

Ringöffnende Cycloadditionen, VI¹⁾

Reaktionen von 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolinen mit Heterocumulen (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 8b¹⁷⁾ 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 8b¹⁷⁾ demonstrated anomalous σ -bonds.

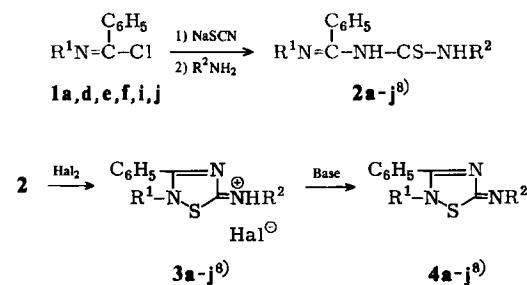
In früheren Mitteilungen dieser Reihe wurde über die Reaktion von Iminen des 1,2,4-Dithiazol- und Isothiazol-Systems mit ungesättigten Verbindungen berichtet, die unter Öffnung des ursprünglichen Ringes und Bildung eines neuen erfolgten. Der vorliegende Beitrag rückt Imine des 1,2,4-Thiadiazols in den Vordergrund, und zwar werden zunächst deren Reaktionen mit Heterocumulen 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 $R^2 = \text{Alkyl}$) bzw. $1603 – 1609 \text{ cm}^{-1}$ (für $R^2 = \text{Aryl}$, exocyclische Iminogruppe) und eine sehr breite Bande mit Schultern bei $1460 – 1520 \text{ cm}^{-1}$ (endocyclische Iminogruppe).

Schema 1



1,2,3,4	a ⁹⁾	b ¹⁰⁾	c	d	e	f	g
R ¹	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	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	h	i		j ¹⁰⁾			
R ¹	C ₆ H ₅	4-C ₁ C ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄				
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅				

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 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

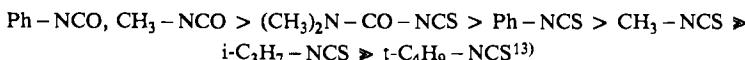
Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für den Fall R¹ = R² das Signal von R¹ bei tieferem Feld (**4a**: δ = 3.43 s (=NCH₃); 2.95 s (=NCH₃), in CDCl₃ bei -20°C, durch Vergleich mit **4c** und **f** zugeordnet). Ein deutlicher Einfluß von R² auf R¹ ließ sich nicht feststellen, auch wurde keine *cis-trans*-Isomerie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

Die Umsetzung dieser Imine mit Heterocumulenen zeigt Schema 2.

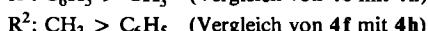
Im abgekürzten Verfahren wurden die Basen aus ihren Salzen mit Triethylamin in Gegenwart der Heterocumulene freigesetzt.

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

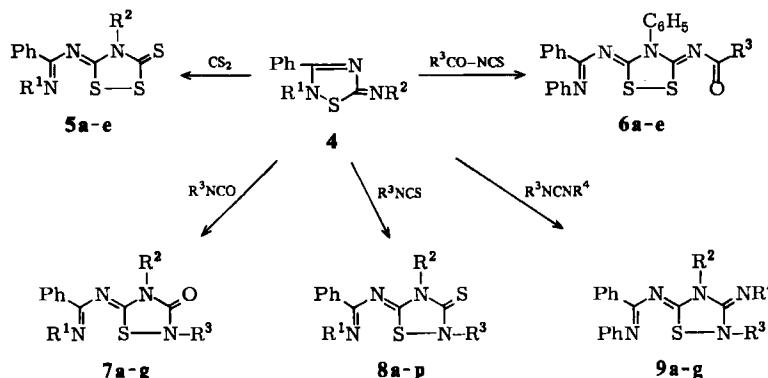
a) Einfluß des Heterocumulens (IR-spektroskopisch an **4h** ermittelt):



b) Einfluß der Substituenten des Imins:



