

Synthese von 1 λ^6 - und 1 λ^4 -1,2,6-Thiadiazinen aus *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/Main

Eingegangen am 1. April 1987

Synthesis of 1 λ^6 - and 1 λ^4 -1,2,6-Thiadiazines from *S,S*-Dialkylsulfur Diimides

1 λ^6 ,2,6-Thiadiazines **4a–h**, 1 λ^4 ,2,6-Thiadiazines **5a–k**, **6a,b**, and ring-open products **3a–o** are synthesized by reaction of dialkylsulfur diimides **1a–g** with ethylene derivatives **2a–h**. 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazines **4b,c** can be converted into 1 λ^4 ,2,6-Thiadiazines **5j**, **6a,b** under acid catalysis. The ring-open product **3n** leads to 1 λ^6 ,2,6-thiadiazine **4a** when heated with base.

Aus Dialkylschwefeldiimiden lassen sich eine Vielzahl interessanter Heterocyklen herstellen^{2,3,4)}.

Vor kurzem wurde über eine Synthese von 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazinen aus Dialkylschwefeldiimiden und Ketenmercaptalen von uns berichtet⁵⁾. In diesem Artikel werden Reaktionswege vorgestellt, die zu 1 λ^6 - und 1 λ^4 -1,2,6-Thiadiazinen **4**, **5**, **6** sowie zu den ringoffenen Verbindungen **3** führen. Als Edukte werden Dialkylschwefeldiimide **1a–g** und die leicht zugänglichen Ethylen-Derivate **2a–h** eingesetzt^{6,7)}.

Je nach Reaktivität des Ethylen-Derivates **2a–h** und der Basizität des Dialkylschwefeldiimides **1a–g** lassen sich bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen die Verbindungen **3a–o**, **4b–h** und

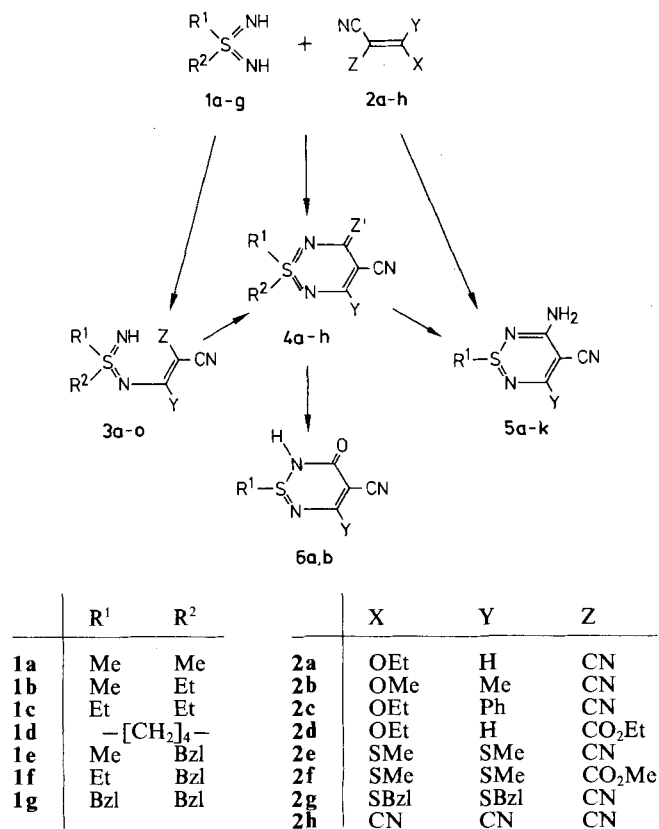
5a–i,k gewinnen. Die Cyclisierung der Verbindung **3n** zu dem 1 λ^6 ,2,6-Thiadiazin **4a** gelingt unter basischen Bedingungen. Die zur Darstellung von 1 λ^4 ,2,6-Thiadiazinen **5** und **6** notwendige Abspaltung des Restes R² erfolgt nur, wenn R² eine Benzylgruppe ist. Die Debenzylierung wird durch Säure katalysiert. Das Vorliegen der cyclischen Strukturen wird durch protonengekoppelte ¹³C-NMR-Spektren bestätigt. Im UV-Absorptionsspektrum zeigen 1 λ^4 ,2,6-Thiadiazine **5** zwei Maxima bei etwa 246 und 326 nm.

