

Joachim Goerdeler und Klaus Jonas¹⁾

Über Thioacyl-isocyanate, V²⁾

Substituierte Thiazolin-dione-(4.5) und ihre thermische Spaltung in Isocyanate und Senföle

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 16. Juni 1966)

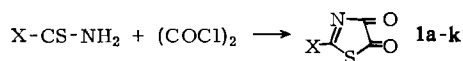
Eine Reihe von Thiazolindionen mit funktionellen Gruppen in 2-Stellung (1) wurde hergestellt und thermisch in entsprechende Thioacyl-isocyanate (3) verwandelt. Letztere wurden z. T. isoliert oder mit Aminen bzw. Benzalanilin abgefangen. Dimerisierung gab 2.3-Dihydro-4*H*-1.3.5-thiadiazin-dione-(2.4) (4), in einem Fall auch ein Diazetidindion-Derivat (5). Alle Isocyanate lagerten sich thermisch in Acylsenföle um; die Umlagerungsgeschwindigkeit zeigte deutliche Substituenten-Abhängigkeit.

■

Die Bearbeitung der Thiazolindione-(4.5) und ihrer Folgeprodukte befaßte sich bisher hauptsächlich mit aryl-substituierten Verbindungen^{3,4,5)}. Die Untersuchungen wurden nunmehr ausgedehnt auf Thiazolindione mit funktionellen Gruppen in 2-Stellung. Von diesem Typ waren bereits das Diphenylamino-³⁾, Methylmercapto-, Phenylmercapto- und Benzylmercapto-²⁾ Derivat bekannt.

A. Thiazolin-dione-(4.5), Thiazolidin-trion

Geeignetes Ausgangsmaterial bildeten Abkömmlinge der Thiocarbaminsäure. Bei deren Umsetzung mit Oxalylchlorid führte das bisher übliche Verfahren³⁾ (ohne Basenzusatz oder mit Pyridin) nur bei den Thiocarbamid- und Dithiocarbamid-



	X		X
a	(CH ₃) ₂ N	g	CH ₃ O
b	(C ₂ H ₅) ₂ N	h	C ₂ H ₅ O
c	(CH ₂) ₅ N	i	PhO
d	CH ₃ PhN	j	c-C ₆ H ₁₁ O
e	C ₂ H ₅ PhN	k ⁶⁾	CH ₃ S
f	n-C ₄ H ₉ PhN		

¹⁾ Auszug aus der Diplomarb. K. Jonas, Univ. Bonn 1966.

²⁾ IV. Mitteil.: H. Schenk, Chem. Ber. **99**, 1258 (1966).

³⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **98**, 2954 (1965).

⁴⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965).

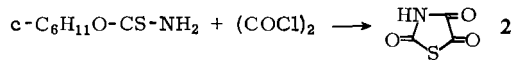
⁵⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **99**, 782 (1966).

⁶⁾ Bereits von H. Schenk²⁾ hergestellt.

säureestern zum Erfolg. Die disubstituierten Thioharnstoffe dieser Arbeit gaben unter solchen Bedingungen lediglich 1:1-Addukte mit Oxalylchlorid. Durch Zugabe von Triäthylamin konnte diese Schwierigkeit, die vermutlich mit der relativ hohen Basizität intermediärer Isothiuroniumsalze zusammenhängt, behoben werden.

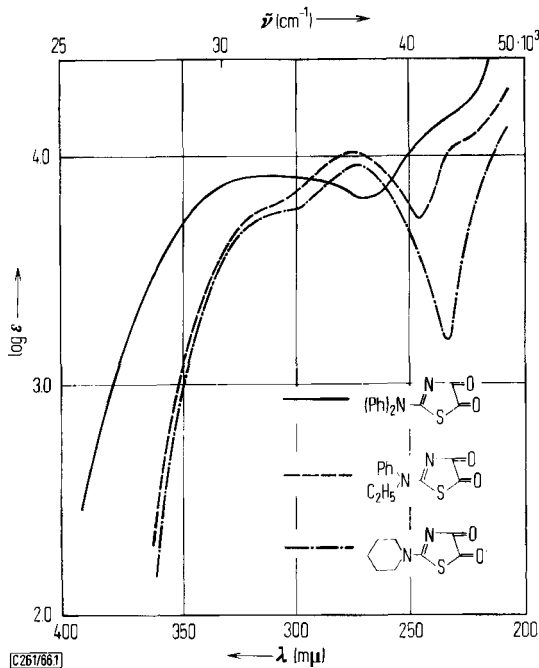
Weitere Verbesserungen der Synthese ergaben sich durch *gleichzeitiges* Zusammengeben der Reagentien.

