

Zur Kenntnis der Cycloaddukte aus 3-Imino-3*H*-1,2,4-dithiazolen und Nitrilen: Herstellungsbedingungen und Molekülstruktur¹⁾

Joachim Goerdeler^{*a}, Hans Werner Linden^a, Heinrich Puff^b und Rudolf Hundt^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie^a und Anorganisch-Chemisches Institut^b
der Universität Bonn,

Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 10. September 1984

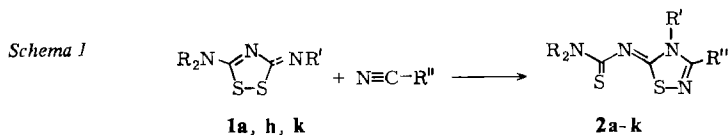
Eine Reihe von (Thiocarbamoylimino)-1,2,4-thiadiazolinen (**2**) wurde durch ringöffnende Cycloaddition aus einigen Imino-1,2,4-dithiazolen (**1**) und verschiedenen Nitrilen hergestellt. Von **2j** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt und mit der eines isomeren Thiadiazolidins (**3**) verglichen.

Cycloadducts from 3-Imino-3*H*-1,2,4-dithiazoles and Nitriles: Conditions of Preparation and Structure¹⁾

A series of (thiocarbamoylimino)-1,2,4-thiadiazolines (**2**) was prepared by ring-opening cycloaddition from some imino-1,2,4-dithiazoles (**1**) and different nitriles. The structure of **2j** was determined by X-ray analysis and compared with an isomeric thiadiazolidine (**3**).

Bei der Alkylierung von 5-(Dimethylamino)-3-(methylimino)-3*H*-1,2,4-dithiazol in Acetonitril beobachteten Oliver und De Milo²⁾, daß das Lösungsmittel sich in der Hitze an das Imin addiert.

Ein ähnliches Dithiazol, andererseits auch Benzonitril, zeigten Entsprechendes. Die Reaktionsprodukte wurden nach Typ **2** formuliert; die Ausbeuten waren mäßig bis schlecht.



1, 2	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'	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''	CCl ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	COC ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	SCH ₃	SC ₆ H ₅

1, 2	g	h	i	j	k
R	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
R'	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
R''	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - (4)	CH ₃	SCH ₃	SC ₆ H ₅	CCl ₃

Uns interessierte diese Reaktion im Hinblick auf ihre Konstitutionsabhängigkeit und auf die Molekülstruktur von **2**.

Es zeigte sich, daß glatte Umsetzungen mit stöchiometrischen Ansätzen bei Nitrilen mit elektronenziehenden Resten R' zu erhalten waren (Ausbeuten praktisch quantitativ). Im Fall von Acetonitril, Dimethylcyanamid, Methyl- und Phenylthiocyanat mußte dagegen viel drastischer und damit verlustreicher gearbeitet werden. Das Imin **1k** reagierte nur mit den Nitrilen der ersten Kategorie. Zwischen den Iminen **1a** und **k** zeigte sich kein auffallender Unterschied.

Die Cycloaddition erfolgte in allen Fällen regiospezifisch im Sinn der vorgegebenen Polaritäten; Isomerengemische wurden nicht beobachtet.

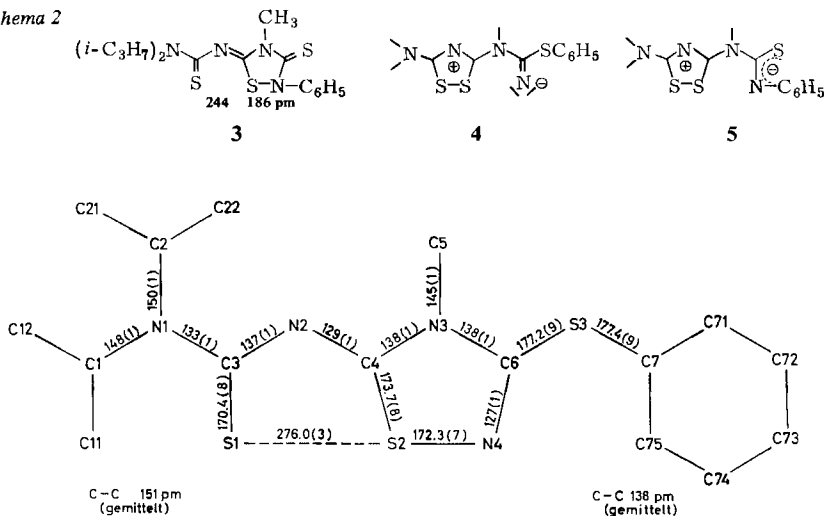
Die meisten Verbindungen **2** dissoziieren beim Schmelzen (Nitrilgeruch); auch die Massenspektren zeigen außer dem Molekülpeak den des Imins **1**.

