

Hainfried Schenk *)

Über Thioacyl-isocyanate, IV¹⁾

Mercapto-thiocarbonyl-isocyanate und ihre Umlagerung zu Mercapto-carbonyl-senfölen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 14. Oktober 1965)



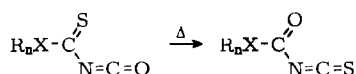
2-[Alkyl(Aryl)-mercapto]-thiazolin-dione-(4.5) bilden unter thermischer CO-Eliminierung Alkyl(Aryl)-mercapto-thiocarbonyl-isocyanate, die zu 1.4-Heterocycloadditionen befähigt sind und sich im allgemeinen schnell in Alkyl(Aryl)-mercapto-carbonyl-senföle umlagern. Für letztere Reaktion wurde mit Hilfe von ¹⁴C-Isotopen-Versuchen der Mechanismus einer monomolekularen 1.3-Umlagerung wahrscheinlich gemacht.



In Fortsetzung der Arbeiten über Thioacyl-isocyanate¹⁻³⁾ konnten aus den bisher unbekanntem 2-[Alkyl(Aryl)-mercapto]-thiazolin-dionen-(4.5) (1)⁴⁾ durch Thermolyse Alkyl(Aryl)-mercapto-thiocarbonyl-isocyanate (3) in Lösung erhalten werden (s. Schema A).

Diese Verbindungen (3) zeigen neben der hohen Reaktivität, wie sie den Thioaroyl-Verbindungen²⁾ zu eigen ist [Beispiele für (1.4/1.2)- sowie (1.4/1.1)-Cycloadditionen sind in Formelschema A wiedergegeben], erwartungsgemäß die Tendenz zu spontaner Umlagerung. (Dauer der Umlagerung je nach Verbindung etwa 15 Min. bis 2 Stdn. bei 100°, fast quantitativ.) Eine entsprechende Reaktion — Umlagerung eines Thiocarbonyl-isocyanates in Carbonyl-senföl — war erstmals beim Diphenylthiocarbamoyl-isocyanat²⁾ beobachtet worden.

Wahrscheinlich besitzt die Folge



allgemeine Gültigkeit, wenn X ein Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar darstellt.

In einer begrenzten Themastellung interessierte nun weniger die Darstellung der Mercapto-carbonyl-senföle selbst als mehr die Frage nach den die Umlagerung verursachenden Faktoren. Als treibende Kraft darf wohl die gegenüber der Senfölguppe wesentlich höhere „Carbonium“-aktivität der Isocyanatgruppe angesehen werden.

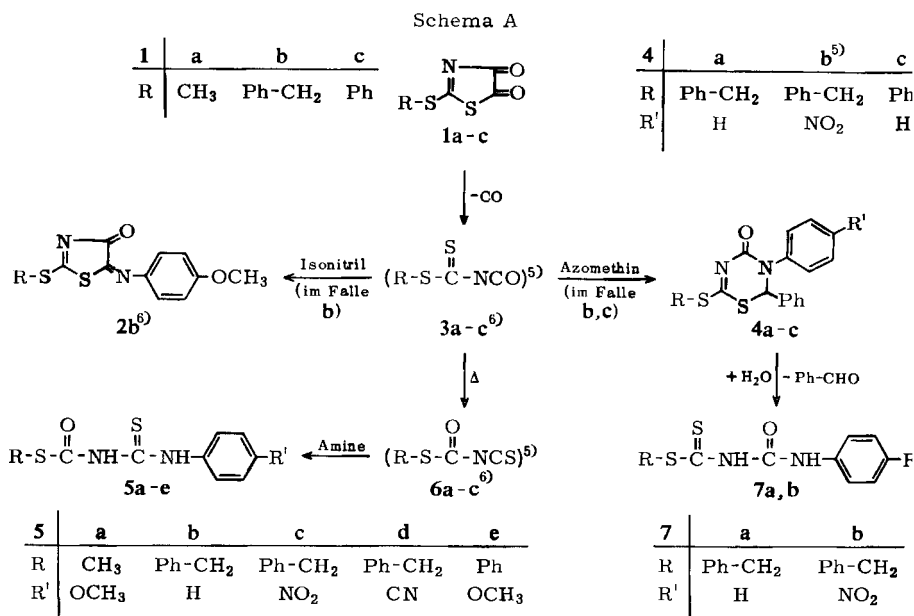
*) Gegenwärtige Anschrift: Institut für Chemische Pflanzenphysiologie der Univ. Tübingen.