Auch die Darstellung von **1j** erforderte die Gegenwart einer Base. Andernfalls entstand das relativ stabile Thiazolidintrion **2**, wohl auf Grund säurekatalysierter Eliminierung von Cyclohexen (mit isoliertem **1j** zu verifizieren):



Die Tautomerieverhältnisse von **2** wurden nicht näher untersucht.

Die Verbindungen **1a–j** sind, anders als die früher beschriebenen Thiazolindione, farblos; ihnen fehlt die für die aryl-substituierten Verbindungen charakteristische Vorbande³⁾, bzw. diese ist kürzerwellig verschoben und überlagert. Die Methylmercapto-Verbindung **1k** ist dagegen zitronengelb dank einer Absorption bei 420 m μ (log ϵ 1.7 in Dioxan), die wahrscheinlich der erwähnten Vorbande entspricht.

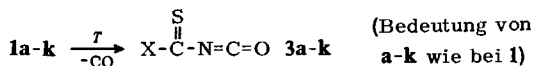


Elektronenspektren von 2-Amino-thiazolin-dionen-(4.5) in Dioxan

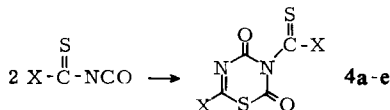
Beide Carbonylbanden des IR-Spektrums (die sich bisweilen überlagern) unterliegen dem Einfluß des Substituenten. Bei **1a–f** und **k** findet man sie im Bereich von 1705–1740/cm, bei **1g–j** zwischen 1725 und 1785/cm (in KBr).

B. Monomere und dimere Thioacyl-isocyanate

Beim Erhitzen in Toluol zerfallen sämtliche Dione einheitlich in die zugehörigen Isocyanate:



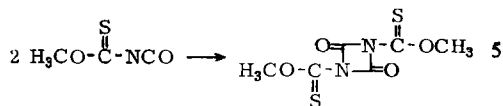
Abklingen der CO-Entwicklung und Ausbilden einer starken Isocyanatbande, die im Bereich von 2225–2245/cm liegt, zeigen das Ende der Reaktion an. Einige dieser sehr reaktiven Verbindungen ließen sich durch Vakuumdestillation der festen Dione in Substanz isolieren (3g–k); sie bildeten bei Raumtemperatur farblose, unbeständige Öle. Die Möglichkeit zur Isolierung wird begrenzt durch Umlagerung (s. unten) und Dimerisierung. Letztere erfolgt bereits bei kurzem Stehen, sichtbar an der Kristallisation:



4	a	b	c	d	e
X	C ₂ H ₅ O	c-C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅ O	CH ₃ S	(CH ₂) ₅ N

Die Thiadiazin-dion-Struktur der Dimeren nehmen wir in Analogie³⁾ sowie auf Grund der doppelten Carbonylbanden (z. B. 4a: 1680 und 1720/cm in KBr) an⁷⁾. Für X = CH₃O — diese Verbindung fiel als nicht reines Öl an — wurden ferner zwei Methylsignale gleicher Intensität bei 5.72 und 5.80 τ (in CDCl₃, 60 MHz-Gerät) im Kernresonanz-Spektrum festgestellt; die kristalline Methylmercapto-Verbindung 4d absorbiert entsprechend bei 7.18 und 7.26 τ. Dimere von 1a–f zu erhalten, ist wegen der großen Umlagerungstendenz viel schwieriger. Durch Abschrecken des kurzzeitig zersetzten Dions 1c gelangte man zu einer Verbindung, der unter Vorbehalt die Struktur 4e zugeordnet wird.

