

Ringöffnende Cycloadditionen, VI¹⁾**Reaktionen von 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolinen mit Heterocumulenen (Präparative Gesichtspunkte)***Joachim Goerdeler* und Wilfried Löbach²⁾*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 17. April 1978

Durch dehydrierenden Ringschluß wurde aus den Imidoylthioharnstoffen **2** eine Anzahl 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline als Salze **3** und freie Basen **4** hergestellt. Letztere addierten Kohlenstoffdisulfid und Acyl-isothiocyanate unter Öffnung des ursprünglichen Ringes zu den 1,2,4-Dithiazol-Derivaten **5** und **6**; Isocyanate, Alkyl- und Aryl-isothiocyanate, Carbodiimide und Nitrile zu den 1,2,4-Thiadiazol-Derivaten **7–9**, **11**. Allen Reaktionsprodukten ist eine Benzamidino-Seitenkette gemeinsam. Die Konstitution der Verbindungen wurde spektroskopisch ermittelt, auf ihre anomalen Bindungsverhältnisse (σ -Delokalisation) wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse von **8b**¹⁷⁾ eingegangen.

Ring Cleaving Cycloadditions, VI¹⁾**Reaction of 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolines with Heterocumulenes (Preparative Aspects)**

From imidoylthioureas **2** several 5-imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolines were prepared as salts (**3**) and free bases (**4**) by means of dehydrogenating cyclization. The bases **4** added carbon disulfide and acyl isothiocyanates with cleavage of the original ring to give derivatives of 1,2,4-dithiazoles **5**, **6**, and added isocyanates, alkyl and aryl isothiocyanates, carbodiimides, and nitriles to form derivatives of 1,2,4-thiadiazoles **7–9**, **11**. All reaction products contain a benzamidino group as side chain. Their constitutions were proven spectroscopically. An *X*-ray analysis of **8b**¹⁷⁾ demonstrated anomalous σ -bonds.

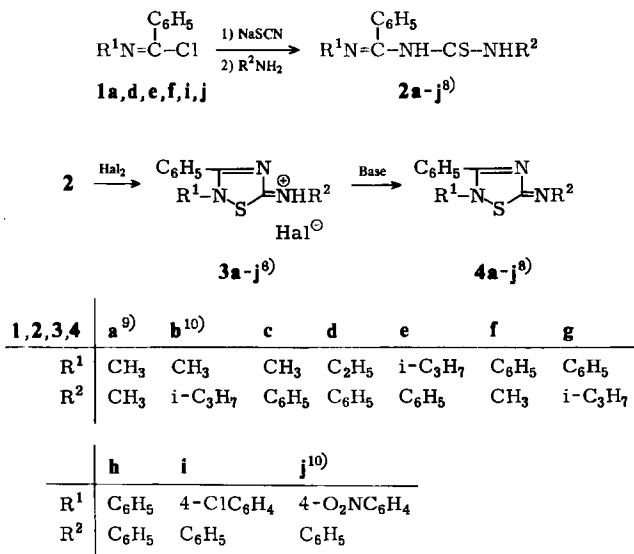
In früheren Mitteilungen dieser Reihe wurde über die Reaktion von Iminen des 1,2,4-Dithiazol- und Isothiazol-Systems mit ungesättigten Verbindungen berichtet, die unter Öffnung des ursprünglichen Ringes und Bildung eines neuen erfolgten. Der vorliegende Beitrag rückt Imine des 1,2,4-Thiadiazols in den Vordergrund, und zwar werden zunächst deren Reaktionen mit Heterocumulenen in präparativer Hinsicht behandelt.

Salze der Iminothiadiazole **3** sind durch dehydrierenden Ringschluß von Imidoylthioharnstoffen **2** leicht zugänglich^{3–6)}; die Freisetzung der zugehörigen Basen **4** erfordert aber in den meisten Fällen wegen ihrer Instabilität besondere Kautelen^{6,7)}.

Die Imine **4** sind sämtlich kristalline, farblose bis gelbe oder blaßgrüne, geruchlose Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen. Im festen Zustand sind sie lange Zeit beständig, in Lösung wandeln sie sich allmählich oder schnell um⁷⁾.

Charakteristisch für sie sind starke IR-Banden in CHCl_3 bei $1610–1620\text{ cm}^{-1}$ (für $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$) bzw. $1603–1609\text{ cm}^{-1}$ (für $\text{R}^2 = \text{Aryl}$, exocyclische Iminogruppe) und eine sehr breite Bande mit Schultern bei $1460–1520\text{ cm}^{-1}$ (endocyclische Iminogruppe).

Schema 1



Die UV-Spektren (Tab. 1) zeigen 2 Maxima, z. T. mit Schultern, von denen aufgrund der Lösungsmittelabhängigkeit das kurzwellige einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, das langwellige ganz wahrscheinlich einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang entspricht.

Tab. 1. UV-Maxima von Iminothiadiazolinen 4 (nm, in Klammern lg ϵ)

Lösungsmittel	4c	4h
Methanol	243 (4.41), 322 (3.85)	245 (4.44), 325 (3.88)
Dioxan	233 (4.02), 275 (3.88)	233 (4.08), 275 Sch, 340 Sch

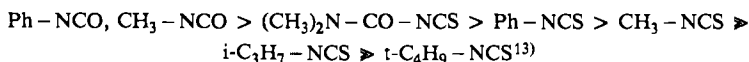
Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für den Fall R¹ = R² das Signal von R¹ bei tieferem Feld (4a: δ = 3.43 s (=NCH₃); 2.95 s (=NCH₃), in CDCl₃ bei -20°C, durch Vergleich mit 4c und f zugeordnet). Ein deutlicher Einfluß von R² auf R¹ ließ sich nicht feststellen, auch wurde keine *cis-trans*-Isomerie an der Iminogruppe beobachtet.

Die Umsetzung dieser Imine mit Heterocumulenen zeigt Schema 2.

Im abgekürzten Verfahren wurden die Basen aus ihren Salzen mit Triethylamin in Gegenwart der Heterocumulene freigesetzt.