Bezeichnend ist die erhebliche magnetische Verschiedenheit der beiden Substituenten R, besonders bei R = Isopropyl. (Die Imine **1** zeigen dagegen bei 35°C keine Rotationsbehinderung der Aminogruppe³⁾). Dieses Phänomen, ebenso das ¹³C-NMR-Signal für die Thiongruppe bei $\delta = 185-186$, stehen im Einklang mit der Formel **2** und lassen Bindungsanomalien (siehe unten) oder Methylwanderung nicht sicher erkennen.

Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2j** ergab die in Abb. 1, 2 und Tab. 1–3 aufgeführten Daten. Interessant ist ein Vergleich mit der isomeren Verbindung **3**⁴⁾, deren Molekülstruktur Hansen⁵⁾ bestimmt hat (Schema 2). Beide Moleküle sind im kristallisierten Zustand praktisch eben; die R₂N–CS-Gruppen liegen in der gleichen Konformation vor; die Anordnung der drei Atome S S – N

Schema 2



Tab. 1. Kristallographische Daten

Kristallabmessungen (mm) $0.25 \times 0.08 \times 0.08$, Meßtemp. 185 K
 Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe (Nr.) $P2_12_12_1$ (19)
 $a = 740.4$ (7), $b = 1162.3$ (2), $c = 2151.3$ (6) pm
 $V = 1.8513 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $d_r = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$, Molmasse 366.56
 Absorption $\mu = 3.54 \text{ cm}^{-1}$, Bereich $0 < \Theta < 25^\circ$
 Reflexe gemessen 2607, davon verwendet 1229 mit $\sigma(I)/I < 2.0$
 verfeinerte Parameter 209, R (ungew.) 0.046, R (gew.)^{a)} 0.038

^{a)} Wichtungsfaktor $1/(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)$.

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren^{a)} U_{ij} (10^6 pm^2) für **2j**