Schema 2

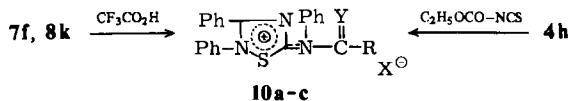


5	a	b	c	d	e	6		a¹¹⁾	b¹²⁾	c	d	e
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	R ³		C ₆ H ₅	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	(CH ₃) ₂ N	(i-C ₃ H ₇) ₂ N
R ²	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅							
7	a	b	c	d	e	f	g					
R ¹	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅									
R ²	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅					
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	t-C 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	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								
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 CS₂ und von **4h** mit *tert*-Butylisothiocyanat festgestellt.

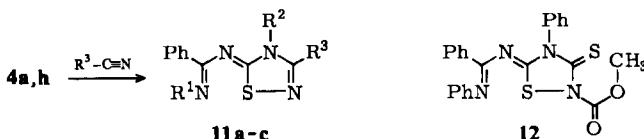
Neben- bzw. Ausweichreaktionen traten bei der Umsetzung von **4h** mit Benzoyl- und Ethoxycarbonyl-isothiocyanat auf. Im ersten Fall wurde das HSCN-Salz von **4h**, im zweiten das Salz **10a** (neben **6c**) isoliert. Vermutlich wird auch im ersten Fall zunächst eine Acyliminium-Verbindung gebildet.

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



10	a	b ¹⁵⁾	c ¹⁵⁾
R	OC_2H_5	NHCH_3	NHCH_3
Y	O	O	S
X	SCN^\ominus	$\text{CF}_3\text{CO}_2^\ominus$	$\text{CF}_3\text{CO}_2^\ominus$

Die Imine **4** reagieren additiv auch mit Nitrilen¹⁶⁾ (\rightarrow **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 CHCl_3 schwache Banden bei 1720 cm^{-1} , die im
KBr-Spektrum fehlen. Die gleichen Verbindungen besitzen 2 Methyl-Signale in CDCl_3 ,
bei $\delta = 3.85$ 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 die-
ser Annahme sind die Stabilitäten der Isomeren **6b** und **12** also ähnlich. Bei den übrigen
hier verwendeten Isothiocyanaten wurde kein entsprechender Dualismus der Addi-
tionsrichtung beobachtet.

Die Thiadiazol-Struktur der Verbindung **8b** geht aus der Röntgen-Strukturanalyse
einheitlich 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 $\delta = 3.96$ – 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	1460 ss
5e		1590 m	1560 m	1475 m	1445 s
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)				

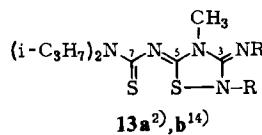
(Verbindungen 7a, 9a, c) bei $\delta = 3.54 - 3.67$. Ferner zeigen derartige C=S-Gruppen ein ^{13}C -Signal im Bereich von $\delta = 172$, C=O- und C=N-Gruppen bei $\delta = 144 - 153$.

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). Gleicher 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)

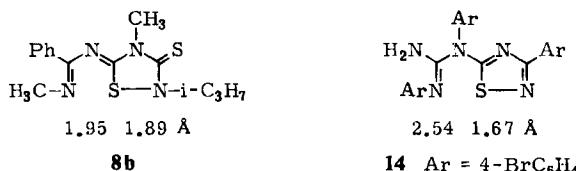
Verb.					$-\text{N}-\text{R}^3$	$=\text{NR}^4$
5d	159.0	169.9	201.9	38.8		
7c	159.9	165.2	153.5	30.4	27.9	
7e	159.0	164.3	152.1	48.3/19.5	45.8/21.9	
8g	159.2	164.6	173.0	35.4	32.8	
8h	158.9	164.4	171.6	34.8	50.8/21.7	
8i	160.1	165.7	172.8	35.4		
9a	159.6	166.3	145.6	31.7	33.5	45.4/26.2
9b	159.5	165.8	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		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-C ₃ H ₇	184.3	170.4	144.9

