

N'-(Butylaminosulfonyl)-*N,N*-dimethylmethanimidamid (7a)

Eine Lösung von 0,01 mol 1c und 0,012 mol DMF-dimethylacetal in 5 ml Methanol wurde 5 min. bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. wurde umkristallisiert. Analog wurden aus 1d und e mit DMF-dimethylacetal die Methanimidamide 7b und c synthetisiert.

Anschrift: Dr. J. Dusemund, Königin-Luise-Str. 2+4, 1 Berlin 33

[Ph 731]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 409–417 (1977)

Wolfgang Hanefeld

Untersuchungen an 1,3-Thiazinen, VIII¹⁾**Konkurrierende Bildung von Tetrahydro-1,3-thiazin-2-thionen und 2-Imino-1,3-dithianen**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg
(Eingegangen am 28. Juni 1976)

Bei der Umsetzung der Dithiocarbamate 1 mit 1,3-Dibrompropan in Gegenwart einer Base wurden die Verbindungen 3 und 4 erhalten und durch spektroskopische und chemische Methoden charakterisiert. Einige Verbindungen sind wirksam gegen *Candida albicans*.

Competitive Formation of Tetrahydro-1,3-thiazine-2-thiones and 2-Imino-1,3-dithianes

The reaction of the dithiocarbamates 1 with 1,3-dibromopropane in the presence of a base gave compounds 3 and 4 which were characterized by spectroscopic and chemical methods. Some compounds are effective against *Candida albicans*.

Um die Frage klären zu können, inwieweit das fungitoxisch wirksame, allerdings hydrolyseempfindliche System der 2-Thioxo-tetrahydro-1,3-thiazin-4-one²⁾ im Hinblick auf höhere Stabilität verändert werden kann, ohne wesentlich an Wirksam-

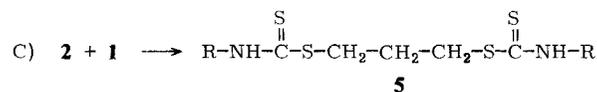
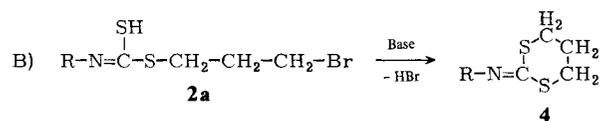
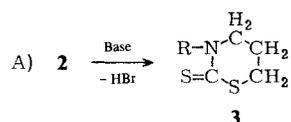
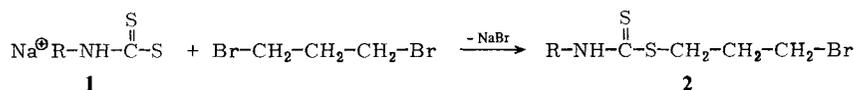
1 W. Hanefeld, VII. Mitt., Arch. Pharm. (Weinheim), 310, 344 (1977).

2 W. Hanefeld, Arch. Pharm. (Weinheim), 309, 161 (1976).

keit einzubüßen, war uns an einer möglichst breit anwendbaren Darstellungsmöglichkeit für Tetrahydro-1,3-thiazin-2-thione **3** zu Vergleichstestungen gelegen. Wegen Fehlens der hydrolyseempfindlichen Lactambindung sollten die Verbindungen **3** wesentlich stabiler sein, was nach an nur den zwei Verbindungen **3a, b** dieses Typs durchgeführten, vorläufigen Testungen von *Garraway*³⁾ an Sporen von *Botrytis cinerea* allerdings zur relativen Wirkungsminderung führen soll. Dieses wollen wir an einer größeren Anzahl von Verbindungen an humanpathogenen Dermatophyten bzw. Hefen überprüfen.

