

## SYNTHESE VON 1,3-THIAZINIUMSALZEN AUS $\beta$ -CHLORVINYLKETONEN UND THIOAMIDFUNK- TIONELLEN VERBINDUNGEN

W. SCHROTH\*, R. SPITZNER, B. KOCH, S. FREITAG und D. MIELKE  
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle (Saale), German Democratic Republic

(Received in Germany 18 May 1981)

**Abstract**—Thiocarbamoyl compounds A (aliphatic and aromatic thioamides, thioureas, dithiocarbamates, thiosemicarbazones etc.) and  $\beta$ -chlorovinyl-ketones B react to 1,3-thiazinium salts D (1–51) via S-ketovinyl-thioimidium derivatives C. The heterocyclizations are easily performable starting directly from A and B in an one-pot procedure. An advantage of this straight-forward synthesis consists in the broad variety of the substituent pattern; the choice of non-substitution as well as substitution, in the latter case especially by various heterofunctional groups in acceptor reactive positions of the heterocycle provides further importance for preparative utilization. Nucleophilic agents preferably attack at position 6, corresponding to isolated and unequivocally elucidated addition compounds 52–64, 66–70 and by connected transformation products (e.g. 71 and 72).

Der vollkonjugierte 1,3-Thiazinring†, repräsentiert durch 1,3-Thiaziniumkationen oder 1,3-Thiazinone, steht in enger struktureller Beziehung zum Pyrylium-, Pyrimidin- oder Thiazol-Typ und bietet ein dementsprechend reichhaltiges Reaktionspotential; gleichwohl hat dieses Heterocyclensystem erst in jüngerer Zeit präparatives Interesse erlangt.<sup>1</sup> Wir berichten in einer Reihe von Arbeiten zunächst über einige 1,3-Thiazinsynthesen, die vorrangig auf der "Überbrückung" thioamidfunktioneller Derivate mit Hilfe verschiedener C<sub>3</sub>-Reagenzien, meist ausgehend von  $\beta$ -Chlorvinylcarbonylverbindungen (Acylvinylchloriden, Acylketendichloriden), beruhen.<sup>2</sup>

### 1. Das Syntheseprinzip (s. Schema 1)

Wie von uns schon herausgestellt,<sup>3</sup> reagieren thiocarbamidfunktionelle Verbindungen A mit  $\beta$ -Chlorvinylketonen in kinetischer Kontrolle primär zu den (Z)-konfigurierten S-Ketovinylisothioamidiums Salzen C und nicht zu den isomeren N-Ketovinylprodukten E. Die sich anschliessende Cyclodehydratisierung muss dann folgerichtig die 1,3-Thiaziniumsalze D und nicht die positionisomeren Spezies F liefern. Die Strukturzuordnung gründet sich eindeutig sowohl auf spektroskopische Aussagen (s. Tabellen 1–3) als auch auf eine Vielzahl von Folgereaktionen und in speziellen Fällen auf Alternativsynthesen (vgl. auch Schema 3; ferner Lit.<sup>4</sup>). Wichtig und vorteilhaft für die präparative Nutzung ist besonders die Wahlfreiheit in der Substituentenbesetzung an C<sup>2</sup> und C<sup>6</sup> der resultierenden Heterocyclen 1–51: Auf die genannte Weise lassen sich leicht 1,3-Thiaziniumsalze gewinnen, die beispielsweise in C<sup>2</sup>-Position Alkyl-, Aryl-, Amino-, Hydrazino- sowie Alkylthio-Gruppen tragen und in C<sup>6</sup>-Stellung substituentenfrei sein oder Alkyl-, Amino- sowie Aryl(alkyl)thio-Substituenten binden können. Im einfachen Zugang zu den in acceptorreaktiver Position (C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>) funktionell-substituierten und damit für eine umfangreiche Folgechemie prädestinierten 1,3-Thiazinen be-

steht geradezu eine Domäne des vorgeschriebenen Synthesepinzips; ausserdem sind die verwendeten C<sub>3</sub>-Bausteine aus günstig verfügbaren Ausgangsmaterialien erhältlich.<sup>5</sup>

Formal zeigen sich Parallelen mit 1,3-Thiazinsynthesen aus thioamid-strukturellen Komponenten und Ethinylketonen,<sup>6</sup> 3-Chlorpropen - (2) - iminiumsalzen<sup>7</sup> oder  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen<sup>8</sup> als synthetisch-äquivalente C<sub>3</sub>-Reagenzien. Auch hier könnte das Ringschlussergebnis durch einen S-Primärangriff am ambidenten Thioamid-Strukturteil vorprogrammiert sein,‡ die synthetische Nutzung allerdings, laut Literaturangaben, engeren Begrenzungen unterliegen. So sind 3 - Chlor - propen - (2) - iminiumsalze überwiegend nur für Ringschlussreaktionen zu den 2 - Amino - substituierten Heterocyclen geeignet.<sup>7</sup> Die Umsetzung von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wird nur mit Thioharnstoffen beschrieben;<sup>8</sup> darüberhinaus muss bei unsymmetrischen (arylalkyl-disubstituierten) 1,3-Dioxoverbindungen mit der Bildung C<sup>2</sup>, C<sup>4</sup>-substituentenisomerer Produkte gerechnet werden, wie wir auch in der Umsetzung von Benzoylacetone mit Morpholinthiocarbonamid unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Eisessig, Perchlorsäure) bestätigt fanden.<sup>9</sup>

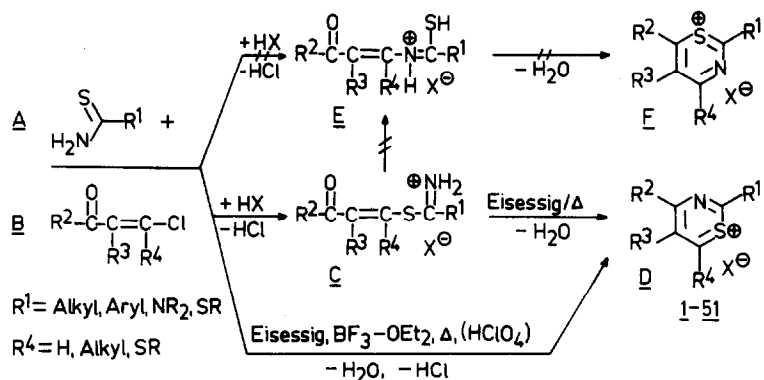
Im folgenden sollen die Ergebnisse getrennt nach der "Funktionsträgerschaft" an C<sup>6</sup> behandelt werden (Abschn. 2 und 3).<sup>10</sup>

### 2. Synthese von C<sup>6</sup>-unsubstituierten und in gleicher Position alkylsubstituierten 1,3-Thiaziniumsalzen

Charakteristische Daten dieser Verbindungen 1–34 sind in Tabelle 1 zusammengefasst; als C<sup>6</sup>-alkylierte Vertreter werden hier die 5,6-trimethylsubstituierten 1,3-Thiaziniumsalze 25 und 26 angeführt. Die von uns aus Thiocarbonamiden wie aus Thioharnstoffen und  $\beta$ -Chlorvinylketonen erhaltenen S-ketovinylierten Salze C<sup>3</sup> (Schema 1) lassen sich bei Erwärmen in Eisessig unter Wasseraustritt meist glatt zu den 1,3-Thiaziniumsalzen D cyclisieren. Für die säurekatalysierte Reaktion eignet sich vor allem Bortrifluorid-Etherat. In einigen Fällen, so bei den aus Thiocarbonamiden dargestellten C genügen bereits geringe Mengen Perchlorsäure (Synthesen von 1–8). Die Thiaziniumsalze D werden als Perchlorate in

†Unter einem "vollkonjugierten 1,3-Thiazinring" verstehen wir den ausschliesslich durch sp<sup>2</sup>-Ringglieder gebildeten Heterocyclen (s. auch<sup>1a</sup>).

‡Vgl. aber im Falle von  $\beta$ -Dialdehyden die Angaben in Lit.<sup>8</sup> aus dem Jahre 1912. Neubearbeitungen sind im Gange.



