

Dualistische Reaktionsweise von Carbamoyl-isothiocyanaten, III<sup>1)</sup>

## Dimerisierung, Reaktion mit Azomethinen

Joachim Goerdeler\* und Hans-Jürgen Bartsch

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

Eingegangen am 19. Dezember 1984

Carbamoyl-isothiocyanate **1** dimerisieren in den meisten Fällen bei längerem Stehenlassen oder beim Erhitzen. Die Produkte **2** sind als Kombination von **1** mit isomeren Thiocarbamoyl-isocyanaten aufzufassen. — Die Umsetzung von **1** mit Azomethinen führt, je nach Isolierungszeitpunkt und Kristallisierungsbedingungen, zu 1:1- oder 2:1-Addukten (**3** bzw. **4**), die noch die ursprüngliche Sequenz von **1** enthalten. Unter thermodynamischer Reaktionslenkung bilden sich dagegen fast allgemein in guter Ausbeute die Thiadiazinone **5**, die sich von Thiocarbamoyl-isocyanaten ableiten.

Dualistic Behaviour of Carbamoyl Isothiocyanates, III<sup>1)</sup>

## Dimerization, Reaction with Azomethines

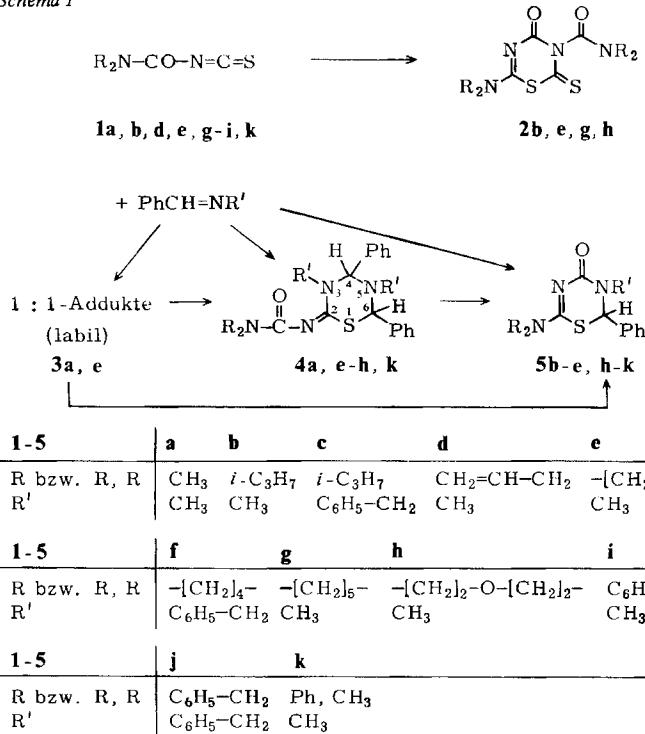
Carbamoyl isothiocyanates **1** dimerize in most cases on long standing or by heating; the products form a combination of **1** and isomeric thiocarbamoyl isocyanates. — The reaction of **1** with azomethines to form the 1:1 adducts **3** or 2:1 adducts **4** is depending from the condition of isolation (time) and crystallization; the products contain the original sequence of **1**. On the contrary the thiadiazines **5**, which are generally formed from **1** with good yields under thermodynamic control, are derivatives of thiocarbamoyl isocyanates.

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> der Reihe wurde gezeigt, daß Carbamoyl-isothiocyanate nicht selten so reagieren, als ob sie als isomere Thiocarbamoyl-isocyanate vorlägen. Wir bringen hier eine Erweiterung dieser Beobachtungen.

Die Dimerisierung, früher nur bei **1**,  $R = \text{CH}_3^{2-4)}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5^{2,3)}$ , festgestellt, ist eine ziemlich allgemeine Reaktion. Sie erfolgt bei längerem Stehenlassen oder durch Erhitzen der (unverdünnten) Monomeren. Außer den isolierten Verbindungen **2** wurden spektroskopisch die Dimeren **2d, i** nachgewiesen. Keine Dimeren bildeten **1**,  $R = \text{c-Hexyl}$  und Phenyl, sowie **1k**. Isomere Verbindungen von **2** wurden nicht gefunden, insbesondere auch keine „echten“ Dimeren von **1**, d.h. solche ohne 1,3-Verschiebung einer Aminogruppe.

