

Joachim Goerdeler und Heimo Lüdke<sup>1)</sup>

## Über Thiocarbamoyl-isothiocyanate, II<sup>2)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 3. Juni 1970)

Aus Thiocarbamidsäure-chloriden (1) wurden aliphatische Thiocarbamoyl-isothiocyanate (2) hergestellt. Charakteristisch ist ihre Fähigkeit zu 2 + 4-Cycloadditionen mit Heterocumulenen, Iminen und Enaminen sowie zur 1 + 4-Cycloaddition mit Isonitrilen. Auf diese Weise wurde eine Anzahl 1,3-Thiazine (3, 4), 1,3,5-Thiadiazine (5—7) und Thiazole (10) mit Thion- und Aminogruppen synthetisiert. Tautomeriefähige Imine cyclocondensierten mit 2 zu Pyrimidin-dithionen (8).

### Thiocarbamoyl Isothiocyanates, II<sup>2)</sup>

Aliphatic thiocarbamoyl isothiocyanates (2) have been prepared from thiocarbamic acid chlorides. The former combine with heterocumulenes, imines and enamines (2 + 4 cycloaddition) as well as with isocyanides (1 + 4 cycloaddition) to yield 1,3-thiazines, 1,3,5-thiadiazines and thiazoles containing thiono and amino groups. Imines with  $\alpha$ -H-atoms reacted with 2 to give pyrimidinedithiones by cyclocondensation.

Dialkylthiocarbamoyl-isothiocyanate wurden erst vor wenigen Jahren erwähnt bzw. bearbeitet. Diveley<sup>3)</sup> sowie Davidson<sup>4)</sup> gewannen sie in Lösung aus entsprechenden Thiocarbamidsäure-chloriden und setzten sie mit Aminen bzw. Ammoniak um. Goerdeler und Movassaghi<sup>5)</sup> stellten IR-spektroskopisch fest, daß Dimethylthiocarbamidsäure-chlorid mit NaSCN zuerst ein Thiocyanat bildet, das sich relativ rasch in das Senföl umlagert; es wurde mit Amin und Enamin abgefangen. Spurlock und Newallis<sup>6)</sup> isolierten dieses Senföl als Rohprodukt und beobachteten seine schnelle Dimerisierung zu einem Thiadiazin-Derivat. Goerdeler und Lüdke<sup>2,7)</sup> beschrieben einige isolierte monomere und dimere Thiocarbamoyl-isothiocyanate sowie deren Benzalanilin-Addukte. In der vorliegenden Mitteilung soll das Gebiet in präparativer Sicht erweitert werden, in einer folgenden gehen wir auf Kinetik und Mechanismus ein.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation H. Lüdke, Univ. Bonn 1968.

<sup>2)</sup> Als I. Mitteil. soll gelten: J. Goerdeler und H. Lüdke, Tetrahedron Letters [London] **20**, 2455 (1968).

<sup>3)</sup> Hercules Powder Co. (Erf. W. R. Diveley), Amer. Pat. 3 166 564 (1965), C. A. **62**, 9145f (1965).

<sup>4)</sup> J. S. Davidson, J. chem. Soc. [London] **1966**, 2069.

<sup>5)</sup> Diplomarbeit H. Movassaghi, Univ. Bonn 1966.

<sup>6)</sup> L. A. Spurlock und P. E. Newallis, J. org. Chemistry **33**, 2073 (1968).

<sup>7)</sup> Diplomarbeit H. Lüdke, Univ. Bonn 1966.

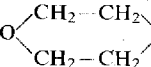
## Darstellung, allgemeine Eigenschaften

Die verwendeten Thiocarbamidsäure-chloride waren teils bekannt (**1a–c, e**), teils wurden sie nach von Braun und Stechele<sup>8)</sup> neu dargestellt<sup>9)</sup> (**1d, h**). Sie wurden bei 30–45° mit NaSCN in Essigester, Aceton oder Acetonitril umgesetzt:



**1a–h**

**2a–h** (65–97%)

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b> <sup>10)</sup>	<b>g</b> <sup>10)</sup>	<b>h</b> <sup>10)</sup>
R (R,R)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	PhCH <sub>2</sub>	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> –	

IR-Kontrolle in Essigester zeigte, daß intermediär Banden bei 2160/cm auftreten, was sehr wahrscheinlich auf die entsprechenden Thiocarbamoyl-thiocyanate zurückzuführen ist (vgl. l. c.<sup>5)</sup>). Eine Anreicherung dieser Verbindungen erfolgte nicht, eine Isolierung war daher nicht möglich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit Chlorid → Isothiocyanat ist etwas abhängig vom Lösungsmittel (polares beschleunigt) und stark von der Struktur. Hier ergab sich qualitativ folgende Reihe (quantitative Angaben und Diskussion folgen in einer weiteren Mitteilung):



Weiter zeigte sich, daß die Reaktion wesentlich schneller verläuft als die entsprechende von Carbamidsäurechloriden<sup>11)</sup>. Die Verbindungen **2** sind hellgelbe, niedrig schmelzende Feststoffe oder gelbe Öle. Ihre thermische Empfindlichkeit verhinderte eine Reinigung durch Destillation. **2b** z. B. geht schon bei 50–60° unter Gasentwicklung in eine viskose braune bis schwarze Masse über. Die Stabilität der kristallinen Senföle ist unterschiedlich. Sie beträgt für **2a** bei –15° einige Tage; **2e** ist bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Die Veränderungen beruhen teilweise auf Dimerisierung<sup>2,6,7)</sup>.

Die Substanzen riechen nicht unangenehm; sie üben keine Hautreizung aus. Ihre sehr starke Isothiocyanat-Bande liegt bei 1960–1990/cm (CHCl<sub>3</sub>). Eine mittlere Bande bei 1470–1490/cm, die allen gemeinsam ist, gehört wahrscheinlich zur N–C=S-Gruppe. NMR-Spektroskopie zeigt erhebliche Behinderung der Rotation um die R<sub>2</sub>N–C-Bindung. Verbindung **2e** besitzt z. B. bei 35° zwei Methylen-signale (Singulets gleicher Intensität) bei  $\tau$  4.99 und 5.32 (CDCl<sub>3</sub>).

Die Verbindungen addieren im allgemeinen Ammoniak und Amine glatt zu entsprechenden Dithiobiureten (Beispiele im Versuchsteil; ferner l. c.<sup>4–7)</sup>). Die Reaktion kann zur Charakterisierung und quantitativen Bestimmung dienen. Zu erwähnen ist, daß die Lösungen mancher Dithiobiurete in Äther oder Aceton nicht haltbar sind. Nach einiger Zeit scheiden sie orangefarbene Kristalle ab. Es handelt sich hierbei um Dehydrierungsprodukte, deren genaue Struktur noch nicht feststeht.

