

Reinhard Richter und Henri Ulrich

Reaktionen von Arylisocyanaten mit Verbindungen mit dem Doppelbindungssystem $C=N-C=N$

Aus den Donald S. Gilmore Research Laboratories, The Upjohn Company, North Haven, Connecticut, USA

(Eingegangen am 14. Mai 1970)



Verbindungen mit dem Doppelbindungssystem $C=N-C=N$ bilden mit Arylisocyanaten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und Substituenten am Heterodien verschiedene cyclische Produkte: 1:1-Addukte mit Tetrahydro-*s*-triazin-Struktur (10), 2:1-Addukte (Isocyanat : $C=N$ -Komponente) mit Hexahydro-*s*-triazin-Struktur (11) und Folgeprodukte der Spaltung intermediär entstehender Cycloaddukte mit Tetrahydro-*s*-triazin-Struktur (13, 18, 19, 20 und 21).

Reactions of Aryl Isocyanates with Compounds Containing the Double Bond System $C=N-C=N$

Compounds containing the double bond system $C=N-C=N$ react with aryl isocyanates under formation of different products depending on the reaction conditions and substituents on the heterodienes: 1:1-adducts with tetrahydro-*s*-triazine structure (10), 2:1-adducts (isocyanate : $C=N$ component) with hexahydro-*s*-triazine structure (11), and products of a dissociation of intermediate cycloadducts followed by repeated reaction with isocyanate which also have tetrahydro-*s*-triazine structure (13, 18, 19, 20 and 21).



Cycloadditionen zwischen Iminen und Isocyanaten erfolgen im allgemeinen über 1,4-dipolare Zwischenstufen (1). Letztere gehen entweder unter Ringschluß in 1,3-Diazetidindione (2) (1:1-Addukte)¹⁻⁴⁾ über oder reagieren mit weiterem Imin oder Isocyanat als Dipolarophil zu Hexahydro-*s*-triazinen (3 bzw. 4) (1:2- bzw. 2:1-Addukte)⁵⁾.

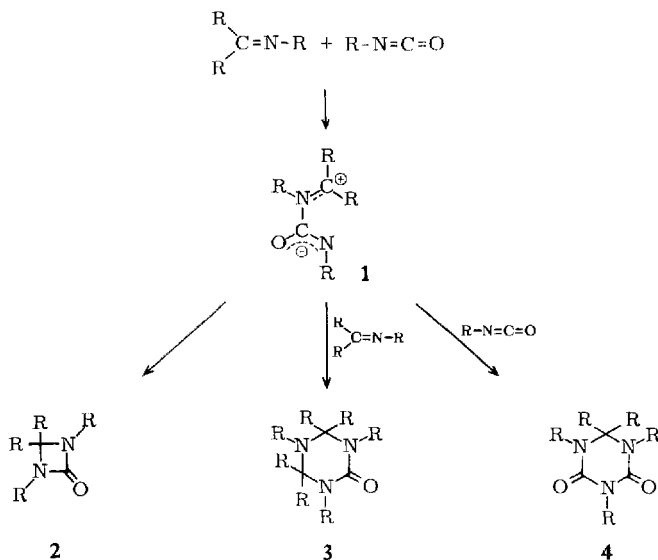
¹⁾ A. Senier und F. G. Shepard, J. chem. Soc. [London] **95**, 494 (1909).

²⁾ W. J. Hale und N. A. Lange, J. Amer. chem. Soc. **41**, 379 (1919).

³⁾ R. Richter, Chem. Ber. **102**, 938 (1969).

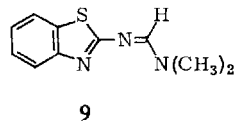
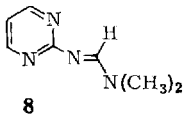
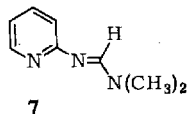
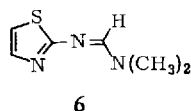
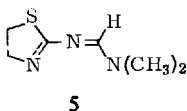
⁴⁾ Die von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **80**, 281 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 291 (1968), beschriebenen 1:1-Addukte aus *N*-pentasubstituierten Guanidinen und Sulfonylisocyanaten liegen als acyclische Zwitterionen vor.