Da bisher nur drei Verbindungen **3a–c** dieser Gruppe beschrieben worden sind und diese zudem nur nach nicht allgemein anwendbaren Verfahren^{4),5),6),7)} in geringer Ausbeute erhalten wurden, suchten wir in der Umsetzung von Dithiocarbamaten **1** mit 1,3-Dibrompropan einen geeigneten Weg (A) zu **3**, obwohl mit Begleitreaktionen zu rechnen war:

Reaktionsmöglichkeiten von **1** mit 1,3-Dibrompropan



Nach anfänglichen Versuchen, die aus Amin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge hergestellten Dithiocarbamate **1** im Eintopfverfahren erst mit 1,3-Dibrompropan

3 J. L. Garraway, Chem. Ind. (London), 1965, 1880.

3 S. Gabriel und W. E. Lauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 87 (1890).

5 Diamond Alkali Co. (Erf. H. Bluestone), US-Pat. 2845339, (29. Juli 1958); [C. A. 52, 19003 (1958)].

6 F. M. Hamer und R. J. Rathbone, J. Chem. Soc. 1943, 243.

7 G. I. Pustoshkin, Zh. Org. Khim. 4, (5), 780 (1968); [C. A. 69, 19096 (1968)].

Tab. 1: *Tetrahydro-1,3-thiazin-2-thione 3*

3	R	n_D^{20}	Umkryst. aus	Schmp. oder Sdp./Torr	Ausb. % d.Th.	Analysenwerte Ber. Gef.
a	H ^{a)}					
b	CH ₃		Benzol/PÄ ⁺)	88–89°	48	C ₅ H ₉ NS ₂ (147.3) N 9.51 S 43.55 N 9.44 S 43.32
c	C ₂ H ₅ ^{c)}		Dichlor- methan/PÄ	69–71°	40	C ₆ H ₁₁ NS ₂ (161.3) N 8.68 S 39.76 N 8.32 S 39.66
d	CH ₂ =CH-CH ₂			160–164°/ 0.4	40	C ₇ H ₁₁ NS ₂ (173.3) N 8.08 S 37.00 N 8.00 S 35.89
e	n-C ₄ H ₉	1.6024		184°/0.8	37	C ₈ H ₁₅ NS ₂ (189.3) N 7.40 S 33.87 N 7.64 S 33.93
f	n-C ₅ H ₁₁	1.5912		188°/2	30	C ₉ H ₁₇ NS ₂ (203.4) N 6.89 S 31.53 N 7.10 S 32.40
g	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂		Äthanol	115–117°	67	C ₁₁ H ₁₂ ClNS ₂ (257.8) N 5.43 S 24.87 Cl 13.75 N 5.22 S 24.79 Cl 14.10
h	C ₆ H ₅ -CH ₂		Aceton	128–130°	73	C ₁₁ H ₁₃ NS ₂ (223.4) N 6.27 S 28.71 N 6.58 S 28.18
i	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂		Hexan	100°	30	C ₁₂ H ₁₅ NS ₂ (237.4) N 5.90 S 27.01 N 5.71 S 27.12

^{+) PÄ = Petroläther; a) auf diesem Wege nicht dargestellt; b) Lit. ⁶⁾: Schmp. 88°, Ausb. 7%. c) Lit. ⁶⁾: Schmp. 68°, Ausb. 10%.}

umzusetzen und anschließend mit Natronlauge oder Pyridin zu cyclisieren, erwies es sich als günstiger hinsichtlich Ausbeuteoptimierung an **3**, bei der Herstellung von **1** gleich doppelt molare Mengen Natronlauge einzusetzen und dann 1,3-Dibrompropan zuzugeben. Versuche mit inverser Reaktionsführung, d. h. Zugabe der Dithiocarbamatlösung zum 1,3-Dibrompropan, brachten keine weitere Verbesserung. In den Reaktionsgemischen ließen sich mit DC zwei Hauptkomponenten nachweisen. Das IR der öligen Rohprodukte wies meistens durch eine NH-Bande auf die Gegenwart von etwas **5** hin, zeigte aber als dominierende Banden zwei Peaks im Bereich

