

Synthese neuer 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazine durch Kondensationsreaktion mit *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden

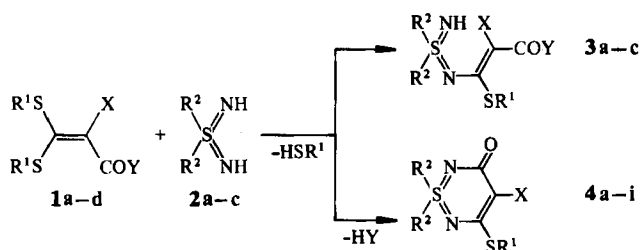
Walter Ried* und Markus A. Jacobi¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,
Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt

Eingegangen am 17. Dezember 1985

Synthesis of New 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazines by Condensation with *S,S*-Dialkylsulfur Diimides

Reactions of ketene mercaptals **1a,b,d** with *S,S*-dialkylsulfur diimides **2a–c** lead to colourless 1 λ^6 ,2,6-thiadiazines **4a–i**; reaction of **1c** with **2a–c** leads to ring-open products **3a–c**. 5-Methyl-substituted 1 λ^6 ,2,6-thiadiazines **6a,c,d** can be prepared by condensation of *S,S*-dialkylsulfur diimides **2a,c,d** with acrylic acid derivative **5**.



	R ¹	X	Y
1a	CH ₃	CN	OCH ₃
1b	CH ₃	CO ₂ CH ₃	OCH ₃
1c	CH ₃	CN	NH ₂
1d	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	OCH ₃

	R ²	R ²
2a	CH ₃	CH ₃
2b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2c	–[CH ₂] ₄ –	
2d	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅

	R ¹	X	Y	R ²	R ²
3a	CH ₃	CN	NH ₂	CH ₃	CH ₃
3b	CH ₃	CN	NH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
3c	CH ₃	CN	NH ₂	–[CH ₂] ₄ –	

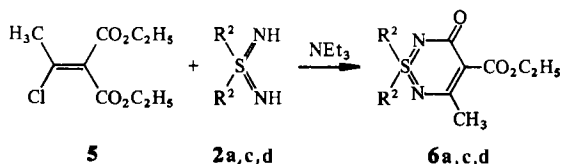
	R ¹	X	R ²	R ²
4a	CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃
4b	CH ₃	CN	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4c	CH ₃	CN	–[CH ₂] ₄ –	
4d	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃
4e	CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4f	CH ₃	CO ₂ CH ₃	–[CH ₂] ₄ –	
4g	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	CH ₃	CH ₃
4h	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
4i	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	–[CH ₂] ₄ –	

Dialkylschwefeldiimide sind aufgrund ihrer Bifunktionalität und der leichten Substituierbarkeit ihrer Imido-Wasserstoff-Atome gute Ausgangsverbindungen für Heterocyclusynthesen^{2,3)}. Vor kurzem wurde die Darstellung von 1,2,6-Thiadiazinen ausgehend von Diketen bzw. β -Ketoestern und *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden vorgestellt⁴⁾.

Zu neuartigen 1,2,6-Thiadiazinen führt eine Synthese, die von Ketenmercaptalen **1** und *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden **2** ausgeht. Die Umsetzung führt ohne Lösungsmittel in teilweise guten bis befriedigenden Ausbeuten zu den in 4,5-Position substituierten 1,2,6-Thiadiazinen **4**.

Die als Edukte eingesetzten Ketenmercaptale **1a,c,d** sind leicht zugänglich⁵⁾. Die durch eine Cyangruppe aktivierten Ketenmercaptale **1a,c,d** reagieren erwartungsgemäß unter milderen Bedingungen als die zweifach Methoxycarbonyl-substituierte Verbindung **1b**.

Das Ketenmercaptal ohne reaktive Carbonyl-Funktion **1c** reagiert durch einfachen Angriff zu ringoffenen Produkten **3a–c**. Zu Thiadiazin-Derivaten, die in 5-Position methyliert sind, führt die Umsetzung von *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden **2** mit 2-Chlor-1-propen-1,1-dicarbonsäure-diethylester (**5**)⁶⁾. In polaren, aprotischen Lösungsmitteln entstehen in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin die farblosen, aus Benzol oder Toluol gut kristallisierenden Verbindungen **6a,c,d**.