⁵⁾ Eine Zusammenfassung der Literatur findet sich in H. Ulrich und R. Richter, Neuere Methoden der Organischen Chem., Bd. 6, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970.



Abweichend von diesem Schema reagieren *N*-Arylsulfonyl-tropylimine^{6,7)} und offenkettige Aldazine⁸⁻¹¹⁾ mit Isocyanaten. Vinylimine verhalten sich wie Hetero-1.3-diene und bilden mit Isocyanaten in einer 2 + 4-Cycloaddition Tetrahydropyrimidine¹²⁾.

In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, das Verhalten von Isocyanaten gegenüber der C=N-C=N-Gruppe zu untersuchen. Als geeignete Verbindungen



6) R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1019.

7) L. A. Paquette und N. Horton, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2289.

8) I. R. Bailey und H. N. Moore, J. Amer. chem. Soc. **39**, 279 (1917).

9) I. R. Bailey und A. T. McPherson, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1322 (1917).

10) W. Bartmann, Chem. Ber. **100**, 2938 (1967).

11) R. Neidlein und R. Bottler, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **108**, 29 (1969).

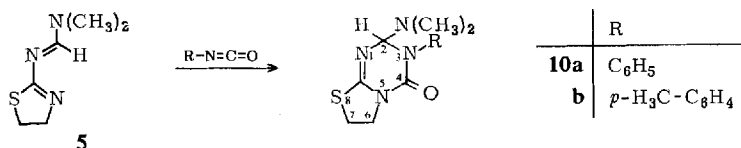
12) W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier und H. Hellmann, Angew. Chem. **78**, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 875 (1966).

wählten wir *N,N*-Dimethyl-*N'*-[Δ^2 -thiazoliny-(2)]-formamidin (**5**) und die *N,N*-Dimethyl-*N'*-hetaryl-formamidine **6–9**, in denen die Amidin-C=N-Gruppe mit einer C=N-Bindung des Heteroaromaten in Konjugation steht.

Die Verbindungen **5–9** ließen sich in guten bis sehr guten Ausbeuten nach einem von Meerwein und Mitarbb.¹³⁾ beschriebenen Verfahren aus den freien Aminen mit *N,N*-Dimethyl-formamid-dimethylacetal gewinnen. Die verschiedenen Substituenten am C=N-C=N-Gerüst in **5–9** lassen ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen C=N-Gruppen erwarten.

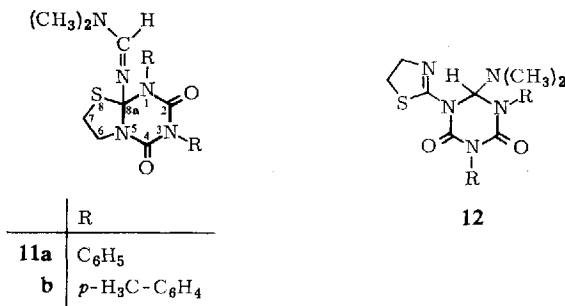
N,N-Dimethyl-*N'*-[Δ^2 -thiazoliny-(2)]-formamidin (**5**)

Beim Zufügen äquivalenter Mengen Phenyl- oder *p*-Tolylisocyanat zur Lösung oder Suspension von **5** in Benzol oder Äther werden in einer exothermen Reaktion bereits nach wenigen Sekunden farblose Kristalle der Cycloaddukte **10a** und **b** gebildet.



5 verhält sich gegenüber Arylisocyanaten bei Raumtemp. wie ein Hetero-1,3-dien. Die 2 + 4-Cycloaddukte **10a** und **b** zersetzen sich bei längerem Stehen unter Gelbbraunfärbung; am Schmp. (~107–125°) tritt Dissoziation in die Ausgangskomponenten ein.