<sup>8)</sup> J. von Braun und F. Stechele, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2274 (1903).

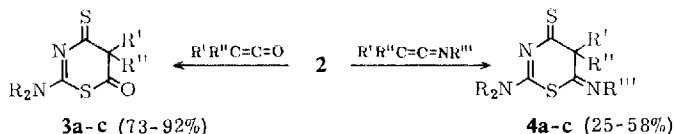
<sup>9)</sup> Pentamethylthiocarbamidsäure-chlorid schmilzt nicht bei 233° (W. Ried, H. Hillenbrand und G. Oertel, Liebigs Ann. Chem. **590**, 123 (1954)), sondern bei 14°.

<sup>10)</sup> Nur als Rohprodukte isoliert.

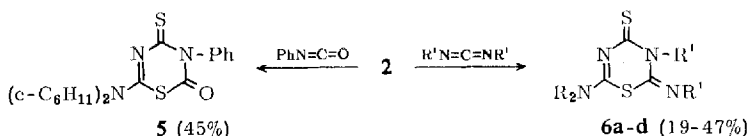
<sup>11)</sup> J. Goerdeler und D. Wobig, Liebigs Ann. Chem. **731**, 120 (1970).

## 4+2-Cycloadditionen

Die Isothiocyanate **2** sind in der Lage, eine Reihe von Cycloadditionen einzugehen. Die leichte Bildung von Dimeren, die Thiadiazin-Struktur besitzen<sup>2,6,7)</sup>, ist hierfür ein Beispiel. Weitere Reaktionen mit Heterocumulenen zeigt folgende Übersicht:



	<b>3a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>		<b>4a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R'	Ph	Ph	Ph	R' = R''	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph
R''	Ph	Ph	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	R'''	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



	<b>6a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
R	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	PhCH <sub>2</sub>
R'	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>

Die Umsetzungen erfordern Minuten (Verbindungen **3**) bzw. mehrstündiges Erhitzen in Lösung (bei **4–6**). Keine Addition wurde mit Methyl-, Benzoyl- und Thio-benzoylisocyanat, Methyl-, Phenyl- und Benzoylisothiocyanat, Dimethyl- und Methylphenylcyanamid beobachtet. Hierbei ist zu bedenken, daß drastische Reaktionsbedingungen wegen der thermischen Empfindlichkeit der Substanzen nicht anwendbar sind. Relativ am stärksten kann **2d** belastet werden.

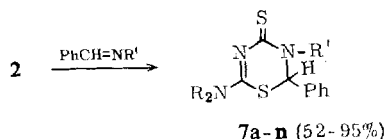
Die Strukturen **3–6** wurden aus folgenden Merkmalen (Tab. 1) abgeleitet:

Tab. 1. Charakteristik von **3–6**

Verbin- d. Kri- stalle	Farbe	C=O	IR-Banden (CHCl <sub>3</sub> , cm <sup>-1</sup> )		C=S
			C=N semicycl.	C=N cycl.	
<b>3</b>	rot	1690–1700	—	1518–1535 s	1430–1440 s
<b>4</b>	gelb	—	1625–1630 w	1515–1530 s	1410–1440 m–s
<b>5</b>	gelb	1664/1683 m	—	1528 s	1445 m
<b>6</b>	gelb	—	1620–1625 m–s	1520–1525 ss	1445 m

Beweisend scheint uns besonders die starke C=N-Bande des sechsgliedrigen Ringes zu sein.

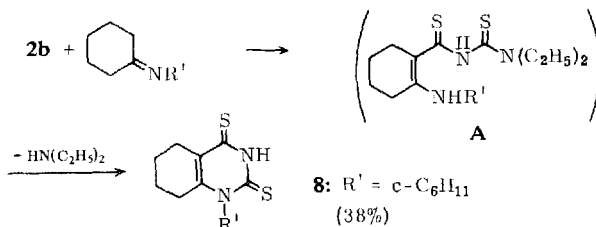
Ganz allgemein ist die Reaktion von **2** mit Schiff'schen Basen:



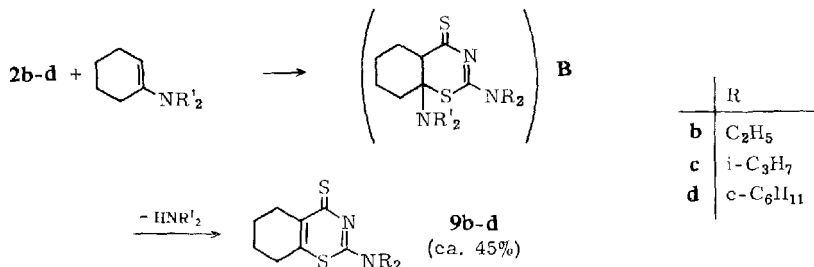
	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>
	i	j	k	l	m	n		
R	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	PhCH <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub>	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> –	O(CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
R'	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Ph		

Die Reaktion zu **7** verläuft bei Iminen mit aliphatischem R' fast momentan, mit R' = Phenyl in einigen Stunden. Addukte anderer Stöchiometrie<sup>11,12)</sup> wurden nicht festgestellt. Die analoge Addition von **2d** an ein Imidazolidion-(4,5) wurde schon früher publiziert<sup>13)</sup>. — Die stabilen gelben Addukte **7** zersetzen sich beim Erhitzen zu braunen Ölen. Ihre IR-Spektren besitzen eine starke bis sehr starke Iminbande bei 1510–1550/cm (CHCl<sub>3</sub>), ferner je eine mittlere bis starke Bande zwischen 1400 und 1445/cm (manchmal doppelt), 1340 und 1390/cm (oft doppelt) sowie 1250 und 1290/cm. Die erste ist wahrscheinlich auf die C=S-Gruppe, die beiden letzten sind wahrscheinlich auf C–N-Bindungen zurückzuführen.

Bei Verbindung **7e** ist das NMR-CH<sub>2</sub>-Signal (CDCl<sub>3</sub>) stark verbreitert; das Methin-Signal liegt bei  $\tau$  4.01. — Vergleichsweise stellten wir fest, daß Imine vom Cyclohexylen-Typ im Sinne ihrer tautomeren Enamine reagieren; es folgt dann Cyclokondensation:



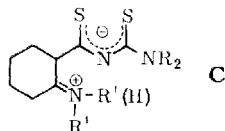
Die Umsetzung tertiärer Enamine mit **2** kann als Cycloaddition mit anschließender Eliminierung aufgefaßt werden:



<sup>12)</sup> R. Huisgen, M. Morikawa, D. S. Breslow und R. Grashey, Chem. Ber. **100**, 1602 (1967).

<sup>13)</sup> J. Goerdeler und R. Sappelt, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967).

