

# DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-THIATRIAZIN-1-OXIDEN. ZUR STRUKTUR DER HYDROLYSEPRODUKTE VON 1-ARENSULFONYL-IMINO-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-THIATRIAZINEN

E. FISCHER\* und M. TELLER  
 Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, DDR-2500 Rostock, DDR

und

A. KÁLMÁN und GY. ARGAY  
 Zentrales Forschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, H-1525 Budapest,  
 Ungarn

(Received in Germany 4 January 1983)

**Zusammenfassung**—Synthese und Struktur von 4-Phenoxy-10H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol-2-oxid **5**, 3-Amino-4H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol-1-oxid **6** und 3-Amino-5-dimethylamino-2-tosyl-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin-1-oxid **7**, die aus den entsprechenden Arensulfonylimino-Verbindungen durch Hydrolyse erhalten werden, werden diskutiert. Die Molekül- und Kristall-Struktur von *N*-Benzoyl-*N'*-tosyl-guanidin wird vorgestellt.

**Abstract**—Synthesis and structure of 4-phenoxy-10H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazole-2-oxide **5**, 3-amino-4H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazole-1-oxide **6** and 3-amino-5-dimethylamino-2-tosyl-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazine-1-oxide **7**, obtained by hydrolysis of the corresponding arenesulfonyl imino compounds are discussed. The molecular and crystal structure of *N*-benzoyl-*N'*-tosyl-guanidine is presented.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Hydrolyse<sup>1</sup> von Thiatriazin- und Triazaphosphorin-Systemen. Dabei war bemerkenswert, dass 1,3,5-Trichloro-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin **1a** bzw. 3-Chloro-1-dialkylamino-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazine **1b-i** grundsätzlich unter destruktiver Hydrolyse zu *N*-Alkylguanidinen, *N'*-Alkyl-amidinoformyl-harnstoffen bzw. Biuret reagieren. Verbindungen mit intakter Ringstruktur können aus der Hydrolyse von **1a-i** nicht isoliert werden.

Andererseits stellt das 3,5-Dimethoxy-1-

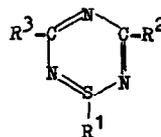
†Nach Martin und Graubaus<sup>5</sup> reagieren 2-Aminobenzimidazol und seine Derivate mit Cyansäureestern zu 2-Amino-benzimidazol-1-carbimidsäureestern.

tosylimino-4H-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin **1k** eine hydrolysestabile Verbindung dar,<sup>2</sup> die selbst in siedendem Wasser nicht nennenswert gespalten wird.

Es sollte möglich sein, solche 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazine zu synthetisieren, die gewisse strukturelle Bedingungen für eine selektive Hydrolyse gewährleisten. Das sollten in erster Linie solche Thiatriazine sein, die in 1-Position eine exocyclische S=N-Bindung aufweisen mit einer geeigneten Abgangsgruppe unter Hydrolysebedingungen. Damit würde ein neuer Weg erschlossen, cyclische Diamide der Schwefligen Säure zu synthetisieren, die im allgemeinen auf direktem Wege über Thionylchlorid nicht zugänglich sind.<sup>3a</sup>

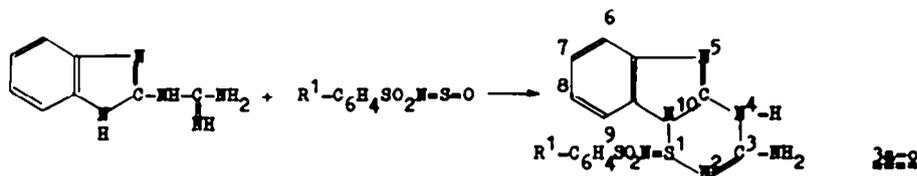
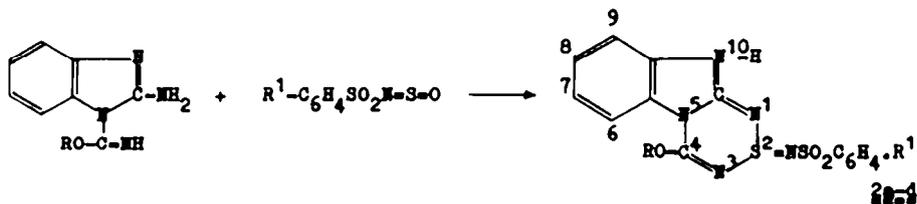
Mit der Reaktion geeigneter Derivate des Benzimidazols† mit *N*-Sulfinyl-arensulfonamiden