Die Struktur der Cycloaddukte folgt aus den NMR-Spektren. Während **5** (in CDCl₃) das Methinproton bei $\delta = 7.92$ ppm zeigt, tritt das tertiäre Proton am *s*-Triazinring von **10a** bei $\delta = 5.67$ ppm auf. Eine ähnliche Verschiebung wird beim Übergang von *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin (Methinproton in CDCl₃ bei $\delta = 7.40$ ppm) zum Phenylisocyanat-2:1-Addukt mit *s*-Triazinstruktur beobachtet (tert. Proton am *s*-Triazinring bei $\delta = 5.95$ ppm)¹⁴⁾. Gegen das Vorliegen der 1:1-



¹³⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

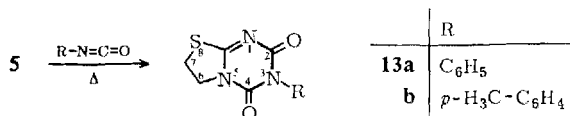
¹⁴⁾ E. Dyer, T. E. Majewski und J. D. Travis, J. org. Chemistry **33**, 3931 (1968).

Addukte in der 1.3-Diazetidinon-Form (entstanden durch Addition der Arylisocyanate an nur eine isolierte C=N-Bindung in **5**) spricht vor allem die Lage der C=O-Banden bei $\sim 1670/\text{cm}$ in den IR-Spektren von **10a** und **b**. Die C=O-Banden von 1.3-Diazetidinonen sind $\geq 1750/\text{cm}$ zu erwarten.

Erwärmt man **5** mit überschüssigem Arylisocyanat in Benzol auf 80° , so entstehen die farblosen 1:2-Cycloaddukte **11a** und **b**. Im NMR-Spektrum von **11a** erscheint das Methinproton als Singulett bei $\delta = 7.05$ ppm, ist also im Vergleich mit **5** wenig verschoben. Für **12**, entstanden durch Addition der Isocyanate an die acyclische C=N-Bindung, wäre das tertiäre Proton am *s*-Triazinring ähnlich wie in **10a** zwischen $\delta = 5.30 - 6.00$ ppm zu erwarten.

Die Addukte **11a** und **b** sind wesentlich stabiler als die 1:1-Addukte **10a** und **b**. Bei Raumtemp. tritt keine merkliche Zersetzung, am Schmp. ($\sim 180 - 190^\circ$) jedoch Dissoziation in die Ausgangskomponenten ein.

Ein dritter Verbindungstyp wird erhalten, wenn die Reaktionstemp. der Umsetzungen von Arylisocyanaten mit **5** noch weiter erhöht wird: Bei $240 - 250^\circ$ entstehen aus **5** und überschüssigem Phenyl- oder *p*-Tolylisocyanat in 84–92proz. Ausbeute die Verbindungen **13a** und **b**. Die NMR-Spektren von **13a** und **b** (in DMSO- d_6) zeigen neben einem Multiplett für die Aromatenprotonen je zwei Triplets mit weiterer Aufspaltung für die Methylenprotonen (zentriert um $\delta = 3.98$ ppm).