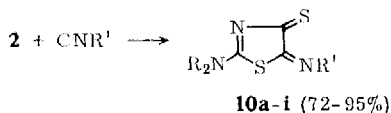
Der Vergleich der beiden hypothetischen Zwischenprodukte **A** und **B** legt eine gemeinsame vorgelagerte dipolare Struktur **C** nahe. Stabilisierung erfolgt dann entweder durch Protonenübergang oder Cyclisierung.



Die roten Verbindungen **9** zeigen in  $\text{CHCl}_3$  starke IR-Banden bei 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ) und 1500/ $\text{cm}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). Das NMR-Signal der Äthyl-Gruppe von **9b** ist nicht verdoppelt ( $\text{CDCl}_3$ , 35°).

#### 4+1-Cycloadditionen

Mit Benzoylisothiocyanat und Carbamoylisothiocyanaten<sup>10)</sup> teilen die Verbindungen **2** die Eigenschaft, Isonitrile cyclisch zu binden:



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$
R'	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	Ar	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	Ar

Ar = 2,4-Dimethyl-6-äthyl-phenyl-.

Die Umsetzung erfolgt in wenigen Minuten exotherm unter starker Verfärbung.

Die kristallinen Verbindungen **10** sind bei Raumtemperatur meist stabil, beim Erhitzen geben sie schwarzbraune Öle und Isonitril (Geruch). In einigen Fällen zeigen die Zersetzungsprodukte Senfölbanden. Eine völlige Reversibilität der Cycloaddition ist schon unter Berücksichtigung der thermischen Eigenschaften von **2** nicht zu erwarten.

Die Farbe der Addukte variiert in festem Zustand auffallend (gelb, rotbraun, schwarzblau, grün), in Lösung erscheint sie olivgrün bis gelbbrot.

Das UV-Spektrum ist durch vier Banden charakterisiert. Als Beispiel seien die Maxima von **10d** in Dioxan angegeben:

$$241 \text{ nm (lg } \epsilon \text{ 3.96), } 302 \text{ (4.03), } 387 \text{ (4.16), } 545 \text{ (2.29)}.$$

Das langwellige Maximum der gleichen Verbindung in Methylenechlorid ist nach Lage und Intensität kaum konzentrationsabhängig:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{max}} & 514 \text{ nm, lg } \epsilon \text{ 1.80 für } c = 1.98 \text{ g/l bzw.} \\ & 512 \text{ nm, lg } \epsilon \text{ 1.87 für } c = 0.35 \text{ g/l} \end{aligned}$$

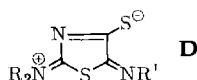
Dagegen unterliegt diese schwache und breite Bande einem starken Lösungsmittel-einfluß (Tab. 2).

Tab. 2. Langwelliges Maximum von **10d** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ (nm)	lg $\epsilon$
Methanol	492	2.18
Methylenchlorid	514	2.09
Dioxan	545	2.29
Benzol	556	2.19

Die bathochrome Verschiebung mit fallender Polarität läßt zusammen mit der geringen Intensität der Bande auf einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang schließen. — Das IR-Spektrum der Verbindungen **10** in  $\text{CHCl}_3$  enthält eine schwache Bande bei 1620 bis 1640/cm ( $\text{C}=\text{N}$  semicyclisch), eine starke bei 1540–1570/cm ( $\text{C}=\text{N}$  cyclisch), eine ziemlich schwache bei 1440/cm und eine starke bei 1313–1340/cm ( $\text{C}=\text{S}$ ?).

Die beiden Alkylreste der Aminogruppen erscheinen NMR-spektroskopisch in allen Verbindungen **10** deutlich differenziert. Beispielsweise besitzt **10b** bei 35° zwei gleichstarke scharfe Methylsignale bei  $\tau$  6.91 und 7.13 in *o*-Dichlorbenzol. Bei 100° bilden diese ein breites gemeinsames Signal aus (weiteres Erhitzen zerstört die Verbindung). Diese Verhältnisse lassen auf einen erheblichen Anteil der Resonanzform **D** im Grundzustand schließen.



Ein Vergleich der Thiocarbamoyl-isothiocyanate **2** mit den Carbamoyl-isothiocyanaten<sup>11)</sup> ergibt folgendes:

1. Die Verbindungen **2** besitzen eine viel größere Tendenz zu Cycloadditionen.
2. Diese verlaufen meist nach dem 2 + 4-Prinzip. Die Thiongruppe ist also einbezogen und offenbar wichtig.
3. Die Bedeutung der Thiongruppe tritt zurück bei den 1 + 4-Cycloadditionen mit Isonitril.

Noch ungeklärt ist, ob die Isothiocyanate **2** wie die Carbamoyl-isothiocyanate ein Gleichgewichtssystem darstellen („Pendeln“ der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe zwischen den beiden Thiongruppen).

Für Gewährung von Stipendien danken wir der *Volkswagen-Stiftung* und der *Ernst Hilbert-Stiftung*.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Heizmikroskop, die Zers.-Punkte auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Ausbeuten sind auf ganze Prozente auf- oder abgerundet und beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Rohprodukte.

### *Thiocarbamidsäure-chloride 1*

*Allgemeine Darstellungsvorschrift:* In einem Dreihalskolben (3 l) mit Rührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter, wurden 57.5 g (38.2 ccm; 0.5 Mol) *Thiophosgen* in 350 ccm trockenem Äther vorgelegt. Dazu tropfte man unter starkem Rühren und unter Eiskühlung eine Lösung von 1 Mol *sek. Amin* in 350 ccm Äther. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Reaktion nicht zu heftig ablief (Reaktionszeit  $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn.). Hierbei fiel das Aminhydrochlorid aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde etwa  $\frac{1}{2}$ –1 Stde. zum Sieden erhitzt, danach vom Hydrochlorid abgesaugt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibenden Thiocarbamidsäure-chloride wurden, falls ölig, i. Ölpumpenvak. destilliert, sonst aus Ligroin umkristallisiert oder i. Hochvak. sublimiert. Die Chloride sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut, in Petroläther wenig, in Wasser unlöslich. Wegen der Giftigkeit des Thiophosgens wurde stets in einem gut ziehenden Abzug mit Gasmaske gearbeitet. Glasgeräte wurden nach dem Gebrauch mit methanolischer KOH-Lösung gereinigt.

*Dicyclohexylthiocarbamidsäure-chlorid (1d):* Aus 181 g (1 Mol) *Dicyclohexylamin* Ausb. 100 g (77%) blaßgelbe, oktaedrische Kristalle (aus Ligroin), die im Kühlschrank aufbewahrt lange Zeit haltbar sind. Schmp. 123°.