1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	Cl	Cl	Cl
b	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	Cl	Cl
c	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	NH <sub>2</sub>	Cl
d	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	NHCH <sub>3</sub>	Cl
e	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl
f	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cl
g	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	NH-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl
h	(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N	Cl	Cl
i	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	Cl
k†	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>



**1a=1k**

†tautomere 4 H-Form bevorzugt.



2	3	R	R <sup>1</sup>
a	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
b	b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>
c	c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl
d	-	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>

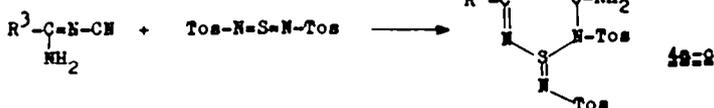
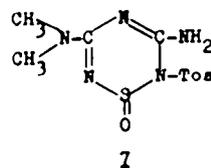
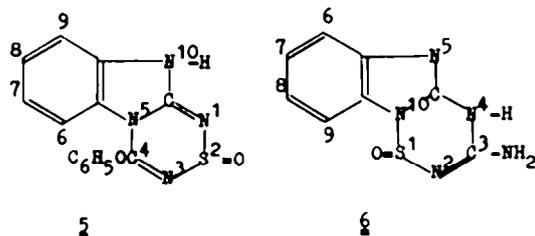
4	R <sup>3</sup>
a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )N
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

oder Schwefeldiimiden erschlossen wir eine neue Synthesevariante, die die Darstellung neuer 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazino[4,3-a]benzimidazole **2** und 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazino[2,3-a]benzimidazole **3** zulässt.<sup>10</sup>

So reagieren 2-Aminobenzimidazol-1-carbimidsäureester mit Sulfonylaminen zu 2-Arensulfonylimino-4-phenoxy-(alkoxy)(1λ<sup>4</sup>,2,4,6)thiatriazino[4,3-a]benzimidazolen **2a-d**.

2-Guanidino-benzimidazol reagiert mit Sulfonylaminen zu 3-Amino-1-arensulfonylimino(1λ<sup>4</sup>,2,4,6)thiatriazino[2,3-a]benzimidazolen **3a-c**.

*N,N*-Disubstituierte Cyanguanidine oder *N*-Cyanbenzamidine<sup>4</sup> lassen sich mit *N,N'*-Ditosylschwefeldiimid zu 3-Amino-2-tosyl-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazinen **4a-c** umsetzen.



Unter geeigneten Reaktionsbedingungen lassen sich die Verbindungen **2a-c**, **3a-c** und **4a** im präparativen Massstab hydrolytisch in die S-Oxide **5**, **6** und **7** überführen.

4-Phenoxy-10H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol-2-oxid **5** wird z.B. durch Kochen von **2b** in wasserhaltigem Methanol erhalten. Die Verfahrensweise hat den Vorteil einer gleichzeitigen Abtrennung von Tosylamid.

Im IR-Spektrum von **5** weist die NH-Absorptionsbande bei 3200 cm<sup>-1</sup> auf eine starke NH-Assoziation hin. Die SO-Valenzschwingung bei 1170 cm<sup>-1</sup> ist im Vergleich zu Sulfoxiden zu höheren

Wellenzahlen verschoben. Die vergleichende Betrachtung von chemischen Verschiebungen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5** und anderen Benzimidazol-Systemen<sup>4</sup> deutet darauf hin, dass das Tautomeriegleichgewicht zwischen der 1H- und der 10H-Form von **5** auch in Lösung auf der Seite der 10H-Verbindung liegt. Die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen der C(5a)- und C(9a)-Atome von 148,4 und 128,6 ppm sprechen dafür.

