

297. Additionsreaktionen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin an Isothiocyanate¹⁾

von Ursula Schmid²⁾, Heinz Heimgärtner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und Willi E. Oberhänsli

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

(20. VIII. 76)

Addition Reactions of 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine and Isothiocyanates. – *Summary.* The title azirine readily reacts with two molecules of benzyl- or methylisothiocyanate to form the zwitterionic 1:2 addition compounds **4** and **13**, respectively (*Scheme 2*). The presumed 1:1 addition products, which are intermediates in the formation of **4** and **13**, cannot be detected. The structure of **4** and **13** follows from their spectroscopic and chemical properties. With water they give the thiourea derivatives **5** and **14**, respectively; treatment with aqueous acid leads to the Δ^2 -1,3-thiazolin-5-on-derivates **7** and **15**, respectively. With sodium borohydride compounds **8** and **16**, respectively, are obtained (*Scheme 2*).

The zwitterionic compounds **4** and **13** are able to react further with one molecule of the isothiocyanates to give, in high-yield, triazines **9** and **18**, respectively (*Scheme 3*). The structure of these compounds was again derived from their spectroscopic data. The mechanism for the formation of **9** and **18** is given in *Scheme 3*. Acid catalysed hydrolysis of **9** and **18** lead to the trithiocyanuric acid derivatives **12** and **20**, and to the spiro compounds **11** and **19**, respectively (*Scheme 6*).

Reaction of **4** with one molecule of phenylisocyanate gives triazine **10** (*Scheme 5*).

According to the X-ray analysis of the methyl compound **18**, there are strong steric interactions in this molecule which are due to the side chain. This is demonstrated by the small distances between C(2) ... C(13), N(7) ... C(11), and C(8) ... C(11) (Table 4). These steric interactions, in addition, cause widening of the bond angles N(1)–C(2)–N(7) and C(9)–N(10)–C(11) (Fig. 2). Furthermore, the triazine ring is no longer planar. This deformation of the ring diminishes repulsion between the methyl groups C(13) and C(15).

1. Einleitung. – Das zuerst von *Rens & Ghosez* [1] synthetisierte 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) stellt ein interessantes Reagens für Synthesen dar. Mit Carbonsäuren, Enolen von 1,3-Dicarbonylverbindungen und Sulfinsäuren entstehen unter Öffnung der N(1), C(3)-Doppelbindung leicht offenkettige Amide [2] [3]. Mit Carbonsäureanhydriden bilden sich Diacylamino-Abkömmlinge [4]; Säurechloride hingegen führen unter 1,2-Bindungsöffnung zu *N*-Acylamidinen [4]. Mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht aus **1** via α -Amino-isobutyraldehyd 3,3,6,6-Tetramethyl-3,6-dihydropyrazin [1], mit starken Säuren bilden sich 3,3,6,6-Tetramethyl-piperazin-2,5-bis(dimethyliminium)-Salze, die mit Basen in 3,3,6,6-Tetramethyl-2,5-bis(dimethylamino)-3,6-dihydropyrazin übergeführt werden [1] [3].

Treibende Kraft dieser Reaktionen ist erstens die Nucleophilie der Amidinogruppierung³⁾ und zweitens der Abbau der grossen Ringspannung im Azirinskelett.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen (*H. S.*) an den Universitäten Kiel (20.11.75), Hannover (21.11.75) und Heidelberg (25.11.75).

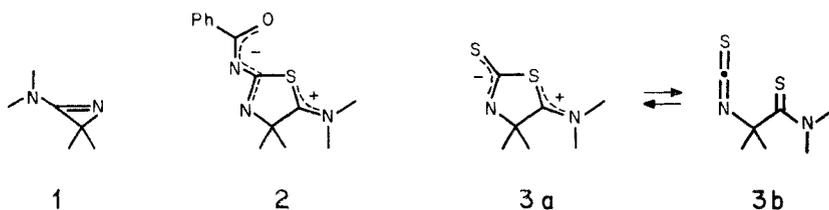
²⁾ Teil der geplanten Dissertation *U. Schmid*, Universität Zürich.

³⁾ Für **1** wird ein pK_b von 7,1 angegeben [5]. Vgl. dazu *N,N,N'*-Trimethyl-isobutyramidin: $pK_b = 3,0$.

Die Ringspannung von Cyclopropan beträgt 53,8 kcal/mol [6a], und man kann annehmen, dass diejenige von 2*H*-Azirin einen ähnlichen Wert erreicht. Die Ringspannung im Aziridin wurde zu 26,2 kcal/mol bestimmt [6b] und ist praktisch identisch mit derjenigen von Cyclopropan. Die Ringöffnung der N(1), C(3)-Doppelbindung von **1** durch Cycloadditionen erfolgt über mindestens zwei Stufen, wobei Aziridin-Derivate mit einem 1-Azabicyclo[2.1.0]pentan-Skelett auftreten. Dem 1-Azabicyclo[2.1.0]pentan kann man eine ähnliche Ringspannung zuschreiben wie seinem carbocyclischen Analogon, dem Bicyclo[2.1.0]pentan, wo sie 55,3 kcal/mol beträgt [6a]. Dieser Wert ist um nur 1,5 kcal/mol grösser als die Ringspannung von Cyclopropan. Ein ähnlich kleiner Unterschied in den Ringspannungen tritt zweifellos auch für 1-Azabicyclo[2.1.0]pentan und 2*H*-Azirin auf, d. h. Cycloadditionsreaktionen an die C=N-Bindung von **1** sollte die im Cycloaddukt vorhandene Ringspannung nicht aufhalten.

Das Studium von Cycloadditionsreaktionen von **1** mit Heterokumulenen haben wir parallel mit der Untersuchung der Reaktionen von **1** mit Carbonsäuren und enolisierbaren Dicarbonylverbindungen begonnen. In einer vorangegangenen Mitteilung wurde über die Struktur des zwitterionischen Adduktes der Formel **2** (Schema 1) von Benzoylisothiocyanat und **1** berichtet [7]. Auch Schwefelkohlenstoff gibt mit **1** ein Cycloaddukt, das als Valenzpolaromerie-fähige Spezies in Kristallform in der zwitterionischen Struktur **3a** und in Lösung in der Isothiocyanatform **3b** vorliegt. Reaktionsprodukte wurden von beiden Formen erhalten [8].

Schema 1

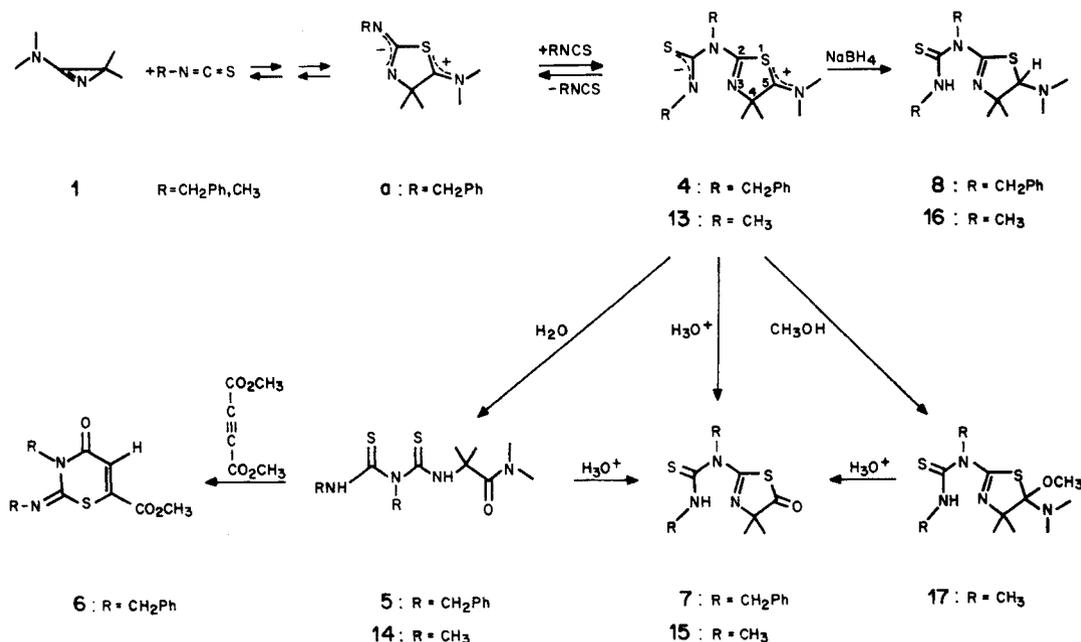


Eine Mitteilung von *Schaumann et al.* über Cycloadditionen von Heterokumulenen mit **1** [9] war vor allem hinsichtlich der Struktur der Reaktionsprodukte noch unvollständig. Nachstehend berichten wir nun über die Reaktionen von **1** mit Benzylisothiocyanat und Methylisothiocyanat.

2. Cycloadditionen von 1 mit Isothiocyanaten. – 2.1. *Reaktion mit Benzylisothiocyanat.* Vorversuche haben gezeigt, dass **1** mit Benzylisothiocyanat ein Addukt aus 1 mol **1** und 2 mol Benzylisothiocyanat gibt; ein (1:1)-Addukt liess sich nicht nachweisen. Umsetzung von **1** und Benzylisothiocyanat im Molverhältnis 1:2 bei 0° in Substanz lieferte in 46% Ausbeute das kristalline 2-(*N,N'*-Dibenzyl-1-thioisoureidato)-5-dimethyliminio-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin⁴) (**4**, Schema 2), ein

4) Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit werden alle heterocyclischen Verbindungen, unabhängig von allfällig vorhandenen Funktionen, die nach der Regel der Hauptgruppen zu bezeichnen wären, als substituierte Thiazoline bzw. Triazine bezeichnet. Im exper. Teil erfolgt die Benennung gemäss IUPAC-Regeln.

Schema 2



[1,7-1,5(+3, - 3)]-Zwitterion⁵⁾ vom Zers.-Smp. 115–119° (Acetonitril). Die Konstitution von **4** ergibt sich aus den Elementaranalysen, dem ¹H-NMR.-Spektrum⁶⁾ in Trideuterioacetonitril (s. exper. Teil) und IR.-Banden (KBr) bei 1617 (C=N^{δ+}), 1600 (C=N), 1532 (C-N), 1144 oder 1132 (C=S) cm⁻¹, wie sie auch in den IR.-Spektren (KBr) der zwitterionischen Verbindungen **2** [7] und **3a** [8] auftreten⁷⁾. Im Massenspektrum (70 oder 12 eV) von **4** fehlt der M⁺-Pik; als Pik bei höchster Massenzahl erscheint derjenige des (1:1)-Adduktes C₁₄H₁₉N₃S bei m/e 261 (a⁺, Schema 2). Das Fragment-Ion m/e 173 besitzt die Formel C₁₁H₁₃N₂⁺; es kann ihm die Struktur PhCH₂-N=C=N⁺=C(CH₃)₂ (d⁺, Schema 4) zugeschrieben werden. Der Pik m/e 149 entspricht dem Molekular-Ion des Benzylisothiocyanats, derjenige bei m/e 91 dem Tropyliumion und derjenige bei m/e 88 dem Fragment C₃H₆NS der Formel S=C=N⁺(CH₃)₂.