$C_{13}H_{22}ClNS$  (259.8) Ber. Cl 13.67 N 5.39 S 12.32 Gef. Cl 13.82 N 6.10 S 12.24

*[3-Oxa-pentamethylen]-thiocarbamidsäure-chlorid (1h):* Aus 87.1 g (1 Mol) *Morpholin* Ausb. 67 g (81%) gelbe Nadeln (Ligroin), im Kühlschrank gut haltbar; Schmp. 60°.

$C_5H_8ClNOS$  (165.7) Ber. Cl 21.41 N 8.46 S 19.30 Gef. Cl 20.43 N 9.04 S 19.29

Folgende Dialkylthiocarbamidsäure-chloride wurden statt durch Umkristallisieren oder Destillieren (wie in der Lit. angegeben) durch einmaliges Sublimieren der Rohkristalle oder -öle bei 1 Torr analysenrein erhalten (Badtemp. in Klammern): Dimethyl- (45°), farblose Oktaeder, Schmp. 43°, Diäthyl- (45°), farblose Kristalle, Schmp. 49°, Diisopropyl- (55°), farblose Oktaeder, Schmp. 73°.

### *Thiocarbamoylsenföle 2a–h*

*Allgemeine Darstellungsvorschrift:* In einem 250-ccm-Drehalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Trockenrohr und Tropftrichter wurden 0.05 Mol *Thiocarbamidsäure-chlorid* in 30 ccm absol. Lösungsmittel gelöst, dazu wurde unter Rühren schnell eine Suspension von 4.05 g (0.05 Mol) fein gepulvertem, bei 110° längere Zeit getrocknetem *Natriumrhodanid* in 120 ccm absol. Lösungsmittel hinzugegeben. Mit einem Wasserbad wurde auf die angegebene Reaktionstemp. gebracht und diese konstant gehalten. Die Lösung trübte sich durch ausfallendes Natriumchlorid und färbte sich gelb. Nach Beendigung der angegebenen Reaktionszeit filtrierte man den Niederschlag ab und zog das Lösungsmittel bei  $-5$  bis  $-10^\circ/2$ –5 Torr ab. Der Rückstand wurde in 75 ccm trockenem Äther oder Methylenchlorid aufgenommen und erneut filtriert.

Die bei Raumtemperatur flüssigen Senföle setzte man in Form dieser Lösungen für Weiterreaktionen ein. Ihre Ausbeuten bestimmte man über Amin-Additionen.

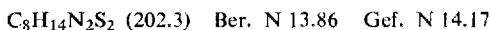
Die Lösungen der kristallinen Senföle engte man bis zur Kristallisation ein. Die erhaltenen Rohprodukte waren für Reaktionen genügend rein. Zur weiteren Reinigung wurden sie (und

auch zwei der flüssigen Senföle) in sehr wenig absol. Äther oder Aceton gelöst, auf  $-50^{\circ}$  zur Kristallisation gekühlt und bei gleicher Temp. in einer geschlossenen Apparatur abfiltriert und trockengesaugt.

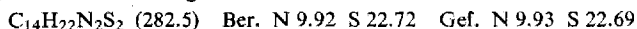
*Dimethylthiocarbamoyl-senföl (2a)*: Aus 6.2 g (0.05 Mol) *Dimethylthiocarbamidsäure-chlorid (1a)* wurde in Essigester bei  $40^{\circ}$  nach 7 Stdn. Reaktionszeit ein gelbes Öl erhalten, das durch mehrfaches Umkristallisieren bei  $-50^{\circ}$  4.75 g (65%) der kristallinen Verbindung lieferte. Hellgelbe Nadeln (Äther), Schmp.  $-1^{\circ}$ , in kristallisierter Form bei  $-15^{\circ}$  mehrere Tage haltbar, danach allmählich Dimerisierung (in öliger Form sofort).

*Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b)*: Aus 7.6 g (0.05 Mol) *Diäthylthiocarbamidsäure-chlorid (1b)* wurde in Essigester bei  $40^{\circ}$  nach  $11\frac{1}{2}$  Stdn. Reaktionszeit ein gelbes Öl erhalten, das durch mehrfaches Umkristallisieren bei  $-50^{\circ}$  7.15 g (82%) der kristallinen Verbindung liefert. Hellgelbe Nadeln (aus Äther), Schmp.  $16.5^{\circ}$ , kristallin bei  $-15^{\circ}$  1–2 Wochen haltbar, danach Zers. zu rotem Öl; bei Raumtemp. sehr schnell Dimerisierung.

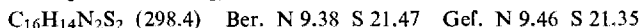
*Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c)*: Aus 9.0 g (0.05 Mol) *Diisopropylthiocarbamidsäure-chlorid (1c)* wurden in Essigester bei  $30^{\circ}$  nach 10 Min. 9.9 g (97%) blaßgelbe Schuppen (aus Aceton) erhalten. Schmp.  $64^{\circ}$ . Bei Raumtemp. mehrere Wochen haltbar, in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich.



*Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d)*: Aus 13.0 g (0.05 Mol) *Dicyclohexylthiocarbamidsäure-chlorid (1d)* wurden nach 10 Min. in Essigester bei  $30^{\circ}$  13.5 g (96%) hellgelbe Oktaeder (aus Aceton) erhalten, die monatelang haltbar waren und erst durch Luftfeuchtigkeit oberflächlich orangefarben wurden. Schmp.  $90^{\circ}$ , in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther gut löslich.



*Dibenzylthiocarbamoyl-senföl (2e)*: Aus 13.8 g (0.05 Mol) *Dibenzylthiocarbamidsäure-chlorid (1e)* wurden nach 5 Stdn. in Essigester bei  $45^{\circ}$  (oder 3 Stdn. Acetonitril bei  $30^{\circ}$ ) 13 g (87%) hellgelbe feine Nadeln (aus Methylenchlorid/Äther) erhalten, die in einem geschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar waren. Schmp.  $86^{\circ}$ , in Methylenchlorid und Chloroform gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mäßig, in Äther und Petroläther schwer löslich.



Als Rohprodukte (Öle) wurden analog **2c** erhalten (in Klammern: Reaktionszeit in Stdn., Ausb. in Prozent (als Aminaddukt bestimmt)) *Tetramethylethiocarbamoyl-senföl (2f)* (48; 71), *Pentamethylethiocarbamoyl-senföl (2g)* (2.5; 87), *[3-Oxa-pentamethylen]-thiocarbamoyl-senföl (2h)* (14; 67).