Die Dimerisierung ist teilweise reversibel, wie man insbesondere bei den Alkyl-(Aryl)oxyverbindungen beobachten kann. Das unterscheidet die Verbindungen 4 von den dimeren Thioaroyl-isocyanaten, die thermisch unter COS-Abspaltung einfachere Thiadiazine ergeben³⁾. — Unter besonderen Temperaturbedingungen nahm die Dimerisierung in einem Fall einen anderen Verlauf:

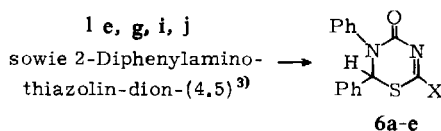


Die „Uretidion“-Struktur 5 schreiben wir der kristallinen, farblosen Verbindung wegen ihrer einfach vorhandenen Carbonylbande bei 1838/cm (in KBr) und ihres ebenfalls nur einfachen Methylsignals bei 5.83 τ (in CDCl₃, 60 MHz-Gerät) zu. Hier liegt anscheinend ein Sonderfall vor, denn weder 1h noch 1k reagierten unter entsprechenden Bedingungen gleichartig; es entstanden unmittelbar die Thiadiazine.

⁷⁾ Eine weitere, sehr starke Bande (C=N) liegt bei 1590/cm.

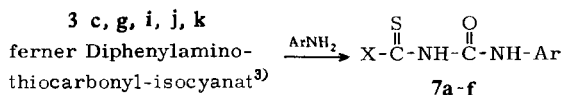
Beim Erhitzen in Toluol geht **5** in das „normale“ Gleichgewichtssystem: monomeres Isocyanat \rightleftharpoons dimeres Isocyanat (Thiadiazin-Typ) über, wie das IR-Spektrum erkennen läßt.

Verwandt mit der Dimerisierung ist die 1.4-Addition von Benzalanilin^{2,4}). Sie wurde hier in Stichproben durch Erhitzen des Dions mit der Schiffschen Base erzielt und ergab glatt 2-X-5.6-Diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinone-(4):



6	a	b	c	d	e
X	C ₂ H ₅ PhN	CH ₃ O	PhO	c-C ₆ H ₁₁ O	Ph ₂ N

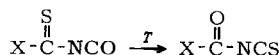
Weitere Struktursicherungen ergaben sich durch Addition von Aminen zu Thioacylharnstoffen:



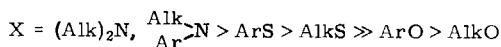
7	a	b	c	d	e	f
X	(CH ₂) ₅ N	Ph ₂ N	CH ₃ O	PhO	c-C ₆ H ₁₁ O	CH ₃ S
Ar	<i>p</i> -NO ₂ Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph

C. Umlagerung in Acyl-isothiocyanate

Die „thermogenen“ Isocyanate **3** sind ihrerseits in der Hitze nicht stabil, sondern lagern sich, wie früher schon an einigen anderen Vertretern festgestellt^{2,3}), in die entsprechenden Acylsenföle um:

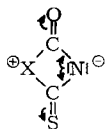


Der Vorgang ist nach den bisherigen Erfahrungen praktisch irreversibel, er läßt sich IR-spektroskopisch ausgezeichnet verfolgen: Parallel mit der Verminderung der Isocyanatbanden entstehen Senfölbänder im Bereich von 1950–1980/cm und Carbonylbanden bei ca. 1700/cm und höher. Die Geschwindigkeit ist stark abhängig von X. In systematischen Ansätzen wurde folgende Reihe, geordnet nach fallender Umlagerungsgeschwindigkeit, festgestellt:



Das Diphenylamino-thiocarbonyl-isocyanat lagerte sich deutlich langsamer als die beiden ersten Glieder der Reihe um. In den ersten 4 Gruppen verlief die Umlagerung annähernd quantitativ. Bei den beiden letzten Gruppen spielen Konkurrenzreaktionen hinein, die die Ausbeute verringern.

Die Geschwindigkeitsfolgen $R_2N > Ar_2N$ und $R_2N > RS > RO$ stehen in Einklang mit einem Übergangszustand, der einem viergliedrigen Ring mit Onium-Struktur ähnelt:



Mit Hilfe markierter Verbindungen war ein solcher von *Schenk*²⁾ wahrscheinlich gemacht worden. Bisher unerklärt sind die Folgen $PhO > AlkO$ und $PhS > AlkS$, die sich nicht der Regel fügen.

Die Struktur der entstehenden Senföle wurde in Stichproben durch Abfangen mit Aminen bewiesen; soweit Vergleiche angestellt werden konnten, waren diese Acylthioharnstoffe mit auf anderem Wege hergestellten⁸⁾ identisch.