Die Verbindungen, in denen das heterocyclische Schwefelatom ein Chiralitätszentrum darstellt, werden als Racemate gewonnen.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoechst AG* danken wir für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien. M. A. J. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

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, 3.



	R ¹	R ²	Y	Z		R ¹	Y
3a	Me	Me	H	CN	6a	Me	SMe
3b	Me	Et	H	CN	6b	Et	SMe
3c	Et	Et	H	CN			
3d	–[CH ₂] ₄ –		H	CN			
3e	Me	Bzl	H	CN			
3f	Et	Bzl	H	CN			
3g	Bzl	Bzl	H	CN			
3h	–[CH ₂] ₄ –		Me	CN			
3i	Me	Bzl	Me	CN			
3j	Bzl	Bzl	Me	CN			
3k	Me	Me	H	CO ₂ Et			
3l	Me	Et	H	CO ₂ Et			
3m	Et	Et	H	CO ₂ Et			
3n	–[CH ₂] ₄ –		H	CO ₂ Et			
3o	Me	Bzl	H	CO ₂ Et			

	R ¹	R ²	Y	Z'		R ¹	Y
4a	–[CH ₂] ₄ –		H	O	5a	Et	Me
4b	Me	Bzl	SMe	O	5b	Me	Ph
4c	Et	Bzl	SMe	O	5c	Et	Ph
4d	Me	Me	CN	NH	5d	Bzl	Ph
4e	Me	Et	CN	NH	5e	Me	SMe
4f	Et	Et	CN	NH	5f	Et	SMe
4g	–[CH ₂] ₄ –		CN	NH	5g	Bzl	SMe
4h	Me	Bzl	CN	NH	5h	Me	SBzl
					5i	Et	SBzl
					5j	Me	CN
					5k	Bzl	CN