#### 1.1.5-Trialkyl-dithiobiurete (Amin-Addukte)

*Allgemeine Darstellungsvorschrift*: 0.01 Mol *Thiocarbamoyl-senföl* in 20 ccm Äther wurde mit 0.01 Mol des ungelösten *Amins* versetzt (0.93 g *Anilin* bzw. 1.38 g *p-Nitro-anilin* bzw. 0.99 g *Cyclohexylamin*). Mit Anilin und Cyclohexylamin erwärmten sich die Reaktionslösungen und hellten sich von gelb bis fast farblos auf. Die Additionsverbindungen des *p-Nitro-anilins* begannen nach etwa 3 Min., die des *Anilins* und des *Cyclohexylamins* nach etwa 10 Min. auszukristallisieren. Nach 12 Stdn. wurden die Kristalle abfiltriert, in wenig Chloroform gelöst und mit Äther umgefällt. Die temperaturempfindlichen *Dithiobiurete* sind in Chloroform und Benzol leicht, in Aceton mäßig, in Äther und Äthanol schwer, in Petroläther und Wasser unlöslich. Die Verbindungen a und b (Tab. 3) wurden in einer geschlossenen Apparatur unter freiem  $\text{N}_2$  hergestellt.

*1.1-Dicyclohexyl-dithiobiuret*: In die Lösung von 2.8 g (0.01 Mol) *Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d)* in 200 ccm trockenem Äther wurde 1 Stde. ein trockener, mittelstarker



*Ammoniak*-Strom geleitet. Nach Eindampfen i. Vak. blieb ein kristalliner Rückstand, der in wenig Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgefällt wurde. Ausb. 2.8 g (94%) farblose, oktaedrische Kristalle, Schmp. 158° (Zers.), die gut in Chloroform, schwer in Äther und unlöslich in Petroläther und Wasser sind.

$C_{14}H_{25}N_3S_2$  (299.5) Ber. N 14.03 S 21.42 Gef. N 13.96 S 21.70

Tab. 3. Aus **2** dargestellte 1.1-Dialkyl-5-aryl(cyclohexyl)-dithiobiurete  
 $R_2N-CS-NH-CS-NH-R'$

	R bzw. R.R	R'	Ausb. (%)	Charakteristik Schmp. (Zers.)	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse Ber.	Gef.
a	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	Hellgelbe Nadeln, 188°	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (284.4)	N 19.73 S 22.52	19.23 22.59
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	Blaßgelbe Nadeln, 141°	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (312.4)	N 17.94 S 20.50	17.13 20.44
c	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	Farblose Nadeln, 112°	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (295.5)	N 14.22 S 21.70	13.18 22.12
d		<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	Blaßgelbe Säulen, 156°	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (340.5)	N 16.45 S 18.83	15.47 18.45
e		<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	53	Farblose Säulen, 126°	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (301.5)	N 13.95 S 21.26	14.20 20.56
f	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	Farblose Würfel, 133°	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (375.6)	N 11.20 S 17.06	10.98 16.60
g		<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	Blaßgelbe Nadeln, 173°	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (420.6)	N 13.33 S 15.23	13.17 15.18
h		<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	84	Farblose Schuppen, 160°	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (381.7)	N 11.0 S 16.8	11.23 16.49
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57	Farblose Säulen, 117°	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (391.6)	N 10.73 S 16.37	10.70 16.32
k		<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	Gelbe Nadeln, 151°	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (436.6)	N 12.83 S 14.67	12.93 14.69
l		<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	61	Farblose Nadeln, 149°	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (397.6)	N 10.57 S 16.12	10.58 15.74
m	- [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	Farblose Säulen, 152°	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (265.4)	N 15.83	15.51
n		<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	Hellgelbe Nadeln, 184°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (310.4)	S 20.66	20.96
o		<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	*)	Farblose Nadeln, 136°	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (271.4)	N 15.49 S 23.61	15.17 23.14
p	- [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71	Farblose Nadeln, 122°	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (279.4)	N 15.05 S 22.92	14.84 22.79
q		<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	Hellgelbe Nadeln, 145°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (324.4)	S 19.76	20.06
r		<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	*)	Farblose Nadeln, 116°	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (285.5)	N 14.73	14.39
s	O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	Hellgelbe Nadeln, 146°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (326.4)	N 17.17 S 19.62	16.71 19.50

\*) Nicht bestimmt.

### 2-Amino-6-oxo-4-thioxo-5.6-dihydro-4H-1.3-thiazine (Keten-Addukte) 3

*Allgemeine Darstellungsvorschrift:* 0.01 Mol des *Thiocarbamoyl-senföls* in 20 ccm Äther wurde mit einer Lösung von 0.01 Mol *Keten* in 10 ccm Äther versetzt. Sofort wurde die Reaktionslösung dunkelrot, nach 5–15 Min. begann Kristallisation. Nach 5 Stdn. saugte man ab und fällte die Kristalle aus Chloroform/Äther um. Die Substanzen sind in allen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther gut löslich.

*2-Diäthylamino-6-oxo-4-thioxo-5.5-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3-thiazin (3a):* Aus 1.74 g (0.01 Mol) öligem *Diäthylthiocarbamoyl-senföl* (**2b**) und 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenylketen* wurden 2.70 g (73%) weinrote Rhombodekaeder erhalten, Schmp. 152° (Zers.).

$C_{20}H_{20}N_2OS_2$  (368.5) Ber. C 65.18 H 5.47 N 7.61 S 17.38

Gef. C 65.49 H 5.48 N 7.87 S 17.17

2-Dicyclohexylamino-6-oxo-4-thioxo-5,5-diphenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin (3b): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) und 1.94 g (0.01 Mol) Diphenylketen wurden 3.65 g (77%) violettrote oktaedrische Kristalle erhalten, Schmp. 185° (Zers.).

$C_{28}H_{32}N_2OS_2$  (476.7) Ber. C 70.65 H 6.77 N 5.88 S 13.45

Gef. C 70.44 H 7.00 N 6.23 S 13.32

2-Dicyclohexylamino-6-oxo-4-thioxo-5-phenyl-5-[naphthyl-(1)]-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin (3c): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) und 2.44 g (0.01 Mol) Phenyl-[naphthyl-(1)]-keten wurden 4.9 g (92%) rote, parallelogrammförmige Stäbchen erhalten, Schmp. 179° (Zers.). Die Substanz ist sehr leicht zersetzlich.

$C_{32}H_{34}N_2OS_2$  (526.7) Ber. N 5.33 S 12.18 Gef. N 5.52 S 12.11

#### 2-Amino-6-imino-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-thione-(4) (Ketenimin-Addukte) 4

Allgemeine Darstellungsvorschrift: 0.01 Mol des Thiocarbamoyl-senföls in 25 ccm Toluol wurde mit 0.01 Mol Ketenimin versetzt. Nach 4 Stdn. Sieden unter Rückfluß, Abkühlen und Einengen i. Vak. begann auf Zugabe von 0.5 ccm Äther die Kristallisation. Nach 1 Tag wurde die Kristallmasse mit wenig Toluol gewaschen und wie unten angegeben umkristallisiert. Die Produkte sind außer in Chloroform in den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich.