Bindungsverhältnisse

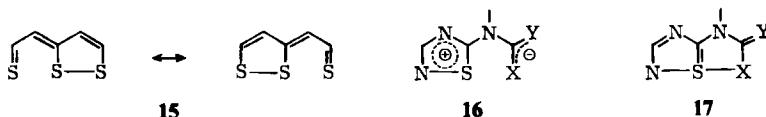
A priori ist anzunehmen, daß die Verbindungen 5–9 Bindungsanomalien im Sinn von σ-Delokalisation aufweisen. Für die Verbindung 8b wurde dieses durch eine Röntgen-Strukturanalyse, die Born¹⁷⁾ durchführte, eindrucksvoll gezeigt.



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 Akiba¹⁹⁾ 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 15²⁰⁾ 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 σ -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 Zersetzungprodukte 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 °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 röhren 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

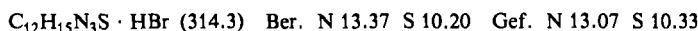
B. Salze der 5-Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline (3) (s. a. Lit.³⁻⁶)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

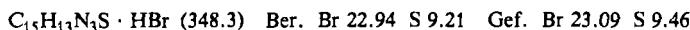
a) *Darstellung der Hydrobromide:* Zu der Suspension oder Lösung von 0.01 mol Imidoylthioharnstoff und 0.8 g (0.01 mol) Pyridin in 50 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam unter Röhren 1.6 g (0.01 mol) Brom in 20 ml CH₂Cl₂ zu. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 0.5 h röhren und dampft dann i. Vak. ein. Der 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 CH₂Cl₂ zu.

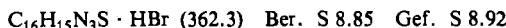
5. *5-Isopropylimino-2-methyl-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (3b):* Aus 2.35 g (0.01 mol) **2b**. Ausb. 2.95 g (94%) farblose Nadeln (EtOH), Schmp. 208 °C (Zers.).



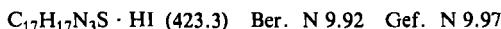
6. *2-Methyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (3c):* Aus 2.7 g (0.01 mol) **2c**. Ausb. 3.1 g (90%) farblose Blättchen (EtOH, MeCN), Schmp. 179 °C (Zers.).



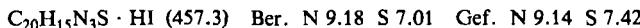
7. *2-Ethyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (3d):* Aus 2.8 g (0.01 mol) **2d**. Ausb. 2.6 g (72%) farblose Stäbchen (EtOH, MeCN), Schmp. 228 °C (Zers.).



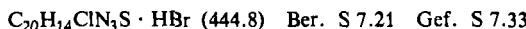
8. *2-Isopropyl-3-phenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (3e):* Aus 2.95 g (0.01 mol) **2e**. Ausb. 3.12 g (74%) blaßgrüne Würfel (EtOH, DMF), Schmp. 217 °C (Zers.).



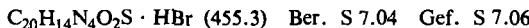
9. *2,3-Diphenyl-5-phenylimino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (3h)³:* Aus 1.66 g (5 mmol) **2h**⁴ in 30 ml Essigester und 15 ml 0.75 N ethanol. I₂-Lösung werden 2.15 g (96%) schwachgelbe feine Nadeln (aus CH₂Cl₂ + Ether) erhalten, Schmp. ca. 224 °C (Zers.).



10. *2-(4-Chlorophenyl)-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.).



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.).



