

HEINZ EILINGSFELD und LEANDER MÖBIUS

Synthese und Reaktionen von Mercaptoformamidchloriden

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

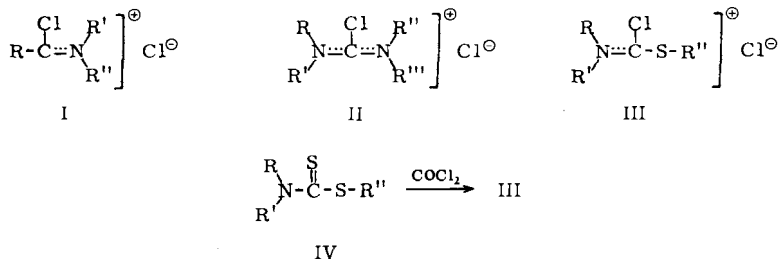
(Eingegangen am 14. November 1964)

Durch Chlorierung von *N,N*-disubstituierten Dithiocarbamidsäureestern gelangt man in verallgemeinerungsfähiger Reaktion zu Mercaptoformamidchloriden, die sich als wertvolle Zwischenprodukte für eine Reihe von Synthesen erweisen. Die Synthese von Thiocarbamidsäure-*S*-estern, Isothioharnstoffen, Keten-*S,N*-acetalen, Thiocarbamidsäure-*O*-estern, 1.3.4-Oxdiazolen, 1.2.4-Oxdiazolen, 1.3.4-Thiadiazolen, 1.2.4-Triazolen, Benzimidazolen, Benzoxazolen und Benzthiazolen wird beschrieben. Am Beispiel der Bildung von 1.3.4-Oxdiazolen wird gezeigt, daß man je nach Basizität des verwendeten Lösungsmittels zu Stickstoff- oder Schwefelfunktionen tragenden Heterocyclen gelangt.

N,N-Disubstituierte Carbonsäureamide und substituierte Harnstoffe sind bereits in die entsprechenden Dichloride, Carbonsäureamidchloride (I) bzw. Chlorformamidiniumchloride (II), übergeführt und in ihren Reaktionen studiert worden¹⁻⁸.

Im folgenden soll über die Herstellung und Reaktionen eines weiteren Typus von Amidchloriden, den Mercaptoformamidchloriden (III), berichtet werden.

Diese, von der Kohlensäure abgeleitete, neue Verbindungsklasse erhalten wir bei der Einwirkung von Säurechloriden, wie Phosgen, Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid, auf Dithiocarbamidsäureester (IV) in inerten organischen Lösungsmitteln.

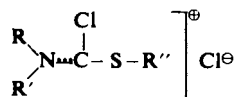


Die schon bei Raumtemperatur rasch verlaufende Reaktion — wir verwenden hauptsächlich Phosgen — erwies sich als sehr verallgemeinerungsfähig. In durchweg guten Ausbeuten konnten wir eine Reihe verschieden substituierter Mercaptoform-

- 1) H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. **92**, 837 [1959].
- 2) H. BREDERECK, R. GOMPPER und K. KLEMM, Chem. Ber. **92**, 1456 [1959].
- 3) H. BREDERECK und K. BREDERECK, Chem. Ber. **94**, 2278 [1961].
- 4) Z. ARNOLD und Mitarbb., Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 2040 [1963].
- 5) H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Angew. Chem. **72**, 836 [1960].
- 6) H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Chem. Ber. **96**, 2671 [1963].
- 7) H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Chem. Ber. **96**, 2899 [1963].
- 8) H. EILINGSFELD, G. NEUBAUER, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Chem. Ber. **97**, 1232 [1964].

amidchloride herstellen (Tab. 1). Die Reste R, R' und R'' in Formel III können aliphatisch oder aromatisch sein. Die Salze werden durchweg in kristalliner Form erhalten.

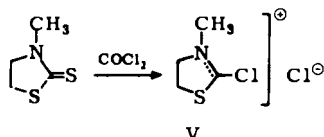
Tab. 1
Mercaptoformamidchloride aus Dithiocarbaminsäureestern



R	R'	R''	% Ausb.
CH ₃	CH ₃	CH ₃	99
CH ₃	CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	86
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	97
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ CH ₃	95
CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C≡CH	99
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	95
CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	72
n-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH ₂ -CN	CH ₃	76 *)
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	75 *)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	87
-[CH ₂] ₅ -		CH ₃	97
-[CH ₂] ₅ -		n-C ₄ H ₉	94
-[CH ₂] ₅ -		c-C ₆ H ₁₁	52
-[CH ₂] ₅ -		CH ₂ -C ₆ H ₅	56
-[CH ₂] ₅ -		CH ₂ -CH ₂ -CN	100
-[CH ₂] ₅ -		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	67
-[CH ₂] ₅ -		CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ CH ₃	97
-[CH ₂] ₅ -		CH ₂ -CH(CH ₃)-CO ₂ CH ₃	81
-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -		CH ₂ -CH ₂ -CN	93

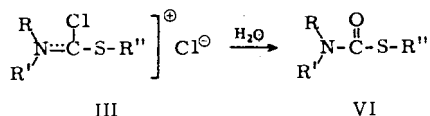
*) Zersetzlich.

Unter gleichen Bedingungen läßt sich die cyclische Verbindung 2-Thioxo-3-methylthiazolidin zum Chlorid V chlorieren:



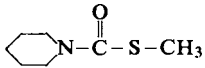
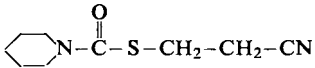
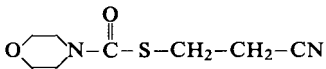
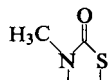
Wegen ihrer Unlöslichkeit in Lösungsmitteln, wie Äther oder Kohlenwasserstoffe, und einer der CN-Doppelbindung entsprechenden Infrarotabsorptionsbande bei 6 μ schreiben wir den Mercaptoformamidchloriden — ebenso wie den Carbonsäureamidchloriden — eine salzartige, polare Struktur zu. Als Lösungsmittel eignen sich Dimethylformamid oder *N*-Methyl-pyrrolidon-(2) besonders gut. Einige Chloride, wie *N,N*-Dimethyl-methylmercapto-formamidchlorid, *N,N*-Dimethyl-*n*-dodecylmercapto-formamidchlorid, *N,N*-Dimethyl-*p*-tolylmercapto-formamidchlorid oder *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid, lösen sich auch in Chloroform oder Methylenechlorid. Die stark hygroskopischen Verbindungen sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit haltbar.