Den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, danken wir für freundliche Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, die Zersetzungspunkte („3-Sekunden-Punkte“) auf der Kofler-Heizbank ermittelt. Die Angaben der Ausbeuten wurden auf ganze Zahlen auf- bzw. abgerundet und beziehen sich auf die Rohprodukte.

1. 2-Amino-thiazolin-dione-(4.5)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In absol. Essigester von -30° wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig a) der entsprechende Thioharnstoff zusammen mit der berechneten Menge Triäthylamin in absol. Essigester, b) Oxalylchlorid in absol. Essigester langsam (ca. $1\frac{1}{2}$ Stdn.) und unter möglicher Aufrechterhaltung der Äquivalenz getropft. Der Tropftrichter mit gelöstem Oxalylchlorid wurde außen mit festem Trockeneis gekühlt, um Reaktion mit dem Essigester zu vermeiden. Nach beendeter Zugabe entfernte man die Kühlung und erwärmte das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Ausgefallenes Triäthylaminhydrochlorid wurde abgesaugt und das gelbe Filtrat im Rotationsverdampfer fast bis zur Trockne eingengt. Dabei fielen die 2-Amino-thiazolin-dione-(4.5) kristallin an. Sie wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und schnell umkristallisiert. Über P_2O_5 im Exsikkator sind sie einige Zeit haltbar.

2-Dimethylamino-thiazolin-dion-(4.5) (1a): Zu 100 ccm Essigester wurden getropft: a) 1.0 g (0.01 Mol) *N,N*-Dimethyl-thioharnstoff mit 3.3 ccm Triäthylamin in 150 ccm Essigester, b) 1 ccm (0.01 Mol) Oxalylchlorid in 30 ccm Essigester. Nach beendeter Zugabe erwärmte man das Reaktionsgemisch auf $+4^\circ$, Ausb. 0.8 g (50%) gelbes Rohprodukt, das durch Lösen in wenig absol. Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde. Farblose Nadeln, Schmp. 190° (starke Zers.), gut löslich in Chloroform, wenig in Essigester und Aceton.

$C_5H_6N_2O_2S$ (158.2) Ber. N 17.70 S 20.22 Gef. N 17.46 S 20.25

2-Diäthylamino-thiazolin-dion-(4.5) (1b): In 70 ccm Essigester wurden getropft: a) 4 g (0.03 Mol) *N,N*-Diäthyl-thioharnstoff mit 9.9 ccm Triäthylamin in 130 ccm Essigester,

⁸⁾ D. Wobig, Diplomarb., Univ. Bonn 1965.

b) 3 ccm (0.03 Mol) *Oxalylchlorid* in 45 ccm Essigester. Ausb. 4 g (71 %) gelbes Rohprodukt, das durch Lösen in 40° warmem Benzol, Abkühlen und Fällen mit Petroläther gereinigt wurde. Farblose Stäbchen, Schmp. 90° (Zers.), gut löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther.

$C_7H_{10}N_2O_2S$ (186.2) Ber. N 15.04 S 17.22 Gef. N 14.73 S 17.00

2-Piperidino-thiazolin-dion-(4.5) (1c): Zu 20 ccm Essigester wurden getropft: a) 4.4 g (0.03 Mol) *N,N-Pentamethylen-thioharnstoff* mit 9.9 ccm Triäthylamin in 360 ccm Essigester, b) 3 ccm (0.03 Mol) *Oxalylchlorid* in 30 ccm Essigester. Es wurden 4.2 g (73 %) Rohprodukt isoliert. Farblose Nadeln (aus Essigester), Schmp. 126° (Zers.).

$C_8H_{10}N_2O_2S$ (198.2) Ber. S 16.14 Gef. S 16.18

2-Methylphenylamino-thiazolin-dion-(4.5) (1d): Zu 40 ccm Essigester wurden getropft: a) 1.7 g (0.01 Mol) *N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff* mit 3.3 ccm Triäthylamin in 60 ccm Essigester, b) 1 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 30 ccm Essigester. Ausb. 1.6 g (73 %). Nach Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 140° (Zers.).