Die Umsetzungen verliefen meist schon bei Raumtemperatur hinreichend schnell. Qualitativ wurden folgende Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt:

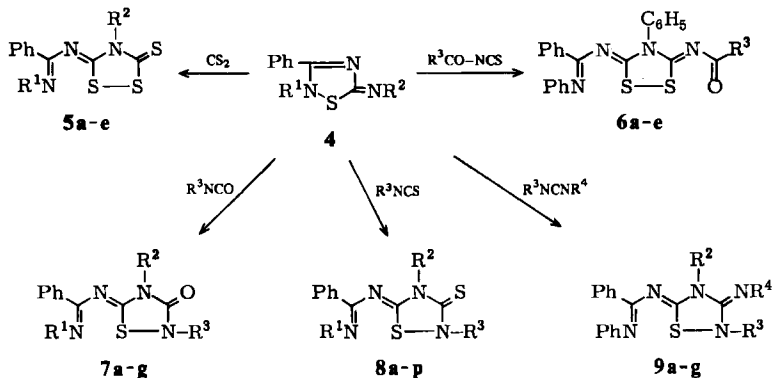
a) Einfluß des Heterocumulens (IR-spektroskopisch an 4h ermittelt):



b) Einfluß der Substituenten des Imins:



Schema 2



5	a	b	c	d	e	6	a ¹¹⁾	b ¹²⁾	c	d	e
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	R ³	C ₆ H ₅	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	(CH ₃) ₂ N	(i-C ₃ H ₇) ₂ N
R ²	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅						

7	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅

8	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
R ³	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇

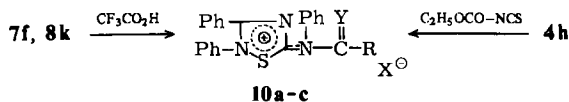
8	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄
R ²	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ³	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

9	a	b	c	d	e	f	g
R ²	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
R ³	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
R ⁴	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇

Im allgemeinen erfolgte beim Molverhältnis 1:1 vollständiger Ablauf der Reaktion, kenntlich am Verschwinden der Heterocumulen-Bande. Deutliche Gleichgewichte wurden bei der Kombination von **4f** mit CS_2 und von **4h** mit *tert*-Butylisothiocyanat festgestellt.

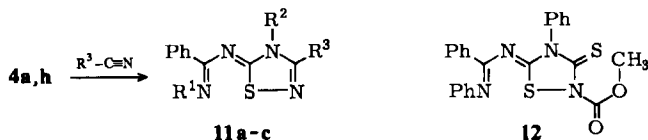
Neben- bzw. Ausweichreaktionen traten bei der Umsetzung von **4h** mit Benzoyl- und Ethoxycarbonyl-isothiocyanat auf. Im ersten Fall wurde das HSCN-Salz von **4h**, im zweiten das Salz **10a** (neben **6c**) isoliert. Vermutlich wird auch im ersten Fall zunächst eine Acyliminium-Verbindung gebildet.

Die ^1H -NMR-Spektren der Isocyanat- und Isothiocyanat-Addukte **7f**, **8k** in Trifluoressigsäure (Tab. 3) weisen darauf hin, daß Protonierung – ähnlich wie bei entsprechenden Dithiazol-Derivaten¹⁴⁾ – den ursprünglichen Ring wieder herstellt (Verbindungen **10b**, **c**).



10	a	b ¹⁵⁾	c ¹⁵⁾
R	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	NHCH ₃
Y	O	O	S
X	SCN [⊖]	CF ₃ CO ₂ [⊖]	CF ₃ CO ₂ [⊖]

Die Imine **4** reagieren additiv auch mit Nitrilen¹⁶⁾ (→ **11a-c**).



11	a	b	c
R ¹	CH ₃	Ph	Ph
R ²	CH ₃	Ph	Ph
R ³	CH ₃	CH ₃	SCH ₃

11c wurde neben **6b** ferner bei der Reaktion von **4h** mit Methoxycarbonyl-isothiocyanat erhalten, möglicherweise über das Stellungsisomere **12** von **6b** hinweg, für das es spektroskopische Hinweise gibt (s. unten).

Spektren, Konstitutionsbeweise

Die Konstitution der Verbindungen **6** und **7** wurde insbesondere aus der Lage der Carbonylbanden (1595–1660 bzw. 1660–1687 cm⁻¹) abgeleitet (Tab. 2). Auffällig sind im IR-Spektrum von **6b** und **c** in CHCl₃ schwache Banden bei 1720 cm⁻¹, die im KBr-Spektrum fehlen. Die gleichen Verbindungen besitzen 2 Methyl-Signale in CDCl₃ bei δ = 3.85 und 3.70 (**6b**), Verhältnis etwa 1:6, bzw. 2 Ethyl-Signale (**6c**). Wir führen sie auf im Gleichgewicht vorhandenes **12** bzw. sein Ethoxy-Analogon zurück. Nach dieser Annahme sind die Stabilitäten der Isomeren **6b** und **12** also ähnlich. Bei den übrigen hier verwendeten Isothiocyanaten wurde kein entsprechender Dualismus der Additionsrichtung beobachtet.

Die Thiadiazol-Struktur der Verbindung **8b** geht aus der Röntgen-Strukturanalyse eindeutig hervor (s. unten). Bei den in Lösung befindlichen Substanzen **8** folgern wir sie aus der Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale (Tab. 3, 4). Ein Vergleich zeigt, daß das Protonensignal der *N*-Methyl-Gruppe mit benachbarter C=S-Gruppe (Verbindungen **5a**, **d**, **8a**) bei δ = 3.96–4.11 liegt, mit benachbarter C=O- oder C=NR-Gruppe

Tab. 2. Wichtige IR-Banden von Verbindungen 5–9 (cm^{-1} , CHCl_3)

Verb.					
5a			1580 m	1560 m	1490 s
5e			1590 m	1560 m	1475 m
6a		1610 Sch	1595 m	1560 m	1430 s
6b, c	1720 w	1660 m		1570 m	1440 s
6d		1605 ss		1530 w	1440 s
7a	1680/1660 ss		1581 s	1565 s	1531 s
7c	1685/1677 ss		1581 m	1560 m	1525 s
7f	1687 s		1580 m	1555 m	1489 s
8a			1580 m	1560 s	1520 ss
8d			1575 m	1555 s	1498 ss
8n			1598 m	1585 m	1480 ss
9b		1620 s	1580 m	1560 m	1515 s
9f		1628 s	1580 s	1555 m	1490 s

Tab. 3. ^1H -NMR-Signale der Alkylreste von Verbindungen 5–9 (δ -Werte, CDCl_3)

Verb.	
5a	R^1 : 3.51 s (3); R^2 : 4.11 s (3)
5c	R^1 : 3.55 s (3)
5d	R^2 : 4.09 s (3)
6b	R^3 : 3.85 s, 3.70 s (3)
6c	R^3 : 4.23 q, 4.13 q (2); 1.32 t, 1.23 t (3)
6d	R^3 : 2.95 s (3); 2.70 s (3)
7a	R^1 : 3.37 s (3); R^2 : 3.55 s (3); R^3 : 2.97 s (3)
7c	R^2 : 3.59 s (3); R^3 : 2.99 s (3)
7f	R^3 : 3.10 s (3); 3.05 d (3) in TFE
8a	R^1 : 3.47 s (3); R^2 : 3.96 s (3); R^3 : 3.29 s (3)
8d	R^1 : 3.47 s (3); R^3 : 3.33 s (3)
8k	R^3 : 3.39 s (3); 3.19 d (3) in TFE
9a	R^2 : 3.54 s (3); R^3 : 3.10 s (3); R^4 : 4.02 sept (1), 1.13 d (6)
9c	R^2 : 3.67 s (3) breit; R^3 : 3.30 s, 3.16 s (3); R^4 : 1.52 s, 1.39 s (9)
9e	R^2 : 5.40 sept (1), 1.58 d (6); R^3 : 3.05 s (3); R^4 : 4.00 sept (1), 1.14 d (6)

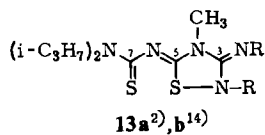
(Verbindungen 7a, 9a, c) bei $\delta = 3.54 - 3.67$. Ferner zeigen derartige C=S-Gruppen ein ^{13}C -Signal im Bereich von $\delta = 172$, C=O- und C=N-Gruppen bei $\delta = 144 - 153$.