Die Reaktionen der Mercaptoformamidchloride werden durch ihr elektrophiles Zentrum am Amidkohlenstoff bestimmt. Bei der Einwirkung von Wasser entstehen die entsprechenden *N,N*-disubstituierten Thiocarbaminsäure-*S*-ester (VI) (Tab. 2).

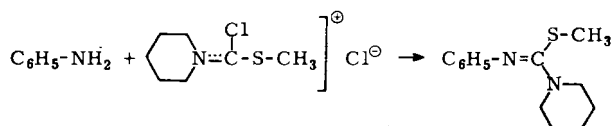


Diese glatt und übersichtlich verlaufende Hydrolyse betrachten wir als Beweis für die Struktur der analytisch schlecht zu erfassenden Mercaptoformamidchloride.

Tab. 2. *N,N*-Disubstituierte Thiocarbaminsäure-*S*-ester aus Mercaptoformamidchloriden

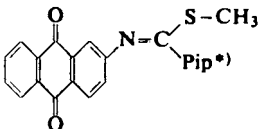
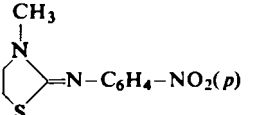
Thiocarbaminsäure- <i>S</i> -ester	% Ausb.	Schmp.	Sdp./Torr
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	94		83–85°/23 (Lit. ⁹⁾ : 180°)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	83		64–67°/0.2
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	89		97–99°/0.15
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	65	37°	150–153°/15
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	100	82°	
$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$	93		103–104°/0.1
	90		84–86°/5
	97	42°	
	87	91–93°	
	83		84–85°/0.2

Mit primären Aminen setzen sich Mercaptoformamidchloride unter Basenkatalyse zu Isothioharnstoffen (Tab. 3) um:



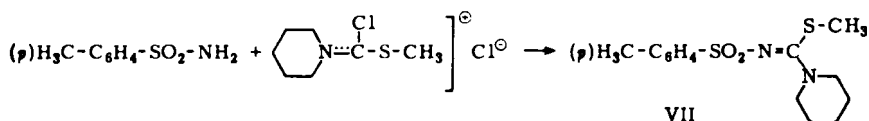
⁹⁾ M. DELÉPINE und P. SCHVING, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 894 [1910].

Tab. 3. Isothioharnstoffe aus primären Aminen und Mercaptoformamidchloriden

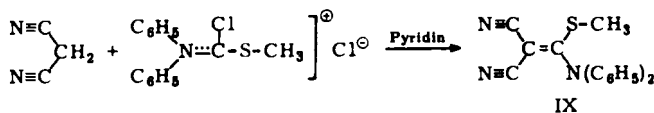
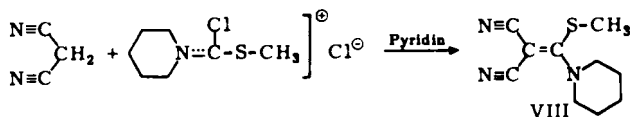
Isothioharnstoff	% Ausb.	Schmp. bzw. Sdp./Torr
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{Pip}^*) \end{array}$	50	144–145°/0.4
$(\text{p})\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{Pip}^*) \end{array}$	64	79°
	85	118°
	72	92°

*) Piperidino-

Die Reaktion läßt sich auf Tosylamid übertragen: mit *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid entsteht *S*-Methyl-*N,N*-pentamethylen-*N'*-tosyl-isothioharnstoff (VII).



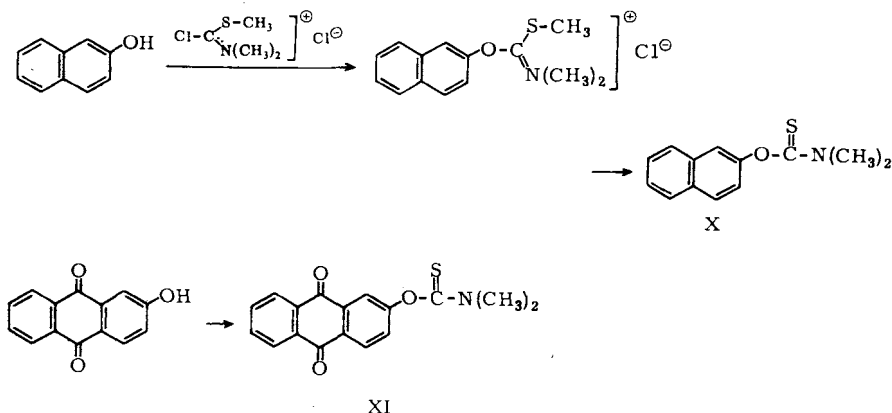
Bei der Umsetzung von Mercaptoformamidchloriden mit Verbindungen, die ein nucleophiles Kohlenstoffatom besitzen, bildet sich in Gegenwart von Basen eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Mit Malodinitril und *N,N*-Pentamethylen- bzw. *N,N*-Diphenyl-methylmercapto-formamidchlorid erhält man in Pyridin 1-Piperidino-1-methylmercapto-2,2-dicyan-äthylen (VIII) bzw. 1-Diphenylamino-1-methylmercapto-2,2-dicyan-äthylen (IX).



Ähnliche, als Keten-*S,N*-acetale bezeichnete Verbindungen wurden von R. GOMPPER und W. TÖPFL¹⁰⁾ aus Malonsäurederivaten und Schwefelkohlenstoff hergestellt.

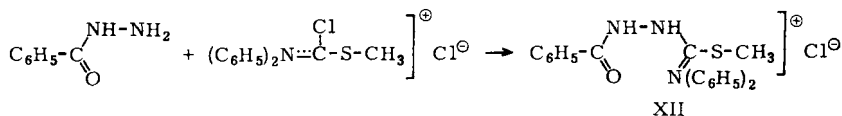
¹⁰⁾ Chem. Ber. 95, 2861, 2871 [1962].

Eine CC-Verknüpfung des Typs, wie er kürzlich von R. GOMPPER und R. SCHMIDT¹¹⁾ am Beispiel der Umsetzung von Trithiocarboniumsalzen mit Naphthol-(2) beschrieben wurde, tritt nicht ein. Naphthol-(2) reagiert mit der Hydroxygruppe; unter Entalkylierung der Alkylmercaptogruppe entsteht ein Thiocarbamidsäure-*O*-ester (X). Analog reagiert 2-Hydroxy-anthrachinon zu *N,N*-Dimethyl-thiocarbamidsäure-*O*-[anthra-



chinonyl-(2)-ester] (XI). Das kernmagnetische Resonanzspektrum von X ist in Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur. Zum Konstitutionsbeweis auf chemischem Wege wurden die Thiocarbamidsäure-*O*-ester aus Naphthol-(2) bzw. 2-Hydroxyanthrachinon und *N,N*-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid synthetisiert. Sowohl X als auch XI sind laut Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit den Vergleichssubstanzen identisch.