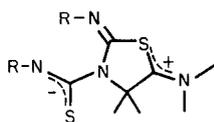
Aus den angeführten Daten lassen sich für das (1:2)-Addukt die zwei alternativen Formeln **4** und **4a** schreiben. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen

⁵⁾ Bezüglich der Bezeichnung von solchen Zwitterionen siehe [8].

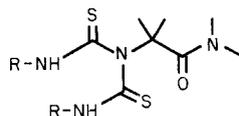
⁶⁾ ¹H-NMR.-Spektren, wenn nicht anders angegeben in CDCl₃; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett und *m* = Multiplett; br. = breit.

⁷⁾ Entsprechende Banden im Spektrum von **2**: 1608 (C=N^{δ+}), 1587 (C=O^{δ-}) und 1541 (C-N) cm⁻¹; von **3a**: 1610 (C=N^{δ+}) und 1538 (C-N) cm⁻¹.

ermöglicht das beim Stehenlassen des (1:2)-Adduktes in Acetonitril/Wasser erhaltene Wasseranlagerungsprodukt $C_{22}H_{28}N_4OS_2$. Leitet es sich von **4** ab, so muss es die Formel **5** besitzen, stammt es von **4a** ab, so wäre die Formel **5a** zutreffend. **5a** besitzt zwei äquivalente RNHCS-Reste. Eine Differenzierung ist deshalb aufgrund des 1H -NMR.-Spektrums sehr leicht möglich: Man beobachtet für $PhCH_2$ zwei s bei 5,69 und 4,76 ppm; Formel **5a** fällt somit weg. Das Vorhandensein der Teil-



4 a : R = CH_2Ph



5 a : R = CH_2Ph

struktur $PhCH_2NH-CS-N(CH_2Ph)-$ in **5** folgt aus der Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum bekannten 3-Benzyl-2-benzylimino-6-methoxycarbonyl-4-oxo-2,3-dihydro-4*H*-1,3-thiazin (**6**) [10]. Dem (1:2)-Addukt aus **1** und Benzylisothiocyanat kommt somit die Struktur **4** zu.

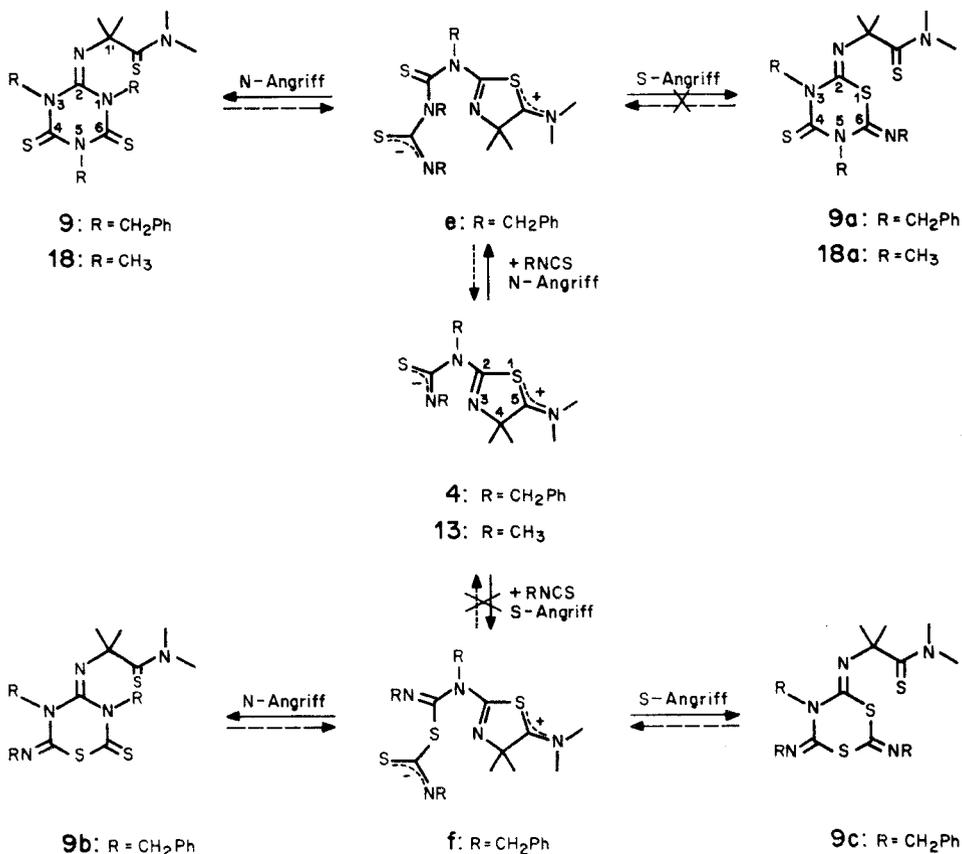
Säurekatalysierte Hydrolyse von **4** gab das 5-Oxo- Δ^2 -1,3-thiazolin-Derivat **7** vom Smp. 106–107°, das sich auch durch säurekatalysierte Cyclisierung von **5** bildete. Im IR.-Spektrum (KBr) können die Banden bei 1724 cm^{-1} der C=O-Gruppierung (vgl. Verbindung **6** in [8] und Verbindung **4** in [7]), bei 1590 und 1550 cm^{-1} der C=N- bzw. C–N-Bindung und bei 1175 cm^{-1} der C=S-Gruppierung in einem Thioharnstoff zugewiesen werden. Mit der Formel **7** stehen auch das 1H - und ^{13}C -NMR.-Spektrum in Einklang (s. exper. Teil). Im Massenspektrum sind die Pike m/e 206 ($PhCH_2-NH-CS-N=C(CH_3)_2^+$) und 83 ($HN=C=N^+=C(CH_3)_2$), entstanden durch Abspaltung von $PhCH_2NCS$ unter *McLafferty*-Umlagerung, gefolgt von COS- und $PhCH_2$ -Abspaltung, charakteristisch.

Reduktion von **4** mit Natriumborhydrid lieferte 2-(*N,N'*-Dibenzylthioureido)-5-dimethylamino-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin (**8**) mit der Gruppierung CH(S)-(C)– $N(CH_3)_2$ (NMR.-Evidenz). Das Massenspektrum steht mit der Strukturformel **8** in Einklang (s. exper. Teil), insbesondere die Pike m/e 99 ($(CH_3)_2C=CHN(CH_3)_2^+$) und m/e 90 ($CH(SH)-N(CH_3)_2^+$)⁸⁾.

Beim längeren Kochen der zwitterionischen Verbindung **4** mit einem Überschuss von Benzylisothiocyanat entstand in 57% Ausbeute das Triazinderivat **9** (*Schema 3*), dessen Struktur man aus den Elementaranalysen und den spektralen Daten ableiten kann. Das 1H -NMR.-Spektrum zeigt u. a. ein s für die Methylenprotonen der Benzylgruppe an N(5) bei 6,32 ppm, ein weiteres s für die vier Protonen der Benzylgruppen an N(1) und N(3) bei 5,58 ppm, je ein s für die zwei Methylgruppen am Thioamidstickstoffatom und ein s für die zwei an C(1') gebundenen Methylgruppen. Auch in anderen Lösungsmitteln wie z. B. Aceton und Acetonitril werden nur zwei Arten von Benzylprotonen beobachtet. Die Spektren weisen somit auf einen symmetrischen

⁸⁾ Ein ähnliches Fragmentierungsverhalten zeigt das Reduktionsprodukt von 2-Benzamidato-5-dimethyliminio-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin [7] (s. eine spätere Mitteilung).

Schema 3

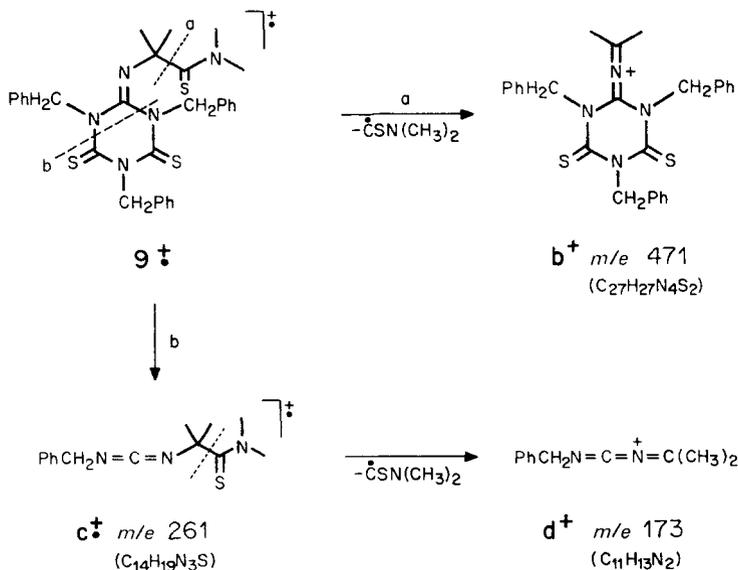


Bau der Verbindung hin. Diese Annahme wird durch das ¹³C-NMR.-Spektrum⁹⁾ bestätigt: Für die drei Ring-C-Atome findet man nur 2s, nämlich bei 175,9 ((N)₂C=S) und bei 136,0 ppm ((N)₂C=N¹⁰⁾); das C-Atom der Thioamidgruppe (C=S) absorbiert bei 203,8 ppm. Benzyl-C-Atome gibt es nur zwei Arten; das weniger intensive Signal (*t*) liegt bei 56,6, das intensivere (*t*) bei 54,9 ppm. Für N(CH₃)₂ werden zwei Signale (*q*) bei 46,5 und 43,7 ppm beobachtet. Im IR.-Spektrum (KBr) wird eine einzige $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1684 cm⁻¹ gefunden; $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{S})$ liegt bei 1196, 1152 oder 1120 cm⁻¹. Die wichtigsten Fragment-Ionen des massenspektrometrischen Zerfalls von **9** sind im Schema 4 aufgeführt. Die Formel **9** wird ferner durch die Röntgenstrukturanalyse eines nahen Verwandten (s. Kapitel 3) bestätigt.

9) ¹³C-NMR.-Spektrern in CDCl₃ bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Angabe der Multiplizität der nicht entkoppelten Signale.

10) Für Guanidin-Derivate werden chemische Verschiebungen von 153,8 und 157,7 ppm angegeben [11].