2-Diäthylamino-6-p-tolylimino-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-thion-(4) (4a): Aus 1.74 g (0.01 Mol) kristallinem Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b) und 1.59 g (0.01 Mol) C.C-Dimethyl-N-p-tolyl-ketenimin wurden 1.95 g (58%) strohgelbe Rhomben, Schmp. 180° (aus Äthanol) erhalten.

$C_{17}H_{23}N_3S_2$  (333.5) Ber. S 19.22 Gef. S 19.27

2-Diisopropylamino-6-p-tolylimino-5,5-dimethyl-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-thion-(4) (4b): Aus 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c) und 1.59 g (0.01 Mol) C.C-Dimethyl-N-p-tolyl-ketenimin wurden 1.40 g (39%) zitronengelbe Stäbchen, Schmp. 166° (aus Chloroform/Petroläther) erhalten.

$C_{19}H_{27}N_3S_2$  (361.5) Ber. N 11.62 S 17.73 Gef. N 12.06 S 17.67

2-Diisopropylamino-6-[4-methoxy-phenylimino]-5,5-diphenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-thion-(4) (4c): Aus 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c) und 3.0 g (0.01 Mol) C.C-Diphenyl-N-[4-methoxy-phenyl]-ketenimin wurden 1.25 g (25%) gelbe Nadeln, Schmp. 262° (Zers.) (aus Chloroform/Petroläther) erhalten.

$C_{29}H_{31}N_3OS_2$  (501.7) Ber. S 12.79 Gef. S 13.06

2-Dicyclohexylamino-6-oxo-4-thioxo-5-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin (Phenylisocyanat-Addukt) (5): 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) wurden in 10 ccm Phenylisocyanat 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach ließ man 7 Tage stehen, bis sich Kristalle abschieden. Diese wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Chloroform/Äther umgefällt. Gelbe Nadeln, Schmp. 202° (Zers.), Ausb. 45%.

$C_{21}H_{27}N_3OS_2$  (401.6) Ber. N 10.48 S 15.99 Gef. N 10.67 S 16.01

#### 2-Amino-6-imino-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thione-(4) (Carbodiimid-Addukte) 6

Allgemeine Darstellungsvorschrift: 0.01 Mol des Thiocarbamoyl-senföls wurde, falls nicht anders angegeben, in Petroläther (65–90°) gelöst und mit 0.01 Mol Carbodiimid versetzt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt. Nach der angegebenen Zeit wurde abgekühlt, wobei meist das Produkt bereits ausfiel. Die Verbindungen konnten gut aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert werden. Sie sind außer in  $CHCl_3$  in organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich.

2-Diisopropylamino-6-isopropylimino-5-isopropyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**6a**): Aus 2.02 g (0.01 Mol) *Diisopropylthiocarbamoyl-senföl* (**2c**) und 1.26 g (0.01 Mol) *Diisopropylcarbodiimid* wurden nach 7 Stdn. 0.62 g (19%) gelbe Würfel (Schmp. 195°, Zers.) erhalten.

$C_{15}H_{28}N_4S_2$  (328.5) Ber. S 19.51 Gef. S 19.53

2-Diisopropylamino-6-cyclohexylimino-5-cyclohexyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**6b**): Aus 2.02 g (0.01 Mol) *Diisopropylthiocarbamoyl-senföl* (**2c**) und 2.06 g (0.01 Mol) *Dicyclohexylcarbodiimid* wurden nach 4 Stdn. 0.85 g (21%) gelbe lange Nadeln, Schmp. 135° (Zers.), erhalten.

$C_{21}H_{36}N_4S_2$  (408.6) Ber. N 13.73 S 15.70 Gef. N 14.05 S 15.99

2-Dicyclohexylamino-6-cyclohexylimino-5-cyclohexyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**6c**): Aus 2.82 g (0.01 Mol) *Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl* (**2d**) und 2.06 g (0.01 Mol) *Dicyclohexylcarbodiimid* wurden nach 8 Stdn. 2 Produkte erhalten. Durch Extrahieren mit viel siedendem Äther konnte eine weißlichgelbe, unbekannte Substanz entfernt werden; es hinterblieben 2.30 g (47%) gelbe körnige Kristalle, Schmp. 191° (Zers.).

$C_{27}H_{44}N_4S_2$  (488.7) Ber. N 11.47 S 13.12 Gef. N 11.04 S 13.14

2-Dibenzylamino-6-cyclohexylimino-5-cyclohexyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**6d**): Aus 2.98 g (0.01 Mol) *Dibenzylthiocarbamoyl-senföl* (**2e**) und 2.06 g (0.01 Mol) *Dicyclohexylcarbodiimid* in siedendem Chloroform wurden nach 4 Stdn. 1.20 g (24%) kräftig gelbe Nadeln, Schmp. 191° (Zers.), erhalten.

$C_{29}H_{36}N_4S_2$  (504.7) Ber. S 12.69 Gef. S 12.28

#### 2-Amino-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thione-(4) (Azomethin-Addukte) 7

Allgemeine Darstellungsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.01 Mol *Thiocarbamoyl-senföl* in 10 ccm Äther oder Methylenchlorid wurde eine Lösung von 0.01 Mol *Imin* in 5 ccm Äther gegeben. Die nach der angegebenen Zeit auskristallisierten Produkte wurden abgesaugt und aus Chloroform unter Zugabe von Äther umgefällt. Die Produkte sind in allen organischen Lösungsmitteln gut, in Äther und Petroläther schwer löslich.

2-Dimethylamino-5-methyl-6-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**7a**): Aus 1.46 g (0.01 Mol) *Dimethylthiocarbamoyl-senföl* (**2a**) in Äther und 1.19 g (0.01 Mol) *Benzyliden-methylamin* wurden unter Eiskühlung nach 20 Min. 2.46 g (93%) gelblichweiße Nadeln, Schmp. 210° (Zers.), erhalten.

$C_{12}H_{15}N_3S_2$  (265.4) Ber. S 24.15 Gef. S 24.38

2-Dimethylamino-5-cyclohexyl-6-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**7b**): Aus 1.46 g (0.01 Mol) *Dimethylthiocarbamoyl-senföl* (**2a**) in Äther und 1.87 g (0.01 Mol) *Benzyliden-cyclohexylamin* wurden nach 20 Min. 2.75 g (82%) hellgelbe, rechteckige Tafeln, Schmp. 176° (Zers.), erhalten.

$C_{17}H_{23}N_3S_2$  (333.5) Ber. S 19.23 Gef. S 18.95

2-Dimethylamino-5,6-diphenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**7c**): Aus 1.46 g (0.01 Mol) kristallinem *Dimethylthiocarbamoyl-senföl* (**2a**) in Äther und 1.81 g (0.01 Mol) *Benzyliden-anilin* wurden in einer geschlossenen Apparatur unter  $N_2$  nach 20 Stdn. 2.22 g (68%) hellgelbe, sehr feine Nadeln, Schmp. 159° (Zers.), erhalten.