1) III. Mitteil.: J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 99, 782 (1966).

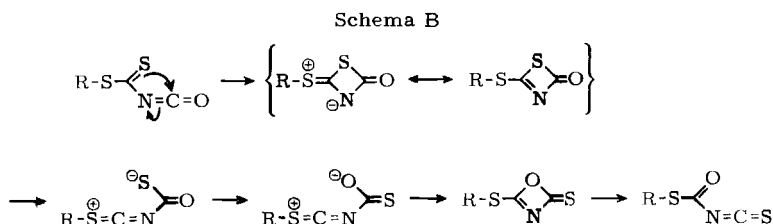
2) I. Mitteil.: J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 2954 (1965).

3) II. Mitteil.: J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 3831 (1965).

4) J. Goerdeler und H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).



Wird die Reaktion als eine (Um-)Acylierung aufgefaßt, dann ist nach früheren Andeutungen²⁾ ein intramolekularer (S,O)-Austausch in Betracht zu ziehen:



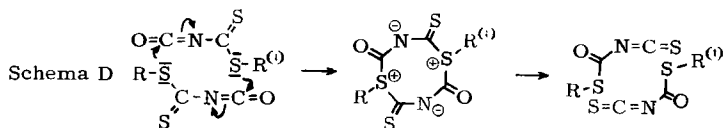
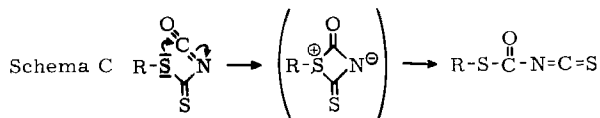
(So machen z.B. die bisherigen Erfahrungen bei der Acylierung von Thioamiden die Annahme⁷⁾ wahrscheinlich, daß primär S-Acylierung erfolgt, der sich sofort eine Zweitreaktion – unter Umständen eine innermolekulare Umlagerung zum N-acylierten Amid – anschließt.) Gegen den (S,O)-Austausch sprach die nach grober Abschätzung recht hohe Zahl energiereicher, polarer Übergangs- und Zwischenzustände und die Beobachtung, daß *p*-Dimethylamino-thiobenzoyl-isocyanat sich *nicht* in das entsprechende Benzoylsenföly umlagerte²⁾.

Eine andere Deutungsmöglichkeit besteht in der Annahme einer intra-(C)- oder inter-(D)-molekularen „quasi-Umesterung“:

⁵⁾ Nicht isoliert.

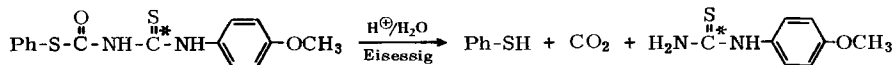
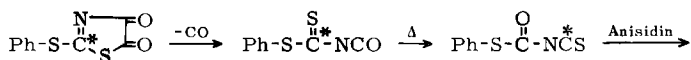
⁶⁾ Bedeutung von a – c wie bei 1.

⁷⁾ J. Goerdeler und H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 666 (1960).



Die Endprodukte (Senföle) würden sich — je nach Umlagerungsschema — nur in der Stellung der C-Atome, bezogen auf den (R—S)-Rest unterscheiden: Eine innere „Umacylierung“ (B) verläuft unter Erhaltung der ursprünglichen (R—S—C)-Sequenz, eine „Quasi-Umesterung“ nach C oder D würde eine neue schaffen.