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 CH₂Cl₂ 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 CH₂Cl₂, 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 ($30 - 50^\circ\text{C}$) (-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) 3a⁶ werden mit 10 ml wässriger 2 N NaOH gerührt, wobei zunächst fast alles in Lösung geht. Man filtriert schnell vom Ungleßten ab; aus dem Filtrat kristallisiert 4a nach kurzer Zeit. Ausb. 1.7 g (83%) farblose Würfel (CH_2Cl_2 , PE $30 - 50^\circ\text{C}$), 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 $30 - 50^\circ\text{C}$), 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 $30 - 50^\circ\text{C}$), 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 Würfchen (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)^{3j}: 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. $142 - 143^\circ\text{C}$, 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 $30 - 50^\circ\text{C}$), 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 Röhren tropft man bei Raumtemp. 1.0 g (10 mmol) Triethylamin zu, röhrt 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 röhrt 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 $30 - 50^\circ\text{C}$), 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]-carbamidsäure-methylester* (**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]-carbamidsäure-ethylester* (**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]carbamidsäure-dimethylamid* (**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 Röhren wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 30 ml CHCl₃ 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.).



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.).



F. Isocyanat-Addukte (7)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

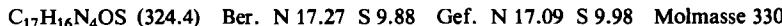
a) 5 mmol 3 werden zusammen mit 5 mmol Isocyanat in 50 ml CH₂Cl₂ suspendiert oder gelöst. Unter Röhren tropft man bei Raumtemp. 1.0 g (10 mmol) Triethylamin zu. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 15 min röhren. Die Reaktionslösung wird zweimal mit je 40 ml Wasser extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird wie angegeben umkristallisiert.

b) Zu einer Lösung von 5 mmol 4 in 40 ml CH₂Cl₂ tropft man bei Raumtemp. unter Röhren 5 mmol Isocyanat in 10 ml CH₂Cl₂ zu. Man lässt nach beendeter Zugabe noch 15 min röhren. Dann dampft man i. Vak. ein und kristallisiert wie angegeben um.

28. N¹-(2,4-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



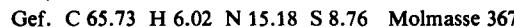
29. N²-Methyl-N⁴-(2-methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)benzamidin (7b): Aus 1.34 g (5 mmol) 4c und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.3 g (80%) farblose Stäbchen (EtOH), Schmp. 177 °C (Zers.).



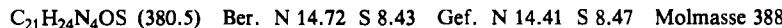
30. N¹-(2,4-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin (7c): Aus 1.98 g (5 mmol) 3f und 0.29 g (5 mmol) Methylisocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.05 g (65%) farblose Nadelchen (EtOH), Schmp. 186 °C (Zers.).



31. N¹-(2-tert-Butyl-4-methyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



32. N¹-(2,4-Diisopropyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



33. N¹-(2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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 (CHCl₃, EtOH), Schmp. 235 °C (Zers.).



34. *N¹-(3-Oxo-2,4-diphenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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 (CHCl₃, EtOH), Schmp. 213 °C (Zers.).

C₂₇H₂₀N₄OS (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. *N¹-(2,4-Dimethyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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, CHCl₃), Schmp. 211 °C (Zers.).

C₁₂H₁₄N₄S₂ (278.4) Ber. N 20.13 S 23.04 Gef. N 20.24 S 22.68 Molmasse 274

36. *N¹-(2-Isopropyl-4-methyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).

C₁₄H₁₈N₄S₂ (306.5) Ber. N 18.28 S 20.93 Gef. N 18.14 S 21.02 Molmasse 307

37. *N¹-(2,4-Diisopropyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).

C₁₆H₂₂N₄S₂ (334.5) Ber. N 16.75 S 19.17 Gef. N 16.11 S 19.22 Molmasse 325

38. *N²-Methyl-N¹-(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.).

C₁₇H₁₆N₄S₂ (340.5) Ber. N 16.45 S 18.84 Gef. N 16.52 S 18.73 Molmasse 343

39. *N²-Ethyl-N¹-(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.).

C₁₈H₁₈N₄S₂ (354.5) Ber. N 15.80 S 18.09 Gef. N 15.52 S 17.63 Molmasse 357

40. *N²-Isopropyl-N¹-(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.).

C₁₉H₂₀N₄S₂ (368.5) Ber. N 15.20 S 17.40 Gef. N 15.03 S 17.44 Molmasse 356

41. *N¹-(2,4-Dimethyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).