Charakterisiert werden die Substanzen **3a–c**, **4a–i** und **6a,c,d** durch Elementaranalysen, IR-Spektren sowie zum Teil durch ¹H- und ¹³C-Kernresonanz-Spektren. Im UV-Absorptionsspektrum zeigen die 1,2,6-Thiadiazin-Derivate ein Maximum bei etwa 320 nm.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoechst AG* danken wir für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal 6304. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 398; KBr-Preßlinge. — UV-Spektren: Perkin-Elmer 555 UV-VIS. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-270 und Am-300. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM-300; TMS interner Standard; [D₆]DMSO als Lösungsmittel. — Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Eigenschaften Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindung 3a–c: 0.94 g (5.0 mmol) **1c** werden mit 5.0 mmol **2a–c** verrieben und 24 h auf 65°C erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit gekühltem Methanol gewaschen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde verworfen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4a–c, g–i: 10 mmol der Verbindungen **1a,d** werden mit 10 mmol **2a–c** verrieben und 72 h auf 60°C erwärmt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Die Verbindungen **4d–f** werden analog zu **3a–c**, jedoch von **1b** und **2a–c** ausgehend nach 48 h Erhitzen auf 82°C erhalten.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 6a,c,d: Zu einer Lösung von 10 mmol **2a,c,d** und 12 mmol Triethylamin in 70 ml trockenem Methylenchlorid werden

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
3a	2-Cyan-3-[(iminodimethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]-3-(methylthio)acrylamid	140 (Zers.) (35)	C ₇ H ₁₂ N ₄ OS ₂ (232.3)	Ber. 36.19 Gef. 36.29	5.21 5.27	24.12 24.01
3b	2-Cyan-3-[(diethylimino- λ^6 -sulfanylidene)amino]-3-(methylthio)acrylamid	116 (23)	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS ₂ (260.4)	Ber. 41.52 Gef. 41.39	6.19 6.08	21.52 21.26
3c	2-Cyan-3-(methylthio)-3-[(tetrahydro-1-imino- λ^6 -thiophen-1-ylidene)amino]acrylamid	143 (Zers.) (29)	C ₉ H ₁₄ N ₄ OS ₂ (258.4)	Ber. 41.84 Gef. 41.75	5.46 5.32	21.69 21.52
4a	1,1-Dimethyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	230 (21)	C ₇ H ₉ N ₃ OS ₂ (215.3)	Ber. 39.05 Gef. 38.79	4.21 4.38	19.52 19.28
4b	1,1-Diethyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	185 (Zers.) (95)	C ₉ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (243.3)	Ber. 44.42 Gef. 44.17	5.38 5.41	17.27 17.13
4c	7-(Methylthio)-9-oxo-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-8-carbonitril	225 (Zers.) (83)	C ₉ H ₁₁ N ₃ OS ₂ (241.3)	Ber. 44.79 Gef. 44.54	4.59 4.67	17.41 17.15
4d	1,1-Dimethyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonsäure-methylester	218 (Zers.) (35)	C ₈ H ₁₂ N ₃ O ₃ S ₂ (248.3)	Ber. 38.70 Gef. 38.67	4.87 5.10	11.28 11.14
4e	1,1-Diethyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonsäure-methylester	187 (20)	C ₁₀ H ₁₆ N ₃ O ₃ S ₂ (276.4)	Ber. 43.46 Gef. 43.28	5.84 6.04	10.14 10.40
4f	7-(Methylthio)-9-oxo-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-8-carbonsäure-methylester	197 (18)	C ₁₀ H ₁₄ N ₃ O ₃ S ₂ (274.4)	Ber. 43.78 Gef. 43.64	5.14 5.11	10.21 10.11
4g	5-(Benzylthio)-1,1-dimethyl-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	208 (Zers.) (83)	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (291.4)	Ber. 53.59 Gef. 53.46	4.50 4.56	14.40 14.18
4h	5-(Benzylthio)-1,1-diethyl-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	195 (Zers.) (88)	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (319.4)	Ber. 56.40 Gef. 56.16	5.36 5.44	13.15 13.03
4i	7-(Benzylthio)-9-oxo-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-8-carbonitril	200 (Zers.) (87)	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (317.4)	Ber. 56.76 Gef. 56.51	4.76 4.71	13.24 13.10
6a	1,1,5-Trimethyl-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonsäure-ethylester	175 (Zers.) (35)	C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₃ S (230.3)	Ber. 46.94 Gef. 46.52	6.13 6.11	12.17 11.97
6c	7-Methyl-9-oxo-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-8-carbonsäure-ethylester	146 (18)	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ O ₃ S (256.3)	Ber. 51.55 Gef. 51.68	6.29 6.42	10.93 10.78
6d	1,1-Dibenzyl-5-methyl-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonsäure-ethylester	142 (Zers.) (13)	C ₂₁ H ₂₂ N ₃ O ₃ S (382.5)	Ber. 65.95 Gef. 65.70	5.80 5.80	7.32 7.11

unter Rühren 2.17 g 5^6) getropft. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit siedendem Benzol digeriert. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert.