Markierung des einen C-Atoms mit ^{14}C und eine definierte Spaltung nach der Umlagerung brachte dann den Erweis für die „Umesterung“ (s. auch Versuchsteil G. 14.):



Dieser Reaktionsablauf läßt nun nicht auf eine geringere Nucleophilie des Thion-Schwefels gegenüber der des Mercapto-Schwefels schließen, sondern beruht wohl auf den unterschiedlichen Aktivierungsenergien beider Reaktionsmöglichkeiten (B bzw. C oder D).

Weiter wurde versucht, die Frage nach der Molekularität der Reaktion mit Hilfe eines schon im Reaktionsschema D angedeuteten Isotopenversuchs zu klären. Zwei Annahmen bildeten die Voraussetzung zu diesem Experiment:

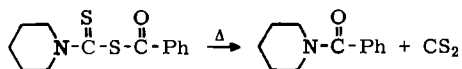
1. Phenylmercapto- und Methylmercapto-thiocarbonyl-isocyanat durchlaufen bei der Umlagerung annähernd denselben Übergangszustand.

2. Die beiden Verbindungen lagern sich unter vergleichsweise ähnlichen energetischen Bedingungen um und müßten deshalb nach ihrer Vermischung im Falle einer höhermolekularen Reaktion beim Durchlaufen des Übergangszustandes miteinander kombinieren, d. h. gewisse Einheiten untereinander austauschen.

Dies bedeutet für unseren Versuch, daß sich bei einer höhermolekularen Reaktion nach einer gemeinsamen Zersetzung von ^{14}C -markiertem Phenylmercapto- und inaktivem Methylmercapto-thiazolin-dion-(4.5) zu den entsprechenden Isocyanaten und gleich folgender Umlagerung eine gewisse Aktivität auch in den von der Methylmercapto-Verbindung sich herleitenden Reaktionsprodukten hätte signifikant nachweisen lassen müssen. Das war nicht der Fall. Das Ergebnis des Versuches (s. S. 1265) schließt somit einen Mechanismus über getrennte Ionen aus und weist auf eine monomolekulare Reaktion.

Mit großer Wahrscheinlichkeit darf man wohl diese Umlagerung zu den heute bekannter werdenden 1.3-Umlagerungen zählen. Es wird für sie ein ähnlicher „Abrollmechanismus“ (Schema C) angenommen, wie ihn *Huisgen*^{8,9)} für die bei Nitrosoacylaminen beobachtete Acylwanderung aufgestellt hat. Wie dort wurde bisher nur eine geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel, dagegen eine stärkere vom Substituenten R (Verlangsamung, wenn R = Aliphatisch) gefunden. Inwieweit dieses Phänomen mit sterischer Resonanzbehinderung und als „sterische Reaktionsförderung“ erklärt werden kann, müssen weitere Versuche zeigen.

Es fiel auf, daß in gewissem Gegensatz zur vorgetragenen Auffassung — wir deuten die beschriebene Umlagerung als Vier-Zentren-Reaktion — *Hoffmeister* und *Tarbell*¹⁰⁾ dem „Übergangszustand“ für eine recht ähnlich anmutende thermische Umlagerung „einen annehmbaren Grad ionischen Charakters“ zuschreiben.



Zum Schluß sei noch kurz auf die übrigen Reaktionen und Verbindungen des Formelschemas A eingegangen. Die Konstitution **2** wird durch folgende Beobachtungen belegt. Bei der thermischen Zersetzung dieser Substanz tritt Geruch nach Isonitril auf. Das IR-Spektrum weist eine ω -Carbonylbande bei 1720/cm auf, womit der Einwand, es könnte auch das durch Umlagerung gebildete Senföl reagiert haben, ausgeschlossen wird.