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X <sup>-</sup>	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X <sup>-</sup>
1	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	25	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
2	"	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	26	Morpholino	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	H	"
3	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	27	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	28	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"
5	"	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	29	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"
6	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	30	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"
7	"	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	31	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"
8	"		H	"	"	32	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"
9	NH <sub>2</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	"	33	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"
10	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	34	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"
11	"	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	35	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
12	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	36	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
13	"	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
14	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	38	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
15	"	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	39	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
16	"	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	40	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
17	"		H	"	"	41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
18	Morpholino	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	"	42	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
19	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	43	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
20	"	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	44	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
21	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	45	Morpholino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
22	"	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	46	NH-N=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
23	"	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	"	47	NH-N=CHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (p)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
24	"		H	"	"	48	SC <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
						49	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
						50	SC <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
						51	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Schema 1.

mittleren bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Hervorzuheben ist, dass grundsätzlich nur die (Z)-konfigurierten C zu D cyclisieren, dass aber andererseits die (E)→(Z)-Isomerisierung der C bereits spontan verlaufen kann.<sup>3</sup> Die Cyclisierung ist auf dem Mikroheiztisch zu beobachten, wobei im Bereich um 150° Aufschmelzen unter Gelbfärbung und Rekrystallisation eintritt. In vielen Fällen gelingt die Herstellung der 1,3-Thiaziniumsalze D auch in einer Einschnittoperation aus den Acylvinylchloriden B und Thioamidkomponenten A, ganz besonders leicht für R<sup>2</sup> = Aryl, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, so dass sogar eine Isolierung der Intermediatstufen C pro-

blematisch werden kann. Dies gilt vor allem auch für die Darstellung der wenig stabilen 2-Alkylthio-1,3-thiaziniumsalze 27-34. Die Gewinnung der 2-sek. Amino-4-(p-methoxyphenyl)-1,3-thiaziniumperchlorate 14 und 21 war dagegen ausschliesslich nach der Zweischrittmethode über die (isolierten) S-Ketovinylthiuroniumsalze möglich. Bei Verwendung rein aliphatischer oder alicyclischer β-Chlorvinylketone A liess sich die Cyclodehydratisierung nur vereinzelt realisieren. Die von uns hergestellten Verbindungen 15, 19 und 20 erwiesen sich als identisch mit den in diesem Falle über 3-Chlorpropen-(2)-iminiumsalze herstellbaren

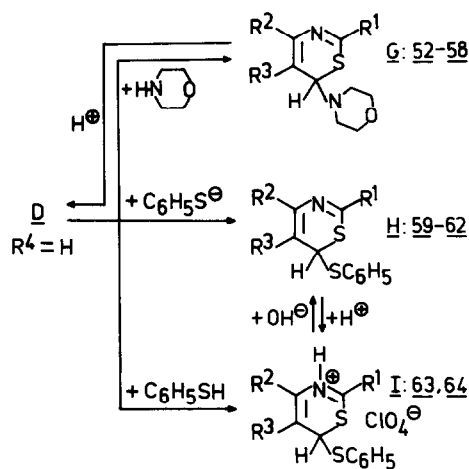
Präparaten.<sup>11</sup> Die 1,3-Thiazinium-perchlorate **4**, **10** und **30** konnten auch ausgehend von Phenyl-ethinylketon mit Thiobenzamid, Thioharnstoff bzw. Dithiocarbamid-säureethylester in einem Zuge erhalten werden (das **4** entsprechende Chlorid war schon früher von Cavallito *et al.*<sup>5a</sup> nach gleichem Prinzip gewonnen worden, letzteres unterliegt aber weitaus leichter als **4** der Dimroth-Umlagerung zum Pyrimidin-Typ).

Der Ringschluss gibt sich im IR-Spektrum durch die Abwesenheit der Carbonylgruppe und im UV/VIS-Bereich durch ein charakteristisches Mehrbandenbild mit dem längstwelligen Absorptionsmaximum zwischen 344 und 435 nm zu erkennen. Dabei verursachen p-donor-substituierte Arylreste in 4-Position die stärkste Bathochromie. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen die chemischen Verschiebungen der C<sup>5</sup>- und C<sup>6</sup>-Protonen um 8.5–10.5 ppm verglichen mit denen der ringoffenen Vorstufen C um 7–8 ppm<sup>3</sup> auf den grösseren Delokalisationsbereich der positiven Ladung, evtl. auch auf einen diamagnetischen Ringstromeffekt.

Den noch anstehenden ausführlichen Mitteilungen über das Reaktionsverhalten der 1,3-Thiaziniumsalze<sup>4</sup> seien einige repräsentative Befunde zur Acceptorreaktivität der C<sup>6</sup>-unsubstituierten Vertreter vorweggenommen (s. Schema 2): Neben der reduktiven "Dimerisierung" in C<sup>6</sup>-Position (zu 6,6'-Bithiazinylen)<sup>12</sup> sollte die Addition nucleophiler Agenzien an diese Position vielfältige präparative Möglichkeiten eröffnen. Im Gegensatz zum Verhalten der C<sup>6</sup>-substituierten Spezies können indes auch leicht oligo- und polymerisierende Folgereaktionen dominieren (Reaktion mit Cyanid, Rhodanid, tert. Aminen u.a. bei Raumtemperatur). Mit Morpholin oder Thiophenolat gelingt die Addition zu den 6-Morpholino- bzw. 6-Phenylthio- 6H-1,3-thiazinen **G** (**52–58**) und **H** (**59–62**). Man kann u.U. Thiophenol

direkt an die 1,3-Thiaziniumsalze **D** addieren, wobei dann die 6-Phenylthio- 6H-1,3-thiaziniumsalze **I** (**63, 64**) zu fassen sind. Hierin dokumentiert sich formal eine 1,4-, genauer 3,6-Addition an das 1,3-Thiaziniumkation; Aromatizitäts- und Thioamidium-Resonanz sollten demnach einen vergleichbaren Grad an Stabilisierung bewirken. Die Verbindungen **I** lassen sich reversibel zu **H** deprotonieren. Tabelle 2 fasst die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen **52–64** zusammen.

Obwohl für nucleophile Additionen prinzipiell die 2-, 4- und 6-Positionen im 1,3-Thiaziniumkation zur Verfügung stehen und nach theoretischer Prognose (CNDO/2-Lokalisierungsenergien) die C<sup>4</sup>-Addition sogar den Vorrang haben sollte,<sup>13</sup> wird in unseren Beispielen nur ein C<sup>6</sup>-Angriff konstatiert. Dies belegen auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren anhand der Dubletts infolge CH-Kopplungen für ein olefinisches (C<sup>5</sup>) und ein aliphatisches (C<sup>6</sup>) Kohlenstoffatom, welche bei Breitbandentkopplung in Singulets übergehen (Beispiele **54** und **60**, Angaben in Tabelle 2). Aus den spektroskopischen Daten ergeben sich keine Indizien für das Vorliegen eines ringoffenen, electrocyclischen Valenzisomers von **G** bzw. **H**, das bei Ringtransformationen eine zentrale Rolle spielen muss (vgl. auch nachfolgenden Abschn. 3).<sup>4</sup> Die thermische Stabilität von **G** wird durch +M-Substituenten merklich beeinträchtigt: Im Gegensatz zu **54** (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zersetzt sich **62** (R<sup>1</sup> = Morpholino) vollständig bei dem Versuch einer Umkristallisation in siedendem Ethanol; auch führt die Umsetzung von **D** mit dem basischeren Pyrrolidin statt Morpholin nicht zu G-analogen, sondern zu oligo- bzw. polymeren Produkten. Anders als **H** gestatten Verbindungen **G** keine Isolierung von N-protonierten Salzen, sondern erfahren Desaminierung zu den Ausgangsthiazinumsalzen **D** (Entbindung von Morpholiniumperchlorat bei Einwirkung



G	H	I	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<u>52</u>	<u>59</u>	<u>63</u>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<u>53</u>			"	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<u>54</u>	<u>60</u>	<u>64</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<u>55</u>			"	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<u>56</u>	<u>61</u>		"	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<u>57</u>			"	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
<u>58</u>	<u>62</u>		Morpholino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

Schema 2.

