

HANS BEHRINGER und DIETER WEBER

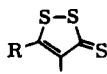
2.5-Diamino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthene

Derivate eines neuen quasiaromatischen Heterocyclus

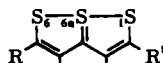
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München
(Eingegangen am 16. März 1964)

Aromatische Senföle geben mit Thiureten (III) in Pyridin bei Raumtemperatur farblose *trans*-Thiocarbamoyl-thiurete (VI), die sich thermisch in gelbe *cis*-Isomere umlagern lassen. Letztere sind auf Grund chemischer Befunde und der UV-Spektren als 3.4-Diaza-Analoga (V) von 2.5-Diamino-6a-thia-thiophthenen (II, R = R' = NH-Aryl) anzusprechen. Thiurete und aromatische Isocyanate liefern Carbamoyl-thiurete (XXa bzw. XXb), die sich mit Senfölen in die zugehörigen 3.4-Diaza-6a-thia-thiophthene umwandeln lassen.

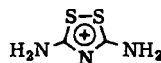
Ausgehend von 1.2-Dithia-cyclopenten-thionen-(3) (Trithionen) (I) haben wir kürzlich¹⁾ eine Darstellung von 6a-Thia-thiophthenen (II) beschrieben. Mit Hilfe dieser Synthese ließ sich auch ein chemischer Beweis für die symmetrische Struktur dieses Ringsystems führen, die zuerst auf röntgenographischem Wege²⁾ erkannt wurde.



I



II

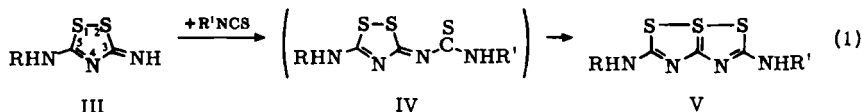


IIIa

In grundsätzlich ähnlicher Weise gelingt es, aus 5-Amino-3-imino-1.2.4-dithiazolinen („Thiureten“) (III) die Synthese von *N*-substituierten 2.5-Diamino-3.4-*diaza*-6a-thia-thiophthenen (V) durchzuführen und die C_{2v} -Symmetrie dieser *N*-Heterologen von II nachzuweisen.

Für die den Trithionen analoge Struktur III der Thiurete mit π -Elektronensextett zeugt die röntgenographische Untersuchung des Thiuret-Kations IIIa³⁾: Am Ringstickstoff ist *kein* Wasserstoff gebunden; das quasiaromatische System bleibt ungestört.

2.5-Diamino-3.4-*diaza*-6a-thia-thiophthene (V) sollten durch Thioacylierung der Iminogruppe monosubstituierter Thiurete mit Senfölen erhalten werden können, falls die Senföladddition zur *cis*-Stellung des Thiocarbonyls bezüglich des Ringschwefels führt. Dann könnte unter „Einschnappen“ einer neuen S—S-Bindung (p_{σ} - p_{σ} -Bindung), verbunden mit einer Symmetrisierung des Elektronensystems, der quasiaro-



III

IV

V

matische Bicyclus entstehen. Wir haben deshalb die Umsetzung von Thiureten mit Senfölen näher untersucht.

1) H. BEHRINGER, M. RUFF und R. WIEDENMANN, Chem. Ber. **97**, 1732 [1964].

2) S. BEZZI, M. MAMMI und C. GARBUGLIO, Nature [London] **182**, 247 [1958].

3) O. FOSS und O. THJORNSTAND, Acta chem. scand. **12**, 1799 [1958].

I. THIOACYLIERUNG MONOSUBSTITUIERTER 5-AMINO-3-IMINO-1.2.4-DITHIAZOLINE
(THIURETE) MIT SENFÖLEN

Die Umsetzung gelingt unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur in Pyridin als Lösungsmittel. Die farblosen Reaktionsprodukte (Tab. 1) lassen sich im Falle *aromatisch* substituierter Thiurete III (z. B. $R = C_6H_5$, (*p*) $CH_3O \cdot C_6H_4$) und *aromatischer* Senföle [$R'NCS$, $R' = \text{Aryl}$ (Tab. 1 a)] beim Erwärmen auf etwa 120° oder auch bei niedrigeren Temperaturen in Pyridin zu isomeren Verbindungen umlagern. Die Umlagerung erfolgt in ziemlich eng begrenzten Temperaturintervallen unter vorübergehendem teilweisem Schmelzen, Gelbfärbung und alsbaldigem Erstarren. Das meist hellgelbe Umlagerungsprodukt schmilzt dann vollständig erst über 200° (Tab. 2).

Tab. 1. Farblose Thiocarbamoyl-thiurete VI aus Thiureten III ($R = \text{Aryl}$) und Senfölen $R'NCS$

a)	R	R'	Um- lagerungs- Temp.	b) R	R'	Schmp.
	Phenyl-	Phenyl-	um 128°	Phenyl-	Benzyl-	$154 - 156^\circ$
	Phenyl-	<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	um 120°	Phenyl-	<i>n</i> -Butyl-	$153 - 153.5^\circ$
	<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	Phenyl-	um 136°	Phenyl-	Cyclohexyl-	$160 - 161^\circ$

Tab. 2. Gelbe Thiocarbamoyl-thiurete V

R	R'	Zers.-P.
Phenyl-	Phenyl-	$223 - 224^\circ$
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	$226 - 227^\circ$
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	Phenyl-	$214 - 215^\circ$
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	Phenyl-	$232 - 232.5^\circ$
<i>o</i> -Tolyl-	Phenyl-	$213 - 215^\circ$
Benzyl-	Phenyl-	$209 - 211^\circ$

R bedeutet jeweils den Substituenten des Thiurets, R' den des Senföls.

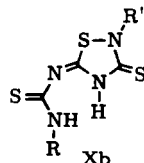
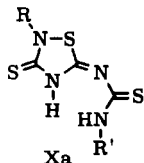
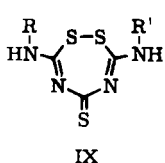
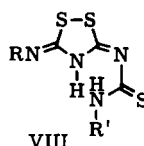
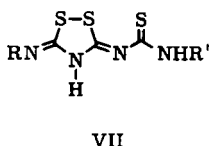
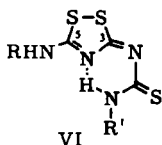
Die gleichen gelben Thiocarbamoyl-Verbindungen der Tab. 2 erhielten wir auch, wenn die Thiurete mit den zugehörigen Senfölen in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol 20 Min. über 100° erhitzt wurden.

Die farblosen *aliphatisch-aromatisch* substituierten Thiocarbamoyl-thiurete (Tab. 1 b) ließen sich, wenn sie einmal isoliert waren, nicht mehr in die entsprechenden gelben Isomeren umlagern. In einem „Eintopfverfahren“ gelang es jedoch, das Benzylphenyl-Derivat von V herzustellen.

Für diese, nach der Art der Darstellung als Thiocarbamoyl-thiurete anzusprechenden, isomeren Verbindungen der Tab. 1 bzw. 2, erscheinen die Strukturformeln VI bzw. IV mit *trans*- bzw. *cis* (zum Ringschwefel) -ständiger Thiocarbamoylgruppe an der exocyclischen $C=N$ -Doppelbindung naheliegend. Aus IV könnte gemäß (1) durch Bindungsausgleich V entstehen, während VI durch eine NH-Brückenbindung etwas stabilisiert werden könnte *).

*) Eine solche *cis/trans*-Isomerie diskutierten Y. MOLLIERE und N. LOZAC'H (Bull. Soc. chim. France 1960, 700) für einige Thiathiophthene auf Grund von infrarotspektroskopischen Befunden.