Von gewissem Interesse mag der Hinweis sein, daß die Verbindungen **5** und **7** Isomere darstellen, die sich nur in der Stellung von Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe unterscheiden. Sie weisen die Besonderheit auf, daß im IR-Spektrum die ω -Carbonyl-Absorption von **5** längerwellig liegt ($\sim 1660/\text{cm}$) als die von **7** ($\sim 1690/\text{cm}$), also umgekehrt der Absorption der normalen Homologen. Diese Erscheinung wird auf die bei **5** zum Carbonyl-Sauerstoff intramolekular mögliche Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt. Bei den Verbindungen **7** wäre letztere nur intermolekular energetisch günstig.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *J. Goerdeler*, möchte ich herzlichen Dank sagen für weitgehende Unterstützung und anregende Diskussion. Herrn *G. Ludwig* danke ich für Beratung und Bereitstellung der Meßgeräte für radioaktive Untersuchungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Bad Godesberg) für ein Forschungsstipendium.

⁸⁾ *R. Huisgen* und *L. Krause*, *Liebigs Ann. Chem.* **574**, 159 (1951).

⁹⁾ *R. Huisgen* und *H. Reimlinger*, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 161 (1956).

¹⁰⁾ *E. H. Hoffmeister* und *D. S. Tarbell*, *Tetrahedron* [London] **21**, 35 (1965).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden auf der Kofler-Heizbank („3-Sekunden-Punkt“) bestimmt. Die Ausbeuteangaben wurden auf ganze Zahlen auf- oder abgerundet.

A. 2-[Alkyl(Aryl)-mercapto]-thiazolin-dione-(4.5) (1)

Allgemeine Vorschrift: Das *Dithiokohlensäureamid* wird in möglichst wenig absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und bei -40° zur äquiv. Menge *Oxalylchlorid* (in der etwa 10fachen Gewichtsmenge absol. THF oder absol. Äther) zugegeben, dann auf Raumtemperatur gebracht und 45 Min. stehengelassen. Die resultierende klare, gelbe Lösung wird im Rotationsverdampfer (Badtemp. ca. 30°) eingeeengt. Bevor Kristallisation einsetzt, fügt man wenig absol. Äther hinzu, filtriert die auskristallisierenden Nadeln und wäscht mit wenig Äther nach. Aus den Filtraten lassen sich durch Einengen nochmals bis zu 15% Dion isolieren. Die Verbindungen können nur aus absol. Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

1. *2-Benzylmercapto-thiazolin-dion-(4.5) (1b)*¹¹⁾: Aus 18.3 g (0.10 Mol) *S-Benzyl-dithiocarbamid* in 70 ccm THF und 12.7 g (0.10 Mol) *Oxalylchlorid* in 60 ccm Äther. Gesamtausbeute 20.4 g (86%). Gelbe, im Exsikkator wie an der Luft verwitternde Prismen (aus wenig Dioxan durch vorsichtiges Erwärmen auf maximal 50°). Schmp. ca. 97° (Zers.). Leicht lösl. in Chloroform, Tetrahydrofuran, mittel in Dioxan, Toluol.

$C_{10}H_7NO_2S_2$ (237.2) Ber. N 5.91 S 27.05 Gef. N 5.85 S 26.69

2. *2-Phenylmercapto-thiazolin-dion-(4.5) (1c)*: Aus 3.38 g (0.02 Mol) *S-Phenyl-dithiocarbamid* in 20 ccm THF und 2.54 g (0.02 Mol) *Oxalylchlorid* in 20 ccm THF. Gesamtausbeute 3.88 g (87%). Gelbe Nadeln durch Fällen aus Dioxan mit Methylcyclohexan bei Raumtemp., Schmp. ca. 95° (Zers.).

$C_9H_5NO_2S_2$ (223.2) Ber. N 6.27 S 28.73 Gef. N 5.99 S 28.91

B. Alkyl(Aryl)-mercapto-thiocarbonyl-isocyanate (3)

Die *Thiazolin-dion-(4.5)*-Derivate **1** zersetzen sich — vor allem in Lösung — bereits bei Raumtemperatur, oberhalb 50° schneller unter Gasentwicklung (Kohlenmonoxid) in die entsprechenden *Alkyl(Aryl)-mercapto-thiocarbonyl-isocyanate 3*. Folgende Tabelle gibt einige Daten zu ihrer Darstellung und Identifizierung. (Je nach Absicht verwendet man bei der Thermolyse einen 5- bis 20fachen Überschub eines inerten Lösungsmittels; in der Tabelle beziehen sich die Daten auf Toluol als Lösungsmittel.)