Schwieriger ist die Zuordnung der Formeln zu den Addukten unsymmetrischer Carbodiimide (9a, c–e), die zudem manchmal als Gemische vorliegen. Hilfreich war die Feststellung, daß Verbindungen 9 mit einer Isopropylimino-Gruppe an C-3 das Signal dieses C-Atoms bei $\delta = 144 - 145$, solche mit Methylimino- bzw. Phenylimino-Gruppe bei δ ca. 149 zeigen (Tab. 4). Gleiches ist bei den analogen Thiocarbonyl-Verbindungen 13a, b zu beobachten.

Aus diesem Grund nehmen wir auch an, daß das in Lösung beobachtete Nebenprodukt von 9e ein Isomeres ist, bei dem die Reste R^3 und R^4 vertauscht sind.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Signale von Verbindungen **5–9**, **11** (δ -Werte, CDCl_3)

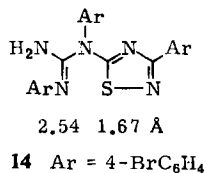
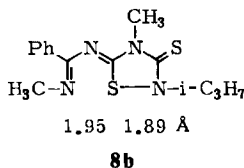
Verb.	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{Y} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$-\text{N}-\text{R}^3$	$=\text{NR}^4$
5d	159.0	169.9	201.9	38.8		
7c	159.9	165.2	153.5	30.4	27.9	
7e	159.0	164.3	152.1	48.3/19.5	45.8/21.9	
8g	159.2	164.6	173.0	35.4	32.8	
8h	158.9	164.4	171.6	34.8	50.8/21.7	
8i	160.1	165.7	172.8	35.4		
9a	159.6	166.3	145.6	31.7	33.5	45.4/26.2
9b	159.5	165.8	144.6	31.8	49.0/21.5	46.2/25.6
9d	159.1	166.0	149.5	31.9	32.5	
9e	158.8	165.6	144.4	48.1/19.0	33.9	45.5/26.2
Nebenprodukt von 9e	158.8	165.6	148.2	48.6/19.5	48.6/21.4	35.9
6d	158.2	167.8	168.1	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	162.2 / 36.6 / 35.5	
11b	158.7	171.8	152.0	$\text{C}-\text{CH}_3$	17.3	



	R	^{13}C -NMR-Signale der Atome		
		7	5	3
a	CH_3	183.9	170.8	149.4
b	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	184.3	170.4	144.9

Bindungsverhältnisse

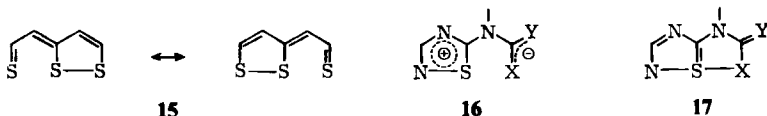
A priori ist anzunehmen, daß die Verbindungen **5–9** Bindungsanomalien im Sinn von σ -Delokalisation aufweisen. Für die Verbindung **8b** wurde dieses durch eine Röntgen-Strukturanalyse, die *Born*¹⁷⁾ durchführte, eindrucksvoll gezeigt.



Die Atomabstände in der fast linearen Triade N S N sind nur wenig verschieden und weichen deutlich von der Normallänge einer S–N-Bindung ab (1.76 Å¹⁸⁾). Andererseits werden die kombinierten Van der Waals-Werte (S: 1.85 Å, N: 1.5 Å¹⁸⁾) erheblich unterschritten. Im Vergleich sind die entsprechenden Werte des Thiadiazols **14** interessant, die *Akiba*¹⁹⁾ mitteilte. Es ist offensichtlich, daß das Derivat des „echten“ (aromatischen) Thiadiazols (Verbindung **14**) weit weniger, wenn überhaupt, von der behandelten Bindungsanomalie aufweist als das am N-2 und N-4 substituierte Thiadiazol-Derivat **8b** mit seinem andersartigen push-pull-System.

Anders als bei dem „klassischen“ no-bond-resonance-System des Dithiolodithiols **15**²⁰⁾ sind Verbindungen des Typs **5–9** nicht mit 2 äquivalenten Grenzformeln wieder-

zugeben; außer den angeführten Neutralformeln kommen für ihre Beschreibung dipolare Formeln (16) und bicyclische (17) in Betracht. Es ist überraschend, daß trotz der Ungleichwertigkeit von Neutralformel 8 und der dipolaren Formel 16 der „Bindungsausgleich“ in der N S N-Triade von 8b so weit getrieben ist.



Das wirft auch die Frage nach der Einordnung (Monocyclen oder Bicyclen) auf. Für Registrierzwecke erscheint uns die monocyclische Auffassung zweckmäßiger. Auch weil anzunehmen ist, daß andere Cycloaddukte der Imine, z. B. vom Typ 6, weniger starke α -Delokalisation zeigen. Vermutlich gibt es ein ganzes Spektrum von Übergängen zwischen mono- und bicyclischem Typ.

Wir danken der *Bayer AG* und Herrn Dr. *L. Born*, Leverkusen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte, die im allgemeinen sehr rein anfielen. – Die Zersetzungsprodukte wurden auf einer Kofler-Heizbank 3 s nach dem Aufstreuen bestimmt. – Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer in CH_2Cl_2 gemessen.

A. Imidoylthioharnstoffe (2) (s. a. Lit.^{3–6,8)}

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 0.1 mol Imidoylchlorid in 150 ml Aceton tropft man unter Rühren bei -20 bis 0°C 8.1 g (0.1 mol) NaSCN in 200 ml Aceton zu. Das ausgefallene NaCl wird nach beendeter Zugabe über eine G-4-Fritte abgesaugt. Das Filtrat engt man i. Vak. bei $0-10^\circ\text{C}$ auf die Hälfte ein und tropft dann die äquivalente Menge Amin in 50 ml Aceton bei 0°C unter Rühren zu. Man läßt 2 h rühren und dabei allmählich auf Raumtemp. kommen. Den ausgefallenen Imidoylthioharnstoff filtriert man ab und wäscht ihn mit wenig kaltem Ethanol. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man weitere Anteile des Imidoylthioharnstoffs. 1.0 g des sehr rein anfallenden Rohprodukts wurde für analytische Zwecke wie angegeben umkristallisiert.