Tab. 2: 2-Imino-1,3-dithiane **4**

4	R	n_D^{23}	Umkrist. aus	Schmp. oder Sdp./Torr	Ausb. % d.Th.	Analysenwerte Ber. Gef.	
a	CH ₃ ^{a)}			76°/0.05	5	C ₅ H ₉ NS ₂ (147.3)	
b	C ₂ H ₅	1.5878		110°/1	22	C ₆ H ₁₁ NS ₂ (161.3)	N 8.68 S 39.76 N 8.62 S 39.70
c	CH ₂ =CH-CH ₂ ^{b)}			107°/0.4	12	C ₇ H ₁₁ NS ₂ (173.3)	N 8.08 S 37.00 N 8.21 S 33.21
d	n-C ₄ H ₉ ^{a)}	1.5543		132°/1	25	C ₈ H ₁₅ NS ₂ (189.3)	
e	n-C ₅ H ₁₁ ^{c)}	1.5538		115–120°/0.5	20	C ₉ H ₁₇ NS ₂ (203.4)	N 6.89 S 31.53 N 7.28 S 30.33
f	C ₆ H ₅		Benzol/PÄ	117–118°	34	C ₁₀ H ₁₁ NS ₂ (209.3)	N 6.69 S 30.63 N 6.67 S 30.54
g	C ₆ H ₁₁		Äther/PÄ	49–52° (162°/1)	24	C ₁₀ H ₁₇ NS ₂ (215.4)	N 6.50 S 29.77 N 6.54 S 30.01
h	C ₆ H ₅ -CH ₂ ^{c)}			165–185°/0.8	27	C ₁₁ H ₁₃ NS ₂ (223.4)	N 6.27 S 28.71 N 6.11 S 23.75
i	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ ^{a)}			170–200°/1	20	C ₁₂ H ₁₅ NS ₂ (237.4)	

a) Nur als Methojodid analysiert (vgl. Tab. 3)

b) Wegen partieller Zersetzung beim Destillieren nicht ganz rein, daher als Methojodid charakterisiert.

c) Wegen partieller Zersetzung beim Destillieren nicht ganz rein, bildet kein kristallines Methojodid.

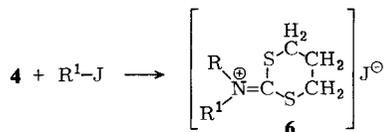
1615–1580 cm^{-1} und 1520–1500 cm^{-1} . Durch Fraktionierung mittels Kristallisation und Destillation konnte Auftrennung in eine jeweils niedriger siedende Fraktion mit IR-Absorption bei 1615–1580 cm^{-1} (Typ I) und eine höher siedende bzw. kristallisierende Fraktion mit IR-Absorption bei 1520–1500 cm^{-1} (Typ II) erzielt werden. Als thermische Spaltprodukte von **5** wurden bei den Destillationen in geringem Umfang Isothiocyanate erhalten. Die Zuordnung zu Typ I und II nach dem IR wurde bestätigt durch UV-Spektren, nach denen die Substanzen vom Typ I nur ein breites Maximum (Methanol) bei $\lambda = 243$ nm aufweisen, die des Typs II hingegen drei charakteristische Maxima bei $\lambda = 211, 248$ und $285\text{--}288$ nm. Aus der Übereinstimmung der Schmp. der methyl- und äthyl-substituierten Verbindungen vom Typ II mit Literaturangaben⁶⁾ wurden diese als Tetrahydro-1,3-thiazin-2-thione **3b** und **3c** identifiziert, während dem Typ I die 2-Imino-1,3-dithianstruktur **4** zugeordnet wird. Die Zuordnung zu dieser in Form N-substituierter Verbindungen bisher nicht zugänglichen Substanzgruppe wurde am Beispiel von **4f** durch unabhängige Gegensynthese gesichert, über die in einem anderen Beitrag berichtet werden wird. Auch die ¹H-NMR-Spektren ermöglichen eine Zuordnung zur Thiazinreihe bzw. Dithianreihe: Die Ringmethylenprotonen der Thiazine **3** erscheinen als drei Signalgruppen (δ (ppm) = ~ 3.5 (t; CH₂), ~ 3.0 (t; CH₂), ~ 2.3 (mc; CH₂)), die der Dithiane **4** als zwei Signalgruppen (δ (ppm) = ~ 3.1 (mc; 2 CH₂), ~ 2.1 (quint; CH₂)).