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

Nr.	Name	Schmp. [°C] [Zers.-P.] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
3a	2-Cyan-3-[(iminodimethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	142 (95)	C ₆ H ₈ N ₄ S (168.2)	Ber. 42.84 Gef. 42.76	4.79 4.74	33.31 33.57
3b	2-Cyan-3-[(ethyliminomethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	107 (88)	C ₇ H ₁₀ N ₄ S (182.2)	Ber. 46.13 Gef. 46.11	5.53 5.62	30.74 30.45
3c	2-Cyan-3-[(diethylimino- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	103 (51)	C ₈ H ₁₂ N ₄ S (196.3)	Ber. 48.96 Gef. 48.92	6.16 6.22	28.55 28.39
3d	2-Cyan-3-[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]acrylnitril	[164] (72)	C ₈ H ₁₀ N ₄ S (194.3)	Ber. 49.46 Gef. 49.22	5.19 5.24	28.84 28.66
3e	2-Cyan-3-[(benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	139 (74)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ S (244.3)	Ber. 58.99 Gef. 59.14	4.95 5.07	22.93 23.13
3f	2-Cyan-3-[(benzylethylimino- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	98 (31)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ S (258.3)	Ber. 60.44 Gef. 60.19	5.46 5.51	21.69 21.57
3g	2-Cyan-3-[(dibenzylimino- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylnitril	[184] (78)	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ S (320.4)	Ber. 67.47 Gef. 67.37	5.03 5.12	17.56 17.34
3h	2-Cyan-3-methyl-3-[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]acrylnitril	[126] (10)	C ₉ H ₁₂ N ₄ S (208.3)	Ber. 51.90 Gef. 51.97	5.81 5.81	26.90 26.64
3i	2-Cyan-3-[(benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]-3-methylacrylnitril	[122] (20)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ S (258.3)	Ber. 60.44 Gef. 60.68	5.46 5.57	21.69 21.85
3j	2-Cyan-3-[(dibenzylimino- λ^6 -sulfanylidene)-amino]-3-methylacrylnitril	[150] (34)	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ S (334.4)	Ber. 68.24 Gef. 68.22	5.43 5.53	16.75 17.01
3k	2-Cyan-3-[(iminodimethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylsäure-ethylester	173 (67)	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (215.3)	Ber. 44.64 Gef. 44.55	6.09 5.92	19.52 19.25
3l	2-Cyan-3-[(ethyliminomethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylsäure-ethylester	89 (87)	C ₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (229.3)	Ber. 47.14 Gef. 47.08	6.59 6.50	18.33 18.54
3m	2-Cyan-3-[(diethylimino- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylsäure-ethylester	76 (81)	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (243.3)	Ber. 49.36 Gef. 49.37	7.04 7.09	17.27 17.32
3n	2-Cyan-3-[(tetrahydro-1-imino-1 λ^6 -thiophen-1-yliden)amino]acrylsäure-ethylester	110 (82)	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (241.3)	Ber. 49.77 Gef. 50.01	6.27 6.41	17.41 17.69
3o	2-Cyan-3-[(benzyliminomethyl- λ^6 -sulfanylidene)-amino]acrylsäure-ethylester	63 (27)	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (291.4)	Ber. 57.71 Gef. 57.54	5.88 6.17	14.42 14.25
4a	9-Oxo-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-8-carbonitril	[190] (41)	C ₈ H ₆ N ₂ OS (195.2)	Ber. 49.22 Gef. 49.19	4.65 4.71	21.52 21.78
4b	1-Benzyl-1-methyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[145] (20)	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (291.4)	Ber. 53.59 Gef. 53.37	4.50 4.58	14.42 14.41
4c	1-Benzyl-1-ethyl-5-(methylthio)-3-oxo-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	166 (46)	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (305.4)	Ber. 55.06 Gef. 55.01	4.95 4.94	13.76 13.64
4d	3-Imino-1,1-dimethyl-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4,5-dicarbonitril	[165] (98)	C ₇ H ₇ N ₅ S (193.2)	Ber. 43.51 Gef. 43.64	3.65 3.63	36.24 36.31
4e	1-Ethyl-3-imino-1-methyl-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4,5-dicarbonitril	[130] (87)	C ₈ H ₉ N ₅ S (207.3)	Ber. 46.36 Gef. 46.07	4.38 4.40	33.79 33.49
4f	1,1-Diethyl-3-imino-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4,5-dicarbonitril	[128] (82)	C ₉ H ₁₁ N ₅ S (221.3)	Ber. 48.85 Gef. 48.59	5.01 4.89	31.65 31.57
4g	9-Imino-5 λ^6 -thia-6,10-diazaspiro[4.5]deca-5,7,10-trien-7,8-dicarbonitril	[150] (91)	C ₉ H ₆ N ₅ S (219.3)	Ber. 49.30 Gef. 49.32	4.14 4.07	31.94 32.12
4h	1-Benzyl-3-imino-1-methyl-3H-1 λ^6 ,2,6-thiadiazin-4,5-dicarbonitril	[118] (81)	C ₁₃ H ₁₁ N ₅ S (269.3)	Ber. 57.98 Gef. 57.80	4.12 4.39	26.00 25.82
5a	3-Amino-1-ethyl-5-methyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	161 (25)	C ₇ H ₁₀ N ₄ S (182.2)	Ber. 46.13 Gef. 46.18	5.53 5.53	30.74 30.47
5b	3-Amino-1-methyl-5-phenyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	161 (26)	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ S (230.3)	Ber. 57.37 Gef. 57.57	4.38 4.55	24.33 24.09
5c	3-Amino-1-ethyl-5-phenyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[203] (31)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ S (244.3)	Ber. 58.99 Gef. 59.21	4.95 4.96	22.93 22.67
5d	3-Amino-1-benzyl-5-phenyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[152] (29)	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ S (306.4)	Ber. 66.64 Gef. 66.52	4.61 4.70	18.29 18.44
5e	3-Amino-1-methyl-5-(methylthio)-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	187 (50)	C ₆ H ₈ N ₄ S ₂ (200.3)	Ber. 35.98 Gef. 35.93	4.03 4.06	27.98 27.95
5f	3-Amino-1-ethyl-5-(methylthio)-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	154 (27)	C ₇ H ₁₀ N ₄ S ₂ (214.3)	Ber. 39.23 Gef. 39.32	4.70 4.73	26.14 25.87
5g	3-Amino-1-benzyl-5-(methylthio)-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[153] (32)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ S ₂ (276.4)	Ber. 52.15 Gef. 52.39	4.38 4.47	20.27 20.04
5h	3-Amino-5-(benzylthio)-1-methyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	139 (22)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ S ₂ (276.4)	Ber. 52.15 Gef. 52.27	4.38 4.60	20.27 20.01
5i	3-Amino-5-(benzylthio)-1-ethyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	142 (47)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ S ₂ (290.4)	Ber. 53.77 Gef. 53.99	4.86 4.96	19.29 19.06