1. *N*-Isopropyl-*N'*-(*N*-methylbenzimidoyl)thioharnstoff (2b): Aus 15.3 g (0.1 mol) 1a und 5.9 g (0.1 mol) Isopropylamin. Ausb. 14.6 g (62%) farblose Stäbchen (EtOH), Schmp. 159°C (Zers.).
 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (235.2) Ber. S 13.60 Gef. S 13.39

2. *N*-(*N*-Ethylbenzimidoyl)-*N'*-phenylthioharnstoff (2d): Aus 8.4 g (0.05 mol) 1d und 4.6 g (0.05 mol) Anilin. Ausb. 10.2 g (70%) farblose Plättchen (EtOH), Schmp. 141°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (283.3) Ber. N 14.82 S 11.30 Gef. N 14.59 S 11.21

3. *N*-[*N*-(4-Chlorphenyl)benzimidoyl]-*N'*-phenylthioharnstoff (2i): Aus 12.5 g (0.05 mol) 1i und 4.6 g (0.05 mol) Anilin. Ausb. 16.2 g (89%) farblose Stäbchen (EtOH, DMF), Schmp. 184°C (Zers.).
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S}$ (365.9) Ber. S 8.76 Gef. S 9.04

4. *N*-[*N*-(4-Nitrophenyl)benzimidoyl]-*N'*-phenylthioharnstoff (2j): Aus 26.0 g (0.1 mol) 1j und 9.3 g (0.1 mol) Anilin. Ausb. 35.8 g (95%) blaßgelbe feine Nadelchen (EtOH, DMF), Schmp. 201°C (Zers.).
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (376.4) Ber. S 8.51 Gef. S 8.56

B. Salze der 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline (3) (s. a. Lit.³⁻⁶)*Allgemeine Arbeitsvorschriften*

a) *Darstellung der Hydrobromide*: Zu der Suspension oder Lösung von 0.01 mol Imidoylthioharnstoff und 0.8 g (0.01 mol) Pyridin in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man langsam unter Rühren 1.6 g (0.01 mol) Brom in 20 ml CH_2Cl_2 zu. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 0.5 h rühren und dampft dann i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ethanol, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

b) *Darstellung der Hydroiodide*: Ausführung und Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Anstelle von Brom tropft man 2.54 g (0.01 mol) Iod in 80 ml CH_2Cl_2 zu.

5. 5-Isopropylimino-2-methyl-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**3b**): Aus 2.35 g (0.01 mol) **2b**. Ausb. 2.95 g (94%) farblose Nadeln (EtOH), Schmp. 208°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HBr}$ (314.3) Ber. N 13.37 S 10.20 Gef. N 13.07 S 10.33

6. 2-Methyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**3c**): Aus 2.7 g (0.01 mol) **2c**. Ausb. 3.1 g (90%) farblose Blättchen (EtOH, MeCN), Schmp. 179°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HBr}$ (348.3) Ber. Br 22.94 S 9.21 Gef. Br 23.09 S 9.46

7. 2-Ethyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**3d**): Aus 2.8 g (0.01 mol) **2d**. Ausb. 2.6 g (72%) farblose Stäbchen (EtOH, MeCN), Schmp. 228°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HBr}$ (362.3) Ber. S 8.85 Gef. S 8.92

8. 2-Isopropyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (**3e**): Aus 2.95 g (0.01 mol) **2e**. Ausb. 3.12 g (74%) blaßgrüne Würfel (EtOH, DMF), Schmp. 217°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HI}$ (423.3) Ber. N 9.92 Gef. N 9.97

9. 2,3-Diphenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (**3h**)³): Aus 1.66 g (5 mmol) **2h**⁴) in 30 ml Essigester und 15 ml 0.75 N ethanol. I_2 -Lösung werden 2.15 g (96%) schwachgelbe feine Nadeln (aus CH_2Cl_2 + Ether) erhalten, Schmp. ca. 224°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HI}$ (457.3) Ber. N 9.18 S 7.01 Gef. N 9.14 S 7.42

10. 2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**3i**): Aus 3.66 g (0.01 mol) **2i**. Ausb. 3.84 g (86%) blaßgelbe Würfelchen (EtOH, DMF), Schmp. >250°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S} \cdot \text{HBr}$ (444.8) Ber. S 7.21 Gef. S 7.33

11. 2-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**3j**): Aus 11.3 g (0.03 mol) **2j**, 2.4 g (0.03 mol) Pyridin und 4.8 g (0.03 mol) Brom. Ausb. 13.1 g (96%) blaßgelbe Plättchen (EtOH, DMF), Schmp. >250°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HBr}$ (455.3) Ber. S 7.04 Gef. S 7.06

C. 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline (4)*Allgemeine Arbeitsvorschriften (in Anlehnung an Lit.⁶)*

a) 5 mmol des gut zerkleinerten Hydrohalogenids **3** werden in 100 ml Methanol bei -10 bis 0°C suspendiert. Hierzu gibt man 5.0 g (50 mmol) Triethylamin auf einmal zu, dabei geht die Base **4** in Lösung. Man filtriert schnell von Ungelöstem ab. Kurz danach fällt **4** entweder spontan aus oder beim Eintragen der Lösung in ca. 150 ml Eiswasser. Die Rohprodukte werden zur Reinigung in CH_2Cl_2 bei -20°C gelöst und mit Petrolether bis zur Trübung versetzt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Base.

b) Man löst oder suspendiert 5 mmol **3** bei -20°C in 50 ml CH_2Cl_2 , gibt dann 2.0 g (20 mmol) Triethylamin oder 10 ml 1 N eiskalter NaOH hinzu und schüttelt das Gemisch kurze Zeit. Die or-

ganische Phase wird dann mit eiskaltem Wasser extrahiert und durch eine G-4-Fritte, die mit wasserfreiem Na_2SO_4 beschickt ist, in eine Vorlage mit 200 ml Petrolether (30–50°C) (–20°C) filtriert. Die Base fällt hierbei aus und wird wie bei a) gereinigt.

Beide Verfahren erfordern *schnelles Aufarbeiten*.