$C_{10}H_8N_2O_2S$ (220.2) Ber. N 12.67 S 14.51 Gef. N 12.51 S 14.76

2-Äthylphenylamino-thiazolin-dion-(4.5) (1e): Zu 60 ccm Essigester wurden getropft: a) 1.8 g (0.01 Mol) *N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff* mit 3.3 ccm Triäthylamin in 60 ccm Essigester, b) 1 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 40 ccm Essigester. Ausb. 1.75 g (75 %). Nach Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 160° (Zers.).

$C_{11}H_{10}N_2O_2S$ (234.3) Ber. N 11.94 S 13.65 Gef. N 11.67 S 13.59

2-Butylphenylamino-thiazolin-dion-(4.5) (1f): Zu 30 ccm Essigester wurden getropft: a) 2.1 g (0.01 Mol) *N-Butyl-N-phenyl-thioharnstoff* mit 3.3 ccm Triäthylamin in 60 ccm Essigester, b) 1 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 30 ccm Essigester. Ausb. 1.7 g (65 %); farblose Nadeln (aus Petroläther/Essigester), Schmp. 118° (Zers.), löslich in Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther.

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262.3) Ber. N 10.65 S 12.20 Gef. N 10.22 S 12.17

2. 2-Alkyl(Aryl)oxy-thiazolin-dione-(4.5)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer vorgelegten Menge absol. Methylenchlorid (bzw. 1,2-Dichlor-äthan) wurden bei 0° gleichzeitig a) die berechnete Menge *Thiocarbaminsäure-O-alkyl(aryl)ester* in Methylenchlorid, b) *Oxalylchlorid* in Methylenchlorid getrennt eingetrofft, Eintropfzeit ca. 1/2 Stde. Dann wurde die Reaktionslösung sofort im Rotationsverdampfer stark eingengt und ausgefallenes *Dion* auf einer Tonplatte abgepreßt. Da sich die Verbindungen in unreinem Zustand schnell zersetzen, ist sofortiges Umkristallisieren notwendig.

2-Methoxy-thiazolin-dion-(4.5) (1g): Aus 3.6 g (0.04 Mol) *Thiocarbaminsäure-O-methylester* in 80 ccm Methylenchlorid und 4 ccm (0.04 Mol) *Oxalylchlorid* in 60 ccm Methylenchlorid zu 70 ccm Methylenchlorid bei 0°. Ausb. 4 g (69 %). Nach Lösen in 40° warmem Benzol, Abkühlen und Fällen mit Petroläther farblose Blättchen, Schmp. 118° (Zers.), löslich in praktisch allen organ. Lösungsmitteln außer Petroläther.

$C_4H_3NO_3S$ (145.1) Ber. N 9.65 S 22.02 Gef. N 10.24 S 21.77

2-Äthoxy-thiazolin-dion-(4.5) (1h): Aus 3.15 g (0.03 Mol) *Thiocarbaminsäure-O-äthylester* in 70 ccm Methylenchlorid und 3 ccm (0.03 Mol) *Oxalylchlorid* in 50 ccm Methylenchlorid zu 80 ccm Methylenchlorid bei 0°. Ausb. 3.1 g (65 %). Lange farblose Nadeln (aus Petrol-

äther, 40–60°), Schmp. 44–46°, gut löslich in fast allen organ. Lösungsmitteln, weniger in Petroläther.

$C_5H_5NO_3S$ (159.2) Ber. N 8.79 S 20.01 Gef. N 8.89 S 19.71

2-Phenoxy-thiazolin-dion-(4.5) (**1i**): Aus 3.1 g (0.02 Mol) *Thiocarbaminsäure-O-phenylester* in 50 ccm Methylenchlorid und 2 ccm (0.02 Mol) *Oxalylchlorid* in 25 ccm Methylenchlorid zu 40 ccm Methylenchlorid bei 0°. Ausb. 3 g (72%). Nach Lösen in 40° warmem Essigester ließ man abkühlen und fällte mit Petroläther schwach grünlich-gelbe Plättchen, Schmp. 118–120° (Zers.).