Die Daten der Kristallstrukturanalyse von **5** weisen für den Kristallverband Assoziat<sup>7</sup> aus und sprechen gleichfalls für die 10H-Form. Der S-O-Bindungsabstand ist mit 145,2 pm deutlich kürzer als in

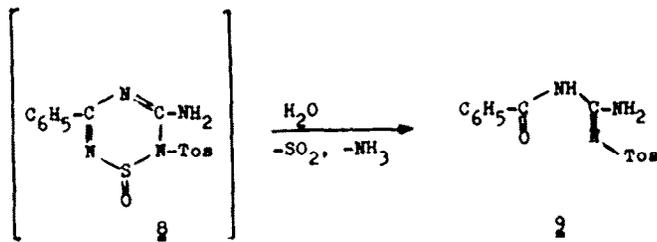
vergleichbaren Sulfoxiden. Der daraus nach Bauer<sup>4</sup> errechnete Wert für die SO-Valenzschwingung stimmt mit  $1170.3\text{ cm}^{-1}$  ausgezeichnet mit dem experimentellen Wert überein.

3-Amino-4H[1λ<sup>4</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol-1-oxid **6** wird z.B. aus **3c** durch Erhitzen in Eisessig auf  $115^\circ\text{C}$  erhalten. Die Abtrennung vom 4-Chlorobenzensulfonamid erfolgt durch Umkristallisieren aus Wasser.

Im IR-Spektrum von **6** erscheinen die Absorptionen für die NH- und die NH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $3260$ ,  $3330$  und  $3420\text{ cm}^{-1}$ . Die SO-Valenzschwingung erscheint bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  als charakteristische Bande. Die Phenylprotonen repräsentieren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch nach NH/ND-Austausch ein geschlossenes Multiplett bei  $6.88$  bis  $7.26\text{ ppm}$ . Zum Vorliegen der drei möglichen tautomeren Formen von **6** können keine Aussagen gemacht werden.<sup>9</sup>

3-Amino-5-dimethylamino-2-tosyl-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin-1-oxid **7** wird aus **4a** erhalten. Dazu wird das aus Benzen abgetrennte **4a** an der Luft hydrolysiert und zur Abtrennung des Tosylamids mehrfach mit heissem Chloroform extrahiert. Im IR-Spektrum von **7** erscheinen neben der SO-Valenzschwingung bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische und die asymmetrische SO<sub>2</sub>-Schwingung bei  $1150$  und  $1285\text{ cm}^{-1}$ . Die NH-Absorptionen liegen bei  $3120$ ,  $3260$  und  $3410\text{ cm}^{-1}$ . Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen Signale für die C-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $2.30(\text{s})\text{ ppm}$ , für die N-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $2.94(\text{d})\text{ ppm}$ . NH-Signale liegen bei  $7.15$ - $7.73(\text{m})$  und  $8.53(\text{s})\text{ ppm}$ . Bemerkenswert ist die Aufspaltung des N-CH<sub>3</sub>-Signals als Dublett, was möglicherweise auf eine behinderte Rotation der Dimethylaminogruppe durch einen erhöhten *pn pn*-Bindungsanteil zurückzuführen ist.

Die Hydrolyse von **4c** in  $96\%$  igem Ethanol führt zu einem Produkt **9**, das im IR-Spektrum Absorptionen bei  $1140$  und  $1280\text{ cm}^{-1}$  für die SO<sub>2</sub>-Gruppe sowie bei  $3230$ ,  $3280$ ,  $3400$  und  $3435\text{ cm}^{-1}$  für NH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen zeigt. Das vermutete 3-Amino-5-phenyl-2-tosyl-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin-1-oxid **8** wird nicht erhalten. Die Verbindung **9** ist nach Kristall- und Analysendaten das *N*-Benzoyl-*N'*-tosylguanidin. Folgender Ablauf der Hydrolyse wird vorgeschlagen:



Die Reaktion von einigen speziell substituierten Benzimidazolderivaten mit *N*-Sulfinylarensulfonamiden<sup>10</sup> führt in bestimmten Fällen auch direkt zu cyclischen S-Oxiden.