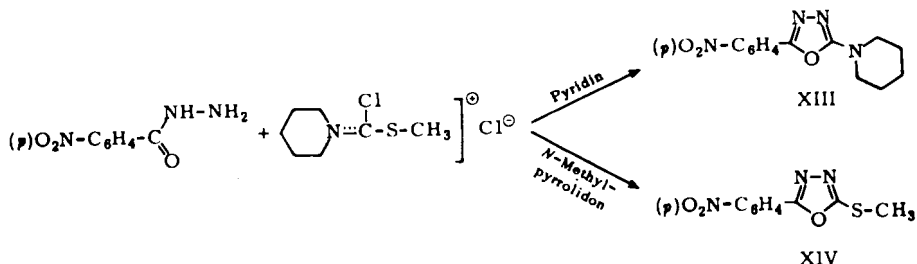
Carbonsäurehydrazide setzen sich mit Mercaptoformamidchloriden schon bei relativ niedrigen Temperaturen (25–70°) zu 1.3.4-Oxidiazolen um. Der Primärschritt der Reaktion dürfte auch hier, wie bei primären Aminen, zu Isothioharnstoffen führen.



Tatsächlich konnten wir bei der Umsetzung von Benzhydrazid mit *N,N*-Diphenylmethylmercaptoformamidchlorid eine Zwischenstufe $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{OS}$ fassen, der wir die Struktur XII zuordnen. Einem solchen Zwischenprodukt stehen im folgenden Cyclisierungsschritt zwei Wege offen: Bildung des schwefel- oder des stickstoffsubstituierten 1.3.4-Oxidiazols. Durch die Wahl des Reaktionsmediums — die Basizität des Lösungsmittels spielt hier die entscheidende Rolle — läßt sich diese Alternative steuern: So erhält man z. B. aus 4-Nitro-benzhydrazid und *N,N*-Pentamethylen-

¹¹⁾ Angew. Chem. 74, 780 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 596 [1962].

methylmercapto-formamidchlorid in Pyridin 2-Piperidino-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (XIII); der Methylmercaptoerstritt aus. Im schwächer basischen Lösungsmittel *N*-Methyl-pyrrolidon entsteht 2-Methylmercapto-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (XIV) unter Austritt des Piperidinrestes.

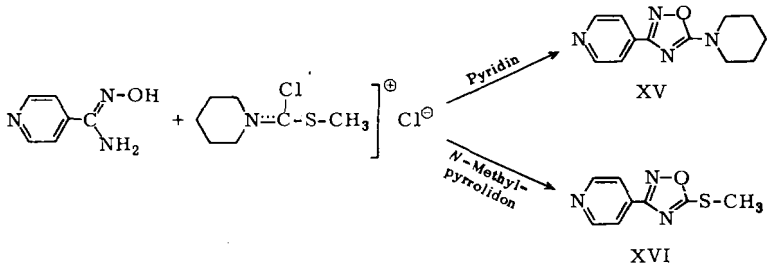


Das Fehlen von NH- oder OH-Absorptionsbanden im IR-Spektrum (in Chloroform) bei 3μ schließt offene, nichtcyclische Strukturen aus. Die Entstehung von Gemischen wurde nicht beobachtet. Man hat also die Möglichkeit, je nach Wunsch den Aminrest oder die Mercaptogruppe im Molekül zu belassen. Eine Ausnahme bilden die Mercaptoformamidchloride, die eine Arylmercapto-, eine Äthin-(2)-ylmercapto- oder eine 2-Cyan-äthylmercapto-Gruppe enthalten. Hier entstehen auch unter Bedingungen, unter denen sich in allen anderen Fällen schwefelsubstituierte 1.3.4-Oxadiazole bilden, stets stickstoffsubstituierte 1.3.4-Oxadiazole. Tab. 4 enthält die Daten einiger dargestellter 1.3.4-Oxadiazole.

Tab. 4. 1.3.4-Oxadiazole aus Carbonsäurehydraziden und Mercaptoformamidchloriden

 R, R'	Lösungsmittel	% Ausb.	Schmp.
$(p)O_2N-C_6H_4$, Piperidino (XIII)	Pyridin	54	176°
$c-C_6H_{11}$, Piperidino	Pyridin	70	70°
1-Amino-anthracinonyl-(2)-, $N(CH_3)_2$	Pyridin	80	275–277°
$(p)O_2N-C_6H_4$, SCH_3 (XIV)	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	79	155°
Pyridyl-(4), SCH_3	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	43	102–103°
	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	67	202°
1-Amino-anthracinonyl-(2)-, $S-[CH_2]_3-CN$	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	79	221–223°
1-Amino-anthracinonyl-(2)-, $SCH_2C_6H_5$	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	56	210°
1-Amino-4-nitro-anthracinonyl-(2)-, $S-c-C_6H_{11}$	<i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	63	242–244°

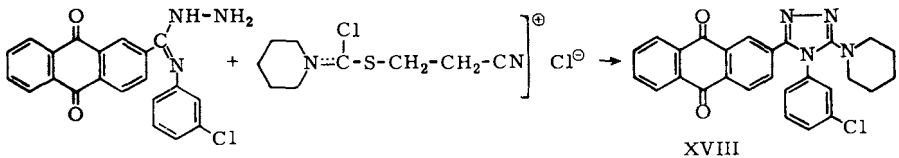
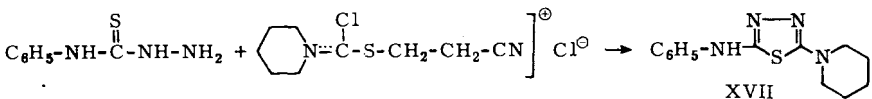
Die Synthese der 1.2.4-Oxdiazole aus Amidoximen und Mercaptoformamidchloriden (Tab. 5) unterliegt den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie der Ringschluß zu 1.3.4-Oxdiazolen. Auch hier diktiert die Basizität des Lösungsmittels den Reaktionsverlauf. So erhält man in Pyridin aus Isonicotinsäureamidoxim und *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid 5-Piperidino-3-[pyridyl-(4)]-1.2.4-oxdiazol (XV), in *N*-Methyl-pyrrolidon 5-Methylmercapto-3-[pyridyl-(4)]-1.2.4-oxdiazol (XVI).