Ebenso wie bei den einfachen Thiureten (III) sind auch für die Thiocarbamoyl-thiurete Strukturformeln mit Wasserstoff am Ringstickstoff (z. B. VII, VIII) aus energetischen Gründen wenig wahrscheinlich.



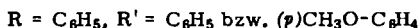
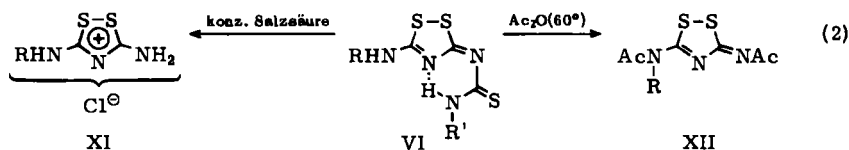
Gleichfalls unwahrscheinlich sind die noch denkbaren Formeln IX bzw. Xa, Xb oder Tautomere davon. IX entspricht einer ursprünglich von F. ARNDT für die 6a-Thia-thiophthene angenommenen Siebenringstruktur. Bei Xa, Xb handelt es sich um Thiadiazolidine mit S-N-Bindung.

Die Entstehung von IX und X nach (1) hätte eine Ringöffnung unter Spaltung der S-S-Bindung des Thiurets und erneuten Ringschluß unter Wiederherstellung einer S-S- bzw. Neuknüpfung einer S-N-Bindung zur Voraussetzung. U. W. sind bislang keinerlei Tatsachen bekannt geworden, die eine solche Strukturänderung unter den Reaktionsbedingungen möglich erscheinen lassen.

Von den beiden wahrscheinlichen Strukturformeln V und VI mit intaktem Dithiazolring könnte den offensichtlich thermodynamisch stabileren, gelben Verbindungen die bicyclische V zukommen, während sich die farblosen Isomeren als *trans*-Verbindungen VI betrachten ließen.

II. STRUKTUR DER FARBLOSEN THIOCARBAMOYL-THIURETE

Das chemische Verhalten dieser Verbindungen zeigt eindeutig, daß sie echte Thiocarbamoyl-thiurete sind. So wird der eingeführte Senförest beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wieder abgespalten und man erhält das ursprüngliche Thiuret als Hydrochlorid XI zurück. Behandelt man die farblosen Thiocarbamoyl-thiurete mit Acetanhydrid bei 60° mehrere Stunden, so wird ebenso der nach (1) eingetretene Senförest eliminiert und das Ausgangs-Thiuret in Form der Diacetylverbindung XII zurückgewonnen (2):



Dagegen sind die gelben Thiocarbamoyl-thiurete gegen heiße Mineralsäuren und gegen Acetanhydrid bis 120° stabil.

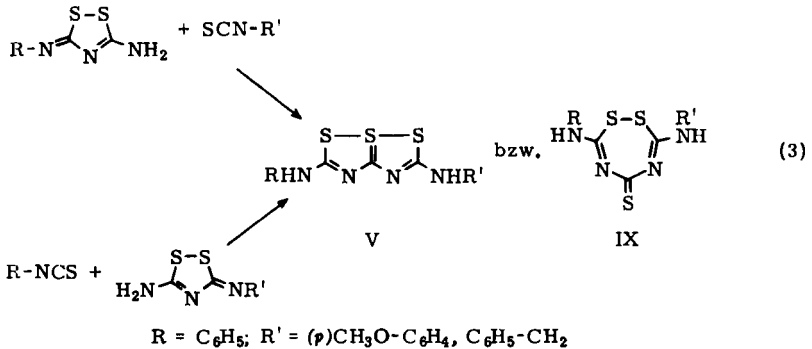
Die oben erwähnte Möglichkeit, daß die farblosen Thiocarbamoyl-thiurete Tautomere der „cis“-Form (wie VII) sind, verliert weiter an Wahrscheinlichkeit durch die Feststellung, daß die Umlagerung in die gelben Isomeren *nur* thermisch und *nicht* durch Säuren oder Basen bewirkt werden kann. Für eine einfache Prototropie VII → IV wäre jedoch eine Säure/Base-Katalyse zu erwarten.

III. STRUKTUR DER GELBEN THIOCARBAMOYL-THIURETE

1. Symmetrie-Beweis

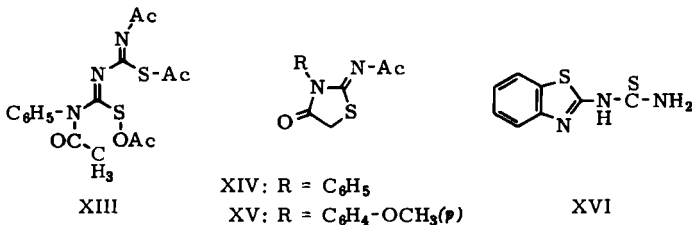
V und IX entsprechen einer zweizähligen Symmetrie, wenn R und R' identisch werden. Wie bei den 6a-Thia-thiophthenen ließ sich diese Symmetrie für die gelben Thiocarbamoyl-thiurete durch Synthese identischer Produkte nach Schema (1), aus paarweise verschiedenen Ausgangsmaterialien, nachweisen.

Bei der Umsetzung einerseits von Phenylthiuret mit *p*-Methoxy-phenyl- bzw. Benzylsenfö, andererseits von *p*-Methoxy-phenyl- bzw. Benzylthiuret mit Phenylsenfö erhielt man nur ein einziges [*p*-Methoxy-phenyl]-phenyl- bzw. Benzyl-phenyl-Derivat V bzw. IX.



Auch auf dem Weg des Abbaus mit Acetanhydrid konnte die Ring-Symmetrie gemäß den Formeln V bzw. IX bestätigt werden.

Wir prüften zuerst das Verhalten von Phenylthiuret (III, R = C₆H₅) gegenüber Acetanhydrid. Bei Raumtemperatur entsteht das erwartete Diacetylderivat XIII (R = C₆H₅). Erhitzt man dieses 20 Min. mit Acetanhydrid zum Sieden, so erhält man als Reaktionsprodukt 3-Phenyl-*N*2-acetyl-pseudothiohydantoin (XIV), das von H. L. WHEELER und B. JOHNSON⁴⁾ auf anderem Wege synthetisiert wurde. III geht auch unmittelbar beim Erhitzen mit Acetanhydrid in XIV über.



4) Amer. chem. J. **28**, 143 [1902].

Diese Umwandlung des Phenylthiurets kann durch eine Acetolyse der Disulfidbindung erklärt werden, bei der die reaktionsfähige Sulfenylstufe XIII durchlaufen wird, gefolgt von einer elektrophilen Attacke auf die Methylgruppe des einen *N*-Acetylrests. Aus der *S*-Acetyl-isothioharnstoff-Gruppierung in XIII wird der Acetylthioharnstoffrest wohl solvolytisch abgespalten. Mit Propionsäureanhydrid wurde eine analoge Umsetzung beobachtet.

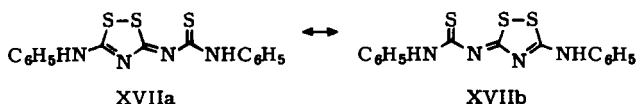
Es ist anzunehmen, daß diese Spaltung von Arylthiureten mit Säureanhydriden generell zur Darstellung von 5-Alkyl-3-aryl-*N*'-2'-acetyl-pseudothiohydantoinen (analog XIV) bzw. von 5-Alkyl-3-aryl-2.4-dioxo-thiazolidinen (in XIV = O statt =N-Ac) geeignet ist, da *N*-Acetyl-pseudothiohydantoin sauer leicht zu den letzteren verseift werden können.