Schema 4



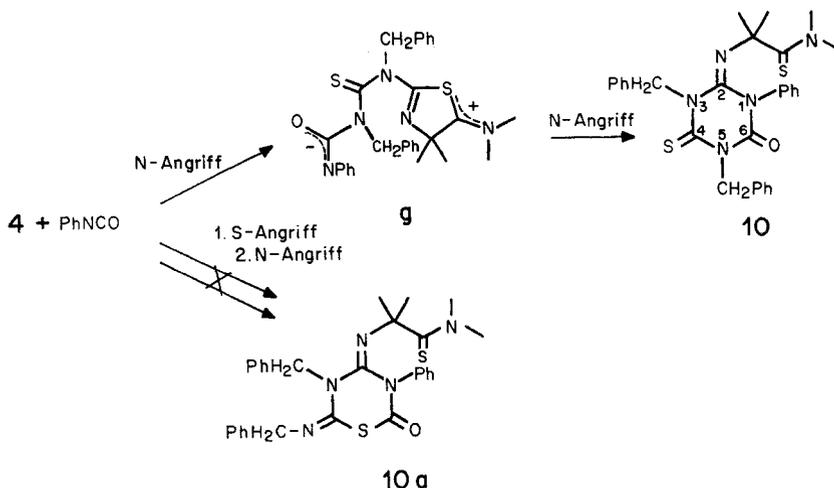
Im *Schema 3* ist der wahrscheinliche Bildungsweg für das Triazinderivat **9** angegeben¹¹⁾. Durch N-Angriff des Zwitterions **4** auf Benzylisothiocyanat entsteht zunächst das Zwischenprodukt **e**, ein [1,9-1,7(+3, -3)]-Zwitterion. Ein ähnlich gebautes Zwitterion **f** kann durch S-Angriff von **4** auf Benzylisothiocyanat gebildet werden. Angriff des endständigen N-Atoms auf das elektrophile C(2) in **e** führt schliesslich zu **9**. Der äquivalente S-Angriff in **e** würde zu einer mit **9** isomeren Verbindung der Formel **9a** führen. Auch das voranstehend erwähnte, zu **e** isomere Zwischenprodukt **f** könnte durch N- oder S-Angriff in ein 6-Ring-Derivat der Formel **9b** bzw. **9c** übergehen. Im Massenspektrum würden alle vier Strukturen **9-9c** Fragment-Ionen derselben Zusammensetzung geben; auch das IR.-Spektrum dürfte kaum eine Zuordnung ermöglichen. Nur die ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren geben eine Basis für einen Entscheid. Die Struktur **9** ist die einzige, bei der nur zwei Arten von Benzylprotonen und nur zwei Signale für die Ring-C-Atome auftreten müssen; bei der nahe verwandten Struktur **9a** könnten aber die Absorptionen der Benzylprotonen an N(3) und N(5) und die Signale für C(2) und C(6) zufällig zusammenfallen. Ähnliches könnte für die Struktur **9b** gelten.

Die Verbindung **9** bildete sich in 43% Ausbeute auch beim Erhitzen von **4** in siedendem Acetonitril, ein Experiment, das die Reversibilität der Reaktion **a** + Benzylisothiocyanat \rightleftharpoons **4** belegt (*Schema 2*).

Bei der Umsetzung von **4** mit überschüssigem Phenylisocyanat in siedendem Acetonitril entstand in 62% Ausbeute das Triazinderivat **10** (*Schema 5*). Mit der Formel **10** stehen die spektralen Daten in Einklang. Im IR.-Spektrum (KBr) wird $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ bei 1718 (vgl. $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ vom *N,N',N''*-Triphenyl-cyanursäurederivat (= 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) = 1710 cm⁻¹), $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ bei 1668 und

¹¹⁾ Formal könnte **9** auch durch eine [2+2+2]-Cycloaddition von 2 mol Benzylisothiocyanat und der valenzpolaromeren Carbodiimid-Form von **a** entstehen (vgl. [12]).

Schema 5



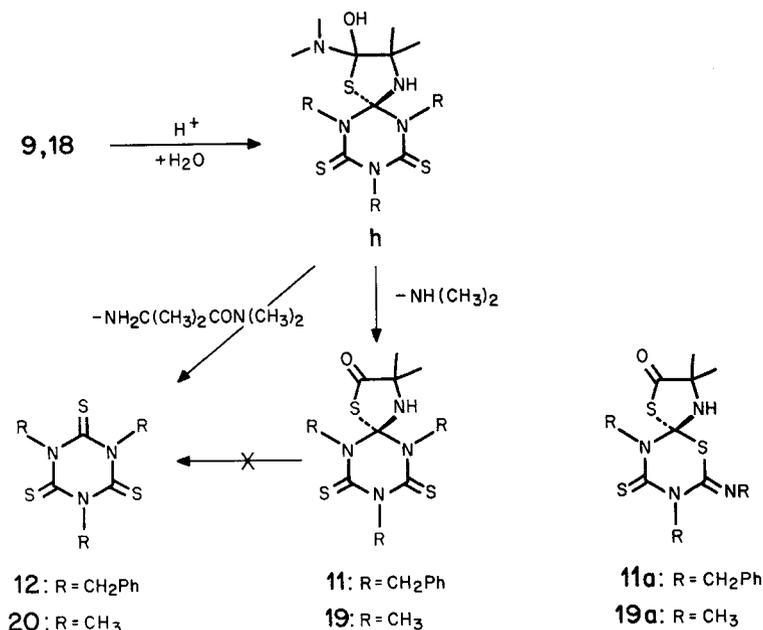
$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{S})$ (?) bei 1210, 1146 oder 1134 cm^{-1} beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die zwei PhCH_2N -Gruppen zwei getrennte s bei 5,85 und 5,68 ppm auf. Das Massenspektrum zeigt keinen M^+ -Pik; bei höchster Masse wird der Pik m/e 440, der der Abspaltung von $\text{S}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ entspricht, beobachtet; m/e 88 ($\text{SCN}^+(\text{CH}_3)_2$) wird auch registriert. Der Pik bei m/e 261 entspricht dem Fragment-Ion c^+ (Schema 4), m/e 173 dem Ion \mathbf{d}^+ und die Pike m/e 149 und 119 den Radikationen $\text{PhCH}_2\text{NCS}^+$ bzw. PhNCO^+ . Das Fragmentierungsverhalten von $\mathbf{10}$ entspricht somit demjenigen von $\mathbf{9}$.

Wie bei der Reaktion von $\mathbf{4}$ mit Benzylisothiocyanat können sich auch bei der Umsetzung von $\mathbf{4}$ mit Phenylisocyanat vier isomere Produkte bilden, die alle die gleiche massenspektrometrische Fragmentierung zeigen würden. Die Verbindung $\mathbf{10}$ entsteht durch zweimaligen N-Angriff. Der N-Angriff gefolgt von einem O-Angriff und der S-Angriff gefolgt von einem O-Angriff würden zu Isomeren ohne Carbonylgruppe führen, der S,N-Angriff hingegen das Isomere $\mathbf{10a}$ liefern. Aufgrund von Literaturangaben würde man für $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ in der Verbindung $\mathbf{10}$ einen Bereich von 1670–1750 cm^{-1} [13] und für $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ in $\mathbf{10a}$ einen solchen von 1650–1690 cm^{-1} [14] erwarten. Wir trauen uns aber nicht zu, mit Hilfe des IR.-Spektrums einen Entscheid zwischen $\mathbf{10}$ und $\mathbf{10a}$ zu treffen¹²⁾. Die Formel $\mathbf{10}$ (2maliger N-Angriff) wird in Analogie zur Bildungsweise von $\mathbf{9}$ (2maliger N-Angriff, Schema 3) vorgezogen.

Das in wässrigem Acetonitril stabile Triazinderivat $\mathbf{9}$ wurde schon unter unerwartet milden Bedingungen (längeres Stehen in 0,24*N* Salzsäurelösung in wässrigem Dioxan bei Raumtemperatur) in 52% Ausbeute zu einem dimethylamingruppenfreien Produkt der Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}_3$ vom Smp. 142,5–143° hydrolysiert. Als zweites Produkt entstand eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_3$ vom Smp. 143–144° (15%). Beim ersten handelt es sich offensichtlich nicht um eine Thio-säure, dem einfachen Folgeprodukt von $\mathbf{9}$ (Unlöslichkeit in verdünnter Lauge;

¹²⁾ Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bietet unserer Meinung nach keine Entscheidungsmöglichkeit.

Schema 6



IR.-Evidenz). Für das Hydrolyseprodukt kommen die Formeln **11** und **11a** in Frage (Schema 6). Im IR.-Spektrum (KBr) wird $\tilde{\nu}(C=O)$ der Thiolactongruppe bei 1715 cm^{-1} beobachtet (vgl. IR.-Spektrum von **7**); die Banden bei 1200 und 1183 cm^{-1} könnten von $\tilde{\nu}(C=S)$ herrühren, eine $\tilde{\nu}(C=N)$ -Absorption scheint nicht vorhanden zu sein. Das Massenspektrum zeigt keinen M^+ -Pik und ansonsten dieselben Fragment-Ionenpikie wie das MS. der Verbindung **7**; es erlaubt keine Entscheidung zwischen **11** und **11a**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hingegen steht nur mit der Formel **11** in Einklang: Charakteristische Signale sind das s für $\text{PhCH}_2\text{N}(5)$ bei $6,41\text{ ppm}$ und das AB-System mit Zentrum bei $5,49\text{ ppm}$ für die restlichen, diastereotopen Methylenprotonen; NH absorbiert als s bei $2,32\text{ ppm}$. Bei einer Verbindung der Struktur **11a** würde man 3 Sorten von Methylenprotonen erwarten.

Die Spiroverbindung **11** kann sich aus **9** durch direkten, säurekatalysierten Ringschluss $S \rightarrow C(2)$, gefolgt von Wasseranlagerung zu **h** und Abspaltung von Dimethylamin, bilden (Schema 6)¹³.

Das zweite Hydrolyseprodukt (Smp. $143\text{--}144^\circ$) ist das N,N',N'' -Tribenzyl-trithiocyanursäurederivat (= 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trithioxo-hexahydro-1,3,5-triazin, **12**; Schema 6), das Kopf-Schwanz-Trimerisierungsprodukt von Benzylisothiocyanat. Dies folgt aus der Zusammensetzung, dem Molekulargewicht (Gef. (osmometrisch): 434 ± 20), dem Massenspektrum (m/e 446 ($M^+ - 1$), 356 ($M^+ - \text{PhCH}_2$) und 148 (PhCHNCS^+)) sowie den NMR.-Spektren. Im ^1H -Spektrum wird das s von 6 äquivalenten Methylenprotonen bei $6,13\text{ ppm}$ beobachtet. Das ^{13}C -Spektrum zeigt neben

¹³) Denkbar wäre auch ein Weg via e- H^+ zu einem mit **7** (Schema 2) verwandten Zwischenprodukt, das durch N-Angriff in **11** und durch S-Angriff in **11a** übergehen könnte.

den Absorptionen der aromatischen C-Atome ein *s* bei 171,5 ((N)₂C=S) und ein *t* bei 59,8 ppm für die drei Methylen-C-Atome. Die in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindung **12** entsteht unter den angewandten sauren Hydrolysebedingungen nicht aus Benzylisothiocyanat oder der Spiroverbindung **11**; Vorläufer ist somit **h** (Schema 6).