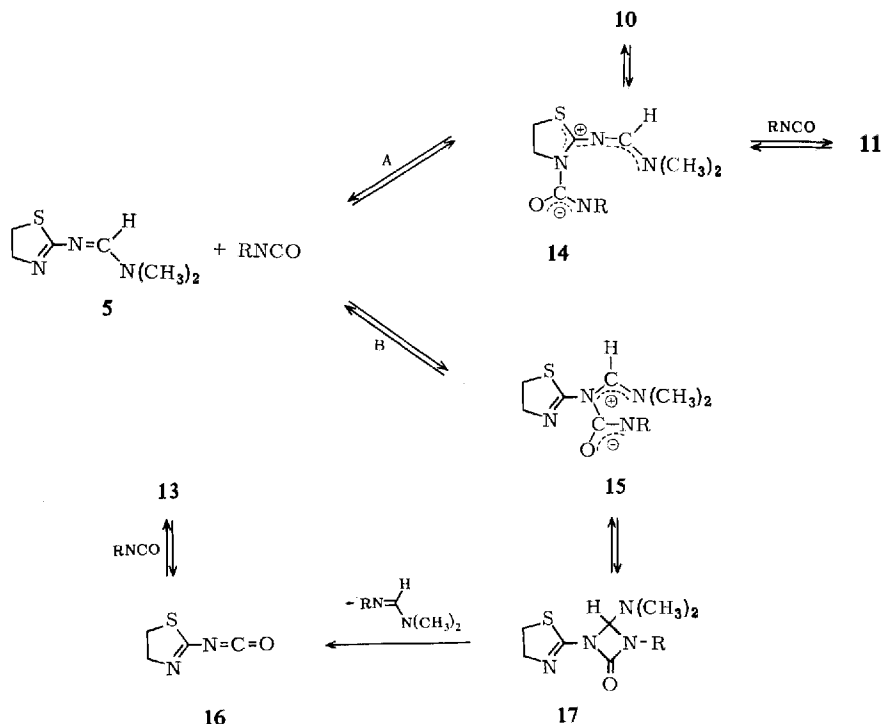


Für die Entstehung der Produkte **10**, **11** und **13** bei der Einwirkung von Arylisocyanaten auf **5** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen läßt sich das folgende Schema aufstellen: Das Heterodien **5** bildet mit Arylisocyanat im ersten Reaktionsschritt einen Dipol **14**, der bei Abwesenheit weiteren Isocyanats als Dipolarophil den Ring zum 1:1-Cycloaddukt **10** schließt¹⁵⁾. Mit weiterem Arylisocyanat wird, möglicherweise über eine weitere polare Zwischenstufe, das 2:1-Addukt **11** gebildet.

Unter milden Bedingungen erfolgt der einleitende Angriff des Isocyanats reversibel am Ringstickstoff, nicht jedoch an der acyclischen C=N-Bindung. Der gegenüber **14** durch Verminderung der Anzahl der Mesomeriemöglichkeiten ungünstigere Dipol **15** wird wahrscheinlich bei erhöhter Temp. gebildet. Durch Dissoziation der daraus entstehenden 1:1-Cycloaddukte **17** wird neben einem *N,N*-Dimethyl-*N'*-aryl-formamidin das heterocyclische Iminoisocyanat **16** gebildet, welches mit weiterem Arylisocyanat in einer 1.4-Addition das cyclische 1:1-Addukt **13** liefert. Möglicherweise sind auch beim Übergang **16** \rightarrow **13** polare Zwischenstufen anzunehmen. Die im heterocyclischen Grundkörper verwandten Verbindungen **11** und **13** werden somit auf zwei verschiedenen Wegen gebildet und sind nicht Folgeprodukte.

¹⁵⁾ Man vergleiche dazu auch R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 312 (1969).

Ein Produkt mit einem **13** analogen heterocyclischen Grundkörper, jedoch mit anderen Substituenten, entsteht nach *Klayman* und *Milne*¹⁶⁾ beim Erhitzen von 2-Amino- Δ^2 -thiazolin mit überschüssigem Phenylisothiocyanat.



N,N-Dimethyl-*N'*-hetaryl-formamidine

Während *N,N*-Dialkyl-*N'*-aryl-formamidine mit Arylisocyanaten stabile 2:1-Addukte (Hexahydro-*s*-triazindione^{14, 17, 18)} bilden, ist bei **6–9** die Beteiligung beider $\text{C}=\text{N}$ -Gruppen an der Cycloadduktbildung mit Isocyanaten denkbar.

Behandelt man **6** in Äther mit überschüssigem Phenylisocyanat oder in siedendem Benzol mit 2 Mol *p*-Tolylisocyanat, so entstehen die Addukte **18a** und **b**.

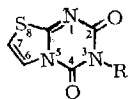
Die Bildung von Produkten der Formel **18** findet hier bereits bei Raumtemp. bzw. 80° statt; die analoge Bildung von **13** aus **5** und Isocyanaten kommt erst bei 250° zustande. Der zu **18** führende Angriff des Isocyanats erfolgt ausschließlich an der Amidin- $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe.

Die Umsetzungen der Formamidine **7–9** mit Arylisocyanaten geben analoge Produkte (**19–21**). Zur Verkürzung der Reaktionszeit wurden in den meisten Fällen höhere Umsetzungstemp. gewählt (Ausbeuten, Schmp. s. Tab. S. 3532).