Es ist bemerkenswert, dass die S-Oxide **5**-**7** auch unter verschärften Bedingungen (Schmelze) nicht mehr mit *N*-Sulfinylarensulfonamiden reagieren. Eine Darstellung der analogen S-(Arensulfonylimino)-Verbindungen auf diesem Wege unter SO<sub>2</sub>-Eliminierung, so wie sie von Seyfried<sup>4</sup> für die

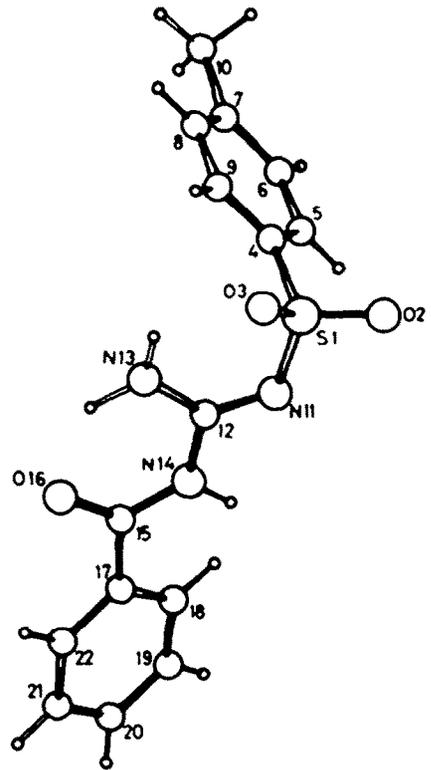


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Moleküls **9** mit entsprechender Nummerierung der Atome (ohne Wasserstoffatome).

aliphatischen Diamide der schwefligen Säure beschrieben wurde, ist nicht möglich.

#### Molekül- und Kristallstruktur von *N*-Benzoyl-*N'*-tosylguanidin

Die Kristallstruktur von **9** wird perspektivisch in Abb. 1 wiedergegeben. Ausgewählte Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in den Tabellen 1-3 zusammengestellt.

Die Molekülgeometrie von **9** kann mit bekannten Sulfonylguanidinen<sup>10,11</sup> verglichen werden. Die Benzoylgruppe bewirkt eine Veränderung der elek-

tronischen Struktur in der zentralen Guanidineinheit in der Weise, dass der Abstand C12-C14 aufgeweitet, der Abstand C12-N11 verkürzt wird, wodurch simultan der Doppelbindungsanteil der S1-N11 Bindung erniedrigt wird. In Übereinstimmung mit empirischen Beobachtungen<sup>12</sup> an *N*-substituierten Arensulfonylimiden<sup>11</sup> und Arensulfonylimiden ist der Winkel O3-S1-N11 durch die Benzoylsubstitution unverändert, jedoch erheblich größer als der Winkel O2-S1-N11. Das delokalisierte

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) der Atome Standardabweichungen im Klammern)

S(1) - O(2)	1,440(3)	C(12) - N(13)	1,328(4)
S(1) - O(3)	1,436(3)	C(12) - N(14)	1,381(5)
S(1) - C(4)	1,754(4)	N(14) - C(15)	1,381(5)
S(1) - N(11)	1,626(5)	C(15) - C(16)	1,225(5)
N(11) - C(12)	1,301(4)	C(15) - C(17)	1,486(5)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungswinkel (°) (Standardabweichungen in Klammern)

O(2) - S(1) - O(3)	116,8(4)	S(1) - N(11) - C(12)	119,7(5)
O(2) - S(1) - C(4)	107,3(4)	N(11) - C(12) - N(13)	128,2(6)
O(2) - S(1) - N(11)	105,8(4)	N(11) - C(12) - N(14)	114,8(5)
O(3) - S(1) - C(4)	108,4(4)	N(13) - C(12) - N(14)	117,0(5)
O(3) - S(1) - N(11)	112,4(4)	C(12) - N(14) - C(15)	128,6(5)
C(4) - S(1) - N(11)	105,4(3)	N(14) - C(15) - C(16)	121,9(6)
N(14) - C(15) - C(17)	116,8(5)	O(16) - C(15) - C(17)	121,3(6)