2.2. *Reaktion mit Methylisothiocyanat.* Beim Stehen eines 1:2-Gemisches von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) und Methylisothiocyanat in Acetonitril fielen in 58% Ausbeute Kristalle des zwitterionischen 5-Dimethyliminio-2-(*N,N'*-dimethyl-1-thioisoureidato)-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolins (**13**, Schema 2) vom Zers.-Smp. 120–130° aus. Im IR.-Spektrum (KBr) werden Banden bei 1621 (C– $\overset{\delta+}{N}^{\leftarrow}$), 1598 (C=N), 1545 (C–N) und 1059 (C=S) cm⁻¹ beobachtet, ähnlich wie im Spektrum der Verbindung **4**. In Lösung erwies sich **13** als wenig stabil, so dass keine guten NMR.-Spektren erhalten wurden. Im Massenspektrum der Verbindung **13** treten die Pike *m/e* 97 (CH₃N=C=N⁺–C(CH₃)₂), 73 (CH₃NCS⁺) und 88 (S=C=N⁺(CH₃)₂) auf.

In analoger Weise wie **4** reagierte **13** mit Wasser unter Bildung von **14** (48%), mit wässriger Säure zum Hydrolyseprodukt **15** (50%) und mit Natriumborhydrid zum Reduktionsprodukt **16** (63%, Schema 2). Die drei genannten Verbindungen wurden auf die im Kapitel 2.1 angegebene Weise charakterisiert (s. exper. Teil).

Beim Stehen von **13** in Methanol entstand das Methanol-Addukt **17** (Smp. 81,5–82,5°; Schema 2) in 56% Ausbeute. Die Verbindung **17** zeigt im IR.-Spektrum eine starke C=N-Absorption bei 1576 cm⁻¹ (vgl. die entsprechenden $\tilde{\nu}$ (C=N) von **15** bei 1580 und von **16** bei 1581 cm⁻¹); das Massenspektrum ist ähnlich demjenigen von **16**. Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheinen die zwei *s* der beiden NCH₃-Gruppen bei 3,68 und 3,02 ppm, OCH₃ absorbiert bei 3,38 ppm. Diese Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Spektrum des Additionsproduktes von **13** und Tetradeuteriomethanol. Mit verdünnten Säuren wird **17** in das Thiazolinonderivat **15** umgewandelt.

Beim Kochen unter Rückfluss des (1:2)-Additionsproduktes **13** und Methylisothiocyanat in Acetonitril oder beim Erhitzen des Azirins **1** mit 3 Äquivalenten Methylisothiocyanat bildete sich das (1:3)-Addukt (Smp. 164,5–165°) der Formel **18** (Schema 3) in 47 bzw. 65% Ausbeute. Die Spektren von **18** und **9** sind einander sehr ähnlich. In den ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren von **18** werden jeweils vier Signale für die NCH₃-Protonen bzw. C-Atome beobachtet, was wiederum für die Bevorzugung der Struktur **18** gegenüber der isomeren Struktur **18a** spricht. Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde die Konstitution des (1:3)-Adduktes durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse sichergestellt (Kapitel 3).

Die milde säurekatalysierte Hydrolyse des Triazinderivates **18** (0,2*N* Salzsäure in wässrigem Dioxan) gab in 51% Ausbeute die Spiroverbindung **19** (Schema 6) vom Smp. 162–163° und das bekannte *N,N',N''*-Trimethyl-trithiocyanursäurederivat (= 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trithioxo-hexahydro-1,3,5-triazin; **20**) [15] in 3% Ausbeute. Die physikalischen Daten des letzteren stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Im ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektrum der Spiroverbindung **19** werden die Signale von zwei Arten NCH₃-Protonen bzw. C-Atomen beobachtet, was nur mit der Formel **19**, aber nicht mit der Formel **19a** in Einklang steht. Die grossen

sterischen Spannungen in **9** und **18** (vgl. die Kristallstrukturbestimmung von **18**, Kapitel 3), sind zweifellos verantwortlich für die Hydrolyse zu **11** bzw. **19**.

Benzylisothiocyanat und Methylisothiocyanat verhalten sich somit hinsichtlich ihrer Reaktion mit dem Azirin **1** sehr ähnlich; dasselbe trifft für die Folgeprodukte zu.

3. Kristallstrukturbestimmung von 2-(1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl-imino)-1,3,5-trimethyl-4,6-dithiohexahydro-1,3,5-triazin (18). – *Kristalldaten.* Die farblosen, durchsichtigen tetragonalen Prismen wurden durch Kristallisation aus Acetonitril erhalten. Die wichtigsten Kristallkonstanten von **18** ($C_{12}H_{21}N_5S_3$) sind: Raumgruppe $P4_1$ (tetragonal), $a = b = 11,305 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c = 12,820 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1638,4 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,343 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{gem.}} = 1,341 \text{ g/cm}^3$.

Intensitätsmessungen und Strukturbestimmung. Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde ein Kristallfragment mit Abmessungen von $0,4 \times 0,4 \times 0,4 \text{ mm}$ in eine *Lindemann*-Kapillare eingeschlossen. Die Messungen¹⁴⁾ mit Mo- $K\alpha$ -Strahlung (mit β -Filter) erfolgten im $\omega/2\theta$ -Messverfahren von $\theta = 0-28^\circ$.

Von insgesamt 2254 Reflexen zeigten 2114 eine Intensität von mehr als der doppelten Standard-Abweichung der Messung. Nur die letzteren wurden als beobachtet angenommen und weiter zur Strukturbestimmung verwendet. Nach den üblichen *Lorentz*- und *Polarisations*-Korrekturen wurde die Struktur mittels *Patterson*- und *Fourier*-Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren der C-, N- und S-Atome. In den letzten Verfeinerungsrunden wurden die Lagen der Wasserstoffatome als konstante Parameter mitgeführt. Es resultierte ein R-Wert von 3,4%. Resultate: siehe Tabellen 1–4 und Fig. 1 und 2 mit – bis auf die des Ringes – willkürlich gewählter Numerierung.

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome* (Standardabweichungen $\times 10^4$)

Atom	X	Y	Z
N(1)	0,2697(2)	-0,0773(2)	0,2156(2)
C(2)	0,3308(2)	-0,0558(2)	0,3097(2)
N(3)	0,4133(2)	0,0381(2)	0,2992(2)
C(4)	0,3924(2)	0,1312(2)	0,2364(2)
N(5)	0,2965(2)	0,1197(2)	0,1698(2)
C(6)	0,2461(2)	0,0114(2)	0,1467(2)
N(7)	0,3265(2)	-0,1072(2)	0,3967(2)
C(8)	0,2407(2)	-0,1918(2)	0,4403(2)
C(9)	0,2595(3)	-0,3226(2)	0,4071(2)
N(10)	0,3697(2)	-0,3639(2)	0,3953(2)
C(11)	0,4803(3)	-0,3021(3)	0,4185(3)
C(12)	0,3860(4)	-0,4854(3)	0,3596(4)
C(13)	0,1156(3)	-0,1468(3)	0,4177(3)
C(14)	0,2577(4)	-0,1897(3)	0,5596(3)
C(15)	0,2423(3)	-0,1991(2)	0,1856(3)
C(16)	0,2557(4)	0,2232(3)	0,1098(4)
C(17)	0,5130(3)	0,0411(3)	0,3737(3)
S(1)	0,1646(1)	-0,0106(1)	0,0395(0)
S(2)	0,4745(1)	0,2531(1)	0,2378(1)
S(3)	0,1432(1)	-0,4119(1)	0,3945(1)

¹⁴⁾ Die Bestimmung der Elementarzellkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem *Hilger & Watts*-Vierkreisdiffraktometer Y 290/PDP 8.

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren*
 $T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)$

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	B ₁₃	B ₁₂
N(1)	0,0060	0,0046	0,0045	-0,0002	-0,0009	-0,0000
C(2)	0,0054	0,0045	0,0045	-0,0008	-0,0008	0,0002
N(3)	0,0060	0,0051	0,0057	-0,0009	-0,0005	-0,0020
C(4)	0,0062	0,0053	0,0056	-0,0009	0,0040	0,0003
N(5)	0,0075	0,0055	0,0058	0,0021	0,0013	0,0008
C(6)	0,0066	0,0061	0,0048	0,0009	0,0010	0,0003
N(7)	0,0064	0,0050	0,0046	-0,0006	-0,0011	-0,0005
C(8)	0,0059	0,0048	0,0050	0,0007	0,0002	0,0000
C(9)	0,0069	0,0054	0,0043	0,0005	-0,0006	-0,0017
N(10)	0,0075	0,0055	0,0057	-0,0001	0,0009	0,0009
C(11)	0,0063	0,0084	0,0089	0,0012	-0,0007	0,0017
C(12)	0,0118	0,0061	0,0097	-0,0018	0,0038	0,0020
C(13)	0,0061	0,0084	0,0078	0,0014	0,0017	0,0017
C(14)	0,0114	0,0068	0,0048	-0,0008	0,0019	-0,0001
C(15)	0,0090	0,0055	0,0054	-0,0018	-0,0024	-0,0019
C(16)	0,0126	0,0068	0,0088	0,0060	0,0008	0,0025
C(17)	0,0077	0,0083	0,0081	-0,0017	-0,0037	-0,0051
S(1)	0,0117	0,0105	0,0064	0,0030	-0,0066	-0,0000
S(2)	0,0103	0,0060	0,0097	-0,0006	0,0045	-0,0054
S(3)	0,0089	0,0075	0,0082	0,0002	-0,0004	-0,0063

Tabelle 3. *Torsionswinkel*

N(1)[C(2),N(3)]C(4)	33,7°	C(6)[N(1),C(2)]N(3)	-31,3°
C(2)[N(3),C(4)]N(5)	-10,8°	N(1)[C(2),N(7)]C(8)	-14,3°
N(3)[C(4),N(5)]C(6)	-17,8°	C(2)[N(7),C(8)]C(9)	82,4°
C(4)[N(5),C(6)]N(1)	19,9°	N(7)[C(8),C(9)]N(10)	36,2°
N(5)[C(6),N(1)]C(2)	6,5°	C(8)[C(9),N(10)]C(11)	5,4°
S(3)[C(9),N(10)]C(11)	-170,4°		

Tabelle 4. *Kurze intramolekulare Abstände*

N(1)...C(8)	3,18 Å	C(8)...C(11)	2,99 Å
N(1)...C(13)	3,22 Å	C(8)...C(15)	3,27 Å
C(2)...C(13)	2,98 Å	C(9)...C(15)	3,17 Å
N(7)...N(10)	2,94 Å	N(10)...C(14)	3,15 Å
N(7)...C(11)	2,82 Å		

Van-der-Waals-Abstände: C...C = 3,40 Å, C...N = 3,25 Å.