Tabelle 1. 1,3-Thiaziniumsalze 1-34

Nr.	Aussehen (umkrist.aus)	F. (Z.) [°C]	Ausb. %/ Variante (Rk.-bedin- gungen)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef.			Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
					C	H	N	
1	Gelbe Nadeln (Eisessig)	174-176	73/B (40 Min. 35 °C)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S (329,8)	50,98 50,98	4,89 4,93	4,24 4,10	IR: 1565 (s), 1590 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 234 (3,63), 264 (3,44), 293 (3,32), 359 (4,48). <sup>1</sup> H-NMR: 1,87 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 7,98 (m), 8,80 (m), arom. H; 9,39 (d, H <sup>5</sup> ), 10,59 (d, H <sup>6</sup> ), J = 9,5 Hz.
2	Feine gelbe Nadeln (Aceto- nitril-Ether)	185-187	72/B (20 Min. 30 °C)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S (343,8)	52,40 52,51	5,27 5,40	4,07 3,62	IR: 1545 (s), 1555 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 240 (3,64)X, 268 (3,41), 292 (3,19)X, 384 (4,49). <sup>1</sup> H-NMR: 1,89 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2,72 (s, CH <sub>3</sub> ); 7,78 (m), 8,72 (m), arom. H; 9,35 (d, H <sup>5</sup> ), 10,48 (d, H <sup>6</sup> ), J = 9,5 Hz.
3	Gelbe glänzende Blättchen (Acetonitril- Ether)	228-230	67/B (30 Min. RT °C)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>5</sub> S (359,8)	50,07 50,46	5,04 5,00	3,89 3,74	IR: 1190 (s), C=O; 1555 (s), 1605 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 247 (3,91), 278 (3,62), 423 (4,64).
4	Gelbe Nadeln (Acetonitril- Ether)	227-229	70/A,B (30 Min. 35 °C 68/D)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>4</sub> S (349,8)	54,94 55,34	3,45 3,26	4,04 3,82	IR: 1555 (s), C=N. UV/VIS: 256 (4,42), 312 (3,75)X. <sup>1</sup> H-NMR: 7,93 (m), 8,68 (m), arom. H; 9,26 (d, H <sup>5</sup> ), 10,38 (d, H <sup>6</sup> ), J = 9 Hz.
5	Gelbe Nadeln (Acetonitril)	230-232	74/B (30 Min. RT u. 10 Min. 45-50 °C)	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S (363,8)	56,12 56,40	3,87 3,92	3,85 3,27	IR: 1540 (m), C=C oder C=N. UV/VIS: 228 (4,14)X, 244 (4,10), 276 (4,22), 392 (4,69).
6	Orangefarb. feine Kristalle (Acetonitril)	225-227	74/B (10 Min. 45-50°C c)	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>5</sub> S (379,8)	53,76 54,02	3,72 3,75	3,69 3,61	IR: 1190 (s), C=O; 1560 (m), C=N. UV/VIS: 243 (3,95), 271 (4,15), 366 (3,93), 435 (4,63).
7	Gelbe Prismen (Acetonitril/ Ether)	208-209	89/B (10 Min. 50°C)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S (384,2)	50,01 49,69	2,88 2,93	3,64 3,56	IR: 1560 (m), C=N. UV/VIS: 226 (4,17)X, 296 (4,11)X, 381 (4,44).
8	Gelbe Nadeln (Acetonitril/ Eisessig 1:2)	235-237	78/B (30 Min. 80 °C u. 5 Min. Sied.)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S (375,8)	57,52 57,67	3,75 3,79	3,73 3,43	IR: 1560 (s), 1605 (w), C=C, C=N. UV/VIS: 266 (4,09), 305 (4,18), 371 (4,42).
9	Gelbe Kri- stalle (Acetonitril)	212	19/B (60 Min. Sied.)	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (268,7)	35,75 35,95	4,87 5,03	10,42 10,43	IR: 3150 (m), 3190 (m), N-H. UV/VIS: 227 (3,91), 279 (4,39), 380 (3,13).
10	Gelbe Blätt- chen (Eis- essig)	210-212	49/A (30 Min. Sied.), 45/B (15 Min. Sied.) 60/D	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (288,7)	41,60 41,05	3,14 3,19	9,70 9,22	IR: 1635 (s), N-H Def.; 3200 (s), 3300 (m), 3370 (m), N-H ass. u. frei. UV/VIS <sup>d)</sup> : 241 (4,17), 322 (3,97).
11	Gelbe Nadeln (Acetonitril/ Eisessig)1:6)	244-246	40/B (40 Min. Sied.)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (302,7)	43,64 43,92	3,66 3,76	9,25 8,90	IR: 1640 (m), N-H Def.; 3185 (m), 3300 (m), 3370 (m), N-H ass. u. frei. UV/VIS: 224 (4,14), 244 (4,14), 350 (4,40), <sup>1</sup> H-NMR <sup>e)</sup> : 2,63 (s, CH <sub>3</sub> ); 7,62 (m), 8,37 (m), arom. H; 8,31 (d, H <sup>5</sup> ), 9,01 (d, H <sup>6</sup> ), J = 10 Hz; 10,97 (s, breit, NH <sub>2</sub> ).
12	Gelbe glänzen- de Stäbchen (Acetonitril/ Ether)	193-194	60/B (20 Min. Sied.)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (316,8)	45,50 45,56	4,13 4,19	8,84 8,80	IR: 1550 (s), 1590 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 258 (4,14), 324 (4,35), 397 (3,50)X.
13	Gelbe glänzen- de Tafeln (Eisessig)	213-215	61/B (60 Min. Sied.)	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (330,8)	47,20 47,15	4,57 4,70	8,47 8,56	IR: 1580 (s), C=C o. C=N. UV/VIS: 223 (4,17), 255 (4,17), 344 (4,43).
14	Orangefarbene Stäbchen (Acetonitril/ Ether)	223-225	35/A (2 Std. 90 °C) f)	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (346,8)	45,02 45,26	4,36 4,52	8,08 8,30	IR: 1195 (s), O=C. UV/VIS: 225 (4,20), 250 (4,15), 418 (4,16).
15	Gelbe Blätt- chen (Eisessig)	227-229	82/B (45 Min. Sied.)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (351,2)	41,04 40,82	3,44 3,39	7,98 7,63	IR: 1590 (s), 1610 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 225 (4,16), 256 (4,14), 332 (4,43), 403 (3,47)X.
16	Gelbe flache Stäbchen (Acetonitril/ Eisessig 1:3)	211-213	75/B (45 Min. Sied.)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (395,7)	36,42 36,47	3,06 3,06	7,08 6,86	IR: 1580 (s), 1605 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 231 (4,18), 260 (4,11), 338 (4,43), 405 (3,31)X.

Nr.	Aussehen (umkrist.aus)	F. (Z.) [°C]	Ausb. %/ Variante (Rk.-bedin- gungen <sup>a</sup> )	Summenformel (Mol.-Gew.)	analyse: Ber./Gef. C H N	Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
17	Gelbe Blättchen (Eisessig)	ab 235	29/B (90 Min. Sied.)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (342,8)	49,05 4,41 8,20 49,07 4,45 7,94	IR: 1600 (s), 1615 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 262 (4,28), 332 (4,38), 415 (3,67)X.
18	Gelbe Blättchen (Ethanol)	147-149	71/B (60 Min. Sied.)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (338,8)	42,54 5,65 8,27 42,26 5,84 8,30	IR: 1570 (m), 1620 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 231 (4,15), 358 (3,53).
19	Gelbe Spieße (Acetonitril/ Eisessig 1:4)	246-248	73/B (60 Min. Sied.)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (358,8)	46,86 4,21 7,81 47,05 4,20 7,45	IR: 1540 (m), 1580 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 262 (4,21), 326 (4,40), 402 (3,55)X. <sup>1</sup> H-NMR: 4,16 (m), 4,58 (m), Morpholin OH <sub>2</sub> ; 7,92 (m), 8,56 (m), arom. H; 8,45 (d, H <sup>β</sup> ), 9,29 (d, H <sup>α</sup> ), J = 10 Hz.
20	Gelbe Spieße (Acetonitril/ Eisessig 1:1)	283-285	51/B (30 Min. Sied.)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (372,8)	48,32 4,59 7,51 48,60 4,63 7,37	IR: 1550 (s), 1575 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 260 (4,20), 350 (4,45).
21	Orangefarbene Stäbchen (Acetonitril/ Ether)	222-224	36/A (30 Min. 90°C) f)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (388,8)	46,33 4,41 7,20 46,75 4,54 7,21	IR: 1195 (m), C-O. UV/VIS: 258 (4,30), 430 (4,28).
22	Gelbe Prismen (Acetonitril/ Ether)	263-265	81/B (30 Min. Sied.)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (393,3)	42,76 3,58 7,12 42,64 3,56 7,11	IR: 1590 (s), C=C o. C=N. UV/VIS: 225 (4,15), 263 (4,23), 338 (4,42), 407 (3,57)X.
23	Gelbe Prismen (Acetonitril/ Eisessig 1:1)	250	73/B (30 Min. Sied.)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (437,7)	38,41 3,22 6,40 38,53 3,22 6,29	IR: 1535 (s), 1590 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 233 (4,27), 264 (4,29), 340 (4,52), 408 (3,69)X
24	Gelbe Nadeln (Eisessig)	240-242	23/B (30 Min. Sied.)	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (384,8)	49,93 4,45 7,28 50,73 4,50 6,95	IR: 1560 (m), 1595 (m), C=C, C=N; 1610 (w), Ringschwingung. UV/VIS: 268 (4,24), 339 (4,32), 423 (3,50)X.
25	Grüngelbe Stäbchen (Ethanol/ Ether)	116-118	81/B (30 Min. 80 °C)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (294,8)	40,74 5,13 9,50 41,63 5,33 9,60	IR: 1575 (m), 1610 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 223 (4,29), 242 (3,96)X, 261 (3,89), 368 (3,61).
26	Grüngelbe Stäbchen (Acetonitril/ Ether)	150-152	53/B (4 Std. 80 °C)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (336,8)	42,79 5,08 8,31 42,71 5,23 8,39	IR: 1590 (m), C=C o. C=N. UV/VIS: 225 (4,15), 261 (3,92), 376 (3,78).
27	Gelbe Tafeln (Eisessig)	124-126	60/C	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (319,8)	41,31 3,15 4,38 41,64 3,31 4,36	UV/VIS: 239 (3,87), 286 (4,12), 356 (4,46).
28	Goldgelbe Blättchen (Eisessig)	199	30/C	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (354,2)	37,30 2,66 3,96 37,69 2,55 3,71	UV/VIS: 245 (4,08), 288 (4,24) 366 (4,66).
29	Hellgelbe Stäbchen (Eisessig)	207	20/C	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (398,7)	33,14 2,28 3,51 32,91 2,28 3,37	UV/VIS: 252 (3,88), 263 (3,97), 372 (4,43).
30	Gelbe Nadeln (Eisessig)	137-138	72/C; 48/D	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (333,8)	43,18 3,62 4,20 43,65 3,26 3,87	UV/VIS: 241 (3,92), 288 (4,17), 357 (4,54).
31	Gelbe Stäbchen (Eisessig)	186	40/C	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (347,8)	44,89 4,06 4,03 45,12 4,19 3,90	UV/VIS: 272 (4,03), 378 (4,05), 390 (4,43).
32	Gelbe Stäbchen (Eisessig)	184	42/C	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (368,2)	39,14 3,01 3,80 39,35 3,01 3,87	UV/VIS: 288 (3,89), 368 (4,29).
33	Dunkelgelbe Stäbchen (Eisessig)	181	31/C	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> BrClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (412,7)	34,92 2,69 3,40 35,21 2,74 3,23	UV/VIS: 250 (4,16), 288 (4,21) 372 (4,57).
34	Hellgelbe Stäbchen (Eisessig)	150	72/C	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (395,9)	51,58 3,56 3,54 51,31 3,27 3,27	UV/VIS: 256 (4,15), 311 (3,90).