Tabelle 3. Torsionswinkel (°) (Standardabweichungen in Klammern)

C(5) - C(4) - S(1) - O(2)	50,0(5)
C(5) - C(4) - S(1) - O(3)	177,0(6)
C(6) - C(5) - C(4) - S(1)	-178,8(9)
C(8) - C(9) - C(4) - S(1)	178,5(8)
N(11) - S(1) - C(4) - C(5)	-62,4(4)
N(11) - S(1) - C(4) - C(9)	119,0(4)
C(12) - N(11) - S(1) - O(2)	170,6(6)
C(12) - N(11) - S(1) - O(3)	42,0(5)
C(12) - N(11) - S(1) - C(4)	-75,8(5)
N(13) - C(12) - N(11) - S(1)	0,3(5)
N(14) - C(12) - N(11) - S(1)	179,8(6)
C(15) - N(14) - C(12) - N(11)	178,1(7)
C(15) - N(14) - C(12) - N(13)	-2,3(6)
O(16) - C(15) - N(14) - C(12)	-3,5(6)
C(18) - C(17) - C(15) - N(14)	-25,8(7)
C(18) - C(17) - C(15) - O(16)	155,1(7)
C(22) - C(17) - C(15) - N(14)	157,3(6)
C(22) - C(17) - C(15) - O(16)	-21,7(6)

Doppelbindungssystem bewirkt eine weitgehend planare Anordnung von S1, N11, C12, N14 und C15 in der Ebene  $P_1$ . Die Aminogruppe von N13 liegt geringfügig ( $\Delta = 0.037 \text{ \AA}$ ) ausserhalb der besten Ebene  $P_1$ :  $0.97403X + 0.0188Y + 0.22565Z = 5.21684$ .

Der planare Phenylring der Tosylgruppe wird wiedergegeben durch die Ebene  $P_2$ :  $-0.31144X - 0.51705Y + 0.79728Z = 16.62753$  ( $\Delta = 0.004 \text{ \AA}$ ).

Der Phenylring der Benzoylgruppe weicht geringfügig ab von der Ebene  $P_3$ :  $0.87308X + 0.46532Y$

$+ 0.14562Z = 5.63659$  ( $\Delta = 0.008 \text{ \AA}$ ). Mit  $P_1$  bildet  $P_2$  einen dihedralen Winkel von  $97.1(1)^\circ$ , mit  $P_3$  von  $96.7(1)^\circ$ .

Vergleichbar sind die schwachen Wasserstoffbrücken in **9** mit anderen Sulfonylguanidinen. Beide Wasserstoffatome am N13 zeigen intramolekulare und intermolekulare Wechselwirkungen. So ist zwischen H131 eine charakteristische intramolekulare Wechselwirkung zum O3 ( $N13 \dots O3 = 2.839(6)$ ,  $H131 \dots O3 = 2.214(9) \text{ \AA}$ ,  $\angle NH \dots O = 126.5(6)^\circ$ )

und eine intermolekulare Wechselwirkung zum O2 einer Nachbarmolekel längs der kurzen b-Achse (N13...O2(x, y + 1, z) = 2.818(6), H131...O2 = 2.117(6) Å,  $\angle$  NH...O = 134.5(5)°) nachweisbar. Beide Wasserstoffbrücken bilden einen Winkel von 95.5(3)°. Das H-atom H132 bildet eine geringfügig stärkere intramolekulare Brückenbindung zum O16 (N13...O16 = 2.657(5), H132...O16 = 1.794(5) Å,  $\angle$  NH...O = 134.0(0)°) und eine ungerichtete intermolekulare Wechselwirkung längs der b-Achse zum N11 der nächsten Molekel (N13...N11(x, y + 1, z) = 3.131(6), H132...N11 = 2.502(6) Å,  $\angle$  NH...N = 116.2(3)°) aus. Diese Wasserstoffbrücken bilden einen Winkel von 109.8(2)°. Das dritte aktive Proton H14 ist intermolekular zum O16 der nächsten Molekel verbrückt (N14...O16(x, y - 1, z) = 3.373(6), H14...O16 = 2.482(6) Å,  $\angle$  NH...O = 165.0(5)°).