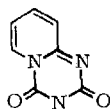
¹⁶⁾ D. L. Klayman und G. W. A. Milne, Tetrahedron [London] **25**, 191 (1969).

¹⁷⁾ H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber und A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry **33**, 3928 (1968).

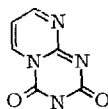
¹⁸⁾ R. Richter, Chem. Ber. **101**, 3002 (1968).



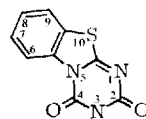
	R
18a	C ₆ H ₅
b	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄



19



20



21

Derivate der Addukte **18**, **19** und **21** wurden kürzlich auch auf anderem Wege dargestellt¹⁹⁾.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, und mit einem Beckman-IR 8-Gerät, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1) *Ausgangsverbindungen*: *N,N*-Dimethyl-*N'*-[thiazolyl-(2)]-formamidin (**6**) wurde nach einer Patentschrift²⁰⁾ und *N,N*-Dimethyl-*N'*-[pyridyl-(2)]-formamidin (**7**) nach Literaturangaben²¹⁾ dargestellt. Alle weiteren Formamidine werden auf ähnliche Weise dargestellt, z. B.:

N,N-Dimethyl-*N'*-[1,2-thiazolyl-(2)]-formamidin (**5**): 10.2 g 2-Amino-1,2-thiazolin werden mit 15.0 g *N,N*-Dimethyl-formamid-dimethylacetal 2 Stdn. bei 60° umgesetzt. Nach Entfernen des entstandenen Methanols und des überschüss. Acetals i. Vak. hinterbleiben 14.8 g (94%) **5**, Roh-Schmp. 67–69°; aus Äther Schmp. 70–72°, farblose Kristalle.

C₆H₁₁N₃S (157.2) Ber. C 45.85 H 7.05 N 26.74 S 20.36

Gef. C 45.72 H 7.19 N 26.59 S 20.34

Analog entsteht *N,N*-Dimethyl-*N'*-[pyrimidinyl-(2)]-formamidin (**8**)²²⁾, Schmp. 109–110° (aus Benzol/Petroläther) in 85proz. Ausb.

C₇H₁₀N₄ (150.2) Ber. C 55.98 H 6.71 N 37.31 Gef. C 55.84 H 6.46 N 37.04

Analog entsteht *N,N*-Dimethyl-*N'*-[benzothiazolyl-(2)]-formamidin (**9**), Schmp. 98–100° (aus Benzol/Petroläther) in 85proz. Ausb.

C₁₀H₁₁N₃S (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48 S 15.59

Gef. C 58.26 H 5.26 N 20.26 S 15.61

2) 2-Dimethylamino-3-aryl-3,4,6,7-tetrahydro-2H-thiazolo[3,2-a]-s-triazin-one-(4) **10a** und **b**: Zu 3.14 g **5** in 10 ccm Benzol werden bei Raumtemp. 2.4 g Phenyl- oder 2.66 g *p*-Tolylisocyanat gegeben, wobei sich die Mischung leicht erwärmt. Nach 10 Min. wird mit 10 ccm Äther und 10 ccm Petroläther (40–60°) verdünnt, wobei sich farblose Kristalle abscheiden, die nach einer Stde. abfiltriert und mit Äther gewaschen werden.

10a (Aryl = C₆H₅): Ausb. 5.05 g (91%), Schmp. 120–125°, Zers. (Aceton).

C₁₃H₁₆N₄OS (276.3) Ber. C 56.51 H 5.84 N 20.28 S 11.58

Gef. C 56.35 H 5.96 N 20.20 S 11.72

¹⁹⁾ U. v. Gisycki und G. Oertel, Angew. Chem. **80**, 362 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 380 (1968).

²⁰⁾ CIBA Ltd., Belg. Pat. 636256 vom 17. Febr. 1964, C. A. **61**, P 13314e (1964).

²¹⁾ H. Bredereck, F. Effenberger, A. Hoffmann und M. Hajek, Angew. Chem. **75**, 825 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 655 (1963); H. Bredereck, F. Effenberger und A. Hoffmann, Chem. Ber. **97**, 61 (1964).