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] [Zers.-P.] (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
5j	5-Amino-1-methyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-3,4-dicarbonitril	[210] (57)	C ₆ H ₅ N ₅ S (179.2)	Ber. 40.22 Gef. 40.34	2.81 2.61	39.08 39.14
5k	5-Amino-1-benzyl-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-3,4-dicarbonitril	147 (24)	C ₁₂ H ₉ N ₅ S (255.3)	Ber. 56.46 Gef. 56.39	3.55 3.55	27.43 27.39
6a	2,3-Dihydro-1-methyl-5-(methylthio)-3-oxo-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[140] (80)	C ₆ H ₇ N ₃ OS ₂ (201.3)	Ber. 35.81 Gef. 35.53	3.51 3.65	20.88 20.61
6b	1-Ethyl-2,3-dihydro-5-(methylthio)-3-oxo-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin-4-carbonitril	[136] (79)	C ₇ H ₉ N ₃ OS ₂ (215.3)	Ber. 39.05 Gef. 39.13	4.21 4.01	19.52 19.41

Tab. 2. IR-Daten von 3, 4, 5 und 6

Nr. [IR cm ⁻¹]	Nr. [IR cm ⁻¹]
<u>3a</u> 3290 (NH); 3010 (Ethylen); 2920 (Alkyl); 2200 (CN)	<u>4d</u> 3280 (NH); 3010,3000,2910 (Alkyl); 2220,2200 (CN)
<u>3b</u> 3280 (NH); 3000 (Ethylen); 2940,2910 (Alkyl); 2210, 2200 (CN)	<u>4e</u> 3260 (NH); 3000,2960,2910 (Alkyl); 2220,2210 (CN)
<u>3c</u> 3270 (NH); 3065 (Ethylen); 2970,2940,2875 (Alkyl); 2215,2200 (CN)	<u>4f</u> 3250 (NH); 2960,2915 (Alkyl); 2220 (CN)
<u>3d</u> 3365 (NH); 3090 (Ethylen); 2970,2950,2940 (Alkyl); 2210 (CN)	<u>4g</u> 3220 (NH); 2980,2930,2920 (Alkyl); 2215 (CN)
<u>3e</u> 3260 (NH); 3060,3030,3010 (Aryl, Ethylen); 2970, 2915 (Alkyl); 2215,2200 (CN)	<u>4h</u> 3275 (NH); 3010 (Aryl); 2990,2960,2910 (Alkyl); 2220 (CN)
<u>3f</u> 3280 (NH); 3060,3030 (Aryl, Ethylen); 2970,2920 (Alkyl); 2210,2200 (CN)	<u>5a</u> 3370,3310,3200 (NH ₂); 2980,2960,2920,2860 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3g</u> 3270 (NH); 3060,3040,3030 (Aryl, Ethylen); 2970, 2920 (Alkyl); 2205,2200 (CN)	<u>5b</u> 3410,3380,3290,3170 (NH ₂); 3050,3000 (Aryl); 2910 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3h</u> 3300 (NH); 2985,2935 (Alkyl); 2200,2185 (CN)	<u>5c</u> 3360,3300,3200 (NH ₂); 3060 (Aryl); 2960,2930 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3i</u> 3200 (NH); 3080,3060 (Aryl); 3000,2970,2920 (Alkyl); 2200,2190 (CN)	<u>5d</u> 3360,3300,3190 (NH ₂); 3050,3020 (Aryl); 2920 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3j</u> 3290 (NH); 3060,3035 (Aryl); 2980,2930 (Alkyl); 2210,2200 (CN)	<u>5e</u> 3340,3300,3200 (NH ₂); 3000,2990,2920,2910 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3k</u> 3280 (NH); 3010 (Ethylen); 2975,2920 (Alkyl); 2200 (CN); 1675 (CO)	<u>5f</u> 3385,3310,3215 (NH ₂); 2960,2920 (Alkyl); 2190 (CN)
<u>3l</u> 3270 (NH); 3005 (Ethylen); 2980,2940,2900 (Alkyl); 2200 (CN); 1660 (CO)	<u>5g</u> 3360,3310,3210 (NH ₂); 2180,2160 (CN)
<u>3m</u> 3220 (NH); 2980,2960,2940,2900 (Alkyl); 2215 (CN); 1675 (CO)	<u>5h</u> 3410,3290,3140 (NH ₂); 3010 (Aryl); 2920 (Alkyl); 2180 (CN)
<u>3n</u> 3230 (NH); 3010 (Ethylen); 2975,2945,2890 (Alkyl); 2200 (CN); 1690 (CO)	<u>5i</u> 3360,3320,3200 (NH ₂); 3060,3025 (Aryl); 2960,2920 (Alkyl); 2195 (CN)
<u>3o</u> 3220 (NH); 3060 (Ethylen); 3000,2970,2920 (Alkyl, Aryl); 2205 (CN)	<u>5j</u> 3410,3300,3220 (NH ₂); 3020 (Alkyl); 2210,2180 (CN)
<u>4a</u> 3000 (CH); 2920 (Alkyl); 2215 (CN); 1640 (CO)	<u>5k</u> 3420,3300,3200 (NH ₂); 3050,3020 (Aryl); 2930 (Alkyl); 2250 (CN)
<u>4b</u> 3010,3000 (Aryl); 2960,2910 (Alkyl); 2200 (CN); 1610 (CO)	<u>6a</u> 3060,3020,2990,2910 (Alkyl); 2200 (CN)
<u>4c</u> 3060,3000 (Aryl); 2960,2920,2900 (Alkyl); 2200 (CN); 1600 (CO)	<u>6b</u> 3040,2960-2920 (Alkyl); 2200 (CN)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–g: 5.0 mmol 1a–g werden in 30 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 0.61 g (5.0 mmol) 2a versetzt. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß wird kalt gestellt. Das ausgefallene Produkt kann aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3**, **4**, **5** und **6**