12. *2-Methyl-5-methylimino-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4a)*: 3.33 g (10 mmol) **3a**⁶⁾ werden mit 10 ml wäßriger 2 N NaOH gerührt, wobei zunächst fast alles in Lösung geht. Man filtriert schnell vom Ungelösten ab; aus dem Filtrat kristallisiert **4a** nach kurzer Zeit. Ausb. 1.7 g (83%) farblose Würfel (CH_2Cl_2 , PE 30–50°C), Schmp. 141°C (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 S 15.59 Gef. C 57.80 H 5.24 S 15.48

13. *2-Methyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4c)*: Aus 3.48 g (10 mmol) **3c** nach Verfahren a). Ausb. 2.3 g (86%) blaßgrüne Blättchen (CH_2Cl_2 , PE 30–50°C), Schmp. 201°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (267.4) Ber. N 15.72 S 11.99 Gef. N 15.34 S 11.88 Molmasse 269

14. *2-Ethyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4d)*: Aus 1.81 g (5 mmol) **3d** nach Verfahren a). Ausb. 1.31 g (93%) grüne Nadeln (CH_2Cl_2 , PE 30–50°C), Schmp. 129°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (281.3) Ber. C 68.31 H 5.38 N 14.94 S 11.38

Gef. C 68.30 H 5.30 N 15.03 S 11.48 Molmasse 286

15. *2-Isopropyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4e)*: Aus 4.23 g (10 mmol) **3e** nach Verfahren a). Ausb. 2.36 g (80%) grüne Würfelchen (CH_2Cl_2 , Et_2O), Schmp. 115°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (295.3) Ber. C 69.13 H 5.80 N 14.23 S 10.84

Gef. C 68.84 H 5.59 N 14.05 S 10.92 Molmasse 294

16. *2,3-Diphenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4h)*³⁾: 1.14 g (2.5 mmol) **3h** werden in einem Gemisch aus 20 ml 1 N NaOH und 2 ml Aceton einige h geschüttelt. Die entstandene freie Base wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (84%) gelbe Prismen, Schmp. 142–143°C, mäßig löslich in CH_2Cl_2 und Acetonitril. Mit HI wird **3h** zurückgebildet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (329.4) Ber. N 12.75 S 9.73 Gef. N 12.32 S 9.85

17. *2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (4i)*: Aus 2.23 g (5 mmol) **3i** nach Verfahren b). Ausb. 1.62 g (89%) gelbgrüne Stäbchen (CH_2Cl_2 , PE 30–50°C), Schmp. 135°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S}$ (363.9) Ber. N 11.55 S 8.81 Gef. N 11.30 S 8.94 Molmasse 368

D. CS_2 -Addukte (5)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) 5 mmol des Hydrohalogenids **3** werden in 30 ml CS_2 suspendiert. Unter Rühren tropft man bei Raumtemp. 1.0 g (10 mmol) Triethylamin zu, rührt noch 0.5 h und engt i. Vak. bis fast zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und zweimal mit je 40 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, dann i. Vak. zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wird wie angegeben umkristallisiert.

b) 5 mmol der Base **4** werden in 30 ml CS_2 suspendiert. Man rührt 0.5 h und dampft dann i. Vak. ein. Das Rohprodukt wird wie angegeben umkristallisiert.

18. *N²-Methyl-N¹-(4-methyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)benzamidin (5a)*: Aus 1.67 g (5 mmol) **3a** nach Verfahren a). Ausb. 1.21 g (86%) ockerfarbige Plättchen (CH_2Cl_2 , PE 30–50°C), Schmp. 147°C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_3$ (281.4) Ber. C 46.95 H 3.94 N 14.93 S 34.18

Gef. C 47.35 H 3.95 N 14.83 S 34.37 Molmasse 281

19. *N*¹-(4-Isopropyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)-*N*²-methylbenzamidin (**5b**): Aus 1.57 g (5 mmol) **3b** nach Verfahren a). Ausb. 1.2 g (78%) gelbe Plättchen (EtOH), Schmp. 170°C (Zers.).

$C_{13}H_{15}N_3S_3$ (309.5) Ber. N 13.58 S 31.08 Gef. N 13.23 S 30.65 Molmasse 313

20. *N*²-Methyl-*N*¹-(4-phenyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)benzamidin (**5c**): Aus 1.33 g (5 mmol) **4c** nach Verfahren b). Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂). Ausb. 1.1 g (64%) orange Nadelchen (EtOH, CH₂Cl₂), Schmp. 193°C (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3S_3$ (343.5) Ber. N 12.23 S 28.00 Gef. N 12.25 S 27.81

21. *N*¹-(4-Methyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)-*N*²-phenylbenzamidin (**5d**): Aus 3.95 g (10 mmol) **3f** nach Verfahren a). Ausb. 2.52 g (73%) gelbe Nadeln (EtOH, CHCl₃), Schmp. 161°C (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3S_3$ (343.5) Ber. N 12.23 S 28.00 Gef. N 12.35 S 27.69 Molmasse 344

22. *N*²-Phenyl-*N*¹-(4-phenyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)benzamidin (**5e**)

a) Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** nach Verfahren b). Ausb. 1.7 g (84%) gelbe sechseckige Plättchen (Essigester), Schmp. 164°C (Zers.).

b) Man löst 1.65 g (5 mmol) **4h** in 150 ml Benzol und tropft bei Raumtemp. 0.4 g (5 mmol) CS₂ in 5 ml Benzol zu. Es wird noch 1 h gerührt, i. Vak. eingedampft, der Rückstand wie oben umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (84%).

$C_{21}H_{15}N_3S_3$ (405.4) Ber. S 23.68 Gef. S 23.37 Molmasse 414

E. Acylisothiocyanat-Addukte (6)

23. [4-Phenyl-5-(*N*-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]benzamid (**6a**): Zu einer Lösung von 1.65 g (5 mmol) **4h** in 40 ml CH₂Cl₂ tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.9 g (5 mmol) Benzoyl-isothiocyanat in 5 ml CH₂Cl₂ zu. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, 1.0 g des Rückstandes chromatographiert (SiO₂, Laufmittel CHCl₃/PE 60–90°C, 1:4). Die erste gelbgefärbte Fraktion dampft man i. Vak. ein, löst den Rückstand in CHCl₃ und fällt mit EtOH. Ausb. 200 mg (8%), Schmp. 221°C (Zers.).

$C_{28}H_{20}N_4OS_2$ (492.6) Ber. S 13.02 Gef. S 12.56

Wird die gleiche Reaktion in Benzol ausgeführt, so fällt sehr schnell praktisch quantitativ **4h** · HSCN aus (Vergleich mit unabhängig hergestelltem Präparat). Blaßgelbe rechteckige Plättchen, Schmp. 192°C (Zers.).