²²⁾ Die Verbindung **8** ist nur als Dihydrochlorid beschrieben worden: Hoffmann-La Roche Inc. (Erf.: N. Steiger) Amer. Pat. 3073851 vom 15. Jan. 1963, C. A. **59**, 1662 (1963).

10b (Aryl = *p*-H₃C-C₆H₄): Ausb. 4.50 g (77%), Schmp. 107–114°, Zers. (Äther).

C₁₄H₁₈N₄O₂S (290.3) Ber. C 57.92 H 6.25 N 19.30 S 11.01
Gef. C 57.95 H 6.25 N 19.52 S 10.82

3) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[2,4-dioxo-1,3-diaryl-perhydro-thiazolo[3,2-*a*]-*s*-triazinyl-(8*a*)]-formamidine **11a** und **b**: Eine Mischung von 1.57 g **5** und 5.0 g *Phenyl*- bzw. *p*-Tolylisocyanat in 10 ccm Benzol wird 3 Stdn. bei 80° gehalten, danach wird mit Äther bis zur beginnenden Kristallabscheidung verdünnt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird filtriert und mit Äther gewaschen.

11a (Aryl = C₆H₅): Ausb. 2.97 g (75%), Schmp. 183–185°, Zers. (Benzol/Äther), farblose Blättchen.

C₂₀H₂₁N₅O₂S (395.4) Ber. C 60.75 H 5.35 N 17.71 S 8.10
Gef. C 60.90 H 5.45 N 17.69 S 8.31

11b (Aryl = *p*-H₃C-C₆H₄): Ausb. 2.10 g (49%), Schmp. 198–200° (Aceton), farblose Kristalle.

C₂₂H₂₅N₅O₂S (423.5) Ber. C 62.40 H 5.95 N 16.54 S 7.56
Gef. C 62.51 H 6.06 N 16.58 S 7.45

4) 3-Aryl-3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-thiazolo[3,2-*a*]-*s*-triazin-dione-(2,4) **13a** und **b**: 3.14 g **5** und je 10 g *Phenyl*- oder *p*-Tolylisocyanat werden 15 Min. auf 240–250° (Badtemp.) erwärmt, wobei sich die anfangs fast farblosen Reaktionsmischungen braun färben. Nach Kühlen wird mit 10 ccm Benzol verdünnt, nach mehreren Stdn. filtriert und mit Benzol gewaschen.

13a (Aryl = C₆H₅): Ausb. 4.15 g (84%), Schmp. 183–186° (CHCl₃/Äther), farblose Blättchen.

C₁₁H₉N₃O₂S (247.2) Ber. C 53.44 H 3.67 N 17.00 S 12.94
Gef. C 53.67 H 3.63 N 16.85 S 12.77

13b (Aryl = *p*-H₃C-C₆H₄): Ausb. 4.80 g (92%), Schmp. 230–234° (CHCl₃/Äther), farblose Blättchen.

C₁₂H₁₁N₃O₂S (261.2) Ber. C 55.17 H 4.24 N 16.09 S 12.25
Gef. C 55.05 H 4.11 N 15.83 S 12.01

5) Vorschriften für die Darstellung der Diels-Alder-Addukte **18**, **19**, **20** und **21**

a) 3-*Phenyl*-3,4-dihydro-2*H*-thiazolo[3,2-*a*]-*s*-triazin-dion-(2,4) (**18a**): 1.55 g **6** und 4.0 g *Phenylisocyanat* bleiben in 10 ccm Äther bei Raumtemp. 16 Stdn. stehen. Aus der anfangs klaren Lösung scheiden sich nach etwa 30 Min. farblose Kristalle ab. Nach Filtrieren wird mit Äther gewaschen. Ausb., Schmp. und analytische Daten s. Tab. Analog werden **19a** und **b** dargestellt.