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Molekül- und Kristallstruktur von **9** (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S) mit den Gitterkonstanten a = 15.395(2), b = 5.486(1), c = 35.086(3) Å, β = 92.01(1)°, Z = 8, D<sub>x</sub> = 1.42 g·cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe C2/c, wurde mit einem Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer ermittelt. Die Intensitäten wurden im ω-2θ scan für 1.5 < θ < 25° mit MoK<sub>α</sub> Strahlung (Graphit-Monochromator), λ = 0.71073 Å, gemessen. Insgesamt wurden 2079 symmetrieunabhängige Reflexe registriert. Die Intensitäten wurden mittels Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Die Molekülstruktur konnte aus 236 E-Werten (E > 1.73) mit Hilfe der direkten Methode<sup>13</sup> abgeleitet werden. Bei der Strukturverfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren) wurde für 1527 Reflexe (I - 3.0σ(I) > 0) abschliessend R = 0.044 (R<sub>w</sub> = 0.073) erreicht. Die verwendeten Atomfaktoren wurden Tabellen<sup>14</sup> entnommen.†

Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit dem UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena), der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem BS-487 C (Tesla Brno).

**2-Arensulfonylimino-4-phenoxy(2,2,2-trichlorethoxy)-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazole (2) und 3-Amino-1-arensulfonylimino-4H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazole(3)**

Zu einer Suspension von 2.52 g (0.01 mol) 2-Aminobenzimidazol-1-carbimidsäurephenylester oder 3.08 g (0.01 mol) 2-Aminobenzimidazol-1-carbimidsäure-2,2,2-trichlorethyl-ester bzw. 1.75 g (0.01 mol) 2-Guanidinobenzimidazol in 20 ml Chloroform werden unter Rühren 0.02 mol N-Sulfinyl-arensulfonamid in 30 ml Chloroform getropft. Nach vollständiger Lösung wird noch 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschliessend 1 bis 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Festkörper wird abgetrennt und mit 20 ml Methanol ausgekocht (**2a-d**) bzw. mit siedendem Chloroform digeriert (**3a-c**). Gegebenenfalls kann aus Benzen umkristallisiert werden.

**2-Benzensulfonylimino-4-phenoxy-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol (2a)**. Ausb. 2.6 g; Schmp. 169–170 —IR(KBr) 995, 1010 (N-S); 1150, 1285 (SO<sub>2</sub>); 1550 (Ring); 1680, 1695 (C-N); 3280 (NH) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (437.5). Ber. C, 54.9; H, 3.5; N, 16.0; Gef. C, 54.3; H, 3.5; N, 16.4%.

**4-Phenoxy-2-tosylimino-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol (2b)**. Ausb. 1.80 g; Schmp. 171–171°—IR

†Die Tabellen für die Lageparameter zusammen mit den anisotropen Schwingungsparametern für Nichtwasserstoffatome können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Laboratory, Lensfield road, Cambridge, erhalten werden.

(KBr) 1000 (N-S); 1130, 1285 (SO<sub>2</sub>); 1550 (Ring); 1680 (C-N); 3280 (NH) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>) 230 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.06 7.81 (m, 14H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH) ppm.—C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (451.5). Ber. C, 55.9; H, 3.8; N, 15.5; Gef. C, 55.8; H, 3.6; N, 15.5%.

**2-(4-Chlorbenzonsulfonylimino)-4-phenoxy-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol (2c)**. Ausb. 2.1 g; Schmp. 184°—IR(KBr) 995, 1020 (N-S); 1150, 1280 (SO<sub>2</sub>); 1555 (Ring); 1680, 1695 (C-N); 3270 (NH) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (471.9). Ber. C, 50.9; H, 3.0; N, 14.9; Gef. C, 50.3; H, 2.9; N, 14.9%.