Nr.	NMR (TMS intern; δ -Werte)	Nr.	NMR (TMS intern; δ -Werte)
<u>3a</u>	43.9(CH ₃); 53.6(C-2); 115.9 und 118.1(CN); 165.4 (C-3); ^1H -gekoppelt: 165.4(d, $J=173$ Hz)	<u>5j</u>	42.43(CH ₃); 117.7(CN); 118.4(CN); 38.03(C-4); 164.98(C-3); 166.2(C-5); ^1H -gekoppelt: 166.2(t, $J=3.7$ Hz)
<u>3d</u>	2.25 (m, 4H, CH ₂); 3.44(m, 2H, CH ₂); 3.54(m, 2H, CH ₂); 4.34(s, 1H, NH); 8.04(s, 1H, CH)	<u>5k</u>	3.89(s, 2H, CH ₂); 7.06(s, 2H, NH ₂); 7.37(m, 5H, arom.)- 39.6(CH ₂); 40.59(C-4); 112.32(CN); 128.47, 130.31, 132.1 und 136.15(aromat.); 156.76(C-3)
<u>3e</u>	3.29(s, 3H, CH ₃); 4.34(s, 1H, NH); 4.9(q, 2H, CH ₂); 7.44 (s, 5H, arom.); 7.81(s, 1H, CH)	<u>6a</u>	2.41(s, 3H, CH ₃); 2.97(s, 3H, CH ₃); 7.0-7.6(breit, 1H, NH)
<u>3f</u>	1.23(t, 3H, CH ₃); 3.5(m, 2H, CH ₂); 4.44(s, 1H, NH); 4.88 (q, 2H, CH ₂); 7.43(m, 5H, arom.); 7.7(s, 1H, CH)	<u>6b</u>	1.15(t, 3H, CH ₃); 2.42(s, 3H, CH ₃); 3.33(m, 2H, CH ₂); 10.7(breit, 1H, NH)
<u>3l</u>	1.2(t, 3H, CH ₃); 1.26(t, 3H, CH ₃); 3.34(s, 3H, CH ₃); 3.5 (m, 2H, CH ₂); 4.11(q, 2H, CH ₂); 4.27(s, 1H, NH); 8.41 (s, 1H, CH)		
<u>3m</u>	1.19(t, 3H, CH ₃); 1.23(t, 6H, CH ₃); 3.47(dq, 4H, CH ₂); 4.1(q, 2H, CH ₂); 4.4(s, 1H, NH); 8.37(s, 1H, CH)		
<u>3n</u>	1.2(t, 3H, CH ₃); 2.25(m, 4H, CH ₂); 3.3-3.5(m, 4H, CH ₂); 4.12(q, 2H, CH ₂); 4.3(s, 1H, NH); 8.47(s, 1H, CH)		
<u>4a</u>	2.2(m, 4H, CH ₂); 3.8(m, 4H, CH ₂); 8.14(s, 1H, CH)		
<u>4b</u>	2.5(s, 3H, CH ₃); 3.9(s, 3H, CH ₃); 5.2(s, 2H, CH ₂); 7.5 (s, 5H, arom.)		
<u>4c</u>	1.37(t, 3H, CH ₃); 2.45(s, 3H, CH ₃); 3.95(q, 2H, CH ₂); 5.14(q, 2H, CH ₂); 7.43(m, 5H, arom.)		
<u>4d</u>	41.08(CH ₃); 114.82(CN); 116.76(CN); 52.08(C-4); 163.49(C-3); 174.15(C-5); ^1H -gekoppelt: 163.49(d, $J=9$ Hz)		
<u>4e</u>	3.7(CH ₃)=38.7(CH ₃); 47.88(CH ₂); 114.77(CN); 116.67 (CN); 163.77(C-3); 174.46(C-5)		
<u>4g</u>	22.8(C-2, C-3); 52.35(C-1, C-4)		
<u>5c</u>	1.17(t, 3H, CH ₃); 3.07(m, 2H, CH ₂); 7.49 und 7.6(m, 7H, NH ₂ und arom.); 7.13(CH ₃)-40.76(CH ₂); 70.15(C-4); 119.46(CN); 128.34 und 128.64(ortho- und meta-C des Phenylrestes); 130.91 (para-C); 138.07(ipso-C); 165.63(C-3); 173.34(C-5)		
<u>5e</u>	2.39(s, 3H, CH ₃); 2.61(s, 3H, CH ₃); 7.2(s, 2H, NH ₂)- 12.51(CH ₃); 33.1(CH ₃); 68.17(C-4); 117.73(CN); 163.4(C-5); 175.67(C-3); ^1H -gekoppelt: 68.17(t, $J=5$ Hz); 175.67(q, $J=4$ Hz)		
<u>5g</u>	2.38(s, 3H, CH ₃); 4.1(dd, 2H, CH ₂); 5.42(s, 2H, NH ₂); 7.17-7.4(m, 5H, arom.)- 12.48(CH ₃); 53.37(CH ₂); 69.41(C-4); 117.75(CN); 128.31, 128.69, 129.62, 130.93 (aromat.); 163.4(C-5); 176.25(C-3); ^1H -gekoppelt: 69.41(t, $J=5.5$ Hz)		
<u>5i</u>	6.96(CH ₃)=33.14(CH ₂); 41.76(CH ₂); 68.30(C-4); 117.58(CN); 127.21, 128.48, 129.02, 137.42(aromat.); 163.5(C-5); 174.62(C-3); ^1H -gekoppelt: 68.3(t, $J=5$ Hz); 174.62(t, $J=1.7$ Hz)		