Anmerkungen:

a) s. dazu Vorschriften im exp. Teil

b) Aufnahmen der IR-Spektren in Nujol, Angaben in cm<sup>-1</sup>, in Klammer übliche Intensitätskennzeichnung; alle Perchlorate zeigen die für O-Cl-O charakteristische starke Absorption zwischen 1080 - 1105 cm<sup>-1</sup>.

UV/VIS-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in Acetonitril vermessen. λ<sub>max</sub>-Angaben in nm, in

Klammer lg ε, X kennzeichnet Schulter. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 32 °C, üblicherweise in DMSO-d<sub>6</sub> mit HMDS als externen Standard aufgenommen; δ-Skala in ppm, in Klammer Signalmuster und Zuordnung.

c) HClO<sub>4</sub> statt BF<sub>3</sub>-Etherat

d) in Ethanol

e) in GDCl<sub>3</sub> vermessen

f) Zusatz von 3 Tropfen 70 proz. HClO<sub>4</sub> statt BF<sub>3</sub>-Etherat

g) in CHCl<sub>3</sub>

Tabelle 2. 6-Morpholino- und 6-Phenylthio-6H-1,3-thiazine 52-58 und 59-62 sowie 6-Phenylthio-3H,6H-1,3-thiaziniumperchlorate 63, 64

Nr.	Aussehen (umkr.aus)	F. [°C]	Ausb. % (Reakt.- bedingun- gen) <sup>a)</sup>	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef. C H N	Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
52	Farblose Stäbchen (Ethanol)	114	94 (-20 °C)	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (330,5)	69,05 7,93 8,47 69,84 8,34 8,35	IR: 1565 (m), 1620 (w), C=C, C=N. UV/VIS: 228 (4,12)X, 250 (4,14). <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 1,34 (s, O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ); 2,28 (m), 3,46 (m), Morpholin-CH <sub>2</sub> ; 4,86 (d, H <sup>5</sup> ), 5,48 (d, H <sup>6</sup> ), J = 7 Hz; 7,02 (m), 7,56 (m), arom. H. MS (70 eV, 110 °C): 330 (13), M <sup>+</sup> , 273 (100), [M-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> ; 244 (19), [M-Mor- pholin] <sup>+</sup> .
53	Fast farb- lose Prismen (Acetonitril)	119-121	90 (-20 °C)	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (346,5)	65,86 7,56 8,08 65,80 7,57 8,67	IR: 1550 (s), 1620 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 257 (4,12).
54	Blaßgelbe Nadeln (Acetonitril)	173-174 (Z.)	86 (18 °C)	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (336,5)	71,39 5,99 8,32 71,43 6,09 8,02	IR: 1540 (s), 1605 (w), 1620 (w), C=C, C=N, Ringschw. UV/VIS: 253 (4,43). <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 2,39 (m), 3,53 (m), Morpholin-CH <sub>2</sub> ; 5,03 (d, H <sup>5</sup> ), 5,75 (d, H <sup>6</sup> ), J = 7 Hz; 7,32 (m), 7,82 (m), 8,09 (m), arom. H. <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 67,1 (d, C <sup>2</sup> ), 100,1 (d, C <sup>6</sup> ). MS (70 eV, 120 °C): 336 (77), M <sup>+</sup> ; 250 (100), [M-Morpholin] <sup>+</sup> ; 121 (43), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OS] <sup>+</sup> ; 77 (30), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> .
55	Blaßgelbe Nadeln (Acetonitril)	174-176 (Z.)	94 (-15 °C)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (350,5)	71,96 6,33 7,99 72,00 6,36 7,75	IR: 1545 (m), C=C o. C=N. UV/VIS: 257 (4,20).
56	Gelbe Prismen (Acetonitril)	160-162	96 (-20 °C)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (366,5)	68,82 6,05 7,64 68,49 6,15 7,54	IR: 1540 (s), 1615 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 262 (4,59), 295 (4,18)X.
57	Blaßgelbe Nadeln (Acetonitril/ Benzen 2:1)	195-197 (Z.)	97 (-15 °C)	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (370,9)	64,77 5,16 7,55 65,14 5,17 7,31	IR: 1545 (m), C=C o. C=N. UV/VIS: 258 (4,50).
58	Gelbe Blätt- chen (Ethanol/ Ether 1:1)	161-163 (Z.)	89 (18 °C)	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (345,5)	62,58 6,71 12,16 62,70 6,86 11,89	IR: 1625 (s), C=C o. C=N. UV/VIS: 259 (4,29), 319 (4,20).

52	Derbe gelbe Prismen (n-Hexan)	83-84	86	$C_{21}H_{23}NS_2$ (353,6)	71,34 6,55 3,96 71,75 6,08 3,70	IR: 1560 (s), 0=C o. C=N. UV/VIS: 225 (4,34)X, 259 (4,35), 410 (3,22). MS (70 eV, 100 °C): kein M <sup>+</sup> ; 244 (100), [M-80, H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 161 (44), [M-80, H <sub>2</sub> -O, H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> ; 128 (13), [M-80, H <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ; 110 (21), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH] <sup>+</sup> .
50	Derbe gelbe Prismen (n-Hexan)	69-71	92	$C_{22}H_{17}NS_2$ (359,5)	73,50 4,76 3,89 73,74 4,82 3,75	IR: 1545 (s), 1580 (w), 1605 (w), C=C, C=N, H-ling-schw.. UV/VIS: 258 (4,51). <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 5,08 (d, H <sup>5</sup> ), 5,81 (d, H <sup>6</sup> ), J = 7 Hz; 7,06 (m), 7,28 (m), 7,67 (m), 7,90 (m), arom. H. <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 50,6 (C <sup>5</sup> ); 101,8 (C <sup>6</sup> ).
51	Grünliches Nadeln (Ethanol)	92-93	60	$C_{23}H_{19}NOS_2$ (389,6)	70,92 4,92 3,59 70,17 4,98 3,32	IR: 1540 (s), 1615 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 235 (4,22), 268 (4,43).
52	Blaßgelbe Nadeln c)	100-102 (Z.)	93	$C_{20}H_{20}N_2O_2S_2$ (368,5)	65,48 5,47 7,60 66,03 5,54 7,51	IR: 1560 (s), 1605 (w), C=C, O=N. UV/VIS: 251 (4,53), 320 (3,93). MS (70 eV, 40 °C): kein M <sup>+</sup> ; 259 (33), [M-80, H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; 110 (100), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH] <sup>+</sup> ; 109 (33), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S] <sup>+</sup> .
53	Hellgelbe Stäbchen d)	130 (Z.) e)	94	$C_{21}H_{24}ClNO_4S_2$ (454,0)	55,55 5,33 3,08 55,80 5,62 2,97	UV/VIS: 235 (4,19), 272 (3,79)X, 382 (4,41).
54	Gelbe glänzende Prismen d)	ab 136 f)	100	$C_{24}H_{22}ClN_2O_4S_2$ (501,0) g)	57,53 4,22 5,59 56,90 4,21 5,36	IR: 1100 (s), O-Cl-O; 2275 (s), 2305 (w), C=N; 3140 (w), 3225 (w), N-H. UV/VIS: 292 (4,22), 364 (4,21).