**2-Tosylimino-4-(2,2,2-trichlorethoxy)-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol (2d)**. Ausb. 0.61 g; Schmp. 143°—IR(KBr) 1000, 1030 (N-S); 1145, 1280 (SO<sub>2</sub>); 1560 (Ring); 1680, 1695 (C-N); 3250 (NH) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>) 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.75 5.32 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.13–7.81 (m, 9H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NH) ppm.—C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (506.8). Ber. C, 40.3; H, 2.8; N, 13.8; Gef. C, 40.2; H, 2.8; N, 13.8%.

**3-Amino-1-benzensulfonylimino-4H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol (3a)**. Ausb. 2.1 g; Schmp. 104–107°—IR(KBr) 950, 1005; 990, 1020 (N-S); 1150, 1280 (SO<sub>2</sub>); 1650 (C-N); 3240, 3350, 3420 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>) 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.75 5.32 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.13–7.81 (m, 9H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NH) ppm.—C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (506.8). Ber. C, 40.3; H, 2.8; N, 13.8; Gef. C, 40.2; H, 2.8; N, 13.8%.

**3-Amino-1-tosylimino-4H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol (3b)**. Ausb. 2.8 g; Schmp. 122–123°—IR(KBr) 950, 1005; 990, 1020 (N-S); 1155, 1300 (SO<sub>2</sub>); 1670 (C-N); 3240, 3420, 3340 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>) 2.25 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 6.88–7.63 (m, 11H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NH, NH<sub>2</sub>) ppm.—C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (374.4). Ber. C, 48.1; H, 3.8; N, 22.4; Gef. C, 47.8; H, 4.5; N, 22.6%.

**3-Amino-1-(4-Chlorbenzonsulfonylimino)-4H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol (3c)**. Ausb. 2.2 g; Schmp. 119–121°—IR(KBr) 950; 1000, 1020, 1020 (N-S); 1160, 1280 (SO<sub>2</sub>); 1650 (C-N); 3235, 3340, 3435 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (394.9). Ber. C, 42.6; H, 2.8; N, 21.3; Gef. C, 42.6; H, 2.4; N, 20.8%.

**3-Amino-5-(benzyl-ethylamino)-2-tosyl-1-tosylimino-2H-1<sup>λ</sup>,2,4,6-thiatriazin(4b)**

2.02 g (0.01 mol) N-Benzyl-N'-cyan-N-ethyl-guanidin wird mit 3.70 g (0.01 mol) N,N'-Ditosylschwefeldiimid in 30 ml Benzen 3 d zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird danach auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Nach 14 d Stehen bei 0–5° kristallisiert das Rohprodukt aus, das durch Waschen mit kaltem Methanol gereinigt wird. Ausb. 1.2 g; Schmp. 125°—IR(Nujol) 980 (N-S); 1150, 1290, 1305 (SO<sub>2</sub>); 1600, 1650 (C-N, NH); 3100, 3200, 3380 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>3</sub>) 1.13 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.25 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 3.44–3.78 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.73 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.93–7.75 (m, 15H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>) ppm.—C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (572.7). Ber. C, 52.4; H, 4.9; N, 14.7; Gef. C, 52.1; H, 5.2; N, 14.7%.

**4-Phenoxy-10H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[4,3-a]benzimidazol-2-oxid(5)**

Es werden 1.13 g (2.5 mmol) **2b** oder analog **2a** bzw. **2c** in 100 ml Methanol 5 min unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert aus der methanolischen Lösung **5** aus. Ausb. 0.72 g; Schmp. 193°—IR(Nujol) 1140 (SO); 1670 (C-N); 3200 (NH) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S(298.3). Ber. C, 56.4; H, 3.4; N, 18.8; Gef. C, 56.3; H, 3.3; N, 18.5%.