Tab. 3: 2-Imino-1,3-dithian-jodide **6**

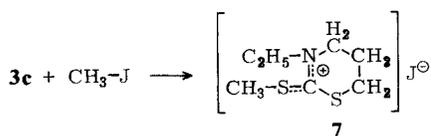
6	R	R ¹	Schmp. (Umkrist. aus)	Ausb. % d.Th.		Analysenwerte		
						Ber.	Gef.	
a	CH ₃	CH ₃	138–140° (Aceton)	39	C ₆ H ₁₂ JNS ₂ (289.2)	N 4.84 N 4.88	S 22.17 S 22.36	J 43.88 J 43.93
b	C ₂ H ₅	CH ₃	119–121° (Äthanol/PÄ)	76	C ₇ H ₁₄ JNS ₂ (303.2)	N 4.62 N 4.46	S 21.15 S 21.01	J 41.85 J 41.84
c	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	98–101° (Äthanol/PÄ)	50	C ₈ H ₁₄ JNS ₂ (315.2)	N 4.44 N 4.45	S 20.34 S 20.29	J 40.26 J 40.31
d	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	138–140° (Äthanol/PÄ)	58 ^{a)} 18 ^{b)}	C ₉ H ₁₆ JNS ₂ (329.3)	N 4.25 N 4.18	S 19.48 S 19.60	J 38.54 J 37.56
e	n-C ₄ H ₉	CH ₃	132° (Aceton)	57	C ₉ H ₁₈ JNS ₂ (331.3)	N 4.23 N 4.18	S 19.36 S 19.57	J 38.31 J 37.78
f	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃	165–168° (Äthanol/PÄ)	54	C ₁₃ H ₁₈ JNS ₂ (379.3)	N 3.69 N 3.46	S 16.91 S 17.44	J 33.45 J 33.31

a) Aus **4b** und Allyljodid, b) aus **4c** und Äthyljodid; die Produkte sind in Schmp., Misch-Schmp. und IR identisch.

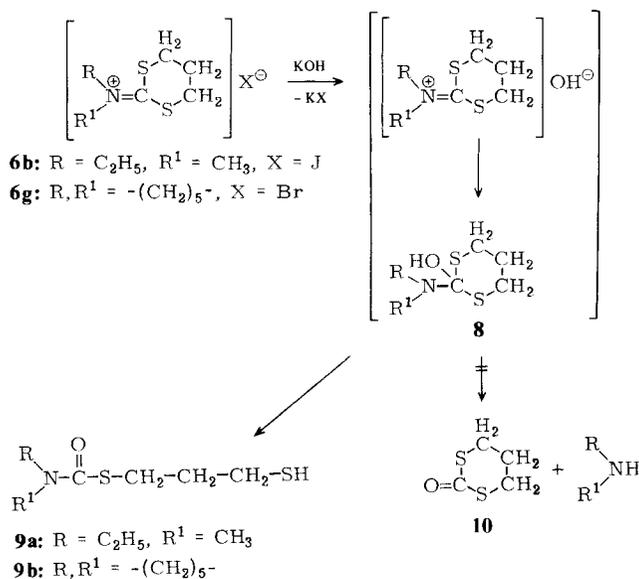
Da die Verbindungen **4** beim Destillieren teilweise zersetzt wurden und keine exakten Analysen lieferten, wurden sie gegebenenfalls mit Alkyljodiden in die kristallinen Derivate **6** (Tab. 3) überführt:



Die Thiazine **3** reagierten mit Methyljodid in einigen Fällen ebenfalls, die Salze sind aber wesentlich instabiler, so daß nur **7** in kristalliner Form erhalten werden konnte:



Am Beispiel von **6b** wurde das Hydrolyseverhalten der 2-Iminio-1,3-dithian-jodide **6** untersucht. 15-min. Erhitzen einer wäßrigen Lösung von **6b** in Gegenwart äquimolarer Mengen Salzsäure ließ die Substanz unverändert (90 % **6b** konnten zurückgewonnen werden). Beim Versetzen der wäßrigen Lösung von **6b** mit äquimolarer Menge Lauge wurde dagegen spontan ein Öl abgeschieden, dessen Analyse und IR mit einer SH-Bande (2550 cm^{-1}) und C=O-Bande (1670 cm^{-1}) die Formulierung als Thiolurethan **9a**, für dessen Bildung folgendes Schema vorgeschlagen wird, nahelegen:



Anzeichen für eine Spaltung der als Zwischenstufe postulierten Orthokohlensäurestruktur **8** zu Amin und **10** wurden nicht gefunden. Gestützt wird dieses Schema durch folgende Befunde:

1. 2-Piperidinio-1,3-dithian-bromid (**6g**), das man entgegen Literaturangaben⁸⁾, nach denen Dithiocarbamate mit 1,3-Dihalogenpropanen immer gleich zweimal zum Bis-dithiourethan reagieren, dann erhält, wenn man unter inverser Reaktionsführung, d.h. Zutropfen einer Lösung von Kalium-1-piperidincarbodithioat zu 1,3-Dibrompropan, arbeitet, zerfällt mit Lauge in gleicher Weise zu **9b**. **9b** läßt sich mit Jod zum Disulfid oxidieren.

2. Das **6b** analoge, auf anderem Weg dargestellte 2-Diäthyliminio-1,3-dithian-perchlorat soll beim Erhitzen mit überschüssiger Lauge zu einem Gemisch aus Propan-1,3-dithiol, Diäthylthiolcarbamidsäure-3-mercaptopropylester **9c** und dessen Disulfid zerfallen⁹⁾. Hierbei ist **9c** sicher als primäres Spaltprodukt aufzufassen, aus dem unter den drastischen, stark alkalischen Bedingungen einerseits durch Luftoxidation das Disulfid, andererseits durch Verseifung das Propan-1,3-dithiol gebildet wird.

Einige Verbindungen wurden einer orientierenden Untersuchung auf fungistatische Wirkung gegen *Candida albicans* unterzogen. Die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK-Werte in ppm, Testmethodik wie beschrieben²⁾ sind für das Dithian **4b** und das entsprechende Thiazin **3c** mit 50 ppm gleich und zeigen, daß diese Substanzen wirksamer sind als das früher getestete 3-Äthyl-2-thioxo-4-oxo-tetrahydro-1,3-thiazin²⁾ (MHK = > 200 ppm). Die durch Methylierung von **4b** und **3c** erhaltenen Salze **6b** bzw. **7** wirken im untersuchten Bereich (bis 100 ppm) nicht mehr. **3g** (MHK = 25 ppm) und **3i** (MHK = 50 ppm) wirken etwas schwächer als die früher getesteten entsprechenden Verbindungen mit 4-Oxo-Gruppierung (beide MHK = 10 ppm), während **3h** mit MHK = 50 ppm dem 4-Oxo-analogen (MHK = 100 ppm) etwas überlegen ist. Das Dithian **4f** ist mit MHK = 25 ppm recht gut wirksam.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die eingangs zitierte³⁾ Wirkungsminderung beim Übergang von 2-Thioxo-4-oxo-tetrahydro-1,3-thiazinen zu 2-Thioxo-tetrahydro-1,3-thiazinen an *Candida albicans* nicht bestätigt werden kann und daß auch die 2-Imino-1,3-dithiane vergleichbare fungistatische Aktivität besitzen. Weitere Testungen sollen diese Befunde erhärten.