Dion	Zers. ab	Iso-cyanat	beobachtete IR-Bande**)	Senföl	beobachtete IR-Senföl-Bande**)
1a	45° (ca. 55°)*)	3a	ca. 2238	6a	ca. 1950
1b	54° ($65-70^{\circ}$ *)	3b	ca. 2230	6b	ca. 1945
1c	65° (ca. 85° *)	3c	ca. 2220	6c	ca. 1940

*) Angabe in Klammern: „optimale“ Zersetzungstemperatur.

***) gemessen mit Perkin-Elmer: Infracord 237B, Angaben in cm^{-1} .

Die Zersetzung zum Isocyanat verläuft mit über 80-proz. Ausbeute. Die Reaktion (Gasentwicklung) ist bei einem 0.01 m Ansatz praktisch nach 7 Min. beendet.

¹¹⁾ 2-Methylmercapto-thiazolin-dion-(4.5) (**1a**) wurde entsprechend in einem 0.02 m Ansatz (in zusammen 20 ccm THF) mit 80-proz. Ausb. gewonnen. Schmp. ca. $101-110^{\circ}$ (Zers.).

$C_4H_3NO_2S_2$ (161.2) Ber. S 39.78 Gef. S 40.40

C. 1.4-Cycloadditionsprodukte

3. *2-Benzylmercapto-thiazolin-dion-(4.5)-5-[p-methoxy-phenylimid]* (**2b**): 2.37 g (0.01 Mol) **1b** und 1.33 g (0.01 Mol) *p-Methoxy-phenylisonitril* wurden in 10 ccm trockenem Toluol 15 Min. auf maximal 78° erwärmt. Während der Gasentwicklung färbte sich die Lösung dunkelrotbraun. Über Nacht wurde stehengelassen, dann das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen. Nach dem Digerieren mit Äther kristallisierte das Produkt. Ausb. 2.9 g (85%). Olivgelbe Prismen (aus Dioxan/Methylcyclohexan). Schmp. ca. 110° (Zers.).

$C_{17}H_{14}N_2O_2S_2$ (342.4) Ber. N 8.18 S 18.72 Gef. N 8.16 S 18.62

4. *2-Benzylmercapto-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4)* (**4a**): 2.37 g (0.01 Mol) **1b** und 1.81 g (0.01 Mol) *Benzalanilin* wurden in 10 ccm trockenem Toluol 20 Min. erwärmt (Badtemp. 80°). Nach beendeter Gasentwicklung hatte sich eine klare, orangegelbe Lösung gebildet, aus der beim Abkühlen farblose Nadeln auskristallisierten. Nach 2 Stdn. wurde abfiltriert und 4mal mit je 7 ccm trockenem Toluol aufgeschlämmt und gespült. Ausb. 2.2 g (56%). Schmp. ca. 150° (Zers.). Aus der gelbgefärbten Mutterlauge schieden sich nach Zusatz von 10 ccm trockenem Methylcyclohexan nochmals 0.9 g (22%) farblose Nadeln ab.

$C_{22}H_{18}N_2OS_2$ (390.4) Ber. N 7.18 S 16.41 Gef. N 7.03 S 16.36

5. *2-Phenylmercapto-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4)* (**4c**): 2.23 g (0.01 Mol) **1c** und 1.81 g (0.01 Mol) *Benzalanilin* wurden in 15 ccm trockenem Toluol während 12 Min. erwärmt (Badtemp. 80°). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierte nach einiger Zeit langsam ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit trockenem Toluol 4mal digeriert und gewaschen wurde (bis zum Verschwinden der gelben Farbe). Ausb. 2.83 g (75%). Schmp. ca. 163° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_2OS_2$ (376.4) Ber. N 7.45 S 17.04 Gef. N 6.96 S 17.10