Die Umsetzung mit Azomethinen zeigte deutlich, daß es nicht nur von der Konstitution der Komponenten, sondern auch von den Bedingungen der Isolierung und den Kristallisationseigenschaften abhängt, welcher Typ isoliert wird. So wurden in zwei Fällen durch frühzeitige Kristallisationsauslösung 1:1-Addukte (**3**) erhalten, die in Chloroform-Lösung dissoziieren und allmählich in 2:1-Addukte **4** übergehen.

Schema 1



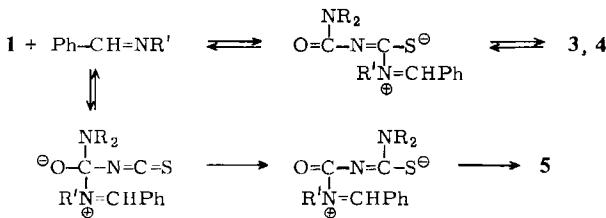
Die Bildung der Verbindungen **4** ist allgemeiner als früher<sup>2)</sup> angenommen wurde. Es kommt auch hier darauf an, die Kristallisation im richtigen Zeitpunkt zu bewirken. Konstitutionell besonders geeignet ist das sehr reaktionsfähige Benzylidenmethylamin. Diese Schiff-Base bildet auch mit anderen Acylisothiocyanaten<sup>2)</sup> und mit Phenylisothiocyanat<sup>3)</sup> isolierbare 2:1-Addukte.

Die thermodynamisch kontrollierte Reaktion des Systems **1** + Azomethin führt eindeutig und in guter Ausbeute zu den Thiadiazinonen **5**, gleichgültig, ob die Komponenten oder die Addukte **3** und **4** eingesetzt wurden, und auch unabhängig von den Mengenverhältnissen. Diese Reaktion kann als Charakteristikum der Carbamoyl-isothiocyanate gelten, sie wurde bisher bei keinen anderen Acylisothiocyanaten beobachtet. Präparativ ist damit ein zweiter Weg zu den Thiadiazinonen **5** gegeben, der durchaus als Alternative zu dem ersten (Thiocarbamoylisocyanat bzw. Vorstufen + Azomethin) in Frage kommt.

Die notwendige 1,3-Verschiebung der Aminogruppe erfolgt möglicherweise nicht im freien Isothiocyanat, sondern in einem Addukt mit der Schiff-Base (s. Schema 2).

Die Verschiedenheit der Reaktionsprodukte gründet sich hiernach auf den unterschiedlichen Angriffsort des Imins, ermöglicht durch das Vorhandensein zweier elektrophiler Zentren in **1**.

Schema 2



## Strukturen, Spektren

Die schon früher<sup>2)</sup> aufgestellte Konstitutionsformel der Dimeren wird durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2h** bestätigt. — Die Verbindungen geben positive Feigl-Reaktion. **2g** ist nicht identisch mit dem Dimeren von Piperidino-thiocarbonylisocyanat<sup>6)</sup>.

Tab. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (ppm, CDCl<sub>3</sub>)

Verb.	Signale
<b>2h</b>	44.5, 46.4 (doppelte Intensität), 47.0 (CH <sub>2</sub> N), 66.0, 66.4 (CH <sub>2</sub> O), 149.5 (C-6), 150.8 (C-4), 162.0 (C=O exocycl.), 183.9 (C-2)
<b>4e</b>	25.2, 25.9 (Pyrr.), 34.8, 39.6 (CH <sub>3</sub> N), 45.5, 47.2 (Pyrr.), 62.5 (S—CH—N), 83.8 (N—CH—N), 127.2—129.0 (5 Signale, CH v. Ph), 136.6, 138.7 (C v. Ph), 159.2 (C=N), 160.8 (C=O)
<b>4f</b>	25.2, 25.9, 45.6, 47.2 (Pyrr.), 48.4, 52.0 (CH <sub>2</sub> Ph), 61.2 (S—CH—N), 75.2 (N—CH—N), 127.0—130.0 (12 Signale), 136.8, 137.3, 137.7, 138.6 (Ph), 160.7, 161.0 (C=N, C=O)
<b>5k</b>	35.9, 40.0 (CH <sub>3</sub> N), 64.0 (C-2), 126.4—129.6 (6 Signale), 138.2, 142.7 (Ph), 159.2, 160.1 (C=N, C=O)

Die instabilen 1:1-Addukte **3** besitzen möglicherweise eine Thiazetidin-Struktur, in Analogie zu Derivaten von RX—CO—NCS<sup>7)</sup>. Ihre starke IR-Bande bei 1610 cm<sup>-1</sup> kann als Überlagerung von C=O- und C=N-Schwingungen gedeutet werden. Da weitere Daten fehlen (Zerfall in Lösung!), wird auf Formulierung verzichtet.