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	0.3289(3)	0.2711(2)	0.3069(1)	2.7(1)	3.7(1)	4.5(1)	-0.9(1)	0.3(1)	-0.8(1)
S(2)	0.1793(3)	0.3899(2)	0.4053(1)	2.9(1)	3.0(1)	3.7(1)	-0.3(1)	0.1(1)	-0.3(1)
S(3)	-0.2703(4)	0.4254(2)	0.5223(1)	5.6(2)	4.8(1)	4.8(1)	-1.2(1)	2.3(1)	-1.0(1)
N(1)	0.1109(9)	0.1031(6)	0.2650(3)	2.7(4)	2.6(3)	3.2(4)	-0.8(3)	-0.1(3)	-0.4(3)
N(2)	0.0035(9)	0.2030(6)	0.3408(3)	2.6(4)	3.4(4)	2.7(3)	-0.2(3)	-0.1(4)	-0.7(3)
N(4)	0.0533(9)	0.4505(6)	0.4641(3)	3.3(4)	3.0(4)	3.8(4)	-0.9(4)	0.6(4)	0.1(4)
N(3)	-0.1247(9)	0.3042(6)	0.4294(3)	3.4(4)	3.3(3)	2.9(4)	-0.7(3)	0.2(3)	-0.6(4)
C(3)	0.140(1)	0.1877(6)	0.3061(4)	2.5(5)	2.1(4)	3.8(5)	0.6(4)	-0.8(4)	0.0(4)
C(4)	0.017(1)	0.2864(7)	0.3887(3)	3.0(5)	2.3(4)	2.3(4)	0.3(4)	-0.0(4)	0.4(4)
C(1)	0.242(1)	0.0816(8)	0.2142(4)	2.3(4)	3.4(4)	4.5(5)	-0.9(4)	1.0(4)	-0.1(4)
C(11)	0.305(1)	-0.0429(8)	0.2160(5)	3.6(5)	5.4(6)	7.1(7)	-2.0(6)	-0.9(6)	0.0(6)
C(12)	0.161(1)	0.1159(8)	0.1534(4)	4.8(6)	4.7(5)	4.0(5)	-1.3(5)	0.3(5)	-0.4(6)
C(6)	-0.095(1)	0.3959(7)	0.4685(4)	4.1(5)	3.4(5)	2.6(4)	-0.6(4)	0.9(4)	1.3(5)
C(2)	-0.057(1)	0.0305(8)	0.2645(4)	2.9(5)	3.5(5)	4.9(6)	-0.3(5)	-0.7(4)	-1.2(5)
C(21)	-0.071(1)	-0.0443(8)	0.3223(4)	4.6(6)	4.3(5)	5.6(6)	0.3(5)	-0.4(5)	-1.8(5)
C(22)	-0.226(1)	0.1011(9)	0.2523(4)	1.8(5)	5.7(6)	5.7(6)	-1.6(5)	-0.9(4)	-0.2(5)
C(5)	-0.287(1)	0.2336(9)	0.4268(4)	3.8(6)	5.9(6)	4.1(6)	-1.5(5)	1.0(5)	-1.2(5)
C(7)	-0.207(1)	0.5633(8)	0.5502(4)	3.6(5)	4.2(5)	2.8(4)	-0.6(4)	1.1(4)	0.3(5)
C(71)	-0.294(1)	0.6572(8)	0.5256(4)	5.3(7)	5.7(5)	3.8(5)	0.2(5)	0.8(5)	1.5(6)
C(72)	-0.258(1)	0.7673(9)	0.5503(5)	7.6(9)	4.7(5)	5.9(7)	0.2(6)	1.7(7)	2.0(6)
C(73)	-0.139(1)	0.7774(9)	0.5982(5)	5.7(7)	5.3(6)	6.5(7)	-1.2(6)	2.3(6)	-0.3(6)
C(74)	-0.051(1)	0.6835(9)	0.6221(5)	5.3(7)	6.1(7)	5.1(6)	-2.1(6)	0.1(6)	-0.6(6)
C(75)	-0.087(1)	0.5754(9)	0.5980(4)	3.8(5)	6.6(6)	4.7(6)	1.1(6)	0.1(6)	1.1(6)

^{a)} $\exp[-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2hkU_{12}a^*b^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2klU_{23}b^*c^*)]$.

ist nur wenig gewinkelt. Deutlich verschieden sind jedoch die Atomabstände innerhalb dieser Triade: bei **2j** weichen sie nicht stark von den nach dem Formelbild

2 zu erwartenden ab (der S-S-Abstand ist allerdings deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien). Hier ist also nur ein geringer Grad von Bindungsanomalie (δ -Delokalisierung) zu erkennen. Bei **3** dagegen sind erhebliche Annäherung der beiden Schwefelatome und eine Aufweitung der S-N-Bindung deutlich

(Hansen formuliert daher die Verbindung bicyclisch). Die beiden Isomeren liefern ein anschauliches Bild dafür, daß bei diesen Bindungsanomalien nicht nur die Art der beiden den zentralen Schwefel flankierenden Atome⁶⁾, sondern auch die Bindungsverhältnisse im Gesamtmolekül eine wichtige Rolle spielen⁷⁾. In der Ausdrucksweise der „single bond-no bond resonance“-Theorie kann man für **2j** und **3** die alternativen Grenzformeln **4** bzw. **5** schreiben. Es ist gut erkennbar, daß **4** eine schlechtere Stabilisierung der negativen Ladung symbolisiert als **5** und somit weniger „Gewicht“ hat.