$C_{17}H_{17}N_3S_2$  (327.4) Ber. N 12.84 S 19.57 Gef. N 12.74 S 19.54

2-Diäthylamino-5-methyl-6-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**7d**): Aus 1.74 g (0.01 Mol) öligem *Diäthylthiocarbamoyl-senföl* (**2b**) in Äther und 1.19 g (0.01 Mol) *Benzyliden-*

*methylamin* wurden unter Eiskühlung nach 20 Min. 2.60 g (89%) fahlgelbe, rechteckige Kristalle, Schmp. 159° (Zers.), erhalten.

$C_{14}H_{19}N_3S_2$  (293.4) Ber. S 21.83 Gef. S 21.61

2-Diäthylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7e): Aus 1.74 g (0.01 Mol) öligem Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b) in Äther und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin wurden nach 10 Stdn. 2.30 g (65%) gelbe Oktaeder, Schmp. 133° (Zers.), erhalten.

$C_{19}H_{21}N_3S_2$  (355.5) Ber. N 11.82 S 18.03 Gef. N 11.86 S 17.97

2-Diisopropylamino-5-methyl-6-phenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7f): 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c) in Äther und 1.19 g (0.01 Mol) Benzyliden-methylamin lieferten unter Eiskühlung nach 30 Min. 3.0 g (93%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 169° (Zers.).

$C_{16}H_{23}N_3S_2$  (321.5) Ber. S 19.93 Gef. S 19.51

2-Diisopropylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7g): 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c) in Äther und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin ergaben in einer geschlossenen Apparatur unter  $N_2$  nach 12 Stdn. 2.7 g (70%) stark gelbe Würfel, Schmp. 146° (Zers.).

$C_{21}H_{25}N_3S_2$  (383.5) Ber. N 10.96 S 16.71 Gef. N 11.23 S 16.51

2-Dicyclohexylamino-5-methyl-6-phenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7h): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d), in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit weiteren 7 ccm Äther versetzt, und 1.19 g (0.01 Mol) Benzyliden-methylamin wurden unter Eiskühlung nach 30 Min. 3.80 g (95%) blaßgelbe Dolche, Schmp. 185° (Zers.), erhalten.

$C_{22}H_{31}N_3S_2$  (401.6) Ber. N 10.48 S 15.97 Gef. N 10.44 S 15.75

2-Dicyclohexylamino-5-cyclohexyl-6-phenyl-5.6-dihydro 4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7i): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d), in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit weiteren 7 ccm Äther versetzt, und 1.87 g (0.01 Mol) Benzyliden-cyclohexylamin erhielten wir nach 5 Stdn. 3.25 g (69%) zitronengelbe würfelförmige Kristalle, Schmp. 199° (Zers.).

$C_{27}H_{39}N_3S_2$  (469.7) Ber. C 69.10 H 8.37 S 13.65 Gef. C 69.13 H 8.47 S 13.76

2-Dicyclohexylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7j): 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d), in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit weiteren 7 ccm Äther versetzt, und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin lieferten nach 24 Stdn. 2.90 g (63%) gelbe, derbe Kristalle, Schmp. 141° (Zers.).

$C_{27}H_{33}N_3S_2$  (463.7) Ber. N 9.06 S 13.82 Gef. N 9.43 S 13.87

2-Dibenzylamino-5-methyl-6-phenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7k): 2.98 g (0.01 Mol) Dibenzylthiocarbamoyl-senföl (2e), in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit weiteren 7 ccm Äther versetzt, und 1.19 g (0.01 Mol) Benzyliden-methylamin lieferten nach 30 Min. 3.75 g (88%) weißlichgelbe feine Prismen, Schmp. 171° (Zers.).

$C_{24}H_{23}N_3S_2$  (417.6) Ber. N 10.07 S 15.36 Gef. N 10.35 S 15.28

2-Dibenzylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7l): Aus 2.98 g (0.01 Mol) Dibenzylthiocarbamoyl-senföl (2e), in 3 ccm  $CH_2Cl_2$  gelöst und mit weiteren 7 ccm Äther versetzt, und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin wurden nach 24 Stdn. 3.40 g (71%) gelbe Säulen, Schmp. 143° (Zers.), erhalten.

$C_{26}H_{25}N_3S_2$  (479.6) Ber. N 8.77 S 13.36 Gef. N 8.85 S 13.36

2-Piperidino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazin-thion-(4) (7m): 1.86 g (0.01 Mol) öliges Pentamethylenthioarbamoyl-senföl (2g) in Äther und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin ergaben nach 14 Stdn. 2.40 g (65%) gelbe Säulen, Schmp. 147° (Zers.).

$C_{20}H_{21}N_3S_2$  (367.5) Ber. N 11.43 S 17.43 Gef. N 11.38 S 17.31

2-Morpholino-5,6-diphenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-thion-(4) (**7n**): Aus 1.88 g (0.01 Mol) öligem [3-Oxa-pentamethylen]-thiocarbamoyl-senföl (**2h**) in Äther und 1.81 g (0.01 Mol) Benzyliden-anilin wurden nach 12 Stdn. 1.92 g (52%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 117° (Zers.), erhalten.

$C_{19}H_{19}N_3OS_2$  (369.5) Ber. N 11.37 S 17.34 Gef. N 11.58 S 17.42

1-Cyclohexyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-chinazolin-dithion-(2,4) (**8**): 1.74 g (0.01 Mol) Diäthylthiocarbamoyl-senföl (**2b**) in 20 ccm Äther wurden mit 1.79 g (0.01 Mol) Cyclohexyliden-cyclohexylamin versetzt. Unter leichtem Erwärmen wurde die Lösung orange. Nach 15 Min. kristallisierten gelbe Nadeln aus, die nach 2 Stdn. abfiltriert wurden. Ausb. 1.05 g (38%), Schmp. 210° (Zers.). Dasselbe Produkt entstand, wenn äquivv. Mengen Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (**2c**) oder Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (**2d**) eingesetzt wurden.