Die NMR-Daten von **4** stimmen weitgehend überein mit denen analoger Verbindungen aus Alkoxy carbonyl-isothiocyanaten<sup>7)</sup>. Hieraus, aus der Lage der Daten und aus dem negativen Feigl-Test wird ihre Konstitution abgeleitet. Die früher<sup>2)</sup> angegebene isomere Triazinthion-Formel für **4**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, ist danach zweifelhaft.

Die Konstitution von **5** war schon früher u.a. durch unabhängige Synthese bewiesen worden<sup>2)</sup>.

Die NMR-Spektren lassen erkennen, daß die R<sub>2</sub>N-Gruppe in **2**, **4** und **5** bei 35°C mehr oder weniger rotationsbehindert ist. In **5** (besonders deutlich bei **5i,j**)

unterliegt sie auch dem Einfluß des ziemlich entfernten Chiralitätszentrums. Auffallend ist das weite Auseinanderliegen der diastereotopen  $\text{PhCH}_2$ -Signale in 3-Stellung von **5i,j** ( $\delta = 3.9$  und  $5.6$ ), bedingt durch die verschiedenartigen Nachbarschaftsverhältnisse. In der Dibenzylverbindung **4f** zeigt eine der beiden Methylengruppen noch verstärkt diesen Einfluß ( $\delta = 3.4$  und  $6.2!$ ), während die beiden Signale der anderen Methylengruppe im Bereich von  $\delta = 3.3 - 3.8$  liegen. Dieser letzteren ordnen wir daher den Sitz am N-5 zu.

## Experimenteller Teil

Molmassen: Kryoskopisch in Benzol. — IR-Spektren: in  $\text{CHCl}_3$  (Perkin-Elmer 021). —  $^1\text{H-NMR}$ : in  $\text{CDCl}_3$  (Varian A 60,  $35^\circ\text{C}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : in  $\text{CDCl}_3$  (Bruker WP 60). — Die Zersetzungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank 3 s nach dem Aufstreuen der Substanz mit erheblicher Fehlerbreite bestimmt. Mit anderen Bestimmungsmethoden können die Werte deutlich tiefer liegen.

A) Die *Carbamoyl-isothiocyanate* **1** wurden nach Lit.<sup>1)</sup> hergestellt.

B) *Dimere Carbamoyl-isothiocyanate* **2**

Die Rohprodukte wurden aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

*6-(Diisopropylamino)-3,4-dihydro-N,N-diisopropyl-4-oxo-2-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-3-carboxamid* (**2b**): Aus 18.6 g (100 mmol) **1b**, das in flüssigem Zustand bei Raumtemp. gut verschlossen aufbewahrt wurde, schieden sich nach 4 Wochen Kristalle ab, nach 6 Monaten war die Masse fest geworden. Nach Umkristallisieren wurden 13.1 g (70%) fast farblose Prismen, Schmp.  $190^\circ\text{C}$  (Zers.) erhalten. — IR: 1715 s, 1680 s, 1545 ss, 1280 m-s, 1240 s, 1130 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.22$  d, 1.51 d, 1.54 d, 1.55 d (zus. 24H), 3.4 – 4.33 m (4H).  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (372.5) Ber. N 15.05 S 17.23 Gef. N 15.56 S 17.29

*3,4-Dihydro-4-oxo-6-pyrrolidino-2-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-3-carboxpyrrolidid* (**2e**): 15.6 g (100 mmol) **1e** wurden 3 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Das abgeschiedene Kristallisat (7.2 g) wurde isoliert; das Filtrat ergab bei erneutem Erhitzen weitere 2.3 g Rohprodukt. Nach Umkristallisieren beider Fraktionen erhielt man 7.1 g (46%) fast farblose Plättchen, Schmp.  $185^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR: 1720 s, 1685 s, 1555/50 ss, 1275 s, 1240 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (312.4) Ber. N 17.95 Gef. N 17.65 Molmasse 302