Diskussion. Die Fig. 1 und 2 (Tab. 3 und 4) sowie eine Stereoprojektion (Fig. 3) [16] ermöglichen eine Diskussion der Konfiguration von **18**. Die Molekel, ein substituiertes 1,3,5-Triazinderivat, weist starke intramolekulare Wechselwirkungen auf. Bedingt durch die trigonale Hybridisierung der Atome C(2), N(7), C(9) und N(10) liegen die entsprechenden Torsionswinkel (Tab. 3) N(1)[C(2),N(7)]C(8) und S(3)[C(9),N(10)]C(11) nahe bei 0 (−14,3) bzw. 180° (−170,4°) und verunmöglichen dadurch der Seitenkette, eine sterisch völlig ungehinderte Lage einzunehmen.

Es treten eine Reihe von intramolekularen Abständen auf, deren Werte unterhalb der Summe der *van der Waalsschen* Radien (Tab. 4) der entsprechenden Atomarten [17] liegen. Hervorzuheben sind vor allem die folgenden kurzen Abstände C(2) ... C(13) = 2,98, N(7) ... C(11) = 2,82 und C(8) ... C(11) = 2,99 Å.

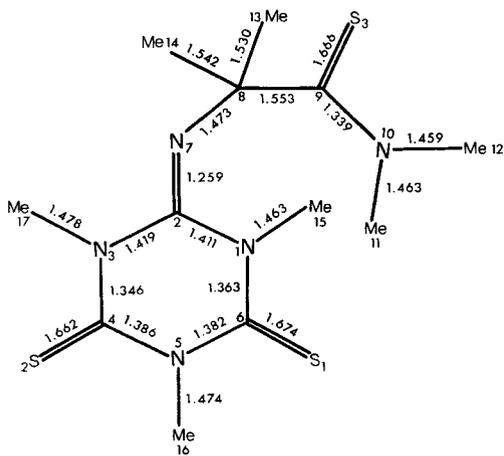
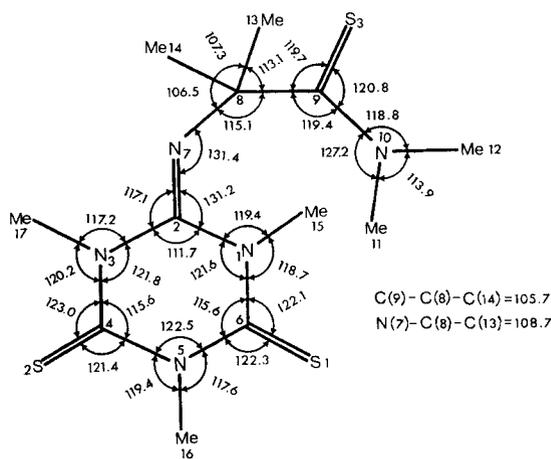


Fig. 1. Bindungslängen (geschätzte Standard-Abweichung $\sim 0,004$ Å)



C(9) - C(8) - C(14) = 105.7
N(7) - C(8) - C(13) = 108.7

Fig. 2. Bindungswinkel (geschätzte Standard-Abweichung $\sim 0,3^\circ$)

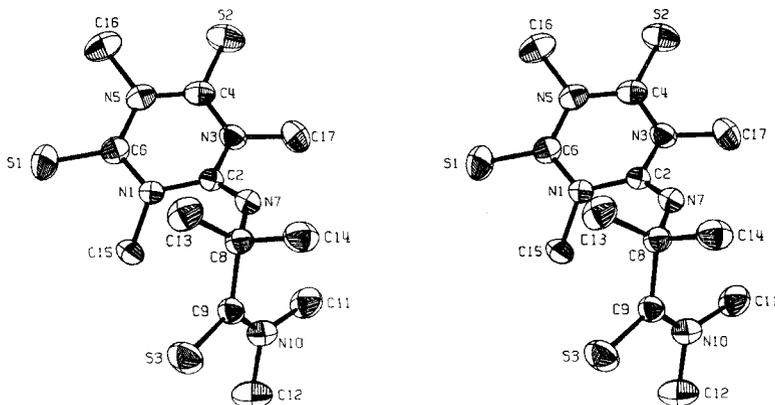


Fig. 3. Stereoprojektion von **18**

Als Auswirkung dieser sterischen Hinderungen lassen sich einige stark von der Norm abweichende Bindungswinkel ($N(1)-C(2)-N(7) = 131,2$ bzw. $C(9)-N(10)-C(11) = 127,2^\circ$) zwanglos erklären (Fig. 2). Die Öffnung dieser Winkel dürfte ganz wesentlich zur Verringerung der sterischen Wechselwirkungen beitragen.

Als weitere Folge dieser Wechselwirkungen kann auch die Abweichung des Triazin-Ringes von der planaren Form angesehen werden. Während in der Cyanursäure (= 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin) [18] die Ringatome von der besten Ebene eine r. m. s.-Abweichung von nur 0,006 Å zeigen, finden wir in der Molekel **18** eine solche von 0,134 Å. Ein weiteres Mass für diese Ringdeformationen stellen die Torsionswinkel [19] (Tab. 3) dar. Es zeigt sich am *Dreiding*-Modell, dass die gefundene Ringdeformation nötig ist, um die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen C(13) und C(15) auf ein erträgliches Mass zu reduzieren.

Die C–N-Bindungslängen (Fig. 1) im Ring variieren zwischen 1,346 und 1,419 Å im Gegensatz zur Cyanursäure [18] wo C–N-Bindungslängen zwischen 1,369 und 1,372 gefunden wurden. Die starken Unterschiede in den C–N-Bindungslängen von **18** dürften einerseits auf den unterschiedlichen Ring-Substituenten, andererseits auf den beobachteten Deformationen des Ringsystems beruhen. Die C(2)–N(7)-Bindung weist mit 1,259 Å einen ausgesprochenen Doppelbindungscharakter auf. Im übrigen zeigen die Bindungslängen etwa die zu erwartenden Werte. Das gleiche gilt, mit einigen schon erwähnten Ausnahmen, auch für die Bindungswinkel. Erwähnenswerte intermolekulare Wechselwirkungen sind keine vorhanden, liegt doch der kürzeste Kontakt bei 3,47 Å.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Umsetzung von Isothiocyanaten mit 2-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin zu polyfunktionalisierten heterocyclischen Verbindungen führt. Diese Umsetzungen haben damit auch synthetisches Interesse.

In einer im Druck befindlichen Arbeit haben *Schaumann et al.*¹⁵⁾ die Umsetzungen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin mit Isothiocyanaten nochmals untersucht. Die Autoren sind, soweit es sich um dieselben Verbindungen handelt, zu denselben Strukturformeln wie wir in der vorliegenden Arbeit gekommen.

Wir danken der Instrumentellen Analytik des Organisch-chemischen Instituts der Universität Zürich für Analysen und Spektren, insbesondere den Herren *W. Schwotzer* (NMR.) und *N. Bild* (MS.), sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* bestens für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [8] [20]. Smp. auf einem *Mettler* FP-2-Gerät. UV.-Spektren (wenn nicht anders angegeben, in 95proz. Äthanol): wenn es nicht ausdrücklich erwähnt wird, dass es sich um λ_{\min} handelt, sind die angegebenen Werte λ_{\max} in nm (log ϵ). IR.-Spektren: wenn nicht anders vermerkt, in KBr. Massenspektren (MS.) an einem *Varian*-Gerät (MAT 711); Angabe der Pike in *m/e* (rel. %); hochaufgelöste Pike sind mit * bezeichnet.

1. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (1**) mit Benzylisothiocyanat.** – 1.1. 4,4-Dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin-5-dimethyliminium-2-(N,N'-*ä*ibenzyl-1-thioisoureidat) (**4**). 1,013 (9,0 mmol) **1** und 2,680 (18,0 mmol) Benzylisothiocyanat wurden 4 Std. im Eisbad gerührt. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril/Äther kristallisiert: 1,697 g (46%) **4**, Smp. 115–119° (Zers.). – UV. (CH_3CN , Uvasol): 348 S (3,23), 249 (4,37). – IR.: 1617 ($C=N^{\delta+}$), 1600 (C=N), 1532 (C–N), 1353, 1144 oder 1132 oder 1074 (C=S), 964, 948, 703. – ¹H-NMR.

¹⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. *E. Schaumann* für die Übersendung eines Vorabdruckes (Mai 1976).

(CD₃CN): 7,5–7,05 (*m*, 10 arom. H); 5,73 (*s*, PhCH₂N(1′)); 4,63 (*s*, PhCH₂N(3′)); 3,46 und 3,26 (2*s*, N(CH₃)₂); 1,42 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 261* (C₁₄H₁₉N₃S, 3), 173* (PhCH₂NCNC(CH₃)₂⁺, 13), 149 (8), 91 (100), 88* (CSN(CH₃)₂⁺, 7), 65 (12).

C ₂₂ H ₂₆ N ₄ S ₂	Ber. C 64,35	H 6,38	N 13,64	S 15,63%
(410,62)	Gef. „ 64,31	„ 6,43	„ 13,38	„ 15,68%

1.2. Hydrolysen. 1.2.1. Zu 3,5-Dibenzyl-1-(1-dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-dithiobiuret (5). 404 mg (0,98 mmol) **4** wurden in 5 ml Acetonitril und 2 ml Wasser 2 Std. bei RT. gerührt. Das kristalline farblose Produkt wurde abfiltriert und aus Aceton/Methylenchlorid umkristallisiert: 260 mg (62%) **5** vom Smp. 118,7–119,1°. – UV.: 267 (4,22). – IR.: 3267 und 3200 (NH), 1618 (tert. Amid), 1517 (Aromat), 1418, 1174 und/oder 1162 ((N)₂C=S), 703. – ¹H-NMR.: Im ¹H-NMR.-Spektrum treten schon direkt nach dem Auflösen von **5** auch die Signale der cyclisierten Verbindung **7** (s. 1.2.2) auf. Das Verhältnis 5/7 betrug nach 1 Std. ca. 2:1. – ¹H-NMR. von **5**: 12,40 (br. s, NH); 7,5–7,1 (*m*, 10 arom. H); 5,69 und 4,76 (2*s*, 2PhCH₂N); 2,96 (*s*, N(CH₃)₂); 1,57 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 383 (M⁺ – HN(CH₃)₂, 1), 355 (M⁺ – HCON(CH₃)₂, 1), 234 (3), 206 (PhCH₂NHCSNC(CH₃)₂⁺, 10), 194 (6), 173 (3), 149 (PhCH₂NCS⁺, 7), 106 (PhCH₂NH⁺, 24), 91 (100), 83 (10), 72 (CON(CH₃)₂⁺, 14), 65 (23).