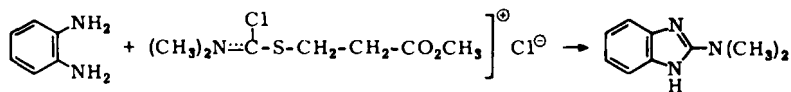
Tab. 5. 1.2.4-Oxdiazole aus Amidoximen und Mercaptoformamidchloriden

-1.2.4-oxdiazol	% Ausb.	Schmp.
5-Methylmercapto-3-[pyridyl-(4)]-	29	75°
5-Piperidino-3-[pyridyl-(4)]-	70	94–95°
5-Piperidino-3-[4-nitro-phenyl]-	53	159°

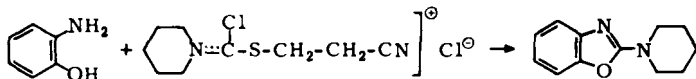
Am Beispiel der Reaktion von 4-Phenyl-thiosemicarbazid bzw. Anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid-[3-chlor-phenylimid] mit *N,N*-Pentamethylen-[2-cyan-äthylmercapto]-formamidchlorid in Pyridin konnten wir die Bildung eines 1.3.4-Thiadiazols (XVII) bzw. eines 1.2.4-Triazols (XVIII) beobachten.



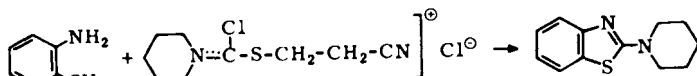
Mit bifunktionellen Partnern, wie z. B. *o*-Phenylendiamin, *o*-Amino-phenol oder *o*-Amino-thiophenol, erhält man ebenfalls cyclische Verbindungen. Die Mercaptoformamidchloride stellen den zur Anellierung eines Fünfringes nötigen Baustein dar. Unter Austritt des schwefelhaltigen Restes entstehen *N,N*-disubstituierte 2-Aminobenzimidazole (XIX), -benzoxazole (XX) und -benzthiazole (XXI). Als Lösungsmittel ist Pyridin am besten geeignet. Tab. 6 zeigt die hergestellten Verbindungen.



XIX



XX

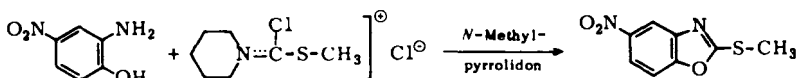


XXI

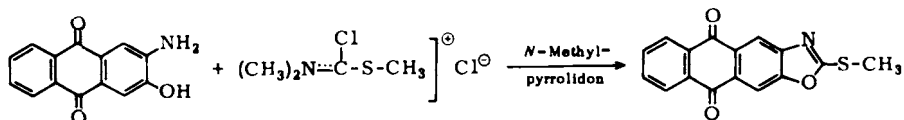
Tab. 6. Benzimidazole, Benzoxazole und Benzthiazole aus *o*-Diaminen, *o*-Amino-phenolen oder *o*-Amino-thiophenolen und Mercaptoformamidchloriden

Heterocyclische Verbindung	% Ausb.	Schmp.
2-Dimethylamino-benzimidazol (XIX)	57	302° (Lit. ¹²⁾ : 312–313°)
2-Piperidino-benzimidazol	67	270–272°
2-Piperidino-5-methyl-benzimidazol	64	168°
2-Piperidino-4.5-phthaloyl-benzimidazol	55	260–262°
2-Dimethylamino-4.5-phthaloyl-benzimidazol	57	298–300°
2-Piperidino-benzoxazol (XX)	55	70–71°
2-Piperidino-5-nitro-benzoxazol	67	120–122°
2-Morpholino-5-methyl-benzoxazol	57	110°
2-Piperidino-4.5-phthaloyl-benzoxazol	85	208–210°
2-Piperidino-5.6-phthaloyl-benzoxazol	90	258–260°
2-Piperidino-benzthiazol (XXI)	50	92° (Lit. ¹³⁾ : 93–94°)
2-Piperidino-6.7-phthaloyl-benzthiazol	81	216–217°

In einzelnen Fällen, wie bei der Reaktion von 4-Nitro-2-amino-phenol und *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid zu 5-Nitro-2-methylmercapto-benzoxazol (XXII) und der von 2-Amino-3-hydroxy-anthrachinon mit *N,N*-Dimethylmethylmercapto-formamidchlorid zu 2-Methylmercapto-5.6-phthaloyl-benzoxazol (XXIII), läßt sich der Ringschluß durch Verwendung von *N*-Methyl-pyrrolidon als Lösungsmittel so führen, daß alkylmercapto-substituierte Heterocyclen entstehen.



XXII



XXIII

¹²⁾ B. ADCOCK, A. LAWSON und D. H. MILES, J. org. Chemistry [London] 1961, 5120.

¹³⁾ M. COLONNA, Pubbl. ist. chim. univ. Bologna 1943, 5, 3, C. A. 41, 755a [1947].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N-Disubstituierte Dithiocarbamidsäureester werden aus *sek. Amin*, Schwefelkohlenstoff und Dialkylsulfaten, Alkylhalogeniden, MICHAEL-Systemen, wie Acrylnitril, Chlorameisensäure-ester oder Aryldiazoniumsalzen, nach bekannten Verfahren¹⁴⁾ hergestellt.

Mercaptoformamidchloride III

Allgemeine Vorschrift: In die Lösung von 1 Mol des *N,N*-disubstituierten Dithiocarbamidsäureesters IV in einem trockenen indifferenten Lösungsmittel, z. B. 400–700 ccm Toluol, werden bei 20–30° mindestens 1.5–2 Mol Phosgen eingeleitet, wobei ein meist schon kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit absol. Äther verdünnt und aufgearbeitet. Man wäscht die Mercaptoformamidchloride mit absol. Äther und trocknet sie im Exsikkator. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit sind sie längere Zeit haltbar.

Die Schmp. der stark hygroskopischen Mercaptoformamidchloride sind wenig charakteristisch. Zur Analyse wurde eine mit absol. Äther gewaschene Probe hydrolysiert und die entstandene Salzsäure titriert. Die in Tab. 1 aufgeführten Mercaptoformamidchloride ergaben Cl-Werte, die 95–100% der berechneten Werte entsprachen.

Chlorid V aus 2-Thioxo-3-methyl-thiazolidin: In eine Lösung von 39.9 g (300 mMol) 2-Thioxo-3-methyl-thiazolidin¹⁵⁾ in 200 ccm trockenem Toluol wird 2 Stdn. Phosgen eingeleitet, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach 16stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit absol. Äther verdünnt und filtriert. Ausb. 42.0 g (81%) farblose, hygroskopische Kristalle.