Daß die Einflüsse der Substituenten R,R',R'' nur gering sind, zeigen Vergleiche mit anderen (Thioacylimino)-1,2,4-thiadiazolen^{7,8)}.

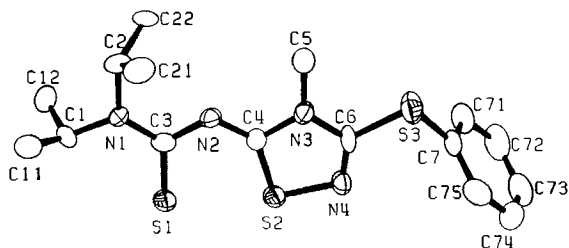


Abb. 2. Molekülstruktur von **2j** (ohne H-Atome)

Tab. 3. Bindungswinkel (°) in **2j**

C(11) - C(1) - C(12)	113,4(7)	N(4) - C(6) - N(3)	118,6(7)	C(3) - N(1) - C(1)	120,4(7)
N(1) - C(1) - C(11)	110,1(7)	S(3) - C(6) - N(3)	115,6(6)	C(3) - N(1) - C(2)	123,3(7)
N(1) - C(1) - C(12)	109,9(7)	S(3) - C(6) - N(4)	125,8(6)	C(3) - N(2) - C(4)	118,8(7)
C(21) - C(2) - C(22)	113,0(7)	S(3) - C(7) - C(71)	117,8(6)	C(4) - N(3) - C(5)	121,2(7)
N(1) - C(2) - C(21)	111,9(7)	S(3) - C(7) - C(75)	121,2(7)	C(4) - N(3) - C(6)	112,4(7)
N(1) - C(2) - C(22)	112,3(7)	C(7) - C(71) - C(72)	119,3(9)	C(6) - N(3) - C(5)	126,2(7)
N(1) - C(3) - N(2)	114,8(7)	C(71) - C(72) - C(73)	119,0(9)	S(2) - N(4) - C(6)	108,5(6)
S(1) - C(3) - N(1)	123,7(6)	C(72) - C(73) - C(74)	121,5(10)	S(2) - S(1) - C(3)	87,8(3)
S(1) - C(3) - N(2)	121,4(6)	C(73) - C(74) - C(75)	119,5(10)	N(4) - S(2) - C(4)	93,4(4)
N(2) - C(4) - N(3)	118,1(7)	C(7) - C(75) - C(74)	120,0(9)	S(1) - S(2) - C(4)	76,9(3)
S(2) - C(4) - N(2)	134,9(6)	C(1) - N(1) - C(2)	116,0(6)	C(6) - S(3) - C(7)	101,7(4)
S(2) - C(4) - N(3)	106,9(5)				

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop; Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. — Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in Dichlormethan oder massenspektrometrisch. — IR: CHCl₃, Perkin-Elmer 021. — ¹H-NMR: CDCl₃, Perkin-Elmer R 24. — ¹³C-NMR: CDCl₃, Bruker WH 90.

I. Herstellung der Thiadiazoline **2** und des Thiadiazolidins **3**

Verfahren A: 5,00 mmol Iminodithiazol **1** und überschüssiges Nitril werden unter Rühren innerhalb von 60 min langsam (!) auf 100°C bzw. bis zum Siedepunkt erhitzt. Man rührt noch weitere 60 min bei dieser Temp., verdampft dann das überschüssige Nitril und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um.

Verfahren B: 5.00 mmol Iminodithiazol **1** und 5.00 mmol Nitril werden in 40 ml Toluol 5 min unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei A.

1) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-phenyl-3-(trichlormethyl)-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]thioharnstoff (**2a**): Aus 1.19 g 5-(Dimethylamino)-3-(phenylimino)-3*H*-1,2,4-dithiazol (**1a**)⁹⁾ und 0.72 g Trichloracetnitril wurden nach B 1.85 g (97%) farblose Nadeln, Schmp. 189°C (Zers.), erhalten. — IR: 1515 ss, 1480 s, 1380 s, 1340 m-s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.83 s, 3.31 s, 7.52 s.