$C_9H_5NO_3S$ (207.2) Ber. N 6.77 S 15.46 Gef. N 6.25 S 15.45

2-Cyclohexyloxy-thiazolin-dion-(4.5) (**1j**): Zu 50 ccm Essigester mit 3.5 ccm Pyridin wurden bei –30° unter Rühren getrennt getropft: a) 3.2 g (0.02 Mol) *Thiocarbaminsäure-O-cyclohexylester* in 60 ccm Essigester, b) 2 ccm (0.02 Mol) *Oxalylchlorid* in 30 ccm Essigester (Tropftrichter wurde außen mit festem Trockeneis gekühlt). Nach beendeter Zugabe wurde Pyridinhydrochlorid abgesaugt und das gelbe Filtrat im Rotationsverdampfer stark eingengt. Ausb. 2.3 g (52%), die auf einer Tonplatte abgepreßt und sofort durch Lösen in 40° warmem Benzol, Abkühlenlassen und Füllen mit Petroläther gereinigt wurden. Farblose Plättchen, Schmp. 97° (Zers.).

$C_9H_{11}NO_3S$ (213.2) Ber. N 6.58 S 15.05 Gef. N 6.45 S 14.96

3. *2-Methylmercapto-thiazolin-dion-(4.5)*⁶⁾ (**1k**)

Aus 1.1 g (0.01 Mol) *Dithiocarbaminsäure-S-methylester* in 20 ccm Methylenchlorid und 1 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 20 ccm Methylenchlorid zu 30 ccm Methylenchlorid bei 0°. Ausb. 1.2 g (75%). Nach Lösen in wenig 40° warmem Benzol, Abkühlenlassen und Füllen mit Petroläther kanariengelbe Nadeln, Schmp. 108° (Zers.).

$C_4H_3NO_2S_2$ (161.2) Ber. N 8.70 S 39.80 Gef. N 9.20 S 39.85

4. *Thiazolidin-trion-(2.4.5)* (**2**)

Zu 15 ccm Methylenchlorid wurden bei 0° getrennt getropft: a) 1.6 g (0.01 Mol) *Thiocarbaminsäure-O-cyclohexylester* in 15 ccm Methylenchlorid, b) 1 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 15 ccm Methylenchlorid. Im Laufe der Zugabe fiel **2** sehr rein aus. Ausb. 1.1 g (84%). Farblose Nadelchen, Schmp. 158°, gut löslich in Wasser, Methanol und Essigester, wenig in Methylenchlorid und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

C_3HNO_3S (131.1) Ber. N 10.68 S 24.40 Gef. N 10.44 S 24.22

5. *Thioacyl-isocyanate*

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In den Kolben (25 ccm) einer kleinen Destillationsapparatur (Destillationsweg 6 cm) wurden die entsprechenden *Thiazolin-dione* zusammen mit V2A-Spiralen gegeben. Die Vorlage kühlte man auf –60° (Methanol/Trockeneis). Dann legte man Vakuum an und erhitze den Destillationskolben mit einem vorher aufgeheizten Ölbad. Dabei ging langsam monomeres *Thioacyl-isocyanat* über.

Methoxy-thiocarbonyl-isocyanat (**3g**): Aus 2 g (14 mMol) **1g** (120 Torr, 120°) wurde 1 g (63%) farbloses Öl isoliert. n_D^{24} 1.498.

Äthoxy-thiocarbonyl-isocyanat (**3h**): Aus 2.0 g (12.5 mMol) **1h** (14 Torr, 110°) 1.1 g (67%) farbloses Öl. n_D^{19} 1.492.

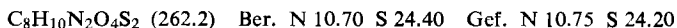
Phenoxy-thiocarbonyl-isocyanat (**3i**): Aus 1.00 g (5 mMol) **1i** (0.4 Torr, 135°) 0.75 g (86%) schwach grünlich gelbes Öl. Schmp. –22 bis –24°, n_D^{20} 1.500.

Cyclohexyloxy-thiocarbonyl-isocyanat (**3j**): Aus 1.5 g (7 mMol) **3j** (0.4 Torr, 120°) 1 g (77%) farbloses Öl. Schmp. ca. –30°, n_D^{19} 1.520.

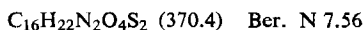
Methylmercapto-thiocarbonyl-isocyanat (3k): Aus 2.0 g (12.5 mMol) **1k** (14 Torr, 120°) 1.3 g (78%) gelbes Öl. Schmp. -20 bis -22° .

6. *2,3-Dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dione-(2.4)*

6-Äthoxy-3-[äthoxy-thiocarbonyl]-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (4a): **3h** wurde drei Tage bei -20° stehengelassen, in wenig Benzol gelöst und nach Zugabe von Petroläther auf -30° abgekühlt. Dabei fiel **4a** als farbloses Kristallpulver an. Ausb. fast quant. Löslich in praktisch allen organischen Lösungsmitteln, weniger in Petroläther. Schmp. 80° (Zers.).