C ₂₂ H ₂₈ N ₄ OS ₂	Ber. C 61,65	H 6,58	N 13,07	S 14,96%
(428,63)	Gef. „ 61,41	„ 6,47	„ 13,20	„ 14,92%

1.2.2. Zu 2-(N,N′-Dibenzylthioureido)-4,4-dimethyl-Δ²-1,3-thiazolin-5-on (7). 286 mg (0,70 mmol) **4** wurden in 4 ml 0,1*N* Salzsäure und 4 ml Aceton über Nacht bei RT. gerührt. Das ausgefallene farblose Rohprodukt wurde abgenutscht. Nach Umkristallisation aus Chloroform/Äther wurden 167 mg (63%) **7** vom Smp. 106,1–106,9° gewonnen. – UV.: 276 (4,09), 240 *S*, (4,11); λ_{min} 256 (3,96). – IR.: 3116 (NH), 1724 und 1705 (C=O), 1590 (C=N), 1550 br. (C–N), 1455, 1350, 1175 ((N)₂C=S), 968, 703, 696. – ¹H-NMR.: 12,40 (br. s, NH, mit D₂O austauschbar); 7,55–7,2 (*m*, 10 arom. H); 5,80 (*s*, PhCH₂N(1′)); 4,95 (*d*, *J* = 4,5, PhCH₂N(3′)); 1,34 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR.: 206,3 (*s*, C(5)); 182,3 (*s*, (N)₂C=S); 155,6 (*s*, C(2)); 136,5–126,5 (aromat. C); 80,5 (*s*, C(CH₃)₂); 55,7 und 51,3 (2*t*, PhCH₂N(1′) und PhCH₂N(3′)); 25,3 (*q*, C(CH₃)₂). – MS.: 383* (M⁺, C₂₀H₂₁N₃OS₂, 3), 355 (M⁺ – CO, 2), 206* (PhCH₂NHCSNC(CH₃)₂⁺, 22), 149 (PhCH₂NCS⁺, 35), 106 (PhCH₂NH⁺, 37), 91 (100), 89 (11), 83* (NHCNC(CH₃)₂⁺, 11), 65 (35).

C ₂₀ H ₂₁ N ₃ OS ₂	Ber. C 62,63	H 5,52	N 10,96	S 16,72%
(383,54)	Gef. „ 62,73	„ 5,52	„ 10,86	„ 16,55%

1.2.3. Cyclisierung von **5** zu **7**. 51 mg (0,12 mmol) **5** wurden in 3 ml Methylenchlorid gelöst und mit 3 ml 0,1*N* Salzsäure 20 Std. bei RT. gerührt. Nach der Extraktion mit Methylenchlorid und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Äther wurden 32 mg (70%) **7** vom Smp. 107,3–108,0° isoliert. Die spektralen Daten (IR., NMR., MS.) stimmten mit dem unter 1.2.2 beschriebenen Produkt überein.

1.2.4. Umsetzung von **5** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu 3-Benzyl-2-benzylimino-6-methoxycarbonyl-2,3-dihydro-4*H*-1,3-thiazin-4-on (6) [10]. 92 mg (0,22 mmol) **5** wurden bei 35–40° in 6 ml Methanol gelöst und 54 mg (0,38 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 1 ml Methanol zugeetropt. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde das Rohprodukt abgenutscht. Nach Umkristallisation aus Aceton erhielt man 45 mg (57%) **6** vom Smp. 147,2–148,1° ([10]: 149°). **6** wurde durch direkten Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material [10] identifiziert (IR., NMR., MS.).

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	Ber. C 65,55	H 4,95	N 7,65	S 8,75%
(366,43)	Gef. „ 65,74	„ 5,22	„ 7,75	„ 8,63%

1.3. Reduktion von **4** zu 2-(N,N′-Dibenzylthioureido)-5-dimethylamino-4,4-dimethyl-Δ²-1,3-thiazolin (8). 358 mg (0,87 mmol) **4** wurden in 5 ml Acetonitril gelöst und innerhalb der nächsten 60 Min. unter Rühren bei Eisbadtemp. 179 mg (4,71 mmol) Natriumborhydrid in 3 Portionen zugegeben. Nach weiteren 45 Min. wurde mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und 2maliger Chromatographie an Alox (Pentan/Äther 3:1) wurden 197 mg (55%) reines **8** als farbloses Öl isoliert. Kristallisation aus Äther/Pentan lieferte farblose Kristalle vom Smp. 76,2–77,1°. – UV.: 271 (4,22). – IR.: 1581 br. (C=N), 1550 (C–N), 1457, 1405, 1349, 1181 ((N)₂C=S), 1065, 962, 956. – ¹H-NMR.: 12,98 (br. s, NH, mit D₂O austauschbar), 7,4–7,05 (10 arom. H); 6,09 und 5,52 (AB-System, *J*(AB) = 16,5,

PhCH₂N(1'); 4,85 (*d*, *J* = 4,5, PhCH₂N(3'), mit D₂O → *s*); 4,50 (*s*, H–C(5)); 1,93 (*s*, N(CH₃)₂); 1,32 und 1,12 (2*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 412 (*M*⁺, <1), 263 (*M*⁺ – PhCH₂NCS, 4), 219 (263 – N(CH₃)₂, 3), 173 (PhCH₂NCNC(CH₃)₂⁺, 47), 149 (PhCH₂NCS⁺, 12), 99 (C(CH₃)₂CHN(CH₃)₂⁺, 12), 91 (100), 90 (CH(SH)N(CH₃)₂⁺, 22), 84 (13), 83 (66), 65 (16).

C ₂₂ H ₂₈ N ₄ S ₂	Ber.	C 64,04	H 6,84	N 13,58	S 15,54%
(412,63)	Gef.	., 64,24	., 7,05	., 13,36	., 15,20%

1.4. 1,3,5-Tribenzyl-2-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylimino)-hexahydro-1,3,5-triazin-4,6-dithion (**9**). 1.4.1. Aus **1** und Benzylisothiocyanat. 480 mg (4,29 mmol) **1** und 1,920 g (12,88 mmol) Benzylisothiocyanat wurden in 5 ml Acetonitril unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 1.4.2. wurden 1,165 g (49%) **9** vom Smp. 119,0–120,1° isoliert. **9** war mit der unter 1.4.2. beschriebenen Verbindung identisch (IR., MS.).

C ₃₀ H ₃₃ N ₅ S ₃	Ber.	C 64,37	H 5,94	N 12,51	S 17,18%
(559,81)	Gef.	., 64,35	., 6,01	., 12,61	., 17,16%

1.4.2. Aus **4** und Benzylisothiocyanat. 386 mg (0,94 mmol) **4** und 700 mg (4,70 mmol) Benzylisothiocyanat wurden in 10 ml Acetonitril 17 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Kieselgel (Toluol) und Umkristallisation aus Äther/Hexan wurden 301 mg (57%) **9** als gelbliche Kristalle vom Smp. 119,7–120,6° isoliert. – UV.: 285 (4,62). – IR.: 1684 ((N)₂C=N), 1498, 1443, 1430, 1420, 1412 und 1403 (C–N-Banden), 1357, 1248, 1196 und/oder 1152 und/oder 1120 (C=S), 1027, 948, 703. – ¹H-NMR.: 7,5–7,0 (*m*, 15 arom. H); 6,32 (*s*, PhCH₂N(5)); 5,58 (*s*, PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 3,14 und 2,64 (2*s*, N(CH₃)₂); 1,68 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹H-NMR. (CD₃COCD₃): 7,4–7,0 (*m*, 15 arom. H); 6,26 (*s*, PhCH₂N(5)); 5,64 (*s*, PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 3,19 und 2,94 (2*s*, N(CH₃)₂); 1,72 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹H-NMR. (CD₃CN): 7,5–6,9 (*m*, 15 arom. H); 6,27 (*s*, PhCH₂N(5)); 5,63 (*s*, PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 3,15 und 2,87 (2*s*, N(CH₃)₂); 1,65 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR.: 203,8 (*s*, CSN(CH₃)₂); 175,9 (*s*, (N)₂C=S); 136,0 und 135,4 (2*s*, (N)₂C=N und 1 arom. C); 130,5–127,0 (aromat. C); 66,1 (*s*, C(CH₃)₂); 56,6 (*t*, PhCH₂N(5)); 54,9 (*t*, PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 46,5 und 43,7 (2*q*, N(CH₃)₂); 32,5 (*q*, C(CH₃)₂). – MS.: 471 (*M*⁺ – CSN(CH₃)₂, <1), 261 (*M*⁺ – 2PhCH₂NCS, 1), 173 (PhCH₂NCNC(CH₃)₂⁺, 7), 149 (PhCH₂NCS⁺, 8), 91 (100), 65 (13).

C ₃₀ H ₃₃ N ₅ S ₃	Ber.	C 64,37	H 5,94	N 12,51	S 17,18%
(559,81)	Gef.	., 64,42	., 5,98	., 12,71	., 17,28%

1.4.3. Durch Thermolyse von **4**. 949 mg (2,31 mmol) **4** wurden in 6 ml Acetonitril 16 Std. unter Rückfluss erhitzt und wie unter 1.4.2. beschrieben aufgearbeitet: 278 mg (43%) **9** vom Smp. 118,5–119,7°. **9** war mit der unter 1.4.2. beschriebenen Substanz identisch (IR.-Evidenz).

C ₃₀ H ₃₃ N ₅ S ₃	Ber.	C 64,37	H 5,94	N 12,51	S 17,18%
(559,81)	Gef.	., 64,52	., 5,80	., 12,65	., 17,46%

1.5. 3,5-Dibenzyl-2-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylimino)-1-phenyl-4-thioxo-hexahydro-1,3,5-triazin-6-on (**10**). 1.5.1. Aus **4** und Phenylisocyanat. 280 mg (0,68 mmol) **4** und 407 mg (3,42 mmol) Phenylisocyanat wurden in 5 ml Acetonitril 5 Std. bei 60° Badtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel (Aceton/Pentan 1:5) und an Alox (Toluol) wurden 224 mg (62%) **10** isoliert. Umkristallisation aus Äther/Pentan lieferte farblose Kristalle vom Smp. 126,5–127,5°. – UV.: 280 (4,46). – IR.: 1718 ((N)₂C=O, vgl. (N)₂C=O-Bande der Triphenylcyanursäure bei 1710), 1668 br. ((N)₂C=N), 1497, 1443, 1430, 1411 und 1390 (C–N-Banden), 1210 und/oder 1134 (C=S), 731. – ¹H-NMR.: 7,55–6,7 (*m*, 15 arom. H); 5,85 (*s*, PhCH₂N(5)); 5,68 (*s*, PhCH₂N(3)); 2,90 und 2,61 (2*s*, N(CH₃)₂); 1,35 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 261 (PhCH₂NCNC(CH₃)₂CSN(CH₃)₂⁺, 2), 173 (PhCH₂NCNC(CH₃)₂⁺, 18), 149 (7), 119 (PhNCO⁺, 20), 91 (100), 88 (8), 65 (11).