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3h-j: 5.0 mmol **1d, e, g** werden in trockenem Acetonitril gelöst und mit 0.61 g (5.0 mmol) **2b** versetzt. Nach 12 h Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es wird mit Ethanol/Aktivkohle gekocht, das Produkt kristallisiert aus Ethanol.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3k-o: 5.0 mmol **1a-e** werden mit 0.85 g (5.0 mmol) **2d** verrieben, für 24 h auf 60°C erwärmt und anschließend mit Ethanol/Aktivkohle gekocht. Das Produkt kristallisiert aus Ethanol.

Vorschrift zur Darstellung von 4a: 0.48 g (2.0 mmol) **3n** werden mit 25 ml wasserfreiem Ethanol und 0.5 g Natriumethylat versetzt. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß wird eingedampft und mit Essigsäure neutralisiert. Das Produkt fällt nach mehreren Stunden aus.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4b, c: 5.0 mmol **1e, f** werden mit 1.02 g (5.0 mmol) **2f** verrieben und 24 h auf 60°C erwärmt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4d-h: In 60 ml trockenem Methylchlorid werden 5.0 mmol **1a-e** gelöst. Zu der auf 0°C gekühlten Lösung werden in kleinen Portionen 0.64 g (5.0 mmol) **2h** gegeben. Nach 4 h wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