C₁₂H₁₁Cl₃N₄S₂ (381.7) Ber. C 37.35 H 2.90 N 14.68

Gef. C 37.64 H 2.85 N 14.73 Molmasse 381 (MS)

2) 5-[(Dimethylamino)thiocarbonylimino]-4,5-dihydro-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-3-carbonsäure-ethylester = *N'*-[3-(Ethoxycarbonyl)-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]-*N,N*-dimethylthioharnstoff (**2b**): Aus 1.19 g **1a** und 0.50 g Ethoxycarbonylcyanid wurden nach B 1.65 g (98%) farblose Nadeln, Schmp. 136°C, erhalten. — IR: 1730 s, 1515 ss, 1480 s, 1380 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.18 t, 2.99 s, 3.37 s, 4.25 q, 7.3–7.7 m.

C₁₄H₁₆N₄O₂S₂ (336.4) Bcr. C 49.98 H 4.79 N 16.65 Gef. C 49.96 H 4.85 N 16.85

3) *N'*-(3-Benzoyl-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden)-*N,N*-dimethylthioharnstoff (**2c**): Aus 1.19 g **1a** und 0.66 g Benzoylcyanid nach B, Ausb. 1.76 g (95%) farblose Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.). — IR: 1670 s, 1520 ss, 1480 s, 1380 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 3.04 s, 3.39 s, 7.3–8.1 m.

C₁₈H₁₆N₄OS₂ (368.4) Ber. C 58.67 H 4.38 N 15.20 Gef. C 58.31 H 4.32 N 15.17

4) *N'*-[3-(Dimethylamino)-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]-*N,N*-dimethylthioharnstoff (**2d**): Aus 1.19 g **1a** und 15 ml Dimethylcyanamid wurden nach A 0.22 g (15%) farblose Nadeln, Schmp. 181°C (Zers.), erhalten. — IR: 1570 m-s, 1500 ss, 1375 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.68 s (6), 3.00 s (3), 3.40 s (3), 7.52 s. — ¹³C-NMR: δ = 38.79, 41.71 (CH₃N–C=S), 40.68 (CH₃N–C=N), 127.80, 128.77, 129.25, 138.06 (Ar), 155.00 (C=N), 178.61 (C–S), 186.14 (C=S).

C₁₃H₁₇N₅S₂ (307.4) Ber. C 50.79 H 5.57 N 22.78

Gef. C 50.64 H 5.56 N 22.81 Molmasse 307 (MS)

5) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-(methylthio)-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]thioharnstoff (**2e**): Aus 1.19 g **1a** und 15 ml Methylthiocyanat nach A; Ausb. 1.33 g (86%) farblose Nadeln, Schmp. 192°C (Zers.). — IR: 1520–1485 ss, 1380 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.59 s, 2.99 s, 3.38 s, 7.2–7.8 m. — ¹³C-NMR: δ = 14.09 (CH₃S), 38.67, 41.89 (CH₃N), 128.16, 129.49, 129.92, 135.81 (Ar), 152.87 (C=N), 178.26 (C–S), 186.26 (C=S).

C₁₂H₁₄N₄S₃ (310.4) Ber. C 46.62 H 4.55 N 18.05 Gef. C 46.15 H 4.54 N 17.99

6) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[4-phenyl-3-(phenylthio)-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]thioharnstoff (**2f**): Aus 1.19 g **1a** und 15 ml Phenylthiocyanat wurden nach A 1.00 g (54%) farblose Nadeln, Schmp. 194°C (Zers.), erhalten. — IR: 1500 ss, 1375 s, 1180 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.95 s, 3.33 s, 7.3–7.7 m.

C₁₇H₁₆N₄S₃ (372.5) Ber. C 54.81 H 4.33 N 15.04 Gef. C 55.00 H 4.37 N 15.02

7) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3-(4-methylphenylsulfonyl)-4-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(4*H*)-yliden]thioharnstoff (**2g**): Aus 1.19 g **1a** und 0.91 g Tosylcyanid nach B; Ausb. 2.01 g (96%) farblose Nadeln, Schmp. 248°C (Zers.). — IR: 1500 ss, 1460 m, 1365 s, 1310 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.49 s, 2.93 s, 3.32 s, 7.1–7.7 m.