Anmerkungen: a) s. dazu Vorschriften im exp. Teil. b) Entsprechend Anmerk. b) in Tab. 1; Lösungsm. bei NMR hier individuell angegeben; bei Massenspekt. Angaben in m/e, in Klammer relat. Intens. %. c) Reinigung durch Lösen in CHCl<sub>3</sub> bei RT, Zusatz von Ethanol u. Krist. bei -10 °C. d) Waschen mit Ether. e) Entbindg. von Thiophenol, Rückbildg. v. 2. f) Abgabe von Thiophenol u. Acetonitril, Rückbildg. von 4. g) mit einem Mol Acetonitril.  
\* <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Angaben gegen Lösungsmittel als Bezug vermessen und auf TMS umgerechnet.

von Perchlorsäure). Der Austritt des Heterosubstituenten wird ausserdem durch Tritylperchlorat, hierbei an G wie an H, bewirkt, so dass Versuche scheitern mussten, durch Hydridabstraktion aus G und H zu den entsprechenden 6-heterosubstituierten 1,3-Thiaziniumsalzen zu gelangen, die wir schon auf andere Weise synthetisieren konnten<sup>4</sup> (vgl. auch folgenden Abschn. 3). Über glatt verlaufende Deprotonierungen der Additionsprodukte G und H durch starke Basen und Folgereaktionen zu heterosubstituierten 1H- und 2H-Azolen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.<sup>14</sup>

### 3. Synthese von 6-Alkylthio- und 6-Arylthio-1,3-thiaziniumsalzen aus Acylketendichloriden via $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -acyl-vinylsulfide (s. Schema 3)

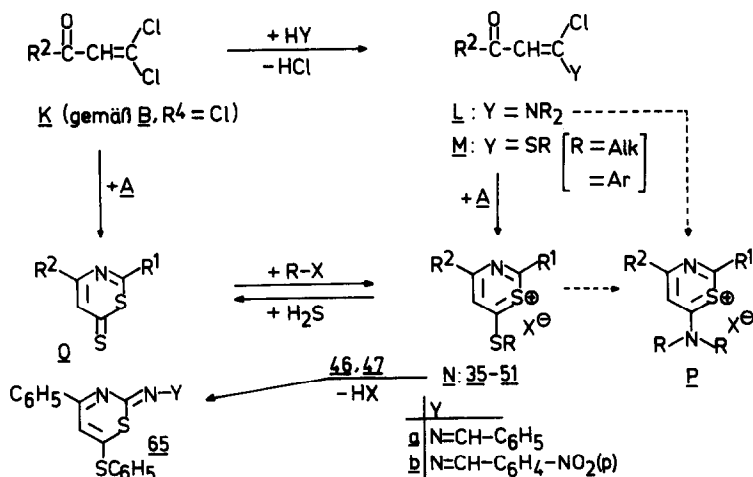
In Anbetracht des begünstigten C<sup>6</sup>-Angriffs nucleophiler Anzenzien am 1,3-Thiazinring gewinnen die in dieser Position heterosubstituierten Vertreter an präparativer Bedeutung. Die hierfür benötigten  $\beta$ -heterosubstituierten  $\beta$ -Chlorvinylketone (in Schema 1: B, R<sup>4</sup> = Heterosubstituent, in Schema 3: L, Y = NR<sub>2</sub>, M: Y = SR) haben wir durch selektive Cl-Monosubstitution an den üblicherweise aus Säurechloriden und Vinylidenchlorid leicht verfügbaren Acylketendichloriden<sup>5</sup> K erhalten können. Die Überführung der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -acyl-enamine L<sup>15</sup> mit thioamidfunktionellen Verbindungen in 6-Amino-1,3-thiaziniumsalze P ist auf direktem Wege jedoch nicht, sondern nur über "Umwege" möglich (Verhinderung der sonst konkurrierenden S→O-Imidoilwanderung in der Zwischenstufe C von Schema 1); darauf wird zweckmässigerweise gesondert eingegangen.<sup>4</sup>

Hingegen lassen sich die aus Acylketendichloriden K und Mercaptiden glatt erhältlichen  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -acyl-vinylsulfide M<sup>16</sup> mit thioamidfunktionellen Reagenzien in einem Zuge zu den entsprechenden 6-Alkylthio- bzw. 6-Arylthio-1,3-thiaziniumsalzen N, 35–51, umsetzen (Tabelle 3). Man kann vorteilhafterweise auch unmittelbar von K ausgehen, indem nach Reaktion mit Mercaptiden ohne Isolierung bzw. Aufarbeitung von M die Umsetzung mit der thioamidfunktionellen Verbindung zu N angeschlossen wird (Beispiele 48 und 49 im experimentellen Teil). Die 2-Hydrazino-1,3-thiazinium-Derivate 46 und 47 lassen sich zu Produkten depro-

tonieren, die nach spektroskopischen Befunden mit grosser Wahrscheinlichkeit als 2-Iminoderivate des 1,3-Thiazintyps 65 und nicht als ringtransformierte Pyrimidinthione anzusehen sind.<sup>9,17</sup> Man kann diese Verbindungen auch direkt, ohne Aufarbeitung der entsprechenden 1,3-Thiaziniumsalze, gewinnen.

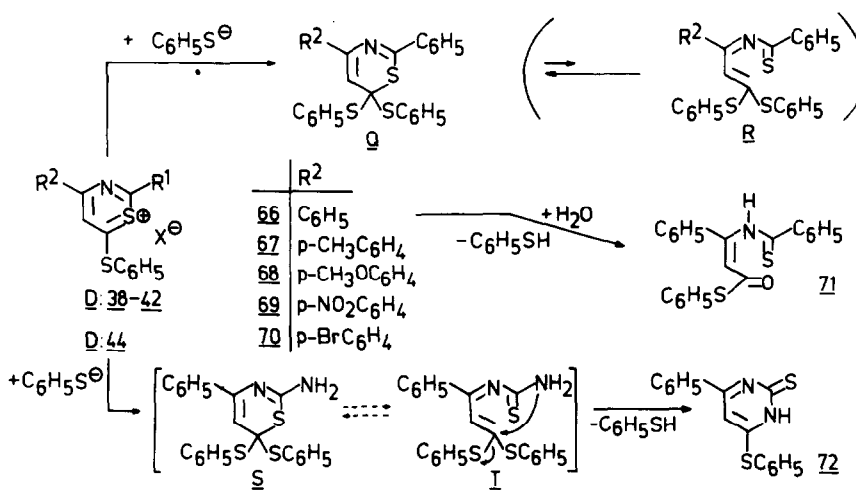
6-Alkyl(aryl)thio-1,3-thiaziniumsalze N erhält man ausserdem durch S-Alkylierung bzw. S-Arylierung der 1,3-Thiazin-6-thione O, diese in breiter Substituentenvariation durch Reaktion von K mit thioamidfunktionellen Verbindungen (offenkundig via 6-Chlor-1,3-thiaziniumsalze).<sup>2,4,9</sup> Hingewiesen sei noch darauf, dass auch die säurekatalysierte Umsetzung von Acylketenmercaptalen mit thioamidfunktionellen Verbindungen ein in verschiedenen Fällen brauchbarer Zugang zu N sein kann;<sup>18</sup> er erweitert den synthetisch nutzbaren Einzugsbereich, da Acylketenmercaptale bekanntermassen aus methylenaktiven Ketonen/CS<sub>2</sub> und Alkylierungsagenzien hervorgehen. Unter den vielfältigen Abwandlungsmöglichkeiten der 6-Alkyl(aryl)thio-1,3-thiaziniumsalze N greifen wir hier die Sulphydrolyse heraus: Sie führt glatt zu den eben erwähnten 1,3-Thiazin-6-thionen O. In gleicher Weise gelangen wir vorteilhaft von den 2,6-Dialkylthio-1,3-thiaziniumsalzen 48–51 in die 1,3-Thiazin-2,6-dithion-Reihe.<sup>1c,4,9,19</sup>

Die Favorisierung des nucleophilen C<sup>6</sup>-Angriffs zeigt sich ferner in der Thiophenolataddition zu den 6,6-Bisphenylthio-6H-1,3-thiazinen 66–70 (gemäss Schema 4, Tabelle 4). Neben den spektroskopischen Befunden spricht vor allem das chemische Verhalten für die zugewiesene Struktur Q: Beim Erhitzen (Schmelzpunkt) wird Diphenyldisulfid abgespalten, es entstehen 6,6'-Bi-1,3-thiazinylidene<sup>4,9,10</sup> (vgl. auch<sup>12,20</sup>). Ein Gleichgewichtsanteil an ringoffenem Valenzisomer R dürfte bei Raumtemperatur nur gering sein (unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze), nichtsdestoweniger sollte er die Voraussetzung für verschiedene Folgereaktionen bilden. Dazu gehören die leicht eintretende Hydrolyse des Additionsproduktes 66 zum Thiobenzoylamino-thiozimtsäureester 71 oder die direkte Überführung von 44 mittels Thiophenolats in das Pyrimidinthion 72, im letzteren Falle durch Einbeziehung der Aminogruppe via S und T als neues Ringglied (Dimroth-Umlagerung, Thiophenolat als Hilfsnucleophil).



Schema 3.





Schema 4.