C₁₇H₁₆N₄S₂ (340.5) Ber. S 18.84 Gef. S 18.63 Molmasse 331

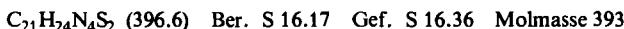
42. *N¹-(2-Isopropyl-4-methyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**8h**): Aus 1.96 g (5 mmol) **3f** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.4 g (77%) farblose Blättchen (EtOH), Schmp. 172 °C (Zers.).

C₁₉H₂₀N₄S₂ (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

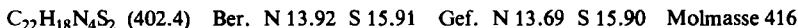
43. *N¹-(4-Methyl-2-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**8i**): Aus 1.96 g (5 mmol) **3f** und 0.67 g (5 mmol) Phenylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.75 g (87%) farblose Plättchen (EtOH), Schmp. 198 °C (Zers.).

C₂₂H₁₈N₄S₂ (402.5) Ber. N 13.91 S 15.93 Gef. N 13.83 S 16.18 Molmasse 405

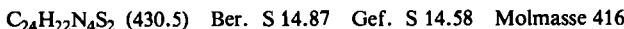
44. *N¹-(2,4-Diisopropyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**8j**): Aus 2.12 g (5 mmol) **3g** und 0.5 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren a). Ausb. 1.32 g (67%) farblose Nadeln (EtOH), Schmp. 181 °C (Zers.).



45. *N¹-(2-Methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



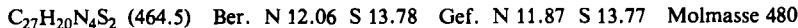
46. *N¹-(2-Isopropyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**8l**): Aus 1.65 g (5 mmol) **4h** und 0.51 g (5 mmol) Isopropylisothiocyanat nach Verfahren b). Ausb. 1.9 g (88%) farblose Stäbchen (Essigester, MeOH), Schmp. 212 °C (Zers.).



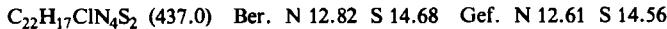
47. *N¹-(2-tert-Butyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**8m**): 1.65 g (5 mmol) **4h** und 11.5 g (0.1 mol) *tert*-Butylisothiocyanat werden bei Raumtemp. ge- rührt (24 h). Zu der Lösung gibt man 40 ml n-Hexan und filtriert den Rückstand ab. Das Produkt wird in CHCl₃ bei -20 °C gelöst und mit EtOH bei -20 °C ausgefällt. Ausb. 2.2 g (98%) farblose Stäbchen, Schmp. 179 °C (Zers.).



48. *N¹-(2,4-Diphenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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 (CHCl₃, EtOH), Schmp. 203 °C (Zers.).



49. *N²-(4-Chlorphenyl)-N¹-(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.).



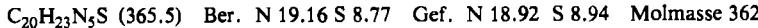
50. *N¹-(2-Methyl-4-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-(4-nitrophenyl)benzamidin* (**8p**): Aus 2.28 g (5 mmol) **3j** und 0.36 g (5 mmol) Methylisothiocyanat nach Verfahren a). Das Addukt ist in CH₂Cl₂ schwerlöslich und fällt aus. Man engt die Reaktionslösung ein, filtriert den Rückstand ab und wäscht zweimal mit 30 ml EtOH. Ausb. 1.89 g (85%) blaßgelbe Nadelchen (DMF, EtOH, MeCN), Schmp. > 250 °C (Zers.).



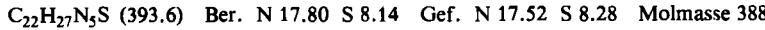
H. Carbodiimid-Addukte (9)

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

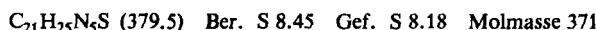
51. *N¹-(3-Isopropylimino-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**9a**): Aus 1.98 g (5 mmol) **3f** und 0.49 g (5 mmol) Isopropylmethylcarbodiimid. Das erhaltene Produkt enthält noch geringe Beimengungen des Stellungsisomeren. Ausb. 0.93 g (50%) blaßgrüne Nadelchen (EtOH), Schmp. 158 °C (Zers.).