C ₂₉ H ₃₁ N ₅ O ₂ S ₂	Ber.	C 65,75	H 5,90	N 13,22	S 12,10%
(529,73)	Gef.	., 65,55	., 5,85	., 13,13	., 11,85%

1.6. Hydrolyse von **9** zu 1,3,5-Tribenzyl-4,6-dithioxo-hexahydro-1,3,5-triazin-2-spiro-2'-(4',4'-dimethyl-1',3'-thiazolidin)-5'-on (**11**) und 1,3,5-Tribenzyl-hexahydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trithion (**12**). 691 mg (1,24 mmol) **9** wurden in 20 ml Dioxan und 5 ml 1,2*N* Salzsäure 16 Std. bei RT. unter Rühren hydrolysiert. Die Produkte wurden mit Methylchlorid extrahiert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Chromatographie an Kieselgel wurden zwei Produkte isoliert. Von **11** erhielt man nach Kristallisation aus Methylchlorid/Äther 345 mg (52%) als schwach gelbe Kristalle

(Platten) vom Smp. 142,6–143,0°. – UV.: 281 (4,12). – IR.: 3406 (NH), 1715 (C=O), 1607 und 1496 (Aromaten), 1454, 1430, 1403 und 1380 (C–N-Banden), 1352, 1306, 1200 oder 1183 (C=S), 960, 842, 702. – ¹H-NMR.: 7,6–6,9 (15 arom. H); 6,41 (*s*, PhCH₂N(5)); 6,26 und 4,72 (*AB*-System, *J*(*AB*) = 16,2, je 1H von PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 2,32 (*s*, NH, mit D₂O austauschbar); 1,36 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR.: 201,2 (*s*, C(5')); 178,3 (*s*, (N)₂C=S); 136,5–125,5 (aromat. C); 100,0 (*s*, C(2)); 69,6 (*s*, C(CH₃)₂); 57,1 (*t*, PhCH₂N(5)); 53,3 (*d* × *d*, PhCH₂N(1) und PhCH₂N(3)); 27,8 (*g*, C(CH₃)₂). – MS.: 383 (*M*⁺ – PhCH₂NCS, 1), 206 (PhCH₂NHCSNC(CH₃)₂⁺, 7), 149 (PhCH₂NCS⁺, 10), 106 (PhCH₂NH⁺, 13), 91 (100), 65 (15), 58 (8), 28 (15).

C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₃	Ber. C 63,12	H 5,29	N 10,51	S 18,05%
(532,75)	Gef. „ 63,34	„ 5,36	„ 10,29	„ 18,12%

Von **12** wurden nach Umkristallisation aus Äther/Pentan 82 mg (15%) gelbe Kristalle (Nadeln) vom Smp. 143,1–143,7° gewonnen. – UV.: 298 (4,57). – IR.: 1608 und 1496 (Aromaten), 1386 (C–N), 1355, 1202 oder 1187 (C=S), 1012, 960, 723, 692. – ¹H-NMR.: 7,3–6,95 (*m*, 15 arom. H); 6,13 (*s*, PhCH₂N(1)), PhCH₂N(3) und PhCH₂N(5)). – ¹³C-NMR.: 171,5 (*s*, (N)₂C=S); 134,5–127,0 (aromat. C); 59,8 (*t*, PhCH₂N(1), PhCH₂N(3) und PhCH₂N(5)). – MS.: 446 (*M*⁺ – 1, 10), 356 (13), 149 (PhCH₂NCS⁺, 10), 148 (35), 102 (15), 91 (100), 65 (20).

C ₂₄ H ₂₁ N ₃ S ₃	Ber. C 64,40	H 4,73	N 9,39	S 21,48%
(447,65)	Gef. „ 64,30	„ 4,83	„ 9,32	„ 21,21%

2. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) mit Methylisothiocyanat.

2.1. *4,4-Dimethyl-Δ²-1,3-thiazolin-5-dimethyliminium-2-(N,N'-dimethyl-thioisoureidat) (13)*. 2,889 g (39,6 mmol) Methylisothiocyanat und 2,217 g (19,8 mmol) **1** wurden in 4 ml Acetonitril über Nacht bei RT. gerührt. Das ausgefallene Produkt **13** wurde nach mehrmaligem Waschen mit Acetonitril/Äther und anschliessendem Abzentrifugieren in reiner Form isoliert: 2,967 g (58%) vom Smp. 120–130° (Zers.). – IR.: 1621 (C–N^{δ+}), 1598 (C=N), 1545 (C–N), 1399, 1317, 1135 oder 1094 oder 1059 (C=S), 937, 766. – MS.: 243 (*M*⁺ – CH₃, 6), 203 (CH₃NHCSN(CH₃)CSNC(CH₃)₂⁺, 82), 158 (SCNCSNC(CH₃)₂⁺, 94), 143 (SCNCSNCCCH₃⁺, 41), 130 (CH₃NHCSNC(CH₃)₂⁺, 47), 129 (33), 118* (C₄H₁₀N₂S, 59), 100 (SCNC(CH₃)₂⁺, 45), 97 ((CH₃)₂CNCNCH₃⁺, 55), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 18), 83 (HNCNC(CH₃)₂⁺, 20), 74* (CH₃NHCS⁺, 100), 73 (CH₃NCS⁺, 73), 72* (CH₂NCS⁺ und OCN(CH₃)₂⁺, 57), 71 (CH₃NHCNCH₃⁺, 43). Neben den aufgeführten Piken traten Signale des Wasseranlagerungsproduktes **14** und des Hydrolyseproduktes **15** auf.

C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₂	Ber. C 46,48	H 7,02	N 21,69	S 24,82%
(258,42)	Gef. „ 46,24	„ 7,18	„ 21,46	„ 25,03%

2.2. *Hydrolysen*. 2.2.1. *Zu 1-(1-Dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-3,5-dimethyl-dithiobiuret (14)*. 157 mg (0,61 mmol) **13** wurden in 5 ml Wasser 1 Std. bei RT. und unter Rühren hydrolysiert. Nach der Extraktion mit Methylenechlorid und Umkristallisation aus Methylenechlorid/Aceton wurden 81 mg (48%) **14** als farblose Kristalle vom Smp. 127,2–128,2° gewonnen. – UV.: 276 (3,98), 256 (3,98); λ_{min} 265 (3,96). – IR.: 3260 und 3139 (NH), 1621 (tert. Amid), 1569 und 1520 (C–N), 1433, 1390, 1242 und 1223 ((N)₂C=S), 1064, 1052, 1038, 779, 705. – ¹H-NMR.: 3,68 und 3,15 (2*s*, CH₃N(3) und CH₃N(5)); 3,03 (*s*, N(CH₃)₂); 1,70 (*s*, C(CH₃)₂). Im ¹H-NMR.-Spektrum treten einige Zeit nach dem Lösen von **14** Signale der cyclisierten Verbindung **15** (s. 2.2.2) auf. – MS.: 276 (*M*⁺, 3), 231 (*M*⁺ – HN(CH₃)₂, 9), 203 (*M*⁺ – HCON(CH₃)₂, 15), 173 (16), 158 (SCNCSNC(CH₃)₂⁺, 19), 143 (SCNCSNCCCH₃⁺, 10), 130 (CH₃NHCSNC(CH₃)₂⁺, 30), 118 (C₄H₁₀N₂S, 27), 104 (CH₃NHCSNHCH₃⁺, 37), 100 (SCNC(CH₃)₂⁺, 33), 97 (CH₃NCNC(CH₃)₂⁺, 19), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 46), 74 (CH₃NHCS⁺, 50), 73 (CH₃NCS⁺, 58), 72 (OCN(CH₃)₂⁺, 100).

C ₁₀ H ₂₀ N ₄ O ₂ S	Ber. C 43,45	H 7,30	N 20,27	S 23,20%
(276,43)	Gef. „ 43,26	„ 7,20	„ 20,55	„ 23,06%

2.2.2. *Zu 2-(N,N'-Dimethylthioisoureido)-4,4-dimethyl-Δ²-1,3-thiazolin-5-on (15)*. 184 mg (0,71 mmol) **13** wurden in einem Gemisch von 2 ml Methylenechlorid und 6 ml 0,1*N* Salzsäure über Nacht bei RT. und unter Rühren hydrolysiert. Ausschütteln mit Methylenechlorid und Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther 4:1) führte zu **15**. Nach Umkristallisation aus Äther/Pentan wurden 82 mg (50%) **15** vom Smp. 90,5–91,3° isoliert. – UV.: 269 (4,12), 237 (4,05); λ_{min} 251 (3,97). – IR.: 3130 (NH), 1727 und 1711 (C=O), 1594 (C=N), 1553 (C–N), 1370, 1286 oder 1233

$(\text{N})_2\text{C}=\text{S}$), 1052, 723. – $^1\text{H-NMR.}$: 11,66 (br. s, NH); 3,79 (s, $\text{CH}_3\text{N}(1')$); 3,20 (d, $J = 2,4$, $\text{CH}_3\text{N}(3')$); 1,48 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 231 (M^+ , 27), 203 ($M^+ - \text{CO}$, 45), 130 ($\text{CH}_3\text{NHCSNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 64), 129 (23), 115 (11), 100 (23), 97 ($\text{CH}_3\text{NCNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 25), 74 (59), 73 (CH_3NCS^+ , 100), 72 (CH_2NCS^+ , 50).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}_2$	Ber. C 41,53	H 5,66	N 18,16	S 27,72%
(231,34)	Gef. ,, 41,62	,, 5,74	,, 18,09	,, 27,49%