C₁₈H₁₈N₄O₂S₃ (418.5) Ber. C 51.65 H 4.33 N 13.39 Gef. C 51.37 H 4.29 N 13.23

8) *N'-[3,4-Dimethyl-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-yliden]-N,N-diisopropylthioharnstoff (2h)*: Aus 1.16 g 5-(Diisopropylamino)-3-(methylimino)-3H-1,2,4-dithiazol (**1h**)³⁾ und 40 ml Acetonitril wurden nach A 0.57 g (42%) farblose Nadeln, Schmp. 224°C (Zers.), erhalten. — IR: 1575 s, 1510 s, 1470 s, 1340 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.22 d, 1.53 d, 2.41 s, 3.65 s, 3.82 sep, 5.49 sep.

C₁₁H₂₀N₄S₂ (272.4) Ber. C 48.50 H 7.40 N 20.56 S 23.54
Gef. C 48.17 H 7.38 N 20.52 S 23.52
Molmasse 284 (dampfdruckosmometr.)

9) *N,N-Diisopropyl-N'-[4-methyl-3-(methylthio)-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-yliden]thioharnstoff (2i)*: Aus 1.16 g **1h** und 15 ml Methylthiocyanat nach A; Ausb. 0.61 g (40%) farblose Blättchen, Schmp. 113°C (Zers.). — IR: 1520 s, 1470 s, 1400 m, 1360 m, 1240 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.23 d, 1.54 d, 2.64 s, 3.66 s + m, 5.51 m. — ¹³C-NMR: δ = 13.90 (CH₃S), 19.61, 21.49 (CH₃C), 33.33 (CH₃N), 48.33, 53.18 (CH₃CH), 152.51 (C-3), 177.40 (C-5), 185.17 (C=S).

C₁₁H₂₀N₄S₃ (304.5) Ber. C 43.39 H 6.62 N 18.39 Gef. C 43.39 H 6.73 N 18.40

10) *N,N-Diisopropyl-N'-[4-methyl-3-(phenylthio)-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-yliden]thioharnstoff (2j)*: Aus 1.16 g **1h** und 15 ml Phenylthiocyanat nach A; Ausb. 1.11 g (61%) farblose Balken, Schmp. 188°C (Zers.). — IR: 1510 s, 1470 s, 1405 m, 1360 m, 1240 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.25 d, 1.54 d, 3.76 s, 3.90 sep, 5.54 sep, 7.3–7.7 m. — ¹³C-NMR: δ = 19.54, 21.43 (CH₃C), 34.05 (CH₃N), 48.32, 53.24 (CHN), 127.49, 129.67, 133.98 (Ar), 150.74 (C=N), 177.15 (C–S), 185.16 (C=S).

C₁₆H₂₂N₄S₃ (366.5) Ber. C 52.43 H 6.05 N 15.28
Gef. C 52.46 H 6.07 N 15.37
Molmasse 361 (dampfdruckosmometr.)

11) *N,N-Diphenyl-N'-[4-phenyl-3-(trichlormethyl)-1,2,4-thiadiazol-5(4H)-yliden]thioharnstoff (2k)*: Aus 1.81 g 5-(Diphenylamino)-3-(phenylimino)-3H-1,2,4-dithiazol¹⁰⁾ und 0.72 g Trichloracetnitril wurden nach B 2.45 g (97%) gelbe Nadeln, Schmp. 224°C (Zers.), erhalten. — IR: 1515 s, 1480 s, 1365 s cm⁻¹.