*3,4-Dihydro-4-oxo-6-piperidino-2-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-3-carboxpiperidid* (**2g**): Längeres, vor Feuchtigkeit geschütztes Aufbewahren (5 Monate) von 17.0 g (100 mmol) **1g** ergab nach zweimaligem Umkristallisieren 7.5 g (44%) hellgelbe sechseckige Blättchen, Schmp.  $150^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR: 1715 s, 1680 s, 1550 ss, 1300 m-s, 1275 m-s, 1200 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (340.4) Ber. N 16.48 Gef. N 16.20 Molmasse 354

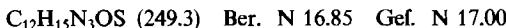
*3,4-Dihydro-6-morpholino-4-oxo-2-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-3-carboxmorpholid* (**2h**): 8.60 g (50.0 mmol) **1h** wurden 2 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Das abgeschiedene Kristallisat ergab nach Umkristallisieren 6.7 g (78%) farblose Nadeln, Schmp.  $175^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR: 1720 s, 1680 s, 1540 ss, 1425 m, 1290 s, 1175 s.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (344.4) Ber. N 16.29 Gef. N 16.26 Molmasse 360

C) *Labile 1:1-Addukte mit Imin* (**3**)

*Addukt aus 1a und N-Benzylidenmethylamin* (**3a**): 1.30 g (10.0 mmol) **1a** und 1.19 g (10.0 mmol) *N*-Benzylidenmethylamin in 10 ml Ether wurden sofort nach dem Zusammengießen

angekratzt oder angeimpft und laufend geschüttelt. Nach 15 min wurde filtriert und mit Ether gewaschen. Erhalten wurden 1.25 g (50%) farblose, kleine Balken, Schmp. 95°C (Zers.). — IR (KBr): 1615 ss, 1455 m-s, 1430 s, 1380 m, 1330 s, 1300 s  $\text{cm}^{-1}$ .



**Addukt aus 1e und N-Benzylidenmethylamin (3e):** Aus 1.56 g (10.0 mmol) 1e wurden analog zu 3a 1.85 g (67%) farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 145°C (Zers.), erhalten. — IR (KBr): 1610 ss, 1470 m, 1430 s, 1400 m, 1370 m-s, 1330 s  $\text{cm}^{-1}$ .



D) 2: 1-Addukte mit Iminen (4)

Die Rohprodukte wurden aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

**N,N-Dimethyl-N'-(3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)harnstoff (4a):** Das Gemisch von 1.30 g (10.0 mmol) 1a und 2.38 g (20.0 mmol) N-Benzylidenmethylamin in 10 ml Ether wurde nach 6 h angekratzt oder geimpft. Nach 18 h isolierte man das Kristallisat und erhielt nach Umkristallisieren 2.60 g (71%) farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Zers.). — IR: 1590 s, 1510 m-s, 1475 m-s, 1440 m-s, 1400 m, 1380 s, 1310 m, 1230 m, 1160 m  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.50$  s (3H), 3.10 s (breit), 3.15 s, 3.19 s (zus. 9H), 5.32 s (1H), 5.58 s (1H), 7.25 s (5H), 7.40 s (5H).



**N,N-Tetramethylen-N'-(3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)harnstoff (4e):** 1.56 g (10.0 mmol) 1e und 2.38 g (20.0 mmol) N-Benzylidenmethylamin in je 5 ml Ether wurden vereinigt und 8 h ruhig stehengelassen (beim Umschütteln kann das labile 1:1-Addukt ausfallen). Man isolierte dann ein Kristallisat, das nach Umkristallisieren 2.50 g (63%) farblose Prismen, Schmp. 180°C (Zers.) ergab. — IR: 1580 s, 1518 m, 1410 s, 1400 m-s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta =$  um 1.85 m (4H), 2.50 s (3H), 3.18 s (3H), um 3.52 m (4H), 5.30 s (1H), 5.56 s (1H), 7.25 s (5H), 7.40 s (5H).



**N-(3,5-Dibenzyl-3,4,5,6-tetrahydro-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)-N',N'-tetramethylenharnstoff (4f):** 1.56 g (10.0 mmol) 1e und 3.90 g (20.0 mmol) N-Benzylidenbenzylamin wurden wie bei 4a umgesetzt. Ausb. 2.00 g (37%) farblose Blättchen, Schmp. 190°C (Zers.). — IR: 1580 s, 1510 m, 1410 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.75$ –2.05 m (4H), 3.27–3.75 m (7H) ((darin 3.40 d,  $J = 15$  Hz) ( $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N}-3$  [1H] +  $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N}-5$  [2H] +  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$  [4H])), 5.20 s (1H), 5.76 s (1H), 6.20 d (1H,  $J = 15$  Hz,  $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{N}-3$ ), 6.40–6.67 m (2H, Ph), 6.84–7.16 m (3H, Ph), 7.16–7.56 m (15H, Ph).