Diese Art der Ringöffnung der Thiurete, verbunden mit einem elektrophilen Angriff eines Sulfenylschwefels, ist nicht ungewöhnlich, denn schon E. FROMM⁵⁾ hat gefunden, daß Phenylthiuret (III, R = C₆H₅) mit konz. Salzsäure bei 165° Benzthiazolyl-(2)-thioharnstoff (XVI) gibt. Hier ist der Ort des elektrophilen Angriffs die *ortho*-Stellung am aromatischen Kern. Bei der Acetolyse der Thiurete unterbleibt offenbar die auch hier mögliche Bildung eines solchen Derivats des 2-Amino-benzthiazols vollständig.

Auch aus den gelben Thiocarbamoyl-thiureten erhält man beim Kochen mit Acetanhydrid Acetyl-pseudothiohydantoin.

Wenn die gelben Thiocarbamoyl-thiurete die symmetrische Struktur V bzw. IX haben, so müssen die *beiden* Substituenten R und R', zumindest bei Außerachtlassung von Substituenteneffekten, im Molekül gleichberechtigt und bei der Pseudothiohydantoin-Bildung (wenn auch vielleicht quantitativ unterschiedlich) beteiligt sein. Bei der Umsetzung des unsymmetrisch substituierten Derivats V bzw. IX (R = C₆H₅, R' = (*p*)CH₃O·C₆H₄) mit siedendem Acetanhydrid entstand tatsächlich ein Gemisch von 3-Phenyl- (XIV) und 3-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N*'-2'-acetyl-pseudothiohydantoin (XV) im Molverhältnis 2:1, wie sich auf IR-spektroskopischem Wege abschätzen ließ.

Bei Acetolyseversuchen mit dem gelben Diphenylderivat V (R = R' = C₆H₅) wurde niemals mehr als ein Moläquiv. Acetyl-pseudothiohydantoin XIV erhalten. Dies ist unter Zugrundelegung einer symmetrischen Struktur V bzw. IX auch zu fordern, denn pro S—S-Bindung kann nur ein Mol. XIV entstehen. Sowohl IX als auch die Diazathiathiophthene besitzen in diesem Sinne nur *eine* Disulfidgruppe. Für V ergibt sich dies, wenn man die äquivalenten, meribicyclischen Grenzformeln XVIIa und b betrachtet: Nur *eine* S—S-Brücke im Mittel der beiden Grenzformeln!



Diese Befunde schließen die Thiadiazolidin-Formeln Xa und Xb aus und sind ebenso unverträglich mit der einfachen *cis*-*N*-Thiocarbamoyl-thiuret-Struktur VII ohne Bindungsausgleich zwischen den drei Schwefelatomen. Es sei denn, es liege ein Gleichgewicht entsprechender valenztaomerer Formen (\rightleftharpoons statt \leftrightarrow zwischen XVIIa und XVIIb) vor, wofür wir keine Anhaltspunkte haben^{*)}. Sie sprechen ferner auch gegen

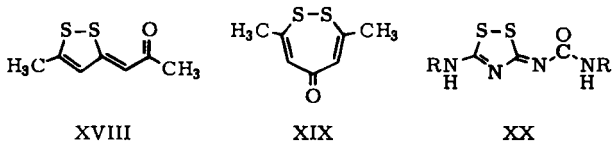
^{*)} Die UV-Spektren der 2-Phenyl-5-*o*-tolyl-Verbindung V (R = C₆H₅, R' = (*o*)CH₃·C₆H₄) sind bei 20 und 80° identisch, womit eine Gleichgewichtsverschiebung, wenigstens für diesen Fall und diesen Temperaturbereich, nicht in Frage kommt.

⁵⁾ Liebig's Ann. Chem. 275, 47 [1893].

die Formulierung der gelben Thiocarbamoyl-thiurete als *trans*-Verbindungen VI. In allen Fällen hätte nur ein einziges Aryl-*N*²-acetyl-pseudothiohydantoin entstehen dürfen. Somit verbleiben auch nach dieser Abbaureaktion für die gelben Thiocarbamoyl-thiurete nur Struktur V und — viel weniger wahrscheinlich — die Siebenringstruktur IX.

2. Argumente gegen die Siebenring-Struktur IX

Nach H. G. HERTZ, G. TRAVERSO und W. WALTER⁶⁾ kommt für das Sauerstoff-Isologe des 2.5-Dimethyl-6a-thia-thiophthens, das jetzt gemäß XVIII formuliert wird, nach dem NMR-Spektrum eine symmetrische Siebenringstruktur XIX nicht in Frage. Für das zugehörige Thiathiophthen II ($R = R' = CH_3$) läßt sich ein solcher Beweis nicht führen. Weil aber



XVIII und II reversibel ineinander übergeführt werden können, wurde auch für das 2.5-Dimethyl-6a-thia-thiophthen eine Struktur XIX (=S statt =O) als unwahrscheinlich angenommen.

O-Isologe (XX) von *Diaza*-thia-thiophthenen erhält man aus Thiureten und Isocyanaten (Tab. 3).

Tab. 3. Carbamoyl-thiurete XX aus Thiureten III ($R = \text{Aryl}$) und Isocyanaten $R'NCO$

R	R'	Zers.-P.
Phenyl-	Phenyl-	223–224°
Phenyl-	<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	206–207°
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-	Phenyl-	211–213°

R bedeutet jeweils den Substituenten des Thiurets, R' den des Isocyanats.

Auf chemischem Weg läßt sich leicht nachweisen, daß es sich bei XX um echte Carbamoyl-thiurete handelt und daß sie daher keine symmetrische Siebenringstruktur besitzen können.

a) Nach der Verseifung von XX ($R = C_6H_5$, $R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$) mit konz. Salzsäure isoliert man das Hydrochlorid des *Ausgangs*-Thiurets (III, $R = C_6H_5$).

b) Erhitzt man das Diphenylderivat XX ($R = R' = C_6H_5$) mit Phenyl- bzw. Benzylsenföf auf 150°, so wird der Phenylcarbamoyl-Rest gegen den Phenyl- bzw. Benzyl-thiocarbamoyl-Rest unter Bildung von V ($R = R' = C_6H_5$) bzw. V ($R = C_6H_5$, $R' = CH_2C_6H_5$) ausgetauscht. Es handelt sich hier um eine Art Umacylierung, bei der der stabilere Bicyclus entsteht.

Die Umwandlungen nach a) und b) beweisen, daß in den Isocyanataddukten XX der Dithiazol-Ring des *Ausgangs*-Thiurets III unversehrt erhalten ist. Weder eine Siebenringstruktur analog IX (=S durch =O ersetzt), noch entsprechende Tautomere kommen somit in Frage.

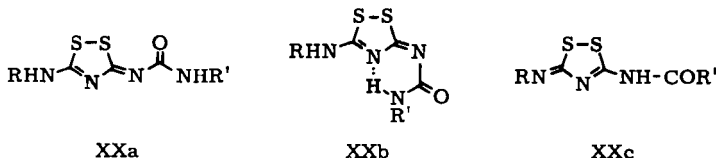
c) Bestätigt wird dies durch die Feststellung, daß bei der Umsetzung von Phenylthiuret mit *p*-Methoxy-phenyl-isocyanat einerseits und von *p*-Methoxy-phenyl-thi-

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 625, 43 [1959].

uret mit Phenyl-isocyanat andererseits zwei *nicht identische*, isomere *N*-Carbamoyl-thiurete entstehen. Ein symmetrischer Bau, wie bei den 3.4-Diaza-thia-thiophthenen, kann deshalb nicht vorliegen.

Da Carbamoyl-thiurete und gelbe Thiocarbamoyl-Analoga in einer Reaktion gleichen Typs, unter sehr ähnlichen Versuchsbedingungen entstehen, kann man wohl auch für die letzteren die Siebenringstruktur ausschließen.