24. [4-Phenyl-5-(*N*-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]-carbamidsäuremethylester (**6b**): Zu einer Lösung von 1.65 g (5 mmol) **4h** in 150 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.59 g (5 mmol) Methoxycarbonyl-isothiocyanat in 5 ml Benzol zu. Das sofort ausfallende Acylierungsprodukt **11c** wird abgesaugt. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Essigester/EtOH umkristallisiert. Ausb. 1.21 g (55%) gelbe Nadelchen, Schmp. 189°C (Zers.).

$C_{23}H_{18}N_4O_2S_2$ (446.4) Ber. S 14.36 Gef. S 14.02 Molmasse 431

25. [4-Phenyl-5-(*N*-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]-carbamidsäureethylester (**6c**): Analog **6b** aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.65 g (5 mmol) Ethoxycarbonyl-isothiocyanat. Ausb. 1.39 g (60%) gelbe Nadelchen (CHCl₃/EtOH), Schmp. 194°C (Zers.).

$C_{24}H_{20}N_4O_2S_2$ (460.6) Ber. S 13.92 Gef. S 13.67

26. [4-Phenyl-5-(*N*-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]carbamidsäuredimethylamid (**6d**): Zu einer Lösung von 1.65 g (5 mmol) **4h** in 40 ml CH₂Cl₂ tropft man bei Raumtemp. 0.65 g (5 mmol) Dimethylcarbamoyl-isothiocyanat in 5 ml CH₂Cl₂ unter Rühren zu. Nach

2 h Rühren wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 30 ml CHCl_3 und Aktivkohle versetzt. Aus der filtrierten Lösung fällt EtOH bei -20°C das Addukt. Ausb. 2.01 g (87%) gelbe Nadelchen, Schmp. 221°C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OS}_2$ (459.5) Ber. S 13.95 Gef. S 13.93

27. [4-Phenyl-5-(*N*-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]carbamidsäure-diisopropylamid (6e): Analog 6d aus 1.65 g (5 mmol) 4h und 0.93 g (5 mmol) Diisopropylcarbamoyl-isothiocyanat. Ausb. 2.41 g (96%) gelbe Nadelchen, Schmp. 196°C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{OS}_2$ (515.7) Ber. S 12.44 Gef. S 12.20

F. Isocyanat-Addukte (7)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) 5 mmol 3 werden zusammen mit 5 mmol Isocyanat in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert oder gelöst. Unter Rühren tropft man bei Raumtemp. 1.0 g (10 mmol) Triethylamin zu. Man läßt nach beendeter Zugabe noch 15 min rühren. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 40 ml Wasser extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird wie angegeben umkristallisiert.

b) Zu einer Lösung von 5 mmol 4 in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 5 mmol Isocyanat in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Man läßt nach beendeter Zugabe noch 15 min rühren. Dann dampft man i. Vak. ein und kristallisiert wie angegeben um.

28. N^1 -(2,4-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -methylbenzamidin (7a): Aus 1.66 g (5 mmol) 3a und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.2 g (92%) farblose Würfel (EtOH), Schmp. 183°C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS}$ (262.3) Ber. S 12.22 Gef. S 12.27 Molmasse 268

29. N^2 -Methyl- N^1 -(2-methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (7b): Aus 1.34 g (5 mmol) 4c und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.3 g (80%) farblose Stäbchen (EtOH), Schmp. 177°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$ (324.4) Ber. N 17.27 S 9.88 Gef. N 17.09 S 9.98 Molmasse 330

30. N^1 -(2,4-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (7c): Aus 1.98 g (5 mmol) 3f und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.05 g (65%) farblose Nadelchen (EtOH), Schmp. 186°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}$ (324.4) Ber. N 17.27 S 9.88 Gef. N 16.77 S 9.70 Molmasse 324

31. N^1 -(2-tert-Butyl-4-methyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (7d): Aus 1.98 g (5 mmol) 3f und 0.49 g (5 mmol) tert-Butylisocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.09 g (60%) blaßgrüne Quader (EtOH), Schmp. 185°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}$ (366.5) Ber. C 65.55 H 6.05 N 15.29 S 8.75

Gef. C 65.73 H 6.02 N 15.18 S 8.76 Molmasse 367

32. N^1 -(2,4-Diisopropyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (7e): Aus 2.12 g (5 mmol) 3g und 0.42 g (5 mmol) Isopropylisocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.72 g (90%) farblose Nadelchen (EtOH), Schmp. 206°C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OS}$ (380.5) Ber. N 14.72 S 8.43 Gef. N 14.41 S 8.47 Molmasse 388

33. N^1 -(2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (7f): Aus 1.65 g (5 mmol) 4h und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.5 g (78%) farblose Nadelchen (CHCl_3 , EtOH), Schmp. 235°C (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{OS}$ (386.4) Ber. S 8.28 Gef. S 8.32

34. N^1 -(3-Oxo-2,4-diphenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**7g**): Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.6 g (5 mmol) Phenylisocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.89 g (84%) farblose Nadelchen (CHCl_3 , EtOH), Schmp. 213 °C (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OS}$ (448.5) Ber. S 7.14 Gef. S 7.27 Molmasse 437

G. Isothiocyanat-Addukte (8)

Die allgemeinen Arbeitsvorschriften a) und b) entsprechen denen von F., jedoch wird die Reaktionslösung solange gerührt, bis eine Probe keine IR-Bande bei ca. 2050 cm^{-1} mehr zeigt.

35. N^1 -(2,4-Dimethyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -methylbenzamidin (**8a**): Aus 1.66 g (5 mmol) **3a** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.21 g (86%) farblose Nadelchen (EtOH, CHCl_3), Schmp. 211 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ (278.4) Ber. N 20.13 S 23.04 Gef. N 20.24 S 22.68 Molmasse 274

36. N^1 -(2-Isopropyl-4-methyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -methylbenzamidin (**8b**): Aus 1.66 g (5 mmol) **3a** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 0.82 g (54%) farblose Nadelchen (EtOH), Schmp. 159 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (306.5) Ber. N 18.28 S 20.93 Gef. N 18.14 S 21.02 Molmasse 307

37. N^1 -(2,4-Diisopropyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -methylbenzamidin (**8c**): Aus 1.57 g (5 mmol) **3b** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.1 g (66%) farblose Nadelchen (EtOH), Schmp. 225 °C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$ (334.5) Ber. N 16.75 S 19.17 Gef. N 16.11 S 19.22 Molmasse 325

38. N^2 -Methyl- N^1 -(2-methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (**8d**): Aus 1.33 g (5 mmol) **4c** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.58 g (93%) farblose Stäbchen (EtOH, MeCN), Schmp. 211 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (340.5) Ber. N 16.45 S 18.84 Gef. N 16.52 S 18.73 Molmasse 343

39. N^2 -Ethyl- N^1 -(2-methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (**8e**): Aus 1.4 g (5 mmol) **4d** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.6 g (90%) farblose Würfel (EtOH, MeCN), Schmp. 214 °C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (354.5) Ber. N 15.80 S 18.09 Gef. N 15.52 S 17.63 Molmasse 357