N,N-Disubstituierte Thiocarbamidsäure-S-ester VI

Allgemeine Vorschrift: Das Mercaptoformamidchlorid wird unter Rühren in überschüss. 20-proz. Na₂CO₃-Lösung eingetragen; anschließend wird 10 Min. nachgerührt. Der gebildete Thiocarbamidsäure-S-ester wird in Methylenchlorid aufgenommen oder, wie z. B. im Falle des *N,N*-Diphenyl-thiocarbamidsäure-S-methylesters, abfiltriert. Die schon sehr rein anfallenden Verbindungen werden dann destilliert oder kristallisiert. Tab. 7 gibt die Daten einiger dargestellter Ester an.

S-Methyl-N,N-pentamethylen-N'-phenyl-isothioharnstoff: In eine Suspension von 10.7 g (50 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid in 50 ccm absol. Benzol wird eine Lösung von 4.7 g Anilin (50 mMol) und 10.1 g (100 mMol) Triäthylamin in 20 ccm absol. Benzol getropft und der Ansatz 2 Stdn. bei 40° gehalten. Anschließend wird kalt filtriert und das Filtrat destilliert. Man erhält 5.9 g (50%) farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 144–145°.

C₁₃H₁₈N₂S (234.4) Ber. C 66.61 H 7.74 N 11.95 S 13.68
Gef. C 66.6 H 7.9 N 12.1 S 13.6

S-Methyl-N,N-pentamethylen-N'-[4-nitro-phenyl]-isothioharnstoff: 6.9 g (50 mMol) *p*-Nitroanilin, 50 ccm trockenes Pyridin und 15 g (70 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid werden 5 Stdn. bei 40° gehalten. Nach dem Abkühlen wird in eine Mischung von 75 ccm 20-proz. Natronlauge und 150 ccm Äther gerührt. Aus der äther. Lösung werden 8.9 g (64%) gelbe Kristalle erhalten, Schmp. 77° (Ligroin).

C₁₃H₁₇N₃O₂S (279.4) Ber. C 55.88 H 6.13 N 15.04 S 11.48
Gef. C 56.0 H 6.3 N 14.5 S 11.1

¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 837, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁵⁾ J. W. BATTY und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1949, 786.

Tab. 7. *N,N*-Disubstituierte Thiocarbamidsäure-*S*-ester

Thiocarbaminsäure- <i>S</i> -ester	% Ausb.	Schmp.	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	S
<i>N,N</i> -Dimethyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -methyl- ester	94		83—85°/23 (Lit. 9): 180°	C ₄ H ₉ NOS (119.2)	Ber. 40.30 Gef. 40.9	7.61 7.9	11.75 11.3	26.90 27.1
<i>N,N</i> -Dimethyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -[2-methoxy-äthylester]	83		64—67°/0.2	C ₆ H ₁₃ NO ₂ S (163.2)	Ber. 44.14 Gef. 44.4	8.03 8.4	8.58 8.5	19.65 19.7
<i>N,N</i> -Dimethyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -[2-methoxycarbonyl-äthylester]	89		97—99°/0.15	C ₇ H ₁₃ NO ₃ S (191.3)	Ber. 43.95 Gef. 44.4	6.85 6.9	7.32 7.1	16.76 16.6
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -phenyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -methyl-ester	65	37°	150—153°/15	C ₉ H ₁₁ NOS (181.3)	Ber. 59.63 Gef. 59.8	6.12 7.0	7.73 7.3	17.69 17.2
<i>N,N</i> -Diphenyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -methyl- ester	100	82° (Methanol)		C ₁₄ H ₁₃ NOS (243.3)	Ber. 69.11 Gef. 68.9	5.39 4.9	5.76 5.4	13.18 12.8
<i>N</i> -[2-Cyan-äthyl]- <i>N</i> -propyl-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -methyl-ester	93		103—104°/0.1	C ₈ H ₁₄ N ₂ OS (186.3)	Ber. 51.58 Gef. 51.7	7.58 7.9	15.04 15.2	17.21 16.8
<i>N,N</i> -Pentamethylen-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -methyl-ester	90		84—86°/5	C ₇ H ₁₃ NOS (159.2)	Ber. 52.81 Gef. 52.8	8.23 8.3	8.80 9.2	20.14 19.9
<i>N,N</i> -Pentamethylen-thiocarbaminsäure- <i>S</i> -[2-cyan-äthylester]	97	42° (Ligroin)		C ₉ H ₁₄ N ₂ OS (198.3)	Ber. 54.51 Gef. 54.3	7.12 7.2	14.13 13.6	16.17 16.6
Thiokohlensäure- <i>S</i> -[2-cyan-äthylester]- morpholid	87	91—93° (Wasser)		C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ S (200.2)	Ber. 48.00 Gef. 48.0	6.04 6.2	13.99 13.5	16.02 15.9
3-Methyl-thiazolidon-(2)	83		84—85°/0.2	C ₄ H ₇ NOS (117.2)	Ber. 40.99 Gef. 41.0	6.02 6.0	11.95 12.2	27.36 27.5

S-Methyl-N.N-pentamethylen-N'-(anthrachinonyl-(2))-isothioharnstoff: 7.1 g (33 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid*, 30 ccm trockenes *Pyridin* und 4.9 g (22 mMol) *2-Amino-anthrachinon* werden 5 Stdn. bei 60° gehalten. Beim Eingießen in Wasser kristallisiert der *Isothioharnstoff* aus. Ausb. 6.8 g (85%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 118° (Cyclohexan).

$C_{21}H_{20}N_2O_2S$ (364.5) Ber. C 69.20 H 5.53 N 7.69 S 8.80
Gef. C 69.1 H 5.8 N 7.6 S 8.6

2-[4-Nitro-phenylimino]-3-methyl-thiazolidin: 8.0 g (58 mMol) *p-Nitranilin*, 80 ccm trockenes *Pyridin* und 10.0 g (58 mMol) des *Chlorids* aus *2-Thioxo-3-methyl-thiazolidin* werden 4 Stdn. auf 40° gehalten. Nach Abkühlen wird in eine Mischung von 4-proz. Natronlauge und Methylenchlorid eingerührt. Aus der organischen Phase isoliert man 10.0 g (72%) gelbbraune Kristalle. Aus Methanol (Aktivkohle) Schmp. 92°.

$C_{10}H_{11}N_3O_2S$ (237.3) Ber. C 50.62 H 4.67 N 17.71 S 13.51
Gef. C 50.6 H 4.9 N 17.6 S 13.4

S-Methyl-N.N-pentamethylen-N'-tosyl-isothioharnstoff (VII): Eine Mischung von 5.1 g (30 mMol) *Tosylamid*, 30 ccm trockenes *Pyridin* und 10 g (47 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* wird 5 Stdn. auf 50° erwärmt. Anschließend wird kalt in Wasser gegossen und abfiltriert. Ausb. 4.4 g (47%) farblose Kristalle, Schmp. 112° (Cyclohexan).