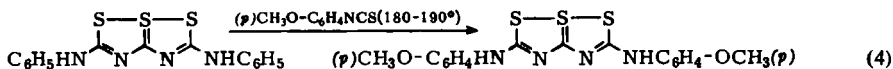
Als Konstitutionsformeln für die *Carbamoyl*-Verbindungen kommen solche mit *cis*- (XXa) oder mit *trans*-Stellung (XXb) der Carbamoylgruppe an der exocyclischen Doppelbindung in Frage, auch entsprechende Tautomere davon, z. B. XXc.



In den Thiathiophthenen II läßt sich leicht eines der drei Schwefelatome durch Sauerstoff ersetzen (z. B. durch milde Oxydationsmittel); die so entstehenden Oxodisulfide können mit P_4S_{10} wieder in die ursprünglichen Trisulfide II zurückverwandelt werden. Dagegen gelang es auf diese Weise nicht, Carbamoyl-thiurete einerseits, farblose sowie gelbe Thiocarbamoyl-thiurete andererseits, ineinander zu überführen.

Auch bei den gelben Thiocarbamoyl-thiureten beobachtet man eine Umacylierungsreaktion mit Senfölen, die deshalb Interesse beansprucht, weil auch sie gegen die Siebenringformel IX spricht, darüber hinaus aber auch Licht wirft auf den u. a. in der Natur des stickstoffhaltigen Ringsystems V liegenden Stabilitätsunterschied im Vergleich zum stickstofffreien von II.

Beim Erhitzen des Diphenylderivates V ($R = R' = C_6H_5$) in einem Überschuß von *p*-Methoxy-phenylsenföle auf $180-190^\circ$ werden *beide* Phenylthiocarbamoyl-Reste gegen *p*-Methoxy-phenylthiocarbamoyl-Reste ausgetauscht: Es entsteht das ebenfalls symmetrische Bis-*p*-methoxyphenyl-Derivat (4).



Statt auch hier reversible Aufspaltung eines Siebenringes IX (unter Lösung und Wiederherstellung einer S—S-Bindung) anzunehmen, kann die Reaktion einerseits wie früher (vgl. S. 2571), unter Zugrundelegung der meribicyclischen Grenzformeln XVIIa—b zwanglos und anschaulich erklärt werden. Der Wechsel der Oxydationsstufe der beiden äußeren S-Atome (Disulfid \rightleftharpoons Thion-Schwefel), wie er für die *beid*-seitige Umacylierung Voraussetzung ist, gehört ja zum Wesen einer solchen Mesomerie.

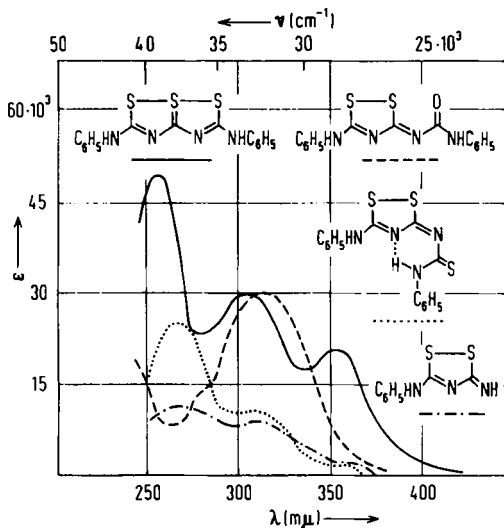
Andererseits zeigt ein Blick auf die bicyclische Formel, daß beim nucleophilen Angriff des Senföls vom Ausgangsringsystem nur das N—C(=S)—N-Fragment übertragen wird.

3. Weitere Argumente für die Struktur V der gelben Thiocarbamoyl-thiurete

Auch in anderen als den soeben erwähnten chemischen Eigenschaften unterscheiden sich die gelben Thiocarbamoyl-thiurete scharf von den *O*-isologen Carbamoyl-Verbindungen und den farblosen Isomeren. Die Resistenz der gelben Verbindungen gegenüber

konz. Salzsäure im Gegensatz zu den farblosen Verbindungen VI, den Carbamoylthiureten (XX) oder auch zum Phenylthiuret (III) wurde bereits erwähnt. Ferner sind Thiuret und seine Abkömmlinge auch gegenüber Basen sehr empfindlich; dagegen konnte das gelbe Phenylthiocarbamoyl-phenylthiuret nach mehrstündigem Kochen mit 10-proz. Natronlauge quantitativ zurückgewonnen werden. Beide Tatsachen legen augenfällig dar, daß die gelben Verbindungen keine gewöhnlichen *N*-Acyl-Derivate des Thiurets sein können.

Die tiefgreifende Veränderung des Bindungssystems beim Übergang von den gewöhnlichen *N*-thioacylierten bzw. *N*-acylierten Thiureten VI bzw. XX zu den gelben Thiocarbamoylthiureten spiegelt sich auch in den UV-Spektren (aufgenommen in Eisessig) wider. Gegenüber echten Thiureten, die zwei Maxima um 270 und 310 μ aufweisen, tritt bei den gelben Trithioverbindungen ein in den langwelligen Bereich um 30–50 μ verschobenes *zusätzliches Maximum* unter *starker Extinktionserhöhung der kurzwelligen Bande* auf (Abbild. 1). Diese Verschiebung ist auf die Veränderung des C,N,S-Grundgerüsts zurückzuführen und nur in geringem Maße von den Substituenten R und R' an den exocyclischen N-Atomen abhängig (vgl. Abbild. 2).

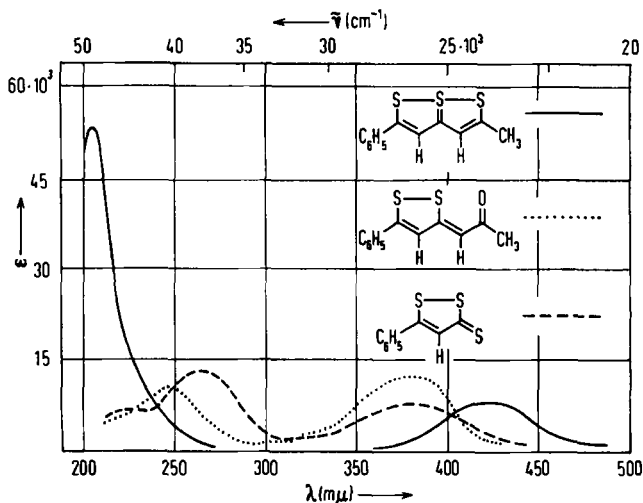
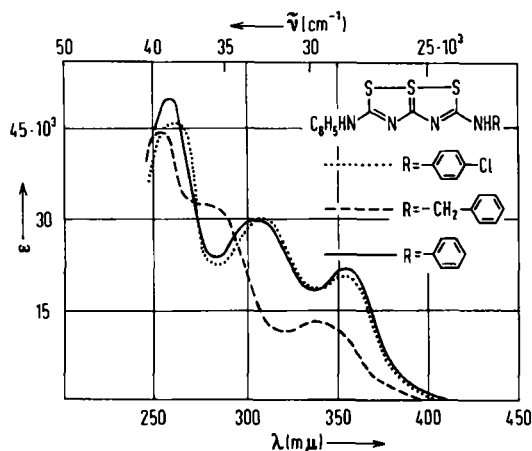


Abbild. 1
UV-Spektren von ———
2.5-Bis-anilino-3.4-diaza-
6a-thia-thiophthen
(V, R = R' = C₆H₅),
- - - N⁵-Phenyl-N³-phenyl-
carbamoyl-thiuret (XX,
R = R' = C₆H₅),
..... *trans*-N⁵-Phenyl-N³-
phenylthiocarbamoyl-thiuret
(VI, R = R' = C₆H₅) und
- · - · - Phenylthiuret (III,
R = C₆H₅) in Eisessig

Analoge Verschiebungen findet man beim Vergleich der UV-Spektren von Thia-thiophthenen II mit denen der zugehörigen Sauerstoff-Isologen XVIII in Eisessiglösung*). Die Verschiebung in den langwelligen Bereich beträgt hier 39 μ , in unserem Fall 36 μ . Die Steigerung der molaren Extinktion der kurzwelligen Bande macht bei den Thiathiophthenen sogar 60000 gegenüber 25000 bei den von uns untersuchten Diaza-Verbindungen aus (vgl. Abbild. 3).