Herrn Dr. *Hahn* in der Fa. Dr. Bode und Co., Hamburg, gilt unser Dank für die Durchführung der Testungen.

8 J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 4568 (1909).

9 K. C. Kennard und J. A. Van Allan, J. Org. Chem. 24, 470 (1959).

Experimenteller Teil

Benutzte Geräte, UV- und $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)-Meßbedingungen²⁾.

Umsetzungen von Dithiocarbamaten 1 mit 1,3-Dibrompropan

(Allgemeine Arbeitsvorschrift): 0.1 mol des Amins und 8.0 g (0.02 mol) NaOH, gelöst in 30 ml Wasser, wurden unter Eiskühlung mit 7.6 g (0.1 mol) Schwefelkohlenstoff in 20 ml Äthanol versetzt. Nach 30 min wurden 20.2 g (0.1 mol) 1,3-Dibrompropan zugetropft und noch 90 min bei Raumtemp. weitergerührt, wobei allmählich exotherme Reaktion einsetzte. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches i. Vak. wurde der Rückstand mit Chloroform durchgearbeitet und von NaBr abfiltriert. Nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. wurde entweder beginnende Kristallisation durch Äther/PÄ-Zugabe vervollständigt, der kristalline Anteil abgetrennt (bei 3b, c, g, h, i) und die Mutterlauge nach Einengen destilliert, oder aber direkt destilliert, bis im IR der Fraktionen eine wechselseitige Verunreinigung nicht mehr festzustellen war. Eigenschaften der Produkte siehe Tab. 1 und 2. Abweichungen bei 4f: Das aus 23.3 g (0.25 mol) Anilin, 17.0 g (0.25 mol) Ammoniak und 19.0 g (0.25 mol) Schwefelkohlenstoff dargestellte Dithiocarbamat wurde mit 50.5 g (0.25 mol) 1,3-Dibrompropan und anschließend mit 20.0 g (0.25 mol) Pyridin versetzt.

Darstellung der 2-Iminio-1,3-dithian-jodide 6a–f (Tab. 3)

(Allgemeine Arbeitsvorschrift): 5 bis 10 mmol 4 wurden in 5 ml Aceton mit 5 bis 10 mmol Alkyljodid 1 bis 2 Tage stehen gelassen, das Aceton abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

Alle Verbindungen zeigen im IR eine starke Bande bei 1550 cm^{-1} $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N}^{\oplus} = \text{C} \begin{array}{l} \text{S}^- \\ \text{S}^- \end{array} \\ \text{R} \end{array} \right)$

3-Äthyl-2-methylmercapto-tetrahydro-1,3-thiazinium-jodid (7)

1.1 g (7 mmol) 3c wurden mit 2.0 g (14 mmol) Methyljodid versetzt. Das in exothermer Reaktion gebildete braune Öl wurde durch Acetonzusatz zur Kristallisation gebracht. Nach Auskochen mit Aceton farblose Kristalle, Schmp. $94\text{--}96^\circ$, Ausb. 87 % d. Th. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{JNS}_2$ (303.2) Ber.:

N 4.62 S 21.15 J 41.85; Gef.: N 4.50 = 21.95 J 41.49. IR: 1560 cm^{-1} $\left(\begin{array}{c} \text{S}^- \\ \text{N}^{\oplus} = \text{C} \begin{array}{l} \text{S}^- \\ \text{S}^- \end{array} \end{array} \right)$

N-Äthyl-N-methyl-thiolcarbamidsäure-3-mercapto-propyl-ester (9a)

1.5 g (5 mmol) 6b, gelöst in 10 ml Wasser, wurden mit 5 ml N KOH versetzt. Das spontan abgeschiedene farblose Öl wurde mit Chloroform extrahiert und destilliert. Sdp._{0,7} = $90\text{--}95^\circ$, Ausb. 82 % d. Th. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOS}_2$ (193.3) Ber.: N 7.25 S 33.17; Gef.: N 6.50 S 33.25 IR: 2550 (SH), 1670 cm^{-1} (C=O).