Tabelle 3. 6-Ethylthio- und 6-Phenylthio-1,3-thiaziniumsalze 35-51

Nr.	Aussehen (unkr. aus) <sup>a)</sup>	F. (Z.) [°C]	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Geft.			Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
					C	H	N	
35	Gelblichgrüne Nadeln	159-162	48	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (347,8)	44,89 44,83	4,06 3,47	4,03 3,51	IR <sup>e)</sup> : 1565 (s), C=N. UV/VIS <sup>e)</sup> : 251 (3,86), 334 (3,90), 386 (4,41).
36	Gelbe Stäbchen	190-192	63	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (395,9)	51,57 52,31	3,54 3,32	3,56 3,52	IR <sup>e)</sup> : 1560 (s), C=N. UV/VIS <sup>f)</sup> : 250 (3,79)X, 270 (3,65)X, 396 (4,33), MS: 295 (1), [M-ClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ; 218 (8), [M-HClO <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ; 110 (100) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH] <sup>+</sup> .
37	Gelbe Nadeln	204-206	67	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (409,9)	52,74 52,72	3,92 3,71	3,42 3,10	IR <sup>d)</sup> : 1540 (m), C=N. UV/VIS <sup>f)</sup> : 276 (4,25), 324 (4,20), 364 (4,35), 435 (4,34), MS: 310 (4), [M-HClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ; 281 (20), [M-HClO <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> .
38a	Orangegelbe Würfel	226-228	71	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (458,0)	57,70 58,21	3,52 3,20	3,05 2,93	IR <sup>d)</sup> : 1545 (s), C=N. UV/VIS <sup>f)</sup> : 235 (4,36), 265 (4,24), 390(4,35).
38b	Orangegelbe Würfel	180-181	54	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> (445,3)	59,34 59,50	3,62 3,63	3,14 3,05	IR <sup>d)</sup> : 1060 (ss), F-B-F; 1545 (s), C=N. UV/VIS <sup>f)</sup> : 266 (4,27), 386 (4,38).
39	Hellorange Würfel	239-242	67	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (471,8)	58,57 58,30	3,83 3,66	2,97 2,95	IR <sup>d)</sup> : 1545 (s), C=N. UV/VIS <sup>g)</sup> : 241 (4,29), 267 (4,19), 352 (4,10).
40	Rötliche Würfel	243,5-246	58	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (487,8)	56,65 56,37	3,80 3,50	2,87 2,83	IR <sup>d)</sup> : 1545 (s), 1610 (s), C=N, C=C. UV/VIS <sup>f)</sup> : 268 (4,33), 328 (3,99), 408 (4,29), 467 (4,55).
41	Orangerote Nadelchen	246-249	90	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (502,7)	52,56 51,73	3,01 2,92	5,58 5,42	IR <sup>d)</sup> : 1545 (s), C=N. UV/VIS <sup>f)</sup> : 282 (4,38), 354 (4,16).
42	Orange Nadelchen	254-256	56	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> BrClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (537,7)	49,14 49,57	3,00 2,78	2,60 2,45	IR <sup>d)</sup> : 1565 (s), 1600 (s), C=N, C=C. UV/VIS <sup>h)</sup> : 250 (4,11)X, 274 (4,34), 323 (4,21)X, 379 (4,52), 435 (4,51).
43	Grünlichgelbe Blättchen	203-210	70	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (348,8)	41,32 41,26	3,76 3,41	8,03 7,54	IR <sup>d)</sup> : 1555 (s), C=N; 1630 (s), NH <sub>2</sub> -Deform.; 3200 (m), 3295 (m), N-H assoz.; 3400 (m), N-H frei. UV/VIS <sup>f)</sup> : 270 (3,67), 332 (4,10), 420 (4,12).

Nr.	Aussehen (umkr.aus) <sup>a)</sup>	F. (Z.) [°C]	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef. C H N	Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
44	Hellgelbe Blättchen	227-229	86	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (396,9)	48,42 3,30 7,06 48,48 2,85 6,88	IR <sup>d)</sup> : 1555 (s), C=N; 1630 (s), NH <sub>2</sub> -Deform.; 3200 (m), N-H assoz.; 3400 (m), N-H frei. UV/VIS <sup>f)</sup> : 270 (3,67), 332 (4,10), 4,20 (4,12). MS: 296 (3), [M-HClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ; 187 (17), [M-HClO <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CS] <sup>+</sup> ; 109 (2), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CS] <sup>+</sup> ; 58 (100), [NCS] <sup>+</sup> .
45	Gelbe Würfel	216-219	60	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> (466,8)	51,46 4,11 6,01 51,34 4,21 5,96	IR <sup>c)</sup> : 1650 (m), C=N. UV/VIS <sup>h)</sup> : 244 (4,22)X, 271 (4,14), 339 (4,39), 426 (4,15).
46	Rotbraune Stäbchen	222	63	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (487,3)	56,68 3,72 8,62 56,68 3,66 9,09	MS: 399, [M-HBF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> . UV/VIS <sup>h)</sup> : 316 (4,71), 457 (3,83).
47	Braune Stäb- chen	244	53	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (532,3)	51,89 3,22 10,53 51,98 3,31 10,50	MS: 444, [M-HBF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> . UV/VIS <sup>h)</sup> : 280 (4,18), 346 (4,64), 362 (4,63), 448 (4,12).
48	Hellgelbe Stäbchen	148	25 <sup>i)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> BF <sub>4</sub> NS <sub>3</sub> (367,2)	42,52 3,84 3,82 42,92 3,90 3,80	UV/VIS <sup>h)</sup> : 264 (4,08), 356 (4,15), 437 (4,11) <sup>f)</sup> , 375 (4,23). MS: 280, [M-HBF <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .
49	Hellgelbe Nadeln	133	40 <sup>i)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> NS <sub>3</sub> (381,3)	44,10 4,23 3,68 44,23 4,31 3,45	UV/VIS <sup>f)</sup> : 377 (4,37)
50	Goldgelbe Würfel	171	80	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (427,9)	47,71 3,30 3,27 48,01 3,32 3,07	UV/VIS <sup>h)</sup> : 263 (4,12), 299 (3,89), 362 (4,39), 439 (4,34).
51	Goldgelbe Nadeln	178	62	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (442,0)	48,92 3,65 3,17 48,71 3,84 2,99	UV/VIS <sup>h)</sup> : 263 (4,32), 295 (4,15), 363 (4,43), 441 (4,40), MS: 342, [M-HClO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .

Anmerkungen: <sup>a)</sup> Die Verbindungen 35 - 45 aus Acetonitril/Eisessig, 46 u. 47 aus Eisessig, 48 - 51 aus Eisessig o. Acetonitril umkristallisiert. <sup>b)</sup> IR-Angaben in cm<sup>-1</sup> (alle Perchlorate absorbieren um 1080 - 1105 cm<sup>-1</sup> [O-Cl-O]); UV/VIS: λ<sub>max</sub> in nm, in Klammer lg ε, X = Schulter; MS-Angaben (70 eV, 200 °C) in m/e. <sup>c)</sup> in KBr, <sup>d)</sup> in Nujol, <sup>e)</sup> in CH<sub>3</sub>OH, <sup>f)</sup> in CHCl<sub>3</sub>, <sup>g)</sup> in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, <sup>h)</sup> in CH<sub>3</sub>CN. <sup>i)</sup> Ausb. bezogen auf eingesetztes Acylketendichlorid.

Tabelle 4. 6,6-Bis-phenylthio-6H-1,3-thiazine 66-70

Nr.	Aussehen <sup>a)</sup>	F. (Z.) [°C]	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef. C H N	Spektroskopische Daten <sup>b)</sup>
66	Blaßgelbe Blättchen	124-126	76	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> NS <sub>3</sub> (467,7)	71,91 4,52 2,99 71,49 4,34 2,83	IR: 1540 (s), 1590 (s), 1655 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 265 (4,51), 364 (3,65). MS: 467 M <sup>+</sup> ; 358, [M-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ; 218 (100), [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ; 109 [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S] <sup>+</sup> .
67	Blaßgelbe Würfel	130-133	78	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> NS <sub>3</sub> (481,5)	72,35 4,82 2,91 71,89 4,71 2,82	IR: 1540 (s), 1600 (s), C=C, C=N. UV/VIS: 270 (4,36), 370 (3,26)X.
68	Blaßgelbe Würfel	107-109	71	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> NOS <sub>3</sub> (497,5)	70,01 4,66 2,82 70,09 4,60 2,84	IR: 1520 (m), 1550 (m), 1620 (w), C=C, C=N. UV/VIS: 274 (4,39), 370 (3,42).
69	Gelbe Blätt- chen	131	84	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (512,5)	65,62 3,93 5,34 65,63 3,82 5,34	IR: 1520 (s), 1590 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 274 (4,33), 309-318 (4,16)
70	Gelbe Blätt- chen	108-111	58	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> BrNS <sub>3</sub> (546,4)	61,54 3,69 2,57 60,88 3,58 2,39	IR: 1530 (s), 1590 (m), C=C, C=N. UV/VIS: 245 (4,55)X, 280 (4,40), 302 (4,18)X, 392 (3,96).