* Die Extinktion der UV-Banden der Diaza-thiathiophthene ist von der Art des Lösungsmittels abhängig. Arbeitet man in Dioxan, so geht die Extinktion der Bande bei 256 μ zurück und läßt Feinstruktur erkennen.

Abbild. 2
UV-Spektren von
5-arylamino-substituierten
2-Anilino-3.4-diaza-6a-thia-
thiophthenen in Eisessig



Abbild. 3. UV-Spektren von ——— 5-Methyl-2-phenyl-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5) (II, R = C₆H₅, R' = CH₃), 5-Methyl-1-phenyl-epidithio- $\Delta^{1,3}$ -pentadienon-(5) und - - - 5-Phenyl-trithion (I, R = C₆H₅) in Eisessig

Es hat den Anschein, als ob derartige Verschiebungen im UV-Spektrum charakteristisch sind für quasiaromatische Systeme vom Typ II bzw. V gegenüber den monocyclischen Isomeren (VI) bzw. den *O*-Isologen (XVIII, XX).

Die weitgehende Analogie im spektralen Verhalten von Thiathiophthenen und gelben Thiocarbamoyl-thiureten stützt ebenfalls die bicyclische Formel V.

Wir glauben, daß für die gelben Thiocarbamoyl-thiurete die bicyclische quasiaromatische Struktur V den vorliegenden Befunden am besten gerecht wird.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

1. Thioacylierung von Thiureten mit Senfölen

A) Darstellung von *trans*-Thiocarbamoyl-thiureten (VI) (Tab. 1)

*N*⁵-Phenyl-*N*³-phenylthiocarbamoyl-thiuret (VI, $R = R' = C_6H_5$): 4.54 g (20.0 mMol) Phenylthiuret wurden mit 4.0 ccm (4.5 g, 33 mMol) Phenylsenföl in 25 ccm getrocknetem Pyridin 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei löste sich das Thiuret nach kurzer Zeit fast völlig auf. Das Reaktionsgemisch erstarrte schließlich zu einem Filz farbloser, seidiger Nadelchen. Aus dem Filtrat wurde nach Eingießen in die doppelte Menge Wasser nochmals Reaktionsprodukt isoliert. Die vereinigten Rohprodukte (6.27 g, 91%) bildeten aus Äthanol farblose Nadeln, die um 128° unter Gelbfärbung schmelzen und alsbald wieder erstarren, um über 210° erneut zu schmelzen.

$C_{15}H_{12}N_4S_3$ (344.5) Ber. C 52.30 H 3.52 N 16.26 S 27.92
Gef. C 52.49 H 3.51 N 16.41 S 27.83

*N*⁵-Phenyl-*N*³-[*p*-methoxy-phenylthiocarbamoyl]-thiuret (VI, $R = C_6H_5$, $R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$): Wie oben beschrieben, wurden 4.54 g (20.0 mMol) Phenylthiuret mit 5.0 ccm (5.9 g, 35 mMol) *p*-Methoxy-phenylsenföl in Pyridin umgesetzt. Nach 2 Stdn. war das Gemisch durchkristallisiert: farblose, seidigglänzende Nadeln (6.33 g, 85%). Aus Methanol farblose Nadelchen, die einen Umwandlungspunkt bei etwa 120° zeigten.

$C_{16}H_{14}N_4OS_3$ (374.5) Ber. C 51.31 H 3.77 N 14.94 S 25.69
Gef. C 51.54 H 3.92 N 14.91 S 25.50

*N*⁵-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N*³-phenylthiocarbamoyl-thiuret (VI, $R = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$, $R' = C_6H_5$): 1.29 g (5.0 mMol) *p*-Methoxy-phenylthiuret wurden mit 1.0 ccm (1.1 g, 8.1 mMol) Phenylsenföl in 10 ccm Pyridin umgesetzt. Nach 24 Stdn. wurde die 3fache Menge Wasser zugegeben, wobei sich ein blaßgelbes schwereres Öl abschied, das im Kühlschrank kristallisierte. Die farblosen Kristalle (1.80 g, 96%) wurden auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert: sternförmig gewachsene farblose Nadeln mit einem Umwandlungspunkt bei etwa 136°.

$C_{16}H_{14}N_4OS_3$ (374.5) Ber. C 51.31 H 3.77 N 14.94 S 25.69
Gef. C 51.45 H 3.64 N 14.90 S 25.71

*N*⁵-Phenyl-*N*³-benzylthiocarbamoyl-thiuret (VI, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5 \cdot CH_2$)

a) 11.3 g (50.0 mMol) Phenylthiuret wurden mit 15 ccm (15.2 g, 102 mMol) Benzylsenföl in 30 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Nach 12 Stdn. war das Reaktionsgemisch durchkristallisiert (16.9 g, 94%), Schmp. 144–151°. Aus Dioxan/Wasser (etwa 1:1) farblose Nadeln vom Schmp. 154–156°.

$C_{16}H_{14}N_4S_3$ (358.5) Ber. C 53.61 H 3.94 N 15.63 S 26.84
Gef. C 53.67 H 4.00 N 15.38 S 26.61

b) 11.3 g (50.0 mMol) Phenylthiuret und 7.5 ccm (7.6 g, 51 mMol) Benzylsenföl wurden in 20 ccm Xylol 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem anfangs teilweise Auflösung erfolgte, schieden sich bald farblose Kristalle aus. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit der gleichen Menge Äther versetzt und 1 Stde. später abgesaugt (12.5 g, 70%). Die Kristalle wurden unter Verwendung von Aktivkohle aus Dioxan/Wasser (1:1) umkristallisiert: lange, verfilzte farblose Nadeln vom Schmp. 153–155°. Der Misch-Schmp. 153–155° (154 bis 156°) und das IR-Spektrum (KBr) zeigten die Identität mit dem Produkt nach a).

*) Die Schmp. sind nicht korrigiert.

*N*⁵-Phenyl-*N*³-butylthiocarbamoyl-thiuret (*VI*, $R = C_6H_5$, $R' = n-C_4H_9$): 4.54 g (20.0 mMol) Phenylthiuret wurden wie oben mit 5.0 ccm (5.0 g, 43 mMol) *n*-Butylsenföl in 50 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf alsbald Kristallisation erfolgte (6.34 g, 98%). Aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 153—153.5°.

$C_{13}H_{16}N_4S_3$ (324.5) Ber. C 48.12 H 4.98 N 17.26 S 29.64
Gef. C 48.27 H 5.07 N 17.21 S 29.60

*N*⁵-Phenyl-*N*³-cyclohexylthiocarbamoyl-thiuret (*VI*, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_{11}$): 4.54 g (20.0 mMol) Phenylthiuret wurden wie beschrieben mit 6.0 ccm (6.2 g, 44 mMol) Cyclohexylsenföl in 50 ccm trockenem Pyridin zur Reaktion gebracht. Nach 3 Tagen war das Gemisch durchkristallisiert. Es wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und nach 2 Stdn. abgesaugt (4.22 g, 61%). Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 160—161°.