Tab. 2. Spektroskopische Eigenschaften von 3, 4 und 6

Nr.	IR (cm^{-1})	NMR (TMS intern); δ -Werte
3a	3360, 3280, 3150 (NH); 2910 (Alkyl); 2200 (CN); 1630 (CO)	2.5 (s, 3H, CH_3); 3.5 (s, 6H, CH_3); 3.8 (s, 1H, NH); 7.2 (s, 2H, NH_2)
3b	3400, 3360, 3130 (NH); 3020, 2990, 2960, 2940 (Alkyl); 2200 (CN); 1650 (CO)	
3c	3370, 3260, 3220, 3100 (NH); 3000, 2930 (Alkyl); 2200 (CN); 1625 (CO)	
4a	3000, 2990, 2915, 2900 (Alkyl); 2200 (CN); 1595 (CO)	2.43 (s, 3H, CH_3); 3.76 (s, 6H, CH_3)
4b	3100, 2960, 2920 (Alkyl); 2200 (CN); 1600 (CO)	1.31 (t, 6H, CH_3); 2.47 (s, 3H, CH_3); 3.85 (qq, 4H, CH_2)
4c	3000, 2930 (Alkyl); 2190 (CN); 1620 (CO)	2.26 (m, 4H, CH_2); 2.43 (s, 3H, CH_3); 3.83 (m, 4H, CH_2) ^{13}C : 12.88 (SCH_3); 22.68 (CH_2); 57.96 (CH_2); 77.42 (C-7); 117.44 (CN); 161.90 (C-8); 176.74 (CO)
4d	3000, 2950, 2900 (Alkyl); 1655 (CO); 1620 (CO)	
4e	3020, 2980, 2960, 2910 (Alkyl); 1685 (CO); 1605 (CO)	
4f	2980, 2940, 2920 (Alkyl); 1650–1610 (CO)	
4g	3060, 3030 (Aryl); 2990, 2910 (Alkyl); 2205 (CN); 1600 (CO)	3.77 (s, 6H, CH_3); 4.30 (s, 2H, CH_2); 7.35 (m, 5H, arom. H)
4h	3060, 3040, 3025 (Aryl); 2980, 2960, 2920 (Alkyl); 2200 (CN); 1600 (CO)	1.2 (t, 6H, CH_3); 3.87 (q, 4H, CH_2); 4.31 (s, 2H, CH_2); 7.35 (m, 5H, arom. H)
4i	3060, 3000 (Aryl); 2920 (Alkyl); 2200 (CN); 1625 (CO)	2.28 (m, 4H, CH_2); 3.8 (m, 4H, CH_2); 4.32 (s, 2H, CH_2); 7.35 (m, 5H, arom. H)
6a	3000, 2980, 2910, 2900 (Alkyl); 1735 (CO); 1630 (CO)	1.2 (t, 3H, CH_3); 1.96 (s, 3H, CH_3); 3.54 (s, 6H, CH_3); 4.09 (q, 2H, CH_2)
6c	3000, 2970, 2910 (Alkyl); 1720 (CO); 1600 (CO)	
6d	3060, 3040 (Aryl); 2960, 2910 (Alkyl); 1715 (CO); 1590 (CO)	1.03 (t, 3H, CH_3); 1.71 (s, 3H, CH_3); 3.82 (q, 2H, CH_2); 5.02 (t, 4H, CH_2); 7.40 (s, 10H, arom. H)

CAS-Registry-Nummern

1a: 3490-92-4 / **1b:** 19607-08-0 / **1c:** 17823-69-7 / **1d:** 29866-36-2 / **2a:** 13904-95-5 / **2b:** 13904-99-9 / **2c:** 53245-06-0 / **2d:** 30223-27-9 / **3a:** 100765-12-6 / **3b:** 100765-13-7 / **3c:** 100765-14-8 / **4a:** 100765-15-9 / **4b:** 100765-16-0 / **4c:** 100765-17-1 / **4d:** 100765-18-2 / **4e:** 100765-19-3 / **4f:** 100765-20-6 / **4g:** 100765-21-7 / **4h:** 100765-22-8 / **4i:** 100765-23-9 / **5:** 28783-52-0 / **6a:** 100765-24-0 / **6c:** 100765-25-1 / **6d:** 100765-26-2

¹⁾ *M. A. Jacobi*, Teil der geplanten Diplomarbeit, Univ. Frankfurt 1986.

²⁾ *W. Ried* und *R. Pauli*, Chem. Ber. **117**, 2779 (1984).

³⁾ *M. Haake* in Topics on Sulfur Chemistry (*A. Senning*), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.

⁴⁾ *W. Ried* und *R. Pauli*, Chem. Ber. **118**, 2561 (1985).

⁵⁾ *R. Gompper* und *W. Töpel*, Chem. Ber. **95**, 2860 (1962).

⁶⁾ *K. Friedrich* und *H. K. Thieme*, Chem. Ber. **103**, 1982 (1970).

[295/85]