Anmerkungen: <sup>a)</sup> Zur Reinigung s. Versuchsvorschrift. <sup>b)</sup> IR-Spektren in Nujol aufgenommen, Angaben in cm<sup>-1</sup>; UV-VIS-Spektren in CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>max</sub>-Angaben in nm, in Klammer lg ε, X = Schulter; Massenspektrum: 70 eV, 200 °C, Angaben in m/e.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch BOETIUS M bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die Aufnahme der IR-Spektren dienten die Spektrometer UR 20 und Specord der Firma VEB Carl Zeiss Jena. Die UV/VIS-Spektren wurden am Beckman-Gerät DK-2A, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian HA-100, die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem Bruker HX-90 Spektrometer, die Massenspektren mit einem Varian CH-8 vermessen.

**1,3-Thiaziniumsalze 1–34** (s. Tabelle 1). Allgemeine Arbeitsvorschriften: *Variante A* (aus den *S-Ketovinylverbindungen C*): 5 mmol C werden mit der äquimolaren Menge  $\text{BF}_3$ -Etherat unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen (dort auch Ausnahmen zu ersehen) in abs. Eisessig erwärmt. Kristallisiert das 1,3-Thiaziniumsalz nicht spontan aus, versetzt man mit wenig Ether und reibt an. Umkristallisation gemäss Tabelle 1.

*Variante B* (aus A und B im Eintopfverfahren): 5 mmol A ( $\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl, Amino}$ ) und 5 mmol B werden mit 5 mmol  $\text{BF}_3$ -Etherat in 10 ml abs. Eisessig unter Erwärmung zur Umsetzung gebracht (Reaktionsbedingungen in Tabelle 1). Man versetzt dann mit 5 mmol 70proz. Perchlorsäure, lässt abkühlen und kristallisiert das (evtl. nach Anreiben) ausgefallene Salz aus dem (in Tabelle 1) angegebenen Lösungsmittel um. Nach Rekrystallisieren aus Eisessig wird bei 100°/12 Torr 1 hr. getrocknet.

*Variante C* (Verwendung von A,  $\text{R}^1 = \text{Alkylthio}$ ). Zu 3 mmol Dithiocarbaminsäureester in 10 ml Eisessig gibt man bei 5° unter Rühren die äquimolare Menge des  $\beta$ -Chlorvinylketons, versetzt tropfenweise mit 5 ml 70proz.  $\text{HClO}_4$  bzw.  $\text{BF}_3$ -Etherat. Nach 10 min. (unter gelegentlichem Rühren) erfolgt Kristallisation, evtl. durch Anreiben und Etherzugabe ausgelöst; man saugt nach 1 hr. ab und kristallisiert um (Mischung in Eisessig noch ca. 10 min. am Sieden halten, um evtl. noch vorhandenes ringoffenes Produkt zu entfernen). Die Fluoroborate werden durch Zugabe von ca. 5 ml 70proz.  $\text{HClO}_4$  in die Perchlorate übergeführt.

*Variante D* (aus Phenylethynylketon und thioamidfunktioneller Verbindung), 4, 10, 30:<sup>21</sup> Man versetzt die aus 10 mmol Phenylethynylketon und der äquimolaren Menge Thiobenzamid, Thioharnstoff oder Dithiocarbaminsäureethylester in 20 ml Eisessig bereitete Lösung unter Aussenkühlung und Rühren mit 1.5 g 70proz.  $\text{HClO}_4$  (für 4 zunächst mit 2.5 g  $\text{BF}_3$ -Etherat) und erwärmt anschliessend (für 4: 5 min. 90°; für 10: 10 min. Siedehitze; für 30: nach 30 min. Raumtemp. Zugabe von 2 g  $\text{BF}_3$ -Etherat und kurzes Erwärmen auf 80°). Nach Abkühlen wird das Produkt durch Etherzugabe abgeschieden.

**6-Morpholino-6H-1,3-thiazine 52–58** (Tabelle 2). Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von 5 mmol D in 30 ml abs. Acetonitril (für 58 wird 1,2-Dimethoxyethan verwendet) tropft man unter Rühren bei der angegebenen Temp. (Tabelle 2) 10 mmol Morphinol in 20 ml des gleichen Lösungsmittels, wobei (z.T. unter vorübergehender Rotfärbung) Auflösung eintritt. Man saugt nach 10 min. weiteren Rührens abgeschiedenes Produkt ab und/oder engt die Lösung i. Vak. ein, wäscht vereinigte Feststoffe mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Entfernung von Morphinolin-perchlorat) und kristallisiert nach Lufttrocknung um.

**6-Phenylthio-6H-1,3-thiazine 59 und 60** (Tabelle 2). Man überschichtet 2 mmol 63 bzw. 64 mit 15 ml Benzen, fügt eine Lösung von 1 g Soda in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zu und schüttelt bis zur Auflösung; der aus der organischen Phase verbleibende Verdampfungsrückstand wird rekrystallisiert.

**6-Phenylthio-6H-1,3-thiazine 61 und 62** (Tabelle 2). Man tropft unter Rühren zur Suspension von 5 mmol 6 in 30 ml abs. Acetonitril bzw. 19 in der gleichen Menge abs. Ethanol bei –10 bis –20° 5 mmol Natriumthiophenolat in 10 ml Ethanol, rührt 1 hr. bei –10°, filtriert, engt i. Vak. ein, wäscht die vereinigten Feststoffe mit  $\text{H}_2\text{O}$  und löst bzw. kristallisiert um.

**6-Phenylthio-3H, 6H-1,3-thiazinium-perchlorate 63 und 64** (Tabelle 2): 2.5 mmol 2 und 4 werden in der Wärme in minimaler Menge Acetonitril gelöst und mit einem geringen Überschuss an Thiophenol versetzt. Nach Abkühlen wird die Kristallisation durch Etherzugabe unterstützt. Die Verbindungen sind nach Etherwäsche rein.

**6-Ethylthio- und 6-Phenylthio-1,3-thiaziniumsalze 35–51** (Tabelle 3). Allgemeine Vorschriften: Verbindungen 35–45: Zu 2 mmol  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -acyl-vinylsulfid M und 2 mmol Thioacetamid, Thiobenzamid oder entsprechenden Thioharnstoff

in 15 ml abs. Eisessig gibt man 0.3 g (2 mmol) 70proz. Perchlorsäure und lässt 1 hr. bei Raumtemp. stehen (zur Darstellung 2-aminosubstituierter Verbindungen wird erwärmt: 43, 5 min. 50°; 44, 5 min. Rückfluss; 45, 10 min. 80°). Die eingetretene Fällung wird durch Etherzusatz vervollständigt (bei 43 gibt man statt Ether 10 ml Wasser zu) und isoliert.

**2-Benzylidenhydrazino-4-phenyl-6-phenylthio-1,3-thiaziniumsalze 46 und 47**. Zur Mischung von 4 mmol M und 4 mmol Thiosemicarbazon in 25 ml abs. Eisessig gibt man 12 mmol  $\text{BF}_3$ -Etherat, rührt 4 hr. und isoliert ausfallenden gelb-orangefarbenen Feststoff nach zwei Tagen, Etherwäsche und Umkristallisation (Tabelle 3).

**2,6-Bis-alkylthio-4-phenyl-1,3-thiazinium-fluoroborate 48 und 49** (Tabelle 3). Zu der auf –20 bis –25° gekühlten Lösung von 24 mmol Acylketendichlorid K in 15 ml abs. Acetonitril tropft man unter Rühren die Lösung aus 24 mmol Ethylmercaptan, 24 mmol Triethylamin und 8 ml Acetonitril. Nach 20 min. bei –10° und 12 hr. bei Raumtemp. saugt man vom ausgefallenen Hydrochlorid ab (Etherwäsche). Der Verdampfungsrückstand (gelbes Öl, Ausbeute an M ca. 50%) wird in 10 ml abs. Eisessig aufgenommen und unter Rühren mit 12 mmol Dithiocarbaminsäureester, danach mit 16 mmol  $\text{BF}_3$ -Etherat bei Raumtemp. versetzt. Nach 30 min. (orange-rote Lösung) wird durch Etherzugabe und Anreiben die Auskristallisation eingeleitet. Isolierung des Feststoffes nach weiteren 2 hr. und Umkristallisation.

**2-Alkylthio-4-phenyl-6-phenylthio-1,3-thiazinium-perchlorate 50 und 51** (Tabelle 3): Zur Mischung aus 3 mmol M ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ) und 3 mmol Dithiocarbaminsäureester in 20 ml Eisessig gibt man bei 5° tropfenweise 3 mmol 70proz.  $\text{HClO}_4$  (Auflösung, orangefarbene Verfärbung). Nach 1 hr. bei Raumtemp. wird unter Etherzugabe und Anreiben die Kristallisation ausgelöst; Isolierung und Umkristallisation aus Eisessig (noch ca. 5 min. bei 80–85° gehalten; Cyclisierung noch evtl. vorhandenen ringoffenen Zwischenproduktes).