$C_{14}H_{20}N_2O_2S_2$ (312.5) Ber. C 53.81 H 6.45 N 8.97 S 20.52
Gef. C 54.1 H 6.7 N 9.0 S 20.3

*1-Piperidino-1-methylmercapto-2.2-dicyan-äthyl*en (VIII): 13.2 g (200 mMol) *Malodinitril*, 200 ccm trockenes *Pyridin* und 47.1 g (220 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* werden 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Na_2CO_3 -Lösung alkalisch gestellt und in Methylenchlorid aufgenommen. Bis zu einer Badtemperatur von 160° werden bei 0.4 Torr alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Ausb. 11.2 g (27%) farblose Kristalle, Schmp. 93–95° (Methanol).

$C_{10}H_{13}N_3S$ (207.3) Ber. C 57.94 H 6.31 N 20.27 S 15.47
Gef. C 58.3 H 6.6 N 19.9 S 15.5

*1-Diphenylamino-1-methylmercapto-2.2-dicyan-äthyl*en (IX): Zu 29.8 g (0.10 Mol) *N.N-Diphenyl-methylmercapto-formamidchlorid*, 140 ccm absol. Benzol und 6.6 g (0.10 Mol) *Malodinitril* werden 10.1 g (0.10 Mol) *Triäthylamin* getropft, wobei Erwärmung eintritt. Es wird noch 4 Stdn. auf 40° erwärmt und anschließend filtriert. Aus dem Filtrat können nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Anreiben des Rückstandes mit Methanol 7.0 g (24%) IX isoliert werden. Farblose Kristalle, Schmp. 133–134° (Essigester).

$C_{17}H_{13}N_3S$ (291.4) Ber. C 70.07 H 4.50 N 14.42 S 11.0
Gef. C 70.5 H 4.6 N 13.9 S 10.8

N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-O-[naphthyl-(2)-ester] (X)

a) 14.4 g (100 mMol) *Naphthol-(2)*, 80 ccm trockenes *Pyridin* und 20.0 g (115 mMol) *N.N-Dimethyl-methylmercapto-formamidchlorid* werden 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit verd. Natronlauge alkalisch gestellt und filtriert. Ausb. 8.5 g (37%) farblose Kristalle, Schmp. 86–88° (Methanol).

$C_{13}H_{13}NOS$ (231.3) Ber. C 67.51 H 5.67 N 6.06 S 13.86
Gef. C 67.2 H 6.0 N 6.2 S 13.7

b) 14.4 g (100 mMol) *Naphthol-(2)*, 80 ccm trockenes *Pyridin* und 12.4 g (100 mMol) *N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäurechlorid* werden 30 Min. auf 70° und 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach

Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit verd. Natronlauge alkalisch gestellt und filtriert. Ausb. 18.3 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 87–89° (Methanol). Die Verbindung ist nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

N,N-Dimethyl-thiocarbaminsäure-*O*-[anthrachinonyl-(2)-ester] (XI): 11.2 g (50 mMol) 2-Hydroxy-anthrachinon, 80 ccm trockenes Pyridin und 12.2 g (70 mMol) *N,N*-Dimethyl-methylmercapto-formamidchlorid werden 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit verd. Natronlauge alkalisch gestellt und filtriert. Ausb. 11.2 g (72%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 204–206° (Methylglykol).

$C_{17}H_{13}NO_3S$ (311.4) Ber. C 65.57 H 4.21 N 4.50 S 10.30
Gef. C 65.1 H 4.6 N 4.0 S 9.8

Die Verbindung ist laut Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der aus 2-Hydroxy-anthrachinon und *N,N*-Dimethyl-thiocarbaminsäurechlorid in Pyridin bei 80° in 67-proz. Ausb. hergestellten Vergleichssubstanz.

Zwischenstufe XII: Zu 14.9 g (50 mMol) *N,N*-Diphenyl-methylmercapto-formamidchlorid, 90 ccm absol. Benzol und 6.8 g (50 mMol) Benzhydrazid werden 5.1 g (50 mMol) Triäthylamin getropft, wobei leichte Erwärmung eintritt. Anschließend wird noch 5 Stdn. bei 40° gerührt. Der Niederschlag wird filtriert, mit verd. Salzsäure angerieben, gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 14 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 118–121°.

$C_{21}H_{20}N_3OS$ (397.9) Ber. C 63.39 H 5.07 Cl 8.91 N 10.56 S 8.06
Gef. C 63.8 H 5.2 Cl 8.7 N 10.1 S 8.0

2-Piperidino-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (XIII): 9.1 g (50 mMol) 4-Nitro-benzhydrazid, 80 ccm trockenes Pyridin und 12.0 g (56 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid werden 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Anschließend wird mit 4-proz. Natronlauge verdünnt und filtriert. Ausb. 7.3 g (54%) gelbliche Kristalle, Schmp. 176° (Äthanol).

$C_{13}H_{14}N_4O_3$ (274.3) Ber. C 56.92 H 5.15 N 20.43 Gef. C 56.6 H 5.5 N 20.3

2-Piperidino-5-cyclohexyl-1.3.4-oxdiazol: 14.2 g (100 mMol) Hexahydrobenzhydrazid, 100 ccm trockenes Pyridin und 25 g (117 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid werden 3 Stdn. auf 65° erhitzt. Es wird mit 4-proz. Natronlauge verdünnt und in Methylenchlorid aufgenommen. Die Destillation ergibt 16.5 g (70%) farbloses Öl vom Sdp._{0.35} 150–160°, das durchkristallisiert. Schmp. 70° (Ligroin).

$C_{13}H_{21}N_3O$ (235.3) Ber. C 66.36 H 9.0 N 17.86 Gef. C 66.5 H 9.1 N 17.7

2-Dimethylamino-5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: 28.1 g (100 mMol) 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid, 250 ccm trockenes Pyridin und 28 g (114 mMol) *N,N*-Dimethyl-[2-methoxycarbonyl-äthylmercapto]-formamidchlorid werden 4 Stdn. bei 65° gerührt. Nach Abkühlen wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 26.6 g (80%) rotbraune Kristalle, Schmp. 275–277° (*o*-Dichlor-benzol).

$C_{18}H_{14}N_4O_3$ (334.3) Ber. C 64.67 H 4.22 N 16.76 Gef. C 64.9 H 4.2 N 16.4

2-Methylmercapto-5-[4-nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (XIV): 87 g (480 mMol) 4-Nitro-benzhydrazid, 600 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon und 130 g (608 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid werden 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und abgesaugt. Ausb. 90 g (79%) gelbe Kristalle, Schmp. 155° (Äthanol).