$C_{15}H_{17}N_4S_3$ (349.5) Ber. C 51.55 H 4.91 N 16.03 S 27.53
Gef. C 51.58 H 5.06 N 15.92 S 27.76

B) Darstellung von *N,N'*-diaryl (bzw. *N*-benzyl-*N'*-aryl)-substituierten 2.5-Diamino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthenen (gelben „Thiocarbamoyl-thiureten“) (*V*) (Tab. 2)

2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (*V*, $R = R' = C_6H_5$)

a) 4.54 g (20.0 mMol) Phenylthiuret und 4.0 ccm (4.5 g, 33 mMol) Phenylsenföl wurden in 10 ccm Xylol 1 Stde. auf 140—150° (Badtemperatur) erwärmt (unvollständige Lösung). Nach dem Erkalten wurde die dunkelgelbe Kristallmasse abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet (6.30 g, 91%, Zers.-P. 193—211°) und aus Eisessig umkristallisiert: hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 223—224°.

$C_{15}H_{12}N_4S_3$ (344.5) Ber. C 52.30 H 3.52 N 16.26 S 27.92
Gef. C 52.15 H 3.46 N 16.18 S 27.70

b) durch Umlagerung: 1.72 g (5.0 mMol) *VI* ($R = R' = C_6H_5$) wurden in 10 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten hellgelbe Kristalle aus (1.54 g, 89%). Vergleich der IR-Spektren (KBr) ergab, daß Rohprodukt und aus Eisessig umkristallisierte Substanz mit dem Produkt nach a) identisch waren.

Die gleiche Umlagerung erzielte man auch bei 2stdg. Kochen von *VI* ($R = R' = C_6H_5$) in Toluol oder bei 2stdg. Erwärmen auf 80—85° in Pyridin. Bei 3stdg. Erwärmen auf nur 40—50° (in Pyridin) wurde das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ zurückerhalten.

2.5-Bis-[*p*-methoxy-anilino]-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (*V*, $R = R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$): 2.57 g (10.0 mMol) *p*-Methoxy-phenylthiuret und 4.0 ccm (4.7 g, 28 mMol) *p*-Methoxy-phenylsenföl wurden in 10 ccm Xylol 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Äthanol gewaschen (2.68 g, 66%) und aus Eisessig umkristallisiert: goldgelbe, glänzende Blättchen vom Zers.-P. 226.5—227°.

$C_{17}H_{16}N_4O_2S_3$ (404.5) Ber. C 50.48 H 3.99 N 13.86 S 23.78
Gef. C 50.41 H 4.03 N 13.70 S 23.48

2-Anilino-5-[*p*-methoxy-anilino]-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (*V*, $R = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$, $R' = C_6H_5$)

a) 1.28 g (5.0 mMol) *p*-Methoxy-phenylthiuret und 3.0 ccm (3.4 g, 25 mMol) Phenylsenföl wurden in 5 ccm Xylol 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach Abkühlen wurden die hellgelben Kristalle abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen, getrocknet (0.61 g, 33%) und aus Eisessig umkristallisiert: hellgelbe, glänzende Blättchen vom Zers.-P. 214—215°.

$C_{16}H_{14}N_4OS_3$ (374.5) Ber. C 51.31 H 3.77 N 14.94 S 25.69
Gef. C 51.05 H 3.96 N 14.85 S 25.48

b) 4.54 g (20.0 mMol) *Phenylthiuret* und 6.0 ccm (7.1 g, 43 mMol) *p-Methoxy-phenylsenföl* wurden in 10 ccm Xylol auf dem Dampfbad wie oben umgesetzt. Das hellgelbe Reaktionsprodukt (4.45 g, 60%) erwies sich nach Zers.-P. (213–215°) und IR-Spektrum (KBr) als identisch mit dem nach a).

c) *durch Umlagerung*

α) 0.750 g (2.00 mMol) *VI* ($R = C_6H_5$, $R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$) wurden in 10 ccm trockenem Xylol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Kristalle ab, die durch IR-Vergleich mit dem Produkt nach a) identifiziert wurden. Ausb. 0.64 g (85%).

β) 0.750 g (2.00 mMol) *VI* ($R = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$, $R' = C_6H_5$) wurden in 10 ccm Xylol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Kristalle aus (0.58 g, 77%), nach IR-Vergleich identisch mit dem Produkt nach a).

2-Anilino-5-[p-chlor-anilino]-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (V , $R = (p)Cl \cdot C_6H_4$, $R' = C_6H_5$): 2.62 g (10.0 mMol) *p-Chlor-phenylthiuret* und 4.0 ccm (4.5 g, 33 mMol) *Phenylsenföl* wurden auf dem Dampfbad wie oben in 10 ccm Xylol umgesetzt. Das hellgelbe kristallisierte Reaktionsprodukt (2.23 g, 59%) lieferte aus n-Butanol hellgelbe verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 232 bis 232.5°.

$C_{15}H_{11}ClN_4S_3$ (379.0) Ber. C 47.66 H 2.93 Cl 9.38 N 14.78 S 25.38
Gef. C 47.81 H 2.97 Cl 9.52 N 14.81 S 25.45

2-Anilino-5-o-toluidino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (V , $R = (o)CH_3 \cdot C_6H_4$, $R' = C_6H_5$): 2.41 g (10.0 mMol) *o-Tolylthiuret* und 4 ccm (4.5 g, 33 mMol) *Phenylsenföl* wurden in 10 ccm Xylol 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Kristallpulver mit wenig Äthanol gewaschen, getrocknet (2.31 g, 65%) und aus Eisessig umkristallisiert: hellgelbe kubische Kristalle vom Zers.-P. 213–215°.

$C_{16}H_{14}N_4S_3$ (358.5) Ber. C 53.61 H 3.94 N 15.63 S 26.84
Gef. C 53.55 H 4.11 N 15.60 S 26.71

2-Benzylamino-5-anilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (V , $R = C_6H_5 \cdot CH_2$, $R' = C_6H_5$)

a) 4.54 g (20.0 mMol) *Phenylthiuret* und 5.0 ccm (5.6 g, 38 mMol) *Benzylsenföl* wurden in 10 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Hierbei entstand eine dunkelgelbe, schmierige Masse, die nach dem Dekantieren des Lösungsmittels aus Isopropylalkohol umkristallisiert wurde (2.01 g, 28%): hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 209–211°.

$C_{16}H_{14}N_4S_3$ (358.5) Ber. C 53.61 H 3.94 N 15.63 S 26.84
Gef. C 53.85 H 3.94 N 15.39 S 26.71

b) 0.560 g (2.31 mMol) *Benzylthiuret* und 0.70 ccm (0.79 g, 5.8 mMol) *Phenylsenföl* wurden in 5 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde noch warm vom schmierigen Rückstand abfiltriert und das erhaltene Filtrat mit etwas Äther versetzt. Nach längerer Zeit schieden sich hellgelbe Kristalle aus (0.05 g, 6%), nach Zers.-P. (208–210°) und IR-Spektrum (KBr) mit dem Produkt nach a) identisch.

II. Zur Struktur der farblosen Thiocarbamoyl-thiurete

Verseifung von:

1. *trans-N⁵-Phenyl-N³-phenylthiocarbamoyl-thiuret* (VI , $R = R' = C_6H_5$): 1.72 g (5.0 mMol) wurden 30 Min. lang in 50 ccm konz. *Salzsäure* gekocht, wobei sich fast alles löste. Beim Abkühlen kristallisierten blaßgelbe Nadeln aus, die aus wenig Wasser umkristallisiert, dann mit Ammoniak behandelt und zuletzt mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen ergab der IR-Vergleich (KBr) Identität mit *Phenylthiuret* (0.88 g, 77%).