Vorschrift zur Darstellung von 5a: 0.55 g (3.0 mmol) **1f** werden mit 0.61 g (5.0 mmol) **2b** verrieben und 48 h auf 60°C erwärmt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (40 g Kieselgel; Chloroform/Essigester, 1:1) gereinigt. Aus Chloroform/Petrolether kristallisiert das Reinprodukt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5b-d: 5.0 mmol **1e-g** werden mit 0.96 g (5.0 mmol) **2c** fein verrieben und 48 h auf 70°C erwärmt. Säulenchromatographische Reinigung (100 g Kieselgel; Chloroform/Essigester, 1:1) ergibt das Produkt, das aus Acetonitril/Ether umkristallisiert wird.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5e-g: 5.0 mmol **1e-g** werden mit 0.85 g (5.0 mmol) **2e** verrieben und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach anschließendem Kochen mit Ethanol/Aktivkohle kristallisiert das Produkt aus ethanolischer Lösung.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5h, i: 3.0 mmol **1e, f** werden in Ethanol mit 0.97 g (3.0 mmol) **2g** 24 h gekocht. Anschließend Reinigung durch Säulenchromatographie (80 g Kieselgel; Chloroform/Essigester, 1:1) ergibt das farblose Produkt.

Vorschrift zur Darstellung von 5j: 0.81 g (3.0 mmol) **4h** werden 72 h in Ethanol unter Zusatz von 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure gekocht. Das Produkt wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

Vorschrift zur Darstellung von 5k: 1.22 g (5.0 mmol) **1g** werden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 0.64 g (5.0 mmol) **2h** versetzt. Nach 1 h wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und über Nacht unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure in Ethanol unter Rückfluß gekocht. Aus der kalt gestellten Lösung kristallisiert das reine Produkt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6a,b: 1.0 mmol **4b,c** wird in Ethanol unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 12 h gekocht. Das nadelförmig kristallisierende Produkt fällt in der Kälte aus.

CAS-Registry-Nummern

1a: 13904-95-5 / **1b:** 26073-50-7 / **1c:** 13904-99-8 / **1d:** 53245-06-0 / **1e:** 30223-22-4 / **1f:** 30223-23-5 / **1g:** 30223-27-9 / **2a:** 123-06-8 / **2b:** 5515-16-2 / **2c:** 60776-91-2 / **2d:** 94-05-3 / **2e:** 5147-80-8 / **2f:** 3490-92-4 / **2g:** 19607-38-6 / **2h:** 670-54-2 / **3a:** 108675-10-1 / **3b:** 108675-11-2 / **3c:** 108675-12-3 / **3d:** 108675-13-4 / **3e:**

108675-14-5 / **3f:** 108675-15-6 / **3g:** 108675-16-7 / **3h:** 108675-17-8 / **3i:** 108675-18-9 / **3j:** 108675-19-0 / **3k:** 108675-20-3 / **3l:** 108675-21-4 / **3m:** 108675-22-5 / **3n:** 108675-23-6 / **3o:** 108675-24-7 / **4a:** 108675-25-8 / **4b:** 108675-26-9 / **4c:** 108675-27-0 / **4d:** 108675-28-1 / **4e:** 108675-29-2 / **4f:** 108675-30-5 / **4g:** 108675-31-6 / **4h:** 108675-32-7 / **4i:** 108675-45-2 / **5a:** 108675-33-8 / **5b:** 108675-34-9 / **5c:** 108675-35-0 / **5d:** 108675-36-1 / **5e:** 108675-37-2 / **5f:** 108675-38-3 / **5g:** 108675-39-4 / **5h:** 108675-40-7 / **5i:** 108693-48-7 / **5j:** 108675-41-8 / **5k:** 108675-42-9 / **6a:** 108675-43-0 / **6b:** 108675-44-1

- ¹⁾ M. A. Jacobi, Teil der geplanten *Dissertation*, Univ. Frankfurt a. M.
- ²⁾ M. Haake in *Topics on Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ W. Ried, R. Pauli, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2779.
- ⁴⁾ W. Ried, R. Pauli, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2561.
- ⁵⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1745.
- ⁶⁾ Kay-Fries Chemicals, Inc. (L. Nicholl, P. J. Tarsio, H. Blohm, Erf.), US-Pat. 2824121 (18.02.58) [*Chem. Abstr.* **52** (1958) 11909].
- ⁷⁾ R. Gompper, W. Töpel, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2860.

[105/87]