b) 3-[*p*-Tolyl]-3,4-dihydro-2*H*-thiazolo[3,2-*a*]-*s*-triazin-dion-(2,4) (**18b**): 1.55 g **6** und 2.7 g *p*-Tolylisocyanat in 10 ccm Benzol werden eine Stde. bei 80° umgesetzt. Bald nach Beginn scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach Verdünnen der Mischung mit 20–30 ccm Äther abfiltriert und mit Äther gewaschen werden. Ausb., Schmp. und analytische Daten s. Tab. Analog werden **20a** und **b** dargestellt.

c) 3-Aryl-3,4-dihydro-2*H*-*s*-triazino[2,3-*b*]benzothiazol-dione-(2,4) **21a** und **b**: 2.05 g **9** und 4.0 g *Phenyl*- oder 5.0 g *m*-Tolylisocyanat werden 16 Stdn. bei 115° gehalten. Aus den klaren Lösungen beginnen sich nach etwa 3 Stdn. erste Kristalle abzuscheiden, am Schluß ist der gesamte Kolbeninhalt kristallin erstarrt. Der Kristallkuchen wird unter Zufügen von 10 ccm Aceton zerkleinert. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird filtriert und mit wenig Aceton gewaschen. Ausb., Schmp. und analytische Daten s. Tab.

Analytische Daten der Addukte 18–21

	Schmp.	% Ausb.	Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel/Temp./ Reakt.-Dauer)	Summenformel	C	H	Cl	N	S
3-Aryl-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -thiazolo[3,2- <i>q</i>]- <i>s</i> -triazin-dion-18b: R = <i>p</i> -H ₃ C · -C ₆ H ₄ (2,4)	270°, Zers. (DMF/Äther) Lit.: 259–263° ^a 254–258° (DMF/Äther)	65	Äther/20°/16 Stdn.	C ₁₁ H ₇ N ₃ O ₂ S (245,2)	Ber. Gef.			17,14 17,08	13,05 12,83
3-Aryl-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyrido[1,2- <i>q</i>]- <i>s</i> -triazin-dion-19a: R = C ₆ H ₅ 19b: R = <i>p</i> -Cl · -C ₆ H ₄ (2,4)	> 220° ^b , (DMF) Lit.: > 219°, Zers. ^a 258° (1,2-Dichlor-äthan) Lit.: 234°, Zers. ^a	54 98 98	Benzol/80°/1 Stde. Äther/20°/16 Stdn. Äther/20°/2 Stdn.	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ S (259,2) C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ (239,2) C ₁₃ H ₉ ClN ₃ O ₂ (273,7)	Ber. Gef. Ber. Gef. Ber. Gef.	55,60 55,54 65,26 65,11 57,07 57,20	3,50 3,55 3,79 3,87 2,95 2,75	16,21 16,32 17,57 17,68 15,35 15,14	12,35 12,18
3-Aryl-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyrimido- <i>s</i> -triazin-dion-20a: R = C ₆ H ₅ 20b: R = <i>p</i> -Cl · -C ₆ H ₄ (2,4)	250–255°, Zers. ^b (1,2-Dichlor-äthan/ Äther) 245–250° ^b (DMF/Äther)	95 98	Benzol/80°/1 Stde. 45 Min. Benzol/80°/2 Stdn. 30 Min.	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂ (240,2) C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂ (274,6)	Ber. Gef. Ber. Gef.	60,00 60,09 52,48 52,68	3,36 3,29 2,57 2,60	23,33 23,23 12,90 12,77	
3-Aryl-3,4-dihydro-2 <i>H</i> - <i>s</i> -triazino[2,3- <i>bl</i>]-benzothiazol-dion-21a: R = C ₆ H ₅ 21b: R = <i>m</i> -H ₃ C · -C ₆ H ₄ (2,4)	285°, Zers. (DMF/Äther) Lit.: 272–274° ^a 252–253° (DMF/Äther)	56 90	–/115°/16 Stdn. –/115°/16 Stdn.	C ₁₅ H ₉ N ₃ O ₂ S (295,2) C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (309,3)	Ber. Gef. Ber. Gef.	61,02 61,30 62,13 62,00	3,07 3,10 3,59 3,57	14,23 14,12 13,59 13,57	10,68 10,48 10,34 10,27

^a) 1. c.¹⁹.^b) Verdampft vollständig bei der angegebenen Temp.