2. *trans-N⁵-Phenyl-N³-[p-methoxy-phenylthiocarbamoyl]-thiuret* (VI, $R = C_6H_5$, $R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$): 1.87 g (5.0 mMol) wurden, wie unter 1. beschrieben, mit 50 ccm konz. Salzsäure behandelt und aufgearbeitet: 0.63 g (52%) *Phenylthiuret*.

Umacylierung von:

1. VI ($R = R' = C_6H_5$) mit *Acetanhydrid*: 3.44 g (10.0 mMol) wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. auf 60° erwärmt, wobei sich die Verbindung nur zum Teil löste. In wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde das überschüss. *Acetanhydrid* zerstört, und das sich abscheidende Rohprodukt (2.87 g, 98%) aus Dioxan umkristallisiert: farblose Nadelchen, die sich nach Zers.-P. (180—180.5°) und IR-Spektrum (KBr) als *Diacetyl-phenylthiuret* erwiesen.

2. VI ($R = C_6H_5$, $R' = (p)CH_3O \cdot C_6H_4$) mit *Acetanhydrid*: 3.74 g (10.0 mMol) wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* wie oben umgesetzt und das Reaktionsgemisch ebenso aufgearbeitet. Man erhielt das gleiche *Diacetyl-phenylthiuret* (2.78 g, 95%).

Die gleiche Umsetzung bei 40° lieferte quantitativ das Ausgangsmaterial zurück.

III. Zur Struktur der gelben Thiocarbamoyl-thiurete (2.5-Diaryl(aryl-benzyl)-amino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthene)

Versuche zur Verseifung von 2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (V, $R = R' = C_6H_5$): 1.74 g (5.0 mMol) wurden nacheinander 3 Stdn. mit 2n HCl, 3 Stdn. mit konz. Salzsäure und 1 Stde. mit 10-proz. *Natronlauge* gekocht. In der Säure löste sich die Verbindung nicht und wurde quantitativ zurückgewonnen. In der Lauge löste sie sich vollständig, konnte aber durch Ansäuern mit Salzsäure ebenfalls unverändert (wie der Vergleich der IR-Spektren [KBr] ergab) und quantitativ zurückerhalten werden.

Umsetzung von Phenylthiuret mit Acetanhydrid bei Raumtemperatur (*N,N'*-*Diacetyl-phenylthiuret* (XII)): 2.27 g (10.0 mMol) wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 14 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei die Kristalle farblos wurden, ohne sich jedoch zu lösen. Es wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet (1.70 g, 58%) und aus Methanol umkristallisiert: farblose, glänzende Blättchen vom Zers.-P. 180—181°.

$C_{12}H_{11}N_3O_2S_2$ (293.4) Ber. C 49.12 H 3.78 N 14.28 S 21.86

Gef. C 49.12 H 3.85 N 14.20 S 21.58

3-Phenyl-N²-acetyl-pseudothiohydantoin (XIV)

a) Aus *Phenylthiuret* mit *Acetanhydrid* in der Siedehitze: 2.27 g (10.0 mMol) *Phenylthiuret* wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 20 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung orange färbte. Nach dem Erkalten wurde mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt und das sich ausscheidende feste Produkt (2.22 g, 95%) aus Äthanol umkristallisiert: orangefarbene glänzende Spieße vom Schmp. 192—193°.

$C_{11}H_{10}N_2O_2S$ (234.3) Ber. C 56.39 H 4.31 N 11.95 S 13.69

Gef. C 56.38 H 4.42 N 11.79 S 13.70

Misch-Schmp. und IR-Spektrum (KBr) zeigten die Identität des Produktes mit 3-Phenyl-N²-acetyl-pseudothiohydantoin⁴⁾ (XIV).

b) Aus *N,N'*-*Diacetyl-phenylthiuret* (XII, $R = C_6H_5$) mit *Acetanhydrid* in der Siedehitze: 1.47 g (5.0 mMol) *Diacetyl-phenylthiuret* wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt und das sich abscheidende feste Produkt (1.09 g, 93%) aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: orangefarbene Nadeln. IR-Vergleich und Misch-Schmp. ergaben Identität mit XIV.

c) Aus 2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen (V , $R = R' = C_6H_5$) mit Acetanhydrid in der Hitze: 6.88 g (20.0 mMol) V ($R = R' = C_6H_5$) lieferten, wie oben mit 20 ccm Acetanhydrid umgesetzt, 4.47 g (96%) XIV (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

5-Methyl-3-phenyl- N^2 -propionyl-pseudothiohydantoin: 2.27 g (10.0 mMol) Phenylthiuret wurden mit 10 ccm Propionsäureanhydrid 1 Stde. auf 130–140° erhitzt, wobei das Thiuret mit orangeroter Farbe in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt, der Rückstand auf Ton abgepreßt (1.40 g, 53%) und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: drusenförmig verwachsene, farblose Nadeln vom Schmp. 104–105°.

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262.3) Ber. C 59.52 H 5.39 N 10.68 S 12.22
Gef. C 59.93 H 5.55 N 10.53 S 12.04

3-[*p*-Methoxy-phenyl]- N^2 -acetyl-pseudothiohydantoin (XV): 1.29 g (5.0 mMol) *p*-Methoxyphenylthiuret wurden mit 10 ccm Acetanhydrid versetzt, wobei schon in der Kälte Lösung erfolgte. Nach wenigen Min. kristallisierte das Diacetylderivat des Thiurets aus. Nun wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt und der feste Rückstand auf Ton abgepreßt (1.29 g, 98%). Aus Äthanol orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 172–174°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3S$ (264.3) Ber. C 54.53 H 4.58 N 10.60 Gef. C 54.40 H 4.83 N 10.52

3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin: 4.68 g (20.0 mMol) XIV wurden 2 Stdn. mit verd. Salzsäure (1 : 2) gekocht. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung schieden sich verschmutzte Kristalle ab, die mit Aktivkohle aus wenig Wasser umkristallisiert wurden (3.47 g, 90%): farblose Nadeln vom Schmp. 141–143°, Misch-Schmp. 141–143° (143–144°). Auch nach dem IR-Spektrum (KBr) ist das Produkt identisch mit 3-Phenyl-2.4-dioxo-thiazolidin⁷⁾.

Umsetzung von 2-Anilino-5-[*p*-methoxy-anilino]-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen mit Acetanhydrid: 0.750 g (2.0 mMol) wurden mit 5 ccm Acetanhydrid 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Das Gewichtsverhältnis im Rohprodukt an 3-Phenyl- und 3-[*p*-Methoxy-phenyl]- N^2 -acetyl-pseudothiohydantoin wurde IR-spektroskopisch mit einem Perkin-Elmer-Gerät 21 in acetonischer Lösung durch Vergleich mit Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelt (Schichtdicke 0.2 mm). Für die Phenylverbindung (A) wurde hierzu die Bande bei 695/cm, für die *p*-Methoxy-phenylverbindung (B) die bei 1030/cm vermessen und das Verhältnis der Durchlässigkeiten bestimmt.

1. 29.5 mg A und 30.4 mg B in 1 ccm Aceton; Verhältnis der Durchlässigkeiten: 1.17.

49.2 mg Rohsubstanz in 1 ccm Aceton; Verhältnis der Durchlässigkeiten: 2.22.

Mengenverhältnis $X = A : B$ in der Rohsubstanz:

$$X = \left(\frac{29.5}{30.4} : 1.17 \right) \cdot 2.22 = 1.84$$

2. 30.0 mg A und 28.7 mg B in 1 ccm Aceton; Verhältnis der Durchlässigkeiten: 1.26.