40. N^2 -Isopropyl- N^1 -(2-methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (**8f**): Aus 1.48 g (5 mmol) **4e** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.7 g (92%) farblose Würfelchen (EtOH, MeCN), Schmp. 229 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ (368.5) Ber. N 15.20 S 17.40 Gef. N 15.03 S 17.44 Molmasse 356

41. N^1 -(2,4-Dimethyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8g**): Aus 1.96 g (5 mmol) **3f** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.25 g (74%) farblose Nadeln (EtOH), Schmp. 200 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$ (340.5) Ber. S 18.84 Gef. S 18.63 Molmasse 331

42. N^1 -(2-Isopropyl-4-methyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8h**): Aus 1.96 g (5 mmol) **3f** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.4 g (77%) farblose Blättchen (EtOH), Schmp. 172 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ (368.5) Ber. C 61.92 H 5.47 N 15.20 S 17.40

Gef. C 62.09 H 5.41 N 15.15 S 17.24 Molmasse 365

43. N^1 -(4-Methyl-2-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8i**): Aus 1.96 g (5 mmol) **3f** und 0.67 g (5 mmol) Phenylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.75 g (87%) farblose Plättchen (EtOH), Schmp. 198 °C (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (402.5) Ber. N 13.91 S 15.93 Gef. N 13.83 S 16.18 Molmasse 405

44. N^1 -(2,4-Diisopropyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8j**): Aus 2.12 g (5 mmol) **3g** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.32 g (67%) farblose Nadeln (EtOH), Schmp. 181 °C (Zers.).

$C_{21}H_{24}N_4S_2$ (396.6) Ber. S 16.17 Gef. S 16.36 Molmasse 393

45. N^1 -(2-Methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8k**): Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.8 g (86%) farblose Nadelchen (Essigester, MeOH), Schmp. 220 °C (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4S_2$ (402.4) Ber. N 13.92 S 15.91 Gef. N 13.69 S 15.90 Molmasse 416

46. N^1 -(2-Isopropyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8l**): Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.51 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.9 g (88%) farblose Stäbchen (Essigester, MeOH), Schmp. 212 °C (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_4S_2$ (430.5) Ber. S 14.87 Gef. S 14.58 Molmasse 416

47. N^1 -(2-tert-Butyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8m**): 1.65 g (5 mmol) **4h** und 11.5 g (0.1 mol) tert-Butylisothiocyanat werden bei Raumtemp. gerührt (24 h). Zu der Lösung gibt man 40 ml n-Hexan und filtriert den Rückstand ab. Das Produkt wird in $CHCl_3$ bei -20 °C gelöst und mit EtOH bei -20 °C ausgefällt. Ausb. 2.2 g (98%) farblose Stäbchen, Schmp. 179 °C (Zers.).

$C_{25}H_{24}N_4S_2$ (444.5) Ber. S 14.40 Gef. S 14.56

48. N^1 -(2,4-Diphenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**8n**): Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.67 g (5 mmol) Phenylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 2.1 g (90%) farblose Nadelchen ($CHCl_3$, EtOH), Schmp. 203 °C (Zers.).

$C_{27}H_{20}N_4S_2$ (464.5) Ber. N 12.06 S 13.78 Gef. N 11.87 S 13.77 Molmasse 480

49. N^2 -(4-Chlorphenyl)- N^1 -(2-methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (**8o**): Aus 1.82 g (5 mmol) **4i** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 2.11 g (96%) blaßgrüne Nadeln (EtOH, DMF), Schmp. 243 °C (Zers.).

$C_{22}H_{17}ClN_4S_2$ (437.0) Ber. N 12.82 S 14.68 Gef. N 12.61 S 14.56

50. N^1 -(2-Methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -(4-nitrophenyl)benzamidin (**8p**): Aus 2.28 g (5 mmol) **3j** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren a). Das Addukt ist in CH_2Cl_2 schwerlöslich und fällt aus. Man engt die Reaktionslösung ein, filtriert den Rückstand ab und wäscht zweimal mit 30 ml EtOH. Ausb. 1.89 g (85%) blaßgelbe Nadelchen (DMF, EtOH, MeCN), Schmp. >250 °C (Zers.).

$C_{22}H_{17}N_5O_2S_2$ (447.5) Ber. S 14.33 Gef. S 14.60

H. Carbodiimid-Addukte (9)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Entspricht F. a), jedoch bleibt das Reaktionsgemisch nach Zugabe des Triethylamins 24 h stehen, bevor es aufgearbeitet wird.

51. N^1 -(3-Isopropylimino-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9a**): Aus 1.98 g (5 mmol) **3f** und 0.49 g (5 mmol) Isopropylmethylcarbodiimid. Das erhaltene Produkt enthält noch geringe Beimengungen des Stellungsisomeren. Ausb. 0.93 g (50%) blaßgrüne Nadelchen (EtOH), Schmp. 158 °C (Zers.).

$C_{20}H_{23}N_3S$ (365.5) Ber. N 19.16 S 8.77 Gef. N 18.92 S 8.94 Molmasse 362

52. N^1 -(2-Isopropyl-3-isopropylimino-4-methyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9b**): Aus 1.98 g (5 mmol) **3f** und 0.63 g (5 mmol) Diisopropylcarbodiimid. Ausb. 1.3 g (66%) grüne Würfel (EtOH), Schmp. 173 °C (Zers.).

$C_{22}H_{27}N_3S$ (393.6) Ber. N 17.80 S 8.14 Gef. N 17.52 S 8.28 Molmasse 388

53. N^1 -(3-*tert*-Butylimino-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9c**): Aus 1.98 g (5 mmol) **3f** und 0.56 g (5 mmol) *tert*-Butylmethylcarbodiimid. Das erhaltene Produkt enthält noch geringe Beimengungen des anderen Stellungsisomeren. Ausb. 1.49 g (79%) blaßgrüne Nadelchen (EtOH), Schmp. 179 °C (Zers.).

$C_{21}H_{25}N_5S$ (379.5) Ber. S 8.45 Gef. S 8.18 Molmasse 371

54. N^1 -(2,4-Dimethyl-3-phenylimino-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9d**): 1.98 g (5 mmol) **3f** in 50 ml CH_2Cl_2 werden mit einer äquivalenten etherischen Lösung von Methylphenylcarbodiimid, nach *Hartke*²¹⁾ hergestellt, vereinigt. Dann tropft man unter Rühren langsam 1.0 g (10 mmol) Triethylamin in 10 ml CH_2Cl_2 hinzu, läßt 24 h stehen und arbeitet nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift auf. Ausb. 1.7 g (85%) farblose Würfel, Schmp. 198 °C (Zers.) (aus EtOH).