$C_{14}H_{20}N_2S_2$  (280.4) Ber. N 9.98 S 22.85 Gef. N 9.98 S 22.81

#### 2-Amino-tetrahydrobenzothiazin-thione-(4) (Enamin-Derivate) 9

2-Diäthylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4H-1,3-benzothiazin-thion-(4) (**9b**): 1.74 g (0.01 Mol) Diäthylthiocarbamoyl-senföl (**2b**) in 10 ccm Äther wurden mit 1.65 g (0.01 Mol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1) versetzt. Sofort wurde die Lösung orangerot, allmählich bildete sich ein Niederschlag. Die mit Öl vermischten rotbraunen Kristalle wurden nach einem Tag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Die gleiche Umsetzung mit 1.67 g (0.01 Mol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) verlief ähnlich, nur war die Aufarbeitung des Ansatzes auf Grund vermehrter Ölbildung unangenehmer und die Ausbeute geringer. Es wurden 1.2 g (47%) (mit Morpholino-cyclohexen 1.0 g  $\triangle$  39%) rotbraune Kristalle, Schmp. 150° (Zers.), erhalten.

$C_{12}H_{18}N_2S_2$  (254.4) Ber. C 56.65 N 11.00 S 25.18 Gef. C 56.28 N 11.24 S 25.29

2-Diisopropylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4H-1,3-benzothiazin-thion-(4) (**9c**): Analog **9b** aus 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (**2c**) mit 1.65 g (0.01 Mol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1); Ausb. 1.20 g (43%) ziegelrote feine Kristalle, Schmp. 136° (Zers.).

$C_{14}H_{22}N_2S_2$  (282.4) Ber. N 9.92 S 22.69 Gef. N 9.74 S 22.11

2-Dicyclohexylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4H-1,3-benzothiazin-thion-(4) (**9d**): Analog **9b** aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (**2d**) mit 1.65 g (0.01 Mol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1) bzw. 1.67 g (0.01 Mol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1). Ausb. 1.75 g (48%) bzw. 1.55 g (43%) rote Kristalle, Schmp. 161° (Zers.).

$C_{20}H_{30}N_2S_2$  (362.6) Ber. N 7.73 S 17.68 Gef. N 7.78 S 17.67

#### 2-Amino-5-imino-thiazolin-thione-(4) (Isonitril-Addukte) 10

Allgemeine Darstellungsvorschrift: 0.01 Mol Thiocarbamoyl-senföl in 10 ccm trockenem Äther wurde mit einer Lösung von 0.01 Mol Isonitril in 5 ccm Äther versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich sofort unter Erwärmen tief braunrot bis schwarzgrün. Nach 10–20 Min. begann die Kristallisation stark farbiger Produkte, die nach Abfiltrieren in wenig Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgefällt wurden.

2-Dimethylamino-5-tert.-butylimino-thiazolin-thion-(4) (**10a**): Aus 1.46 g (0.01 Mol) öligem Dimethylthiocarbamoyl-senföl (**2a**) und 0.83 g (0.01 Mol) tert.-Butylisonitril wurden 1.65 g (72%) sehr feine, bräunlichgelbe Nadeln, Schmp. 176° (Zers.), erhalten.

$C_9H_{15}N_3S_2$  (229.3) Ber. N 18.33 Gef. N 18.12

2-Dimethylamino-5-cyclohexylimino-thiazolin-thion-(4) (**10b**): 1.46 g (0.01 Mol) öliges Dimethylthiocarbamoyl-senföl (**2a**) und 1.09 g (0.01 Mol) Cyclohexylisonitril lieferten 2.20 g (86%) feine beigefarbene Nadeln, Schmp. 187° (Zers.).

$C_{11}H_{17}N_3S_2$  (255.4) Ber. N 16.45 Gef. N 16.43

2-Diäthylamino-5-tert.-butylimino-thiazolin-thion-(4) (10c): Aus 1.74 g (0.01 Mol) öligem Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b) und 0.83 g (0.01 Mol) tert.-Butylisonitril erhielten wir 2.40 g (89%) rostbraune-rote kurze Stäbchen, Schmp. 162° (Zers.).

$C_{11}H_{19}N_3S_2$  (257.4) Ber. S 24.89 Gef. S 24.69

2-Diäthylamino-5-cyclohexylimino-thiazolin-thion-(4) (10d): Aus 1.74 g (0.01 Mol) öligem Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b) und 1.09 g (0.01 Mol) Cyclohexylisonitril wurden 2.35 g (83%) schwarzviolett glänzende Oktaeder, Schmp. 143° (Zers.), erhalten.

$C_{13}H_{21}N_3S_2$  (283.4) Ber. N 14.82 S 22.60 Gef. N 14.76 S 22.53

2-Diäthylamino-5-[2.4-dimethyl-6-äthyl-phenylimino]-thiazolin-thion-(4) (10e): 1.74 g (0.01 Mol) öliges Diäthylthiocarbamoyl-senföl (2b) und 1.59 g (0.01 Mol) 2.4-Dimethyl-6-äthyl-phenylisonitril ergaben 2.95 g (88%) violett glänzende, quadratische Stäbchen, Schmp. 191° (Zers.).

$C_{17}H_{23}N_3S_2$  (333.5) Ber. S 19.27 Gef. S 19.29

2-Diisopropylamino-5-cyclohexylimino-thiazolin-thion-(4) (10f): Aus 2.02 g (0.01 Mol) Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (2c) und 1.09 g (0.01 Mol) Cyclohexylisonitril wurden 2.60 g (83%) rotbraune Stäbchen, Schmp. 102° (Zers.), gewonnen.

$C_{15}H_{25}N_3S_2$  (311.5) Ber. N 13.49 Gef. N 13.10

2-Dicyclohexylamino-5-tert.-butylimino-thiazolin-thion-(4) (10g): 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) und 0.83 g (0.01 Mol) tert.-Butylisonitril lieferten 3.18 g (84%) dunkelmoosgrüne Stäbe, Schmp. 211° (Zers.).

$C_{19}H_{31}N_3S_2$  (365.6) Ber. N 11.50 S 17.54

Gef. N 11.86 S 17.53 Mol.-Gew. 379 (kryoskop. in Benzol)

2-Dicyclohexylamino-5-cyclohexylimino-thiazolin-thion-(4) (10h): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) und 1.09 g (0.01 Mol) Cyclohexylisonitril wurden 3.35 g (85%) rotbraune, in Durchsicht gelbgrün erscheinende Oktaeder, erhalten, Schmp. 217° (Zers.).

$C_{21}H_{33}N_3S_2$  (391.6) Ber. N 10.73 S 16.36

Gef. N 10.73 S 15.94 Mol.-Gew. 401 (kryoskop. in Benzol)

2-Dicyclohexylamino-5-[2.4-dimethyl-6-äthyl-phenylimino]-thiazolin-thion-(4) (10i): Aus 2.82 g (0.01 Mol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl (2d) und 1.59 g (0.01 Mol) 2.4-Dimethyl-6-äthyl-phenylisonitril Ausb. 4.20 g (95%) grünlichbraune, dolchförmige Nadeln, Schmp. 231° (Zers.).

$C_{25}H_{35}N_3S_2$  (441.7) Ber. N 9.52 S 14.51 Gef. N 9.44 S 14.13

[192/70]