C₂₂H₁₅Cl₃N₄S₂ (505.8) Ber. C 52.23 H 2.99 N 11.08
Gef. C 52.22 H 2.96 N 11.41 Molmasse 505 (MS)

12) *N,N-Diisopropyl-N'-(4-methyl-2-phenyl-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)thioharnstoff (3)^{4,11)}*: 1.53 g (11.3 mmol) Phenylisothiocyanat wurden unter Rühren zu 2.60 g (11.3 mmol) **1h** in 50 ml absol. Aceton getropft. Nach 30 min wurde der Niederschlag isoliert und aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 4.05 g (97%) farblose Stäbchen, Schmp. 165°C (Zers.). — IR: 1525 m, 1480 ss, 1420 s, 1320 m, 1240 s cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.31 d, 1.57 d, 3.97 sep, 4.07 s, 4.78 sep, 7.3–7.6 m. — ¹³C-NMR: δ = 19.45, 20.91 (CH₃C), 49.52, 54.70 (CHN), 127.01, 127.56, 129.12, 138.79 (Ar), 171.00 (C-3), 172.39 (C–S), 182.26 (C=S).

C₁₆H₂₂N₄S₃ (366.4) Ber. S 26.20 Gef. S 26.06 Molmasse 365 (dampfdruckosmometr.)

II. Strukturbestimmung*)

Zur Röntgenstrukturanalyse wurden sehr kleine nadelförmige Kristalle verwendet (Tab. 1). Die Reflexe wurden auf dem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator bei 185 K vermessen. Die Gitterkonstanten der orthorhombisch kristallisierenden Verbindung wurden anhand von 25 ausgewählten Reflexen bestimmt, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle nach raumchemischen Überlegungen¹²⁾ abgeschätzt. Aus den Auslöschungsbedingungen (*h*00 nur

mit $h = 2n$, $0k0$ nur mit $k = 2n$, $00l$ nur mit $l = 2n$ vorhanden) ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Mit direkten Methoden (Programm MULTAN¹³⁾) wurden von den 192 stärksten Reflexen ($E > 1.200$, 2192 Triplett-Phasenbeziehungen) die Vorzeichen bestimmt. Aus der Verfeinerung ergab sich bereits das Grundgerüst der Verbindung. Die restlichen Atome außer Wasserstoff wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen (Programm XRAY¹⁴⁾) ermittelt. Die anschließenden Verfeinerungsrechnungen (SHELX¹⁵⁾) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt; die Wasserstoffatome wurden dabei mit idealer Geometrie (C–H-Abstand 108 pm) und einem gemeinsamen Temperaturfaktor berücksichtigt. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Strukturrechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn mit den Programmsystemen MULTAN 80¹³⁾, XRAY 76¹⁴⁾ und SHELX-76¹⁵⁾ durchgeführt. Für die Zeichnungen wurden die Programme ORTEP¹⁶⁾ und KPLLOT¹⁷⁾ verwendet.

*¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51110, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ Ringöffnende Cycloadditionen, VII; VI. Mitteil.: J. Goerdeler und W. Löbach, Chem. Ber. **112**, 517 (1979).

²⁾ J. E. Oliver und A. B. DeMilo, J. Org. Chem. **39**, 2225 (1974).

³⁾ J. Goerdeler und J. Ulmen, Chem. Ber. **105**, 1568 (1972).

⁴⁾ R. Büchler, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

⁵⁾ L. K. Hansen, Acta Chem. Scand., Ser. A **31**, 855 (1977).

⁶⁾ R. J. S. Beer, D. McMonagle, M. S. S. Siddiqui, A. Hordvik und K. Jynge, Tetrahedron **35**, 1199 (1979).

⁷⁾ Siehe hierzu auch C. Glidewell und D. C. Liles, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 1449 (1981).

⁸⁾ C. Glidewell, H. D. Holden und D. C. Liles, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 1244 (1980).

⁹⁾ I. Iwataki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3572 (1972).

¹⁰⁾ H. W. Linden, unveröffentlicht.

¹¹⁾ Von Hansen⁵⁾ bicyclisch benannt.

¹²⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.

¹³⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York 1980.

¹⁴⁾ J. M. Stewart (Hrsg.), X-RAY (Version 1976), Technical Report (TR-466) of the Computer Science Center, University of Maryland, USA.

¹⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

¹⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.

¹⁷⁾ R. Hundt, KPLLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn 1979.

[277/84]