*Sulfohydrolyse von 6-Alkyl(aryl)thio-1,3-thiaziniumsalzen N zu 1,3-Thiazin-6-thionen O*: Zu der aus 20 ml Acetonitril oder Ethanol bereiteten  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung (20 min. Einleiten) gibt man unter Rühren bei 0° nacheinander 700 mg Triethylamin und 3 mmol 37, 38 bzw. 43, 44, worauf sich alsbald rote Kristalle abscheiden. Die nach Umkristallisation aus Acetonitril bzw. Ethanol erhaltenen Verbindungen sind identisch mit 2,4-Diphenyl-1,3-thiazin-6-thion (O,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und 2-Amino-4-phenyl-1,3-thiazin-6-thion (O,  $\text{R}^1 = \text{NH}_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) von Lit.<sup>2</sup>

**4-Phenyl-6-phenylthio-1,3-thiazin-2-on-benzylidenhydrazone 65a, 65b**. Man tropft 20 ml 2N NaOH zu einer Suspension von 2 mmol der 1,3-Thiaziniumsalze 46, 47 in  $\text{CHCl}_3$  unter Rühren bei Raumtemp.; das Reaktionsprodukt wird nach 1.5 hr. unter gleichen Bedingungen aus der eingeeengten organischen Phase isoliert und umkristallisiert.

**65a**: Dunkelrote glänzende Nadeln (Acetonitril/Benzen 4:1). Schmp. 190–192°. Ausb. 95%.  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_2$  (399.5). Ber. C, 69.14; H, 4.29; N, 10.52; Gef. C, 68.82; H, 4.32; N, 10.32%. UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (lge): 467 (3.78) nm.<sup>17</sup>

**65b**: Weinrote Nadeln (Acetonitril/Benzen 4:1). Schmp. 255° (Z.). Ausb. 74%.  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (444.5). Ber. C, 62.14; H, 3.63; N, 12.61; Gef. C, 61.92; H, 3.59; N, 12.18%. UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (lge): 335 (4.44), 475 (391) nm. MS;  $m/e$ : 444,  $\text{M}^+$ ; (Fehlen von  $[\text{M}-32/33]^+$ , spricht gegen einen Pyrimidinthion-Typ).

**6,6-Bis-phenylthio-6H-1,3-thiazine 66–70** (Tabelle 4). Man versetzt eine Suspension von 2.5 mmol Thiaziniumsalz 38–42 in 30 ml abs. Ethanol unter Rühren mit 6.25 ml einer 2.5 mmolaren ethanol. Thiophenolat-Lösung (aus 1.1 g Thiophenol, 0.23 g Na und 25 ml Ethanol), worauf sich das Salz auflöst und das Reaktionsprodukt abscheidet. Letzteres wird in Ether gelöst und mit Ethanol vorsichtig wieder ausgefällt.

( $\beta$ -Thiobenzoylamino-thiozimsäure)-S-phenylester (71). Zu 1.14 g (2.5 mmol) Thiaziniumsalz 38 in 20 ml 95proz. wässr. Ethanol tropft man 6.25 ml einer 2.5 mmolaren ethanol. Natriumthiophenolat-Lösung. Ausfallendes 66 wandelt sich unter Rückfluss in einen roten Feststoff um, der zweimal aus Ethanol umkristallisiert wird. Rote, glänzende Blättchen, Schmp. 138–140°. Ausb. 43%.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  (375.4); Ber. C, 70.38; H, 4.57; N,

3.74; Gef. C, 69.83; H, 4.48; N, 3.51%. IR (KBr): 1715  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=O). UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ): 270 (4.14, Schulter) 390 (4.33) nm. MS (70 eV, 200°), *m/e* (% rel. Intens.): 375 (1.5),  $\text{M}^+$ ; 266 (53),  $[\text{M}-\text{SC}_6\text{H}_5]^+$ ; 237 (14),  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}-\text{CO}]^+$ ; 134 (14),  $[\text{HCCSC}_6\text{H}_5]^+$ ; 110 (22),  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}]^+$ ; 105 (100),  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ ; 77 (53),  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ .

6 - Phenyl - 4 - phenylthio - pyrimidin - 2 - thion (72): Zur Suspension von 0.6 g (1.5 mmol) Thiaziniumsals 44 in 10 ml abs. Ethanol tropft man unter Röhren 3.75 ml einer 2.5 mmolaren ethanol. Natriumthiophenolat-Lösung, wobei sich das Salz löst. Nach 1 hr. Röhren isoliert man den gelben Feststoff und kristallisiert ihn aus Ethanol um. Gelbe faserige Nadeln, Schmp. 187–190°. Ausb. 84%.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$  (296.3); Ber. C, 64.82; H, 4.04; N, 9.44; Gef. C, 64.50; H, 3.58; N, 9.30%. IR (Nujol): 1550 (s), 1570 (s), 1595 (s), C=C, C=N; 3150 (w), N–H,  $\text{cm}^{-1}$ . UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (lg $\epsilon$ ): 271 (4.35), 386 (3.79) nm. MS (80°), *m/e* (% rel. Intens.): 296 (91),  $\text{M}^+$ ; 263 (100),  $[\text{M}-\text{SH}]^+$ ; 238 (46),  $[\text{M}-\text{NCS}]^+$ .

#### LITERATUR

- <sup>1a</sup>W. Schroth, J. Herrmann, C. Feustel, S. Schmidt und K. M. Jamil, *Pharmazie* **32**, 461 (1977); <sup>b</sup>vgl. auch R. R. Schmidt, *Synthesis* 333 (1972); <sup>c</sup>W. Schroth, *Z. Chem.* **19**, 154 (1979); 8th International Symposium on Organic Sulphur Chemistry, Portorož/Jugoslavia, 1978, Abstracts of Papers S. 15.  
<sup>2</sup>Vgl. dazu auch W. Schroth, G. Dill, N. K. Dung, N. M. Khoi, P. Binh, H.-J. Waskiewicz und A. Hildebrandt, *Z. Chem.* **14**, 52 (1974).  
<sup>3</sup>R. Spitzner, D. Mielke, D. Scholz, A. Preiß und W. Schroth, *Tetrahedron* MS 1093.  
<sup>4</sup>W. Schroth, R. Spitzner, M. Richter, S. Freitag, N. Becker und B. Dobner, Publikation in Vorbereitung; vgl. auch.<sup>1c</sup>  
<sup>5a</sup>Vgl. A. E. Pohland und W. R. Benson, *Chem. Rev.* **66**, 161 (1966); <sup>b</sup>M. I. Rybinskaja, A. N. Nesmejanov und N. K. Kočetkov, *Usp. Chimii* **38**, 960 (1969).  
<sup>6a</sup>C. J. Cavallito, C. M. Martini und F. C. Nachod, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2544 (1951); <sup>b</sup>J. Shibuya, Japan. Pat. 7856.675 (1978); *C. A.* **89**, 197570c (1978).  
<sup>7</sup>Übersicht: J. Liebscher und H. Hartmann, *Synthesis* 241 (1979).  
<sup>8a</sup>W. J. Hale und H. C. Brill, *J. Am. Chem. Soc.* **34**, 295 (1912); <sup>b</sup>H. Hartmann, *Tetrahedron Letters* 1972, 3977.  
<sup>9</sup>S. Freitag, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (1980). Ferner.<sup>3</sup>  
<sup>10</sup>R. Spitzner, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (1977).  
<sup>11</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Z. Chem.* **18**, 334 (1978).  
<sup>12</sup>H. H. Rüttinger, R. Spitzner, W. Schroth, M. Matschiner und R. Ziebig, *J. Prakt. Chem.* **323**, 33 (1981).  
<sup>13</sup>H.-D. Schädler und C. Weiss, Publikation in Vorbereitung.  
<sup>14</sup>R. Spitzner und W. Schroth, *Z. Chem.* **19**, 269 (1979).  
<sup>15</sup>W. Schroth, R. Spitzner und S. Hugo, *Synthesis, im Druck*.  
<sup>16</sup>R. Spitzner, B. Koch und W. Schroth, *Ibid.* im Druck.  
<sup>17</sup>Von Frau Dr. M. Ezzat, Mustansiriya-University, Baghdad, während eines Arbeitsaufenthaltes in Halle hergestellt, Publikation in Vorbereitung.  
<sup>18</sup>W. Schroth, R. Spitzner und M. Menzel, *Synthesis* im Druck.  
<sup>19</sup>U. Becker, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1974); D. Schmiedl, A. Hildebrandt, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (1972).  
<sup>20</sup>H.-H. Rüttinger, H. Matschiner und W. Schroth, *J. Prakt. Chem.* **321**, 274 (1979).  
<sup>21</sup>Nach B. Dobner, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (1979).