**3-Amino-4H[1<sup>λ</sup>,2,4,6]thiatriazino[2,3-a]benzimidazol-1-oxid(6)**

In 3 ml Eisessig werden 1.97 g (5 mmol) **3c** oder analog **3a** bzw. **3b** für 3 min auf 115–117° erhitzt. Es wird von nicht gelösten Anteilen abgetrennt, die Lösung i. Vak. eingengt und das rohe **6** aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.76 g; Schmp. 105°—IR(Nujol) 1170 (SO); 1670 (C-N); 3260, 3330, 3420 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(221.2). Ber. C, 43.4; S, 14.5; N, 31.7; Gef. C, 43.6; S, 14.3; N, 31.4%.

3 - Amino - 5 - dimethylamino - 2 - tosyl - 2H - 1 $\lambda^4$ ,2,4,6 - thiatriazin - 1 - oxid (7)

Analog der Vorschrift für **4a** werden 1.12 g (0.01 mol) N - Cyan - N,N - dimethylguanidin mit 3.70 g (0.01 mol) N,N' - Ditosylschwefeldiimid 4 Wochen lang erhitzt. Das abgetrennte Rohprodukt **4a** wird während 1 h an der Luft hydrolysiert und das beigemengte Tosylamid durch dreimalige Extraktion mit Chloroform bei 60°C entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt **7** wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.66 g; Schmp. 134°. IR(Nujol) 1130 (SO); 1150, 1285 (SO<sub>2</sub>); 1600, 1650, 1680 (C=N, NH); 3120, 3260, 3410 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/Aceton-d<sub>6</sub>) 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.94 (d, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 7.15–7.73 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, NH) ppm.—C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (329.4). Ber. C, 40.1; H, 4.6; N, 21.3; Gef. C, 39.9; H, 4.4; N, 21.4%.

N - Benzoyl - N' - tosyl - guanidin (9)

10.3 g (0.02 mol) **4c** werden in 200 ml 96% igem Ethanol während 10 min unter Rückfluss erhitzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert **9** aus. Ausb. 5.7 g; Schmp. 169–171°.—IR(Nujol) 1140, 1280 (SO<sub>2</sub>); 1630 (C=N); 3230, 3280, 3400, 3435 (NH, NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.—C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (317.3). Ber. C, 56.7; H, 4.8; N, 13.2; Gef. C, 56.4; H, 4.9; N, 13.5%.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>E. Fischer, G. Rembarz, E. Klatt und A. Rachimowa, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, Math.-Nat. Reihe* **28**, 861 (1979).
- <sup>2</sup>A. Kálmán, Gy. Argay, E. Fischer und M. Teller, *Acta Crystallogr.* **B37**, 164 (1981).
- <sup>3</sup>E. Fischer, In *IUPAC Organic Sulfur Chemistry* (Edited by Kh. Freidlina *et al.*), Pergamon Press, Oxford (1981);
- <sup>4</sup>E. Fischer, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, Math.-Nat. Reihe* **27**, 609 (1978).
- <sup>5</sup>Ch. Seyfried, Dissertation, München 1966.
- <sup>6</sup>D. Martin und H. Graubaum, *J. Prakt. Chem.* **321**, 379 (1979).
- <sup>7</sup>D. Martin und H. Graubaum, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>8</sup>A. Kálmán und Gy. Argay, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1370 (1982).
- <sup>9</sup>O. H. Bauer, Dissertation, Hamburg 1977.
- <sup>10</sup>E. Fischer und M. Teller, *J. Prakt. Chem.* **324**, 920 (1982).
- <sup>11</sup>M. Alléume, A. Gulko, F. H. Herbstein, M. Kapon und R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **B32**, 669 (1976).
- <sup>12</sup>A. Kálmán, M. Czugler und Gy. Argay, *Ibid.* **B37**, 868 (1980).
- <sup>13</sup>A. Kálmán, L. Parkányi und A. Kucsman, *Ibid.* **B36**, 1440 (1980).
- <sup>14</sup>G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Ibid.* **A27**, 368 (1971).
- <sup>15</sup>*International Tables for X-ray Crystallography*, Tom III-IV. Kynoch Press, Birmingham (1974).