D. Alkyl(Aryl)mercapto-carbonyl-senfüle (6)

Zu ihrer Darstellung werden die Dione **1** bei 100° Badtemperatur zersetzt. Die Phenylmercapto-Verbindung hat sich nach 18 Min. vollständig, die Benzylmercapto- nach 50 Min. weitgehend, die Methylmercapto-Verbindung ca. zu 70%, aber selbst nach 2 Stdn. nicht vollkommen umgelagert. Entsprechend fallen bei anschließender Umsetzung mit Amin die Ausbeuten an Thioharnstoffen von dem Phenyl- zum Methylanalogen ab; trotzdem verläuft nach den vorläufigen Untersuchungen die Umlagerung mindestens zu 60–80%, bez. auf das Dion.

E. N-[Alkyl(Aryl)mercapto-carbonyl]-thioharnstoffe

6. *N-[Methylmercapto-carbonyl]-N'-[p-methoxy-phenyl]-thioharnstoff* (**5a**): 0.71 g (ca. 0.004 Mol) **1a** wurden während 55 Min. in 10 ccm trockenem Toluol auf 100° erhitzt und dann bei –40° mit 0.5 g (ca. 0.004 Mol) *p-Anisidin* (in 10 ccm THF) versetzt. Nach einer Stde. bei Raumtemp. wurde eingeeengt und dann der Kristallisation überlassen. Die abfiltrierten Produkte bildeten aus Essigester/Ligroin (80–110°) 0.68 g (60%) farblose Rhomben, Schmp. ca. 171° (Zers.). Bis zur Analysenreinheit muß noch mehrmals umkristallisiert werden, z. B. aus THF/Ligroin. Die Substanz scheint nicht völlig stabil zu sein, da sie einen leichten Geruch nach Mercaptan aufweist.

$C_{10}H_{12}N_2O_2S_2$ (256.3) Ber. N 10.92 Gef. N 10.62

7. *N-[Benzylmercapto-carbonyl]-N'-phenyl-thioharnstoff* (**5b**): 2.37 g (0.01 Mol) **1b** wurden während 30 Min. in 15 ccm trockenem Toluol auf 100° erwärmt, darauf wurde auf –40°

abgekühlt und mit 0.93 g (0.01 Mol) *Anilin* versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehengelassen. Die abfiltrierten Produkte lieferten aus Essigester/Ligroin (80–110°) 1.8 g (60%) farblose Nadeln, Schmp. ca. 149° (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2OS_2$ (302.4) Ber. N 9.28 S 21.16 Gef. N 9.15 S 21.02

8. *N*-[Benzylmercapto-carbonyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff (5c): 0.01 *m* Ansatz wie unter 7. Statt Anilin wurden 1.38 g (0.01 Mol) *p*-Nitranilin in 10 ccm trockenem Aceton zugegeben. Ausb. 1.9 g (55%). Blaßgelbe, längliche Blättchen aus Essigester/Ligroin (80–110°), Schmp. ca. 195° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_3O_3S_2$ (347.4) Ber. N 12.11 S 18.46 Gef. N 11.82 S 18.75

9. *N*-[Benzylmercapto-carbonyl]-*N'*-[*p*-cyan-phenyl]-thioharnstoff (5d): 0.01 *m* Ansatz wie unter 8., nur mit *p*-Amino-benzonitril. Ausb. 1.9 g, sowie aus den Mutterlaugen 0.4 g (zus. 70%). Blaßgelbe, flache Nadeln aus Essigester/Ligroin (80–110°), Schmp. ca. 190° (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3OS_2$ (327.4) Ber. N 12.84 S 19.60 Gef. N 12.58 S 19.61