$C_9H_7N_3O_3S$ (237.2) Ber. C 45.59 H 2.98 N 17.70 S 13.52
Gef. C 46.0 H 2.9 N 17.2 S 13.5

2-Methylmercapto-5-[pyridyl-(4)]-1.3.4-oxdiazol: 27 g (197 mMol) Isonicotinsäurehydrazid, 120 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon und 43 g (200 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-

formamidchlorid werden 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Natronlauge alkalisch gestellt und abgesaugt. Ausb. 16.5 g (43%) farblose Kristalle, Schmp. 102–103° (Äthanol).

$C_8H_7N_3OS$ (193.2) Ber. C 49.73 H 3.65 N 21.75 S 16.60
Gef. C 49.8 H 3.8 N 21.2 S 16.3

1.4-Bis-[2-methylmercapto-1.3.4-oxdiazolyl-(5)]-benzol: 19.4 g (100 mMol) *Terephthal-säuredihydrazid*, 100 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* und 60 g (280 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* werden 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Natronlauge alkalisch gestellt und filtriert. Ausb. 20.6 g (67%) farblose Kristalle, Schmp. 202° (Methylglykol).

$C_{12}H_{10}N_4O_2S_2$ (306.4) Ber. C 47.04 H 3.29 N 18.29 S 20.93
Gef. C 47.6 H 3.5 N 18.0 S 20.6

2-[3-Cyan-propylmercapto]-5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: 19.7 g (70 mMol) *1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid*, 70 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* und 24 g (90 mMol) *N.N-Pentamethylen-[3-cyan-propylmercapto]-formamidchlorid* werden 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Ausb. 21.5 g (79%) rote Kristalle, Schmp. 221–223° (*o*-Dichlor-benzol).

$C_{20}H_{14}N_4O_3S$ (390.4) Ber. C 61.53 H 3.62 N 14.35 S 8.21
Gef. C 61.7 H 3.6 N 14.7 S 7.8

2-Benzylmercapto-5-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: 20 g (71 mMol) *1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid*, 100 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* und 21 g (72 mMol) *N.N-Pentamethylen-benzylmercapto-formamidchlorid* werden 4 Stdn. bei 25° gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Ausb. 16.5 g (56%) rote Kristalle, Schmp. 210° (*o*-Dichlor-benzol).

$C_{23}H_{15}N_3O_3S$ (413.5) Ber. C 66.82 H 3.66 N 10.17 S 7.76
Gef. C 66.6 H 3.8 N 10.1 S 7.4

2-Cyclohexylmercapto-5-[1-amino-4-nitro-anthrachinonyl-(2)]-1.3.4-oxdiazol: 26 g (80 mMol) *1-Amino-4-nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid*, 150 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* und 23 g (81 mMol) *N.N-Pentamethylen-cyclohexylmercapto-formamidchlorid* werden 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird abgesaugt. Ausb. 22.5 g (63%) orangerote Kristalle, Schmp. 242–244° (Methylglykol).

$C_{22}H_{18}N_4O_5S$ (450.5) Ber. C 58.66 H 4.03 N 12.47 S 7.12
Gef. C 58.6 H 4.0 N 12.4 S 6.8

5-Methylmercapto-3-[pyridyl-(4)]-1.2.4-oxdiazol (XVI): 16 g (117 mMol) *Isonicotinsäure-amidoxim*, 80 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* und 32 g (150 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* werden 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mit verd. Lauge alkalisch gestellt. Das ausfallende Öl kristallisiert durch. Ausb. 6.6 g (29%) farblose Kristalle, Schmp. 75° (Ligroin).

$C_8H_7N_3OS$ (193.2) Ber. C 49.73 H 3.65 N 21.75 S 16.60
Gef. C 49.7 H 3.8 N 21.6 S 15.9

5-Piperidino-3-[pyridyl-(4)]-1.2.4-oxdiazol (XV): 13.7 g (100 mMol) *Isonicotinsäureamidoxim*, 140 ccm trockenes *Pyridin* und 23 g (107 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* werden 6 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Natronlauge verdünnt und das Öl in Methylenchlorid aufgenommen. Ausb. 16 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 94–95° (Ligroin).

$C_{12}H_{14}N_4O$ (230.3) Ber. C 62.58 H 6.13 N 24.33 Gef. C 62.9 H 6.4 N 23.8

5-Piperidino-3-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol: 9.1 g (50 mMol) *4-Nitro-benzamidoxim*, 60 ccm trockenes *Pyridin* und 15.0 g (70 mMol) *N.N-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid* werden 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Natronlauge verdünnt und abgesaugt. Ausb. 7.3 g (53%) gelbe Kristalle, Schmp. 159° (Acetonitril).

$C_{13}H_{14}N_4O_3$ (274.3) Ber. C 56.92 H 5.15 N 20.43 Gef. C 56.6 H 4.9 N 20.4

2-Anilino-5-piperidino-1.3.4-thiadiazol (XVII): 26 g (156 mMol) *4-Phenyl-thiosemicarbazid*, 200 ccm trockenes *Pyridin* und 39.5 g (156 mMol) *N.N-Pentamethylen-[2-cyan-äthylmercapto]-formamidchlorid* werden 6 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das sich abscheidende Öl kristallisiert durch. Ausb. 24 g (59%) farblose Kristalle, Schmp. 180° (Propanol).

$C_{13}H_{16}N_4S$ (260.4) Ber. C 59.96 H 6.20 N 21.52 S 12.32

Gef. C 60.1 N 6.3 N 20.8 S 12.1

3-Piperidino-4-[3-chlor-phenyl]-5-[anthrachinonyl-(2)]-1.2.4-triazol (XVIII): 37.6g (100 mMol) *Anthrachinon-carbonsäure-(2)-hydrazid-[3-chlor-phenylinid]*, 150 ccm trockenes *Pyridin* und 29.1 g (115 mMol) *N.N-Pentamethylen-[2-cyan-äthylmercapto]-formamidchlorid* werden 4 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Salzsäure angesäuert und filtriert. Isoliert wurde das *Hydrochlorid des Triazols*. Ausb. 29.8 g (59%) gelbe Kristalle, Schmp. 268–271° (Nitrobenzol), in Methanol löslich.