60.5 mg Rohsubstanz in 1 ccm Aceton; Verhältnis der Durchlässigkeiten: 2.24.

Mengenverhältnis $X = A : B$ in der Rohsubstanz:

$$X = \left(\frac{30.0}{28.7} : 1.26 \right) \cdot 2.24 = 1.85,$$

entsprechend einem Molverhältnis von 2.09.

⁷⁾ R. ANDREASCH, Mh. Chem. 38, 207 [1917].

IV. *Carbamoyl-thiurete XX aus N-Aryl-thiureten und Arylisocyanaten (Tab. 3)*

5-Anilino-3-phenylcarbamino-1.2.4-dithiazolin (*N*⁵-Phenyl-*N*³-phenylcarbamoyl-thiuret) (XX, R = R' = C₆H₅)

a) 2.27 g (10.0 mMol) *Phenylthiuret* und 3.0 ccm (3.0 g, 25 mMol) *Phenylisocyanat* wurden in 25 ccm trockenem Xylol 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Schon in der Kälte setzte die Reaktion unter Entfärbung ein, ohne daß sich der Festkörper dabei löste. Nach dem Abkühlen wurde die Kristallmasse abgesaugt, mit Äther gründlich gewaschen, getrocknet (3.19 g, 97%, Zers.-P. 208–217°) und aus Eisessig umkristallisiert: farblose, drusenförmig verwachsene oder verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 223–224°.

C₁₅H₁₂N₄O₂S₂ (328.4) Ber. C 54.86 H 3.69 N 17.06 S 19.53
Gef. C 54.73 H 3.89 N 16.83 S 19.25

b) 2.27 g (10.0 mMol) *Phenylthiuret* wurden in 10 ccm über Ätzkali getrocknetem Pyridin gelöst, dazu 2 ccm (2.0 g, 17 mMol) *Phenylisocyanat* gegeben, wobei unter Erwärmung Reaktion eintrat. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde etwas Wasser hinzugefügt, bis Kristallisation einsetzte. Nach dem Absaugen gab man zur Mutterlauge weiter Wasser, bis nichts mehr ausfiel. Die farblosen Blättchen wurden mit der ersten Portion vereinigt, mit wenig Methanol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet (2.54 g, 77%). IR-Vergleich ergab Identität mit dem Produkt nach a).

5-[*p*-Methoxy-anilino]-3-phenylcarbamino-1.2.4-dithiazolin (*N*⁵-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N*³-phenylcarbamoyl-thiuret) (XX, R = (*p*)CH₃O·C₆H₄, R' = C₆H₅): 2.57 g (10.0 mMol) *p*-Methoxyphenylthiuret und 2.0 ccm (2.0 g, 17 mMol) *Phenylisocyanat* wurden in 10 ccm Toluol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Bereits beim Zusammengeben trat unter Erwärmung und Entfärbung heftige Reaktion ein. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äthanol (3.14 g, 88%) wurde aus Eisessig umkristallisiert: farblose Nadelchen vom Zers.-P. 211–213°.

C₁₆H₁₄N₄O₂S₂ (358.4) Ber. C 53.62 H 3.94 N 15.63 S 17.89
Gef. C 53.59 H 3.67 N 15.40 S 17.78

IR-Spektrum (KBr): 1037 (m), 858 (sch), 830 (m), 812 (sch), 768 (m), 746 (m), 687/cm (m). (m = mittelstarke, sch = schwache Extinktion).

5-Anilino-3-[*p*-methoxy-phenylcarbamino]-1.2.4-dithiazolin (*N*⁵-Phenyl-*N*³-[*p*-methoxy-phenylcarbamoyl]-thiuret) (XX, R = C₆H₅, R' = (*p*)CH₃O·C₆H₄): 2.27 g (10.0 mMol) *Phenylthiuret* und 3 ccm *p*-Methoxy-phenylisocyanat wurden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet: 3.14 g, entspr. 88%. Aus Eisessig farblose Nadelchen vom Zers.-P. 206–207°.

C₁₆H₁₄N₄O₂S₂ (358.4) Ber. C 53.62 H 3.94 N 15.63 S 17.89
Gef. C 53.64 H 4.04 N 15.37 S 17.72

IR-Spektrum (KBr): 1040 (m), 1037 (m), 918 (sch), 876 (m), 823 (m), 800 (sch), 770 (sch), 738 (sch), 713 (sch), 695/cm (m).

*Verseifung von N*³-Phenylcarbamoyl- und *N*³-[*p*-Methoxy-phenylcarbamoyl]-*N*⁵-phenyl-thiuret: 3.28 g (10.0 mMol) *N*⁵-Phenyl-*N*³-phenylcarbamoyl-thiuret wurden mit 50ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, ohne daß Lösung erfolgte. Nach dem Absaugen (2.31 g, 94%) wurde aus Wasser umkristallisiert: farblose Nadeln. Aus dem Filtrat konnte durch Neutralisation mit Ammoniak nichts mehr an Produkt gewonnen werden. Durch Vergleich der Zers.-Pkte. und der IR-Spektren (KBr) konnten die Kristalle als *Phenylthiuret-hydrochlorid* identifiziert werden.

Unter denselben Bedingungen lieferte auch *N*⁵-Phenyl-*N*³-[*p*-methoxy-phenylcarbamoyl]-thiuret in guter Ausbeute *Phenylthiuret-hydrochlorid*.

Umacylierung von N⁵-Phenyl-N³-phenylcarbamoyl-thiuret mit Phenylsenföl zu 2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen: 1.64 g (5.0 mMol) des *Thiurets* wurden mit 5.0 ccm (5.6 g, 42 mMol) *Phenylsenföl* 45 Min. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit reichlich Äther versetzt. Die ausgefallenen gelben Flocken wurden abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen (1.06 g, 62%) und aus Eisessig umkristallisiert: hellgelbe Nadelchen. IR-Vergleich ergab Identität mit $V(R = R' = C_6H_5)$.

Umacylierung von N⁵-Phenyl-N³-phenylcarbamoyl-thiuret mit Benzylsenföl: 1.64 g (5.0 mMol) des *Thiurets* wurden mit 5.0 ccm (5.6 g, 38 mMol) *Benzylsenföl* 2 Std. auf 150° erhitzt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen hellgelben Kristalle wurden abgesaugt, das Filtrat mit Äther versetzt, die ausfallende gelbe, flockige Substanz erneut abgesaugt und mit der ersten Fraktion vereinigt (1.12 g, 62%), mit wenig Äthanol gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. IR-Vergleich zeigte die Identität mit *2-Anilino-5-benzylamino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen*.

$C_{16}H_{14}N_4S_3$ (358.5) Ber. C 53.60 H 3.94 Gef. C 53.80 H 3.76

Umacylierung von 2.5-Dianilino-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen mit p-Methoxy-phenylsenföl: 0.86 g (2.5 mMol) wurden mit 5.0 ccm (5.9 g, 35 mMol) *p-Methoxy-phenylsenföl* 45 Min. auf 180–190° erhitzt. Dann wurde mit reichlich Äther versetzt, wobei gelbe Kristalle ausfielen. Diese wurden abgesaugt (0.64 g, 63%) und aus Eisessig umkristallisiert: glänzende gelbe Blättchen vom Zers.-P. 225–227°. IR-Vergleich (KBr) und Analyse ergaben Identität mit *2.5-Bis-[p-methoxy-anilino]-3.4-diaza-6a-thia-thiophthen*.

$C_{17}H_{16}N_4O_2S_3$ (404.5) Ber. N 13.85 Gef. N 13.83