10. *N*-[Phenylmercapto-carbonyl]-*N'*-[*p*-methoxy-phenyl]-thioharnstoff (5e): 1.6 g 1c wurden während 18 Min. in 15 ccm trockenem Toluol auf 100° erwärmt und bei –40° mit der äquiv. Menge (0.86 g in 8 ccm THF) *Anisidin* versetzt, dann auf 30° erwärmt und nach 20 Min. eingengt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Äther farblos gewaschen. Ausb. 1.85 g (18%). Mikrokristallines Pulver, Schmp. ca. 160° (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2O_2S_2$ (318.4) Ber. N 8.79 S 20.14 Gef. N 8.67 S 20.11

F. *N*-[Benzylmercapto-thiocarbonyl]-harnstoffe

11. *N*-[Benzylmercapto-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7a): 0.5 g 4a wurden in 25 ccm Aceton + 1 Tropfen Wasser 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Wasser fällte sodann 0.3 g (78%) farblose Nadeln vom Schmp. ca. 185° (Zers.) (aus Aceton/Wasser).

$C_{15}H_{14}N_2OS_2$ (302.4) Ber. N 9.28 S 21.16 Gef. N 9.01 S 21.28

12. *N*-[Benzylmercapto-thiocarbonyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-harnstoff (7b): 2.37 g (0.01 Mol) 1b wurden mit 2.26 g (0.01 Mol) Benzal-*p*-nitranilin¹²⁾ in 15 ccm trockenem Toluol während 12 Min. auf 100° erwärmt, dann eine Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Reaktionsprodukt filtrierte man ab und wusch mit Toluol rein. Ausb. 1.9 g (55%) annähernd farblose Kristalle (aus Tetrahydrofuran). Schmp. 210° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_3O_3S_2$ (347.4) Ber. N 12.11 S 18.46 Gef. N 12.00 S 18.49

G. Beschreibung der Markierungsversuche

13. Darstellung des ¹⁴C-markierten Ausgangsmaterials

a) [¹⁴C]Phenylrhodanid wurde nach der Vorschrift von Thurnauer¹³⁾ dargestellt, ausgehend von 6.8 g KSCN (69.9 mMol) und 100 µC KS¹⁴CN sowie von einer Diazoniumsalzlösung (nach Vorschrift aus 3.1 g (33 mMol) *Anilin* erhalten). Nach dem Ausschütteln mit Äther, dem Trocknen und Destillieren wurden 2.34 g (17.3 mMol) (52%) Ph-S¹⁴CN gewonnen.

b) *S*-Phenyl-dithio-[¹⁴C]carbamid: Das isolierte [¹⁴C]Phenylrhodanid setzte man nach Vogel¹⁴⁾ in 50 ccm Äther während 4 Stdn. mit 3.25 g (17.4 mMol) *O*-*O*-Diäthyl-dithiophosphat um und erhielt 2.44 g (84%) *S*-Phenyl-dithio-[¹⁴C]carbamid in hoher Reinheit. Es wurde noch einmal aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert: 2.34 g (80%).

¹²⁾ W. v. Miller, J. Plöchl und G. Rohde, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 2053 (1892). Das Produkt war noch mit dem entsprechenden Aminal verunreinigt.

¹³⁾ G. Thurnauer, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 771 (1890).

¹⁴⁾ Paul W. Vogel, (to Lubrizol Corp.), Amer. Pat. 2.822.374, 4. Feb. 1958, C. A. **52**, 10147 g (1958).

c) *2-Phenylmercapto-[2-¹⁴C]thiazolin-dion-(4.5)*: 0.845 g (5 mMol) *S-Phenyl-dithio-[¹⁴C]-carbamid* in 5 ccm Tetrahydrofuran und 0.46 ccm (5 mMol) *Oxalylchlorid* in 5 ccm Tetrahydrofuran wurden umgesetzt, wie unter A. 2. beschrieben. Die auskristallisierte Substanz wurde sofort wieder in 6 ccm Tetrahydrofuran gelöst, mit 20 ccm Methylcyclohexan versetzt und eine Stde. der Kristallisation bei -15° überlassen. Die Nadeln wurden abfiltriert und 3 mal mit Petroläther ($60-80^{\circ}$) gewaschen, dann getrocknet. Ausb. 0.74 g (66%).