$C_{23}H_{21}N_5S$ (399.5) Ber. C 69.14 H 5.30 N 17.53 S 8.03

Gef. C 68.92 H 5.20 N 17.63 S 7.86 Molmasse 393

55. N^1 -(4-Isopropyl-3-isopropylimino-2-methyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9e**): Aus 2.12 g (5 mmol) **3g** und 0.49 g (5 mmol) Isopropylmethylcarbodiimid. Das erhaltene Produkt enthält geringe Beimengungen des Stellungsisomeren. Ausb. 1.5 g (76%) blaßgrüne Stäbchen (EtOH), Schmp. 173 °C (Zers.).

$C_{22}H_{27}N_5S$ (393.6) Ber. N 17.80 S 8.14 Gef. N 17.30 S 8.37 Molmasse 391

56. N^1 -(2,4-Diisopropyl-3-isopropylimino-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9f**): Aus 2.12 g (5 mmol) **3g** und 0.63 g (5 mmol) Diisopropylcarbodiimid. Ausb. 1.68 g (81%) blaßgrüne Nadelchen (EtOH), Schmp. 176 °C (Zers.).

$C_{24}H_{31}N_5S$ (421.6) Ber. S 7.59 Gef. S 7.82

57. N^1 -(2-Isopropyl-3-isopropylimino-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**9g**): 1.65 g (5 mmol) **4h** werden in 10.2 g (80 mmol) Diisopropylcarbodiimid 30 h geführt. Dann gibt man 40 ml *n*-Hexan hinzu, wobei **9g** ausfällt. Man löst es in CH_2Cl_2 von -20 °C und fällt erneut mit eiskaltem *n*-Hexan. Ausb. 2.2 g (98%) blaßgrüne Nadelchen, Schmp. 139 °C (Zers.).

$C_{27}H_{29}N_5S$ (455.6) Ber. S 7.04 Gef. S 7.14

58. 5-[(Ethoxycarbonyl)phenylamino]-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolinium-thiocyanat (**10a**): Der bei der Darstellung von **6c** in Benzol angefallene Niederschlag wird abgesaugt, in $CHCl_3$ gelöst und mit PE (30–50 °C) ausgefällt. Ausb. 0.46 g (20%) farblose, strukturlose Kristalle, Schmp. 156 °C (Zers.).

$C_{24}H_{20}N_4O_2S_2$ (460.6) Ber. S 13.92 Gef. S 13.60

59. N^1 -(3,4-Dimethyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)- N^2 -methylbenzamidin (**11a**): 1.66 g (5 mmol) **3a** werden in 40 ml siedendem Acetonitril mit 1.0 g (10 mmol) Triethylamin tropfenweise versetzt. Man läßt noch 0.5 h rühren, verdampft nach Abkühlen das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 40 ml CH_2Cl_2 auf und extrahiert zweimal mit Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase (Na_2SO_4) und Verdampfen wird der Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (67%) farblose Nadeln, Schmp. 163 °C (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_4S$ (246.3) Ber. N 22.74 S 13.02 Gef. N 22.71 S 13.24 Molmasse 248

60. N^1 -(3-Methyl-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**11b**): 1.65 g (5 mmol) **4h** werden 0.5 h in 30 ml Acetonitril erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Dipropylether erhält man 1.1 g (60%) gelbe Kristalle, Schmp. 181 °C (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4S$ (370.5) Ber. S 8.65 Gef. S 8.46 Molmasse 384

61. N^1 -(3-Methylthio-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)- N^2 -phenylbenzamidin (**11c**): 0.33 g (1 mmol) **4h** in 8 ml CH_2Cl_2 werden mit 0.073 g (1 mmol) Methylthiocyanat versetzt und 1 h stehengelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol erhält man 0.36 g (90%) gelbe Nadeln, Schmp. 172°C .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$ (402.5) Ber. C 65.64 H 4.51 N 13.91 Gef. C 65.54 H 4.57 N 13.92

Die gleiche Substanz erhält man in 30proz. Ausb. bei der Einwirkung von Methoxycarbonyl-isothiocyanat auf die äquivalente Menge **4h** in CH_2Cl_2 (Aufarbeitung durch Chromatographie an SiO_2 , Elution mit CHCl_3 /Petrolether 1:4).

Literatur

- 1) V. Mittel.: H. W. Linden und J. Goerdeler, Tetrahedron Lett. 1977, 1729.
- 2) Teil der Dissertation W. Löbach, Univ. Bonn 1976.
- 3) D. Weber, Dissertation, Univ. Bonn 1964.
- 4) J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. 101, 3475 (1968).
- 5) G. Barnikow und H. Ebeling, Z. Chem. 12, 130 (1972).
- 6) J. Haag, Dissertation, Univ. Bonn 1973.
- 7) Hierbei entstehen u. a. Thiadiazolidine mit zwei exocyclischen Amidinogruppen⁶⁾; hierüber wird gesondert berichtet werden.
- 8) **2a**, **f**, **g**, **3a**, **f**, **g** und **4f**, **g** wurden bereits von Haag⁶⁾, **2c** von Barnikow und Ebeling⁵⁾, **2h**, **3h**, **4h** von Weber³⁾, **2e** von J. Goerdeler und H. Lohmann, Chem. Ber. 110, 2996 (1977), beschrieben. Von Löbach²⁾ wurden außer **4a**–**j** noch weitere Verbindungen **4** hergestellt. – **2a** ist auch aus *N*-Methylbenzamidin und Methylisothiocyanat zu erhalten.
- 9) Mit der Formel **4a** wurde schon früher (J. Goerdeler, H. Huppertz und K. Wember, Chem. Ber. 87, 68 (1954)) eine anders erhaltene, nicht identische Verbindung belegt; ihre richtige Formel ist nunmehr unklar.
- 10) **4b**, **j** wurden nicht isoliert.
- 11) Neben **4h** · HSCN.
- 12) Neben **11c**.
- 13) Reaktion nur mit Überschuß dieses Isothiocyanats. Diisopropylcarbodiimid reagierte unter diesen Bedingungen mit **4h** nicht.
- 14) J. Goerdeler, R. Büchler und S. Sölyom, Chem. Ber. 110, 285 (1977).
- 15) Nicht isoliert.
- 16) Entsprechendes fanden J. E. Oliver und R. T. Brown, J. Org. Chem. 39, 2228 (1974), bei Iminodithiazolen.
- 17) L. Born, persönliche Mitteilung.
- 18) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung (Übersetzung), 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 19) K. Akiba, T. Tsuchiya und N. Inamoto, Chem. Lett. 1976, 723.
- 20) Z. B. N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971).
- 21) K. Hartke, Chem. Ber. 99, 3163 (1966).

[157/78]