**N,N-Pentamethylen-N'-(3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)harnstoff (4g):** Das Gemisch von 1.70 g (10.0 mmol) 1g und 2.38 g (20.0 mmol) N-Benzylidenmethylamin in 10 ml Ether wurde nach 2 h angekratzt oder geimpft. Das nach 14 h isolierte Rohprodukt löste man in Dichlormethan, verdampfte den größten Teil und fügte Ether hinzu. Erhalten wurden 2.70 g (66%) farblose Plättchen, Schmp. 140°C (Zers.). — IR: 1580 s, 1510 m, 1455 m, 1440 m-s, 1410 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.59$  s breit (6H), 2.48 s (3H), 3.15 s (3H), 3.63 s breit (4H), 5.32 s (1H), 5.56 s (1H), 7.22 s (5H), 7.38 s (5H).



**N,N-(3-Oxapentamethylen)-N'-(3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)harnstoff (4h):** Das Gemisch von 1.72 g (10.0 mmol) 1h und 2.38 g (20.0 mmol) N-Benzylidenmethylamin in 10 ml Ether wurde nach 15 min angekratzt oder

geimpft. Das nach 2 h isolierte Rohprodukt ergab nach Umkristallisieren 3.15 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 160°C (Zers.). — IR: 1585 s, 1510 m, 1440 m, 1410 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.50 s (3H), 3.18 s (3H), 3.70 s (8H), 5.33 s (1H), 5.56 s (1H), 7.42 s (5H), 7.39 s (5H).



*N-Methyl-N-phenyl-N'-(3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden)harnstoff (4k):* 1.92 g (10.0 mmol) **1k** wurden wie bei **4a** umgesetzt. Ausb. 3.25 g (76%) farblose Plättchen, Schmp. 170°C (Zers.). — IR: 1600 m, 1580 s, 1510 m, 1440 m, 1420 m-s, 1370 m  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.42 s (3H), 2.88 s (3H), 3.42 s (3H), 5.21 s (1H), 5.56 s (1H), 7.2 – 7.35 m (15H).



E) *Stabile 1:1-Addukte mit Iminen (2,3-Dihydro-1,3,5-thiadiazin-4-one, 5)*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Das Gemisch von 10.0 mmol **1** und 1.19 g (10.0 mmol) *N*-Benzylidenmethylamin bzw. 1.95 g (10.0 mmol) *N*-Benzylidenbenzylamin in 10 ml Lösungsmittel wird feuchtigkeitsgeschützt die angegebene Zeit bei Raumtemp. aufbewahrt bzw. auf 80°C erhitzt. Das abgeschiedene Rohprodukt wird isoliert und umkristallisiert. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die gereinigte Verbindung. Die Substanzen sind farblos und, verschlossen aufbewahrt, lange haltbar.

*6-(Diisopropylamino)-2,3-dihydro-3-methyl-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5b):* 1.86 g **1b** und *N*-Benzylidenmethylamin in Ether ergaben nach 18 h (Raumtemp.) 2.30 g (75%) **5b**, Schmp. 155°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Petrolether). — IR: 1620 s, 1540 – 10 ss, 1445 m, 1385 m, 1325 m, 1250 m  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.19 d ( $J$  = 7 Hz), 1.22 d ( $J$  = 7 Hz) (zus. 12H), 3.12 s (3H), 4.11 sept (2H), 5.56 s (1H), 7.30 s (5H).



*3-Benzyl-6-(diisopropylamino)-2,3-dihydro-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5c):* Mit *N*-Benzylidenbenzylamin und **1b** erhielt man wie bei **5b** 2.50 g (66%) **5c**, Schmp. 105°C (Zers.). — IR: 1620 s, 1540 – 10 ss, 1255 m-s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.9 – 1.5 m (12H), 3.80 – 4.40 m (3H) (darin 3.96 d,  $J$  = 15 Hz), 5.45, 5.62 d ( $J$  = 15 Hz) (zus. 2H), 7.25 s, 7.29 s (zus. 10H).