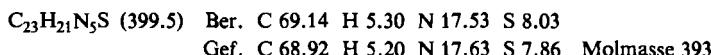
52. *N¹-(2-Isopropyl-3-isopropylimino-4-methyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**9b**): Aus 1.98 g (5 mmol) **3f** und 0.63 g (5 mmol) Diisopropylcarbodiimid. Ausb. 1.3 g (66%) grüne Würfel (EtOH), Schmp. 173 °C (Zers.).



53. *N¹-(3-tert-Butylimino-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



54. *N¹-(2,4-Dimethyl-3-phenylimino-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**9d**): 1.98 g (5 mmol) **3f** in 50 ml CH₂Cl₂ werden mit einer äquivalenten etherischen Lösung von Methylphenylcarbodiimid, nach Hartke²¹⁾ hergestellt, vereinigt. Dann tropft man unter Rühren langsam 1.0 g (10 mmol) Triethylamin in 10 ml CH₂Cl₂ 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).



55. *N¹-(4-Isopropyl-3-isopropylimino-2-methyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



56. *N¹-(2,4-Diisopropyl-3-isopropylimino-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-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.).



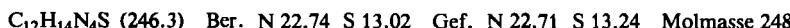
57. *N¹-(2-Isopropyl-3-isopropylimino-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (**9g**): 1.65 g (5 mmol) **4h** werden in 10.2 g (80 mmol) Diisopropylcarbodiimid 30 h geführt. Dann gibt man 40 ml n-Hexan hinzu, wobei **9g** ausfällt. Man löst es in CH₂Cl₂ von -20 °C und fällt erneut mit eiskaltem n-Hexan. Ausb. 2.2 g (98%) blaßgrüne Nadelchen, Schmp. 139 °C (Zers.).



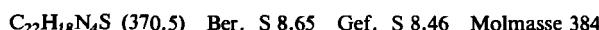
58. *5-[(Ethoxycarbonyl)phenylamino]-2,3-diphenyl-Δ²-1,2,4-thiadiazolinium-thiocyanat* (**10a**): Der bei der Darstellung von **6c** in Benzol angefallene Niederschlag wird abgesaugt, in CHCl₃ gelöst und mit PE (30–50 °C) ausgefällt. Ausb. 0.46 g (20%) farblose, strukturolose Kristalle, Schmp. 156 °C (Zers.).



59. *N¹-(3,4-Dimethyl-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)-N²-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 röhren, verdampft nach Abkühlen das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 40 ml CH₂Cl₂ auf und extrahiert zweimal mit Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase (Na₂SO₄) und Verdampfen wird der Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (67%) farblose Nadeln, Schmp. 163 °C (Zers.).



60. *N¹-(3-Methyl-4-phenyl-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)-N²-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.).



61. *N¹-(3-Methylthio-4-phenyl-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-5-yliden)-N²-phenylbenzamidin* (11c): 0.33 g (1 mmol) 4h in 8 ml CH₂Cl₂ 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.

C₂₂H₁₈N₄S₂ (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 CH₂Cl₂ (Aufarbeitung durch Chromatographie an SiO₂, Elution mit CHCl₃/Petrolether 1:4).

Literatur

- 1) V. Mitteil.: *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 *Haag*⁶⁾, 2e von *Barnikow* und *Ebeling*⁵⁾, 2h, 3h, 4h von *Weber*³⁾, 2e von *J. Goerdeler* und *H. Lohmann*, Chem. Ber. 110, 2996 (1977), beschrieben. Von *Löbach*²⁾ 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. Sólyom*, Chem. Ber. 110, 285 (1977).
- 15) Nicht isoliert.
- 16) Entsprechend fanden *J. E. Oliver* und *R. T. Brown*, J. Org. Chem. 39, 2228 (1974), bei Imidodithiazolen.
- 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).