$C_{27}H_{22}ClN_4O_2$ (505.4) Ber. C 64.17 H 4.39 Cl 14.03 N 11.09

Gef. C 64.4 H 4.3 Cl 14.1 N 10.6

N.N-Disubstituierte 2-Amino-benzimidazole

Allgemeine Vorschrift: 0.10 Mol des betreffenden aromatischen *1.2-Diamins*, 100–150 ccm trockenes *Pyridin* und 0.12 Mol eines *N.N-disubstituierten Mercaptoformamidchlorids* werden mehrere Stdn. auf die jeweils angegebenen Temperaturen erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und der kristalline Niederschlag abgesaugt.

2-Dimethylamino-benzimidazol (XIX): 7 Stdn., 65°. Ausb. 57%, farblose Kristalle vom Schmp. 302° (Dimethylformamid) (Lit.¹²): 312–313°).

$C_9H_{11}N_3$ (161.2) Ber. C 67.06 H 7.04 N 26.07 Gef. C 66.7 H 7.2 N 25.9

2-Piperidino-benzimidazol: 5 Stdn., 75°. Ausb. 67%, farblose Kristalle vom Schmp. 270 bis 272° (Acetonitril).

$C_{12}H_{15}N_3$ (201.3) Ber. C 71.60 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.3 H 7.5 N 20.6

2-Piperidino-5-methyl-benzimidazol: 5 Stdn., 65°. Ausb. 64%, farblose Kristalle vom Schmp. 168° (Acetonitril).

$C_{13}H_{17}N_3$ (215.3) Ber. C 72.52 H 7.96 N 19.52 Gef. C 73.0 H 8.2 N 18.7

2-Piperidino-4.5-phthaloyl-benzimidazol: 5 Stdn., 65°. Ausb. 55%, orangerote Kristalle vom Schmp. 260–262° (Methylglykol).

$C_{20}H_{17}N_3O_2$ (331.4) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 71.7 H 5.1 N 12.5

2-Dimethylamino-4.5-phthaloyl-benzimidazol: 5 Stdn., 65°. Ausb. 57%, orangerote Kristalle vom Schmp. 298–300° (Nitrobenzol).

$C_{17}H_{13}N_3O_2$ (291.3) Ber. C 70.10 H 4.50 N 14.43 Gef. C 69.2 H 4.4 N 14.0

N.N-Disubstituierte 2-Amino-benzoxazole

Allgemeine Vorschrift: 0.1 Mol der betreffenden aromatischen *o-Amino-hydroxyverbindung* wird mit 0.11–0.12 Mol eines *N.N-disubstituierten Mercaptoformamidchlorids* in 100 bis 150 ccm trockenem *Pyridin* mehrere Stdn. auf die angegebene Temperatur erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und abgesaugt.

2-Piperidino-benzoxazol (XX): 7 Stdn., 70°. Ausb. 55%, farblose Kristalle vom Schmp. 70—71° (Petroläther).

$C_{12}H_{14}N_2O$ (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.0 H 7.2 N 13.4

2-Piperidino-5-nitro-benzoxazol: 4 Stdn., 70°. Ausb. 67%, gelbbraune Kristalle vom Schmp. 120—122° (Acetonitril).

$C_{12}H_{13}N_3O_3$ (247.3) Ber. C 58.29 H 5.3 N 17.00 Gef. C 58.6 H 5.7 N 16.8

2-Morpholino-5-methyl-benzoxazol: 4 Stdn., 70°. Ausb. 57%, farblose Kristalle vom Schmp. 110° (Ligroin).

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 65.9 H 6.8 N 12.6

2-Piperidino-4.5-phthaloyl-benzoxazol: 3 Stdn., 70° und 2 Stdn. 90°, Ausb. 85%, gelbe Kristalle vom Schmp. 208—210° (Methylglykol).

$C_{20}H_{16}N_2O_3$ (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43 Gef. C 72.8 H 5.1 N 8.2

2-Piperidino-5.6-phthaloyl-benzoxazol: 7 Stdn., 70°. Ausb. 90%, gelbe Kristalle vom Schmp. 258—260° (Methylglykol).

$C_{20}H_{16}N_2O_3$ (332.4) Ber. C 72.27 H 4.85 N 8.43 Gef. C 71.7 H 4.8 N 8.0

N,N-Disubstituierte 2-Amino-benzthiazole

2-Piperidino-benzthiazol (XXI): 9.7 g (60 mMol) *o*-Amino-thiophenol-hydrochlorid, 70 ccm trockenes Pyridin und 16.5 g (65 mMol) *N,N*-Pentamethylen-[2-cyan-äthylmercapto]-formamidchlorid werden 5 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und abgesaugt. Ausb. 6.6 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 92° (Acetonitril) (Lit.¹³): 93—94°).

$C_{12}H_{14}N_2S$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.83 S 14.69
Gef. C 65.8 H 6.8 N 12.4 S 14.6

2-Piperidino-6.7-phthaloyl-benzthiazol: 25.5 g (100 mMol) 2-Amino-1-mercapto-anthracinon, 100 ccm trockenes Pyridin und 35 g (138 mMol) *N,N*-Pentamethylen-[2-cyan-äthylmercapto]-formamidchlorid werden 3 Stdn. auf 70° und 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und abfiltriert. Ausb. 28.1 g (81%) orangegelbe Kristalle, Schmp. 216—217° (Methylglykol).

$C_{20}H_{16}N_2O_2S$ (348.4) Ber. C 68.95 H 4.63 N 8.04 S 9.20
Gef. C 68.5 H 4.9 N 7.5 S 8.8

2-Alkylmercapto-benzoxazole

5-Nitro-2-methylmercapto-benzoxazol (XXII): 15.4 g (100 mMol) 4-Nitro-2-amino-phenol, 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon und 22 g (103 mMol) *N,N*-Pentamethylen-methylmercapto-formamidchlorid werden 4 Stdn. auf 65° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und abfiltriert. Ausb. 11.5 g (55%) gelbliche Kristalle, Schmp. 161° (Acetonitril).

$C_8H_6N_2O_3S$ (210.2) Ber. C 45.71 H 2.88 N 13.33 S 15.26
Gef. C 45.6 H 3.1 N 12.8 S 14.7

2-Methylmercapto-5.6-phthaloyl-benzoxazol (XXIII): 23.9 g (100 mMol) 2-Amino-3-hydroxy-anthracinon, 80 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon und 19.2 g (110 mMol) *N,N*-Dimethyl-methylmercapto-formamidchlorid werden 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen wird abfiltriert. Ausb. 11.8 g (40%) gelbe Kristalle, Schmp. 228° (Methylglykol).

$C_{16}H_9NO_3S$ (295.3) Ber. C 65.08 H 3.07 N 4.74 S 10.86
Gef. C 65.3 H 3.3 N 4.9 S 10.3