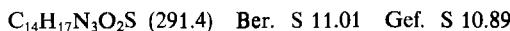
*6-(Diallylamino)-2,3-dihydro-3-methyl-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5d):* 1.82 g **1d** und *N*-Benzylidenmethylamin in Toluol ergaben nach 2 h (80°C) 2.30 g (76%) Stäbchen, Schmp. 135°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ether). — IR: 1620 s, 1530 ss, 1370 m  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 3.13 s (3H), 3.95 Berg (4H), 4.67 – 5.95 m (7H) (darin 5.64 s), 7.28 s (5H).



*2,3-Dihydro-3-methyl-2-phenyl-6-pyrrolidino-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5e):* 1.56 g **1e** und *N*-Benzylidenmethylamin in Toluol ergaben nach 3 h (80°C) 1.35 g (49%) Nadelchen, Schmp. 190°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ether). — IR: 1620 s, 1530 ss, 1445 m, 1395 m-s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.73 – 2.05 m (4H), 3.09 s (3H), 3.00 – 3.85 m (4H), 5.61 s (1H), 7.31 s (5H).



*2,3-Dihydro-3-methyl-6-morpholino-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5h):* 1.72 g **1h** und *N*-Benzylidenmethylamin in Toluol ergaben nach 1 h (80°C) 2.50 g (86%) Nadelchen, Schmp. 145°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ether). — IR: 1630/20 s, 1550 – 25 ss, 1430 m, 1380 m-s, 1270 m-s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 3.13 s (3H), 3.40 – 3.87 m (8H), 5.67 s (1H), 7.32 s (5H).



**6-(Dibenzylamino)-2,3-dihydro-3-methyl-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5i):** 2.82 g **1i** und *N*-Benzylidenmethylamin ergaben in Toluol nach 2 h (80°C) 3.10 g (77%) Stäbchen, Schmp. 160°C (Zers.). — IR: 1620 s, 1530 ss, 1440 m, 1390 m cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.18 s (3 H), 4.0—5.3 m (4 H), 5.65 s (1 H), 6.67—7.33 m (15 H).

$C_{24}H_{23}N_3OS$  (401.6) Ber. S 7.99 Gef. S 7.88

**3-Benzyl-6-(dibenzylamino)-2,3-dihydro-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5j):** 2.82 g **1i** und *N*-Benzylidenbenzylamin ergaben in Ether nach 2 d (Raumtemp.) 2.4 g (50%) Stäbchen, Schmp. 155°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ether). — IR: 1635/25 s, 1540 s, 1445 m cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.95 d (J = 15 Hz, 1 H), 4.17—5.36 m (4 H), 5.52 s (1 H), 5.63 d (J = 15 Hz, 1 H), 6.58—7.32 m (20 H).

$C_{30}H_{27}N_3OS$  (477.6) Ber. N 8.80 Gef. N 9.07

**2,3-Dihydro-3-methyl-6-(methylphenylamino)-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5k):** 1.92 g **1k** und *N*-Benzylidenmethylamin ergaben in Toluol nach 2 h (80°C) 2.75 g (88%) Stäbchen, Schmp. 205°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Ether). — IR: 1620 s, 1545—25 ss, 1485 m, 1360 m cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.11 s (3 H), 3.42 s (3 H), 5.52 s (1 H), 6.83—7.50 m (10 H).

$C_{17}H_{17}N_3OS$  (311.4) Ber. S 10.30 Gef. S 10.29

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: *J. Goerdeler und H.-J. Bartsch*, Chem. Ber. **118**, 2294 (1985).

<sup>2)</sup> *J. Goerdeler und D. Wobig*, Liebigs Ann. Chem. **731**, 120 (1970).

<sup>3)</sup> *J. Goerdeler und D. Wobig*, Angew. Chem. **79**, 272 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 262 (1967).

<sup>4)</sup> *L. A. Spurlock und P. E. Newallis*, J. Org. Chem. **33**, 2073 (1968).

<sup>5)</sup> *R. Huisgen, M. Morikawa, D. S. Breslow und R. Grashey*, Chem. Ber. **100**, 1602 (1967).

<sup>6)</sup> *J. Goerdeler und K. Jonas*, Chem. Ber. **99**, 3572 (1966).

<sup>7)</sup> *J. Goerdeler und Chuen-huei Ho*, Chem. Ber. **116**, 1297 (1983).

[367/84]