2.3. Reduktion von **13** zu 5-Dimethylamino-2-(N,N'-dimethylthioureido)-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin (**16**). Zu 238 mg (0,92 mmol) **13** in 7 ml Acetonitril wurden bei Eisbadtemp. unter Argon in 2 Portionen (innerhalb 30 Min.) 189 mg (5,00 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach 60 Min. weiterem Röhren wurde mit Wasser versetzt und das Produkt mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Chromatographie an Kieselgel (Äther/Pentan 1:3) und Umkristallisation aus Äther/Pentan ergab 152 mg (63%) **16** vom Smp. 92,3–93,1°. – UV.: 266 (4,29). – IR.: 3170 (NH), 1581 br. ($\text{C}=\text{N}$), 1455, 1440, 1372, 1282 ($(\text{N})_2\text{C}=\text{S}$), 1066, 1039, 1025, 878, 756, 673. – $^1\text{H-NMR.}$: 12,27 (br. s, NH, mit D_2O austauschbar); 4,63 (s, $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,85 (s, $\text{CH}_3\text{N}(1')$); 3,12 (d, $J = 4,5$, $\text{CH}_3\text{N}(3')$, mit $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$ s); 2,18 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,50 und 1,25 (2s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 260 (M^+ , 57), 187 ($M^+ - \text{CH}_3\text{NCS}$, 9), 171 (90), 99 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHN}(\text{CH}_3)_2^+$, 52), 98 (36), 97 ($\text{CH}_3\text{NCNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 90), 90 ($\text{CH}(\text{SH})\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$, 19), 84 (36), 83 ($\text{HNCNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 30), 73 (CH_3NCS^+ , 22), 71* ($\text{CH}_3\text{NHCNCH}_3^+$, 100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$	Ber. C 46,12	H 7,74	N 21,51	S 24,62%
(260,43)	Gef. ,, 45,89	,, 7,54	,, 21,68	,, 24,41%

2.4. Methanolyse. 2.4.1. Zu 5-Dimethylamino-2-(N,N'-dimethylthioureido)-5-methoxy-4,4-dimethyl- Δ^2 -1,3-thiazolin (**17**). 151 mg (0,58 mmol) **13** wurden in 1 ml Methanol gelöst. Aus der Lösung kristallisierte **17** farblos aus. Durch teilweises Abziehen des Methanols und Zufügen von Äther/Pentan wurden 95 mg (56%) **17** vom Smp. 81,5–82,5° isoliert. – UV.: 264 (4,21). – IR.: 1576 ($\text{C}=\text{N}$), 1464, 1446, 1371, 1287 oder 1241 ($(\text{N})_2\text{C}=\text{S}$), 1087, 1062, 1049, 726. – $^1\text{H-NMR.}$: 12,13 (br. s, NH); 3,68 (s, $\text{CH}_3\text{N}(1')$); 3,38 (s, CH_3O); 3,02 (d, $J = 4,5$, $\text{CH}_3\text{N}(3')$); 2,51 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,43 und 1,37 (2s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Das $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum der zwitterionischen Verbindung **13** in CD_2OD zeigte Signale bei 3,65 (s, $\text{CH}_3\text{N}(1')$); 3,03 (s, $\text{CH}_3\text{N}(3')$); 2,50 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,43 und 1,36 (2s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 290 (M^+ , 4), 171 ($M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{NCS}(\text{OCH}_3)$, 22), 129 (10), 98 ($(\text{CH}_3)_2\text{NCC}(\text{CH}_3)_2^+$, 20), 97 ($\text{CH}_3\text{NCNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 100), 88 ($\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^+$, 12), 83 (12), 74 (CH_3NHCS^+ , 12), 73 (CH_3NCS^+ , 53), 72 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)_2^+$ und/oder CH_2NCS^+ , 32), 71 (29).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}_2$	Ber. C 45,49	H 7,64	N 19,29	S 22,07%
(290,45)	Gef. ,, 45,71	,, 7,87	,, 19,52	,, 22,79%

2.4.2. Saure Hydrolyse von **17** zu **15**. 200 mg (0,69 mmol) **17** wurden in 3 ml Methylenchlorid und 7 ml 0,1N Salzsäure 17 Std. bei RT. gerührt. Nach Extraktion mit Methylenchlorid, Eindampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Äther betrug die Ausbeute an **15** 81 mg (51%, Smp. 90,8–91,6°). Die Substanz wurde durch direkten Vergleich mit der unter 2.2.2 beschriebenen identifiziert (IR., NMR., MS.).

2.5. 2-(1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylimino)-1,3,5-trimethyl-hexahydro-1,3,5-triazin-4,6-dithion (**18**). 2.5.1. Aus **1** und Methylisothiocyanat. 248 mg (2,21 mmol) **1** und 485 mg (6,64 mmol) Methylisothiocyanat wurden in 4 ml Acetonitril 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen fielen 518 mg (71%) **18** aus. Umkristallisation aus Acetonitril ergab 476 mg (65%) **18** vom Smp. 164,5–165,1°. – UV.: 276 (4,70). – IR.: 1672 ($(\text{N})_2\text{C}=\text{N}$), 1495, 1470, 1456, 1445, 1438 und 1426 ($\text{C}-\text{N}$ -Banden), 1383, 1371, 1363, 1351, 1283 und/oder 1167, 1156, 1131 und 1090 ($\text{C}=\text{S}$), 709. – $^1\text{H-NMR.}$: 3,97 (s, $\text{CH}_3\text{N}(5)$); 3,56 (s, $\text{CH}_3\text{N}(1)$ und $\text{CH}_3\text{N}(3)$); 3,46 und 3,41 (2s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 1,75 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 205,7 (s, $\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$); 176,0 (s, $(\text{N})_2\text{C}=\text{S}$); 132,7 (s, $(\text{N})_2\text{C}=\text{N}$); 65,9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 46,7 und 44,7 und 43,3 (3g, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{N}(5)$); 40,6 (g, $\text{CH}_3\text{N}(1)$ und $\text{CH}_3\text{N}(3)$); 32,8 (g, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 243* ($M^+ - \text{CSN}(\text{CH}_3)_2$, 94), 97* ($\text{CH}_3\text{NCNC}(\text{CH}_3)_2^+$, 100), 88* ($\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^+$, 7), 73 (12).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{S}_3$	Ber. C 43,48	H 6,38	N 21,12	S 29,01%
(331,52)	Gef. ,, 43,22	,, 6,34	,, 21,34	,, 28,73%

2.5.2. Aus **13** und Methylisothiocyanat. 161 mg (0,62 mmol) **13** und 228 mg (3,12 mmol) Methylisothiocyanat in 6 ml Acetonitril unter Argon wurde 4,5 Std. unter Röhren auf 70° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand an Kieselgel (Essigester/Pentan 1:3)

chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Aceton wurden 97 mg (47%) **18** vom Smp. 165,7–166,2° isoliert. Das IR.-Spektrum war mit dem unter 2.4.1 aufgeführten identisch.

$C_{12}H_{21}N_5S_3$ Ber. C 43,48 H 6,38 N 21,12 S 29,01%
(331,52) Gef. „ 43,27 „ 6,38 „ 21,37 „ 28,69%

2.6. Hydrolyse von **18** zu 1,3,5-Trimethyl-4,6-dithiohexahydro-1,3,5-triazin-2-spiro-2'-(4',4'-dimethyl-1',3'-thiazolidin)-5'-on (**19**) und 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trithion (**20**). 420 mg (1,27 mmol) **18** wurden in einem Gemisch aus 26 ml Dioxan und 6 ml 1,2N Salzsäure 9,5 Std. bei RT. geführt. Nach Extraktion mit Methylenchlorid und Abziehen des Lösungsmittels wurden durch Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther 198 mg (51%) **19** vom Smp. 162,3–163,1° gewonnen. – UV.: 278 (4,49). – IR.: 3370 (NH), 1716 (C=O), 1493, 1468, 1414, 1393 und 1376 (C–N-Banden), 1314, 1238 und/oder 1128 (C=S), 1087, 998, 853, 728. – 1H -NMR.: 3,91 (s, $CH_3N(5)$); 3,53 (s, $CH_3N(1)$ und $CH_3N(3)$); 2,61 (br.s, NH, mit D_2O austauschbar); 1,53 (s, $C(CH_3)_2$). – ^{13}C -NMR.: 201,4 (s, $CSN(CH_3)_2$); 177,3 (s, $(N)_2C=S$); 99,8 (s, $C(2)$); 69,4 (s, $C(CH_3)_2$); 44,4 (q, $CH_3N(5)$); 37,5 (q, $CH_3N(1)$ und $CH_3N(3)$); 28,1 (q, $C(CH_3)_2$). – MS.: 304 (M^+ , 9), 219 (13), 203 ($CH_3NHCSN(CH_3)CSNC(CH_3)_2^+$, 65), 158 ($M^+ - 2CH_3NCS$, 27), 130 ($CH_3NHCSNC(CH_3)_2^+$, 25), 129 (11), 97 ($CH_3NCNC(CH_3)_2^+$, 32), 74 (CH_3NHCS^+ , 49), 73 (CH_3NCS^+ , 100), 72 (CH_2NCS^+ , 50).

$C_{10}H_{16}N_4OS_3$ Ber. C 39,45 H 5,30 N 18,40 S 31,59%
(304,45) Gef. „ 39,23 „ 5,17 „ 18,64 „ 31,47%

Als Nebenprodukt wurden 8 mg (3%) **20** vom Smp. 164,6–166,0° ([15]: 165°) durch Chromatographie an Kieselgel (Aceton/Pentan 1:6) isoliert. **20** wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit denjenigen aus [15] identifiziert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Rens & L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765.
- [2] P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez, *Tetrahedron* 30, 3737 (1974).
- [3] B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 58, 1191 (1975).
- [4] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* 108, 2500 (1975).
- [5] P. Hoet, Dissertation Université Catholique de Louvain, 1975.
- [6] a) S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York 1968, S. 179;
b) *idem*, *ibid.*, S. 184.
- [7] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link & K. Bernauer, *Helv.* 58, 2222 (1975).
- [8] S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer & K. Bernauer, *Helv.* 59, 2566 (1976).
- [9] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3574 (1974).
- [10] J. W. Lown & J. C. N. Ma, *Canad. J. Chemistry* 45, 939 (1967).
- [11] L. R. F. Johnson & W. C. Jankowski, 'Carbon-13 NMR. – Spectra', J. Wiley & Sons, New York 1972, S. 213 und S. 379.
- [12] A. Dondoni & A. Battaglia, *J. chem. Soc. Perkin II* 1975, 1475.
- [13] D. L. Klayman & T. S. Woods, *J. org. Chemistry* 39, 1819 (1974).
- [14] J. Goerdeler & H. Hohage, *Chem. Ber.* 106, 1487 (1973); D. Baldwin & P. van den Broek, *J. chem. Soc. Perkin I* 1975, 375; R. A. Nyquist & W. J. Potts, *Spectrochim. Acta* 17, 679 (1961).
- [15] M. L. Tosato & L. Paoloni, *J. chem. Soc. (C)* 1966, 909.
- [16] C. K. Johnson, (1965) Computerprogramm ORTEP. ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- [17] A. Bondi, *J. phys. Chemistry* 68, 441 (1964).
- [18] P. Coppens & A. Vos, *Acta crystallogr. B* 27, 146, 146 (1971).
- [19] Zur Definition der Torsionswinkel, vgl. W. Klyne & V. Prelog, *Experientia* 16, 521 (1960).
- [20] N. S. Narasimhan, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1351 (1973).