d) *N-[Phenylmercapto-carbonyl]-N'-[p-methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff*: 0.74 g *2-Phenylmercapto-[2-¹⁴C]thiazolin-dion-(4.5)* wurden nach E. 10. behandelt. Ausb. 0.69 g (65%).

e) *N-[p-Methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff*: Durch Vorversuche war gefunden worden, daß sich der Thioharnstoff **5e** (E. 10.) in Essigsäure durch Rückflußerhitzen, wie auch alkalisch durch Rühren in 4*n* KOH bei Raumtemperatur teilweise in den *N-[p-Methoxy-phenyl]-thioharnstoff* spalten läßt.

Da die Gefahr eines nochmaligen C—C-Austausches während der Hydrolyse im sauren Medium geringer erschien, wurden 0.278 g *N-[Phenylmercapto-carbonyl]-N'-[p-methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff* 3 Stdn. in 25 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser unter Rückfluß erwärmt, vor dem Abkühlen mit weiterem Wasser versetzt und der auskristallisierte *N-[p-Methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff* nochmals aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.064 g (40%).

14. Messungen zum Nachweis der „Umesterung“

a) Vom *S-Phenyl-dithio-[¹⁴C]carbamid* und *N-[p-Methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff* machte man 2 Einwaagen von etwa 10 mg auf 1 ccm Dimethylformamid und trug von den erhaltenen Lösungen wiederum 3mal 0.01 ccm auf Filtrierpapier auf. Die so erhaltenen Präparate wurden mit einem Methandurchflußzähler je 5mal 3 Min. ausgezählt.

b) Die Mittelung über alle Werte ergab für das Ausgangsprodukt (*S-Phenyl-dithio-[¹⁴C]-carbamid*) im Rahmen der Meßgenauigkeit dieselbe spezif. Aktivität, nämlich ca. 1.44 $\mu\text{C}/\text{mMol}$, wie für das Endprodukt (*N-[p-Methoxy-phenyl]-[¹⁴C]thioharnstoff*), ca. 1.43 $\mu\text{C}/\text{mMol}$.

15. Versuch zum Nachweis der 1.3-Umlagerung

Äquimolare Mengen (1 mMol) von aktivem *2-Phenylmercapto-[2-¹⁴C]thiazolin-dion-(4.5)* mit inaktivem *2-Methylmercapto-thiazolin-dion-(4.5)* wurden gemischt und während $\frac{1}{2}$ Stde. in 15 ccm Toluol bei 100° gehalten, wobei Zersetzung und teilweise Umlagerung der entstandenen Mercapto-thiocarbonyl-isocyanate eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde bei -40° mit der äquiv. Menge *Anisidin* in 10 ccm Tetrahydrofuran versetzt und 15 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Einengen wurden die ausgefallenen farblosen Produkte abfiltriert und auf einer Dünnschichtplatte (Kieselgel HF, Merck) mit Chlorbenzol/Tetrahydrofuran (12:1) progressiv chromatographiert (d. h. die Lösungsfront lief zuerst 4 cm, nach dem Trocknen 8 cm, dann 12 cm und endlich 16 cm hoch. Hierdurch wurde eine gute, gleichmäßige Auftrennung erzielt). Von 11 festgestellten Punkten waren 4 (Ergebnis durch Auszählen gewonnen) aktiv. Diese Substanzen wurden nicht identifiziert, aber chromatographisch mit den Produkten aus denselben — mit den einzelnen Dionen getrennt durchgeführten — Ansätzen verglichen. Dabei stimmten die 4 aktiven Punkte mit solchen, aus dem *2-Phenylmercapto-thiazolin-dion* gewonnenen überein. Umgekehrt wurde in keinem der Punkte, die mit aus *2-Methylmercapto-thiazolin-dion* erhaltenen übereinstimmten, ¹⁴C-Aktivität signifikant nachgewiesen.

[486/65]