2-Piperidinio-1,3-dithian-bromid (6g)

5.6 g (0.1 mol) fein gepulvertes KOH wurden in 50 ml Äthanol gelöst, 8.5 g (0.1 mol) Piperidin zugesetzt und unter Eiskühlung 7.6 g (0.1 mol) Schwefelkohlenstoff zugetropft. Die Suspension wurde langsam zu 20.2 g (0.1 mol) 1,3-Dibrompropan gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (1 h) wurde von KBr abfiltriert und eingengt. Durch Anreiben mit Äther farblose, gut wasserlösliche Kristalle. Schmp. $150\text{--}152^\circ$ (mit Aceton ausgekocht), Ausb. 81 % d. Th. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BrNS}_2$ (282.3) Ber.: N 4.96 S 22.72 Br 28.31; Gef.: N 4.79 S 22.07 Br 28.60 IR:

1550 cm^{-1} $\left(\begin{array}{c} \text{S}^- \\ \text{N}^{\oplus} = \text{C} \begin{array}{l} \text{S}^- \\ \text{S}^- \end{array} \end{array} \right)$

Piperidin-1-thio-S-äure-(3-mercapto-propyl)-ester (9b)

2.8 g (0.01 mol) **6g** wurden wie **6b** behandelt. Farbloses, viskoses Öl, Ausb. 92 % d. Th. $C_9H_{17}NOS_2$ (219.4) Ber.: N 6.39 S 29.23; Gef.: N 6.35 S 29.11 IR: 2550 (SH), 1670 cm^{-1} (C=O). Titration mit 0.1 N Jod in Äthanol/Chloroform bis zur schwachen Braunfärbung ergab 60 % Thiolgehalt. Nach Einengen der austitrierten Lösung und Ausschütteln mit Chloroform/Wasser wurde aus dem Chloroform ein Öl erhalten, dessen IR keine SH-Bande mehr zeigte und nur im fingerprint-Bereich leicht von **9b** abwich.

Disulfid von **9b** = 1,12-Bis-(piperidino)-1,12-dioxo-2,6,7,11-tetrathia-dodecan. $C_{18}H_{32}N_2O_2S_4$ (436.7).

Anschrift: Dr. Wolfgang Hanefeld, Laufgraben 28, D-2000 Hamburg 13.

[Ph 732]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 417–421 (1977)

Jürgen Dusemund

Reaktionen mit Sulfamid¹⁾, 3. Mitt.**Säure- und basenkatalysierte Reaktionen von Chromon-3-carbaldehyd mit Sulfamid**

Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 30. Juni 1976)

Chromon-3-carbaldehyd (**1**) und Sulfamid (**2a**) reagieren säurekatalysiert zum Bischromonyl-dithiatetrazocin **3** und Bischromonyliden-sulfamid **4**. Die basenkatalysierte Umsetzung von **1** mit **2a** liefert das Benzopyrano [4,3-*d*]thiadiazin **6**.

Acid and Base Catalyzed Reactions of Chromone-3-carbaldehyde with Sulfamide

Chromone-3-carbaldehyde (**1**) and sulfamide (**2a**) react with acid catalysis to give bis(chromonyl)-dithiatetrazocine **3** and bis(chromonylidene)sulfamide **4**. Benzopyrano [4,3-*d*]thiadiazine **6** is obtained by base catalyzed condensation of **1** and **2a**.

1 2. Mitt. J. Dusemund, Arch. Pharm. (Weinheim), 310, 404 (1977).