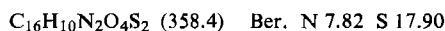


6-Cyclohexyloxy-3-[cyclohexyloxy-thiocarbonyl]-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (4b): **3j** wurde 30 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann mit wenig Petroläther versetzt. **4b** fiel als farbloses Kristallpulver analysenrein an. Ausb. fast quant. Löslich in fast allen organ. Lösungsmitteln, weniger in Petroläther. Schmp. $90-100^\circ$ (Zers.).



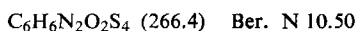
Gef. N 7.84 Mol.-Gew. 360 (kryoskop. in Dioxan)

6-Phenoxy-3-[phenoxy-thiocarbonyl]-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (4c): **3i** wurde 15 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das entstandene gelbe Kristallisat nahm man in Essigester auf und versetzte es mit Petroläther. Dabei fielen gelbliche Nadelchen aus, Ausb. fast quant. Schmp. ca. 140° (Heizbank).



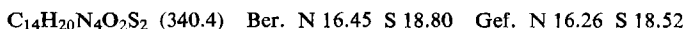
Gef. N 7.84 S 17.31 Mol.-Gew. 355 und 364 (kryoskop. in Dioxan)

6-Methylmercapto-3-[methylmercapto-thiocarbonyl]-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (4d): **3k** wurde über Nacht bei -20° gehalten. Das gelbe, feste Produkt wurde in wenig Essigester gelöst und mit Petroläther versetzt. Dabei fielen kanariengelbe Plättchen an, Ausb. fast quant. Schmp. 142° (Zers.).



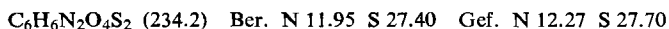
Gef. N 10.37 Mol.-Gew. 267 (kryoskop. in Dioxan)

6-Piperidino-3-[piperidino-thioformyl]-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (?) (4e): 1.0 g (5 mMol) kristallines **1c** wurde i. Hochvak. 3 Min. bei 140° gehalten. Dann wurde auf 0° abgeschreckt und der gelbe Rückstand zweimal mit 5 ccm Aceton gewaschen. Man erhielt 0.4 g (45%) farbloses Kristallpulver. Gut löslich in Chloroform, wenig in Aceton, unlöslich in Essigester und Dioxan. Schmp. 160° (Zers.).



7. *1,3-Bis-[methoxy-thiocarbonyl]-1,3-diazetidion-(2.4) (5)*

3g wurde 20 Stdn. bei -60 bis -20° gehalten. Dabei bildete sich ein gelbliches Kristallisat, das in wenig Essigester gelöst und bei 0° mit Petroläther ausgefällt wurde. Ausb. fast quant. Farblose Nadelchen, Schmp. 170° (Zers.), gut löslich in Essigester und Toluol, wenig in Chloroform und Petroläther.



8. *5,6-Diphenyl-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazinone-(4)*

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.5 mMol des entsprechenden *Thiazolin-dions* wurden zusammen mit 0.45 g (2.5 mMol) *Benzalanilin* in 10 ccm Toluol 4 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurde das Toluol im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit wenig absol. Äther versetzt. Die angefallenen kristallinen Addukte wurden abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und getrocknet.

2-Äthylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (6a): Aus 0.6 g **1e** wurden 0.9 g (93%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 170–175° (Zers.) erhalten.

$C_{23}H_{21}N_3OS$ (387.5) Ber. N 10.85 S 8.27 Gef. N 10.75 S 8.14

2-Methoxy-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (6b): Aus 0.35 g **1g** wurden 0.7 g (94%) farbloses, sehr feinnadeliges Produkt erhalten, Schmp. 160° (Zers.), gut löslich in Chloroform.

$C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (298.3) Ber. N 9.38 S 10.72 Gef. N 8.99 S 10.85

2-Phenoxy-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (6c): Aus 0.50 g **1i** wurden 0.85 g (95%) farbloses Kristallpulver erhalten, Schmp. 140–150° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_2O_2S$ (360.4) Ber. N 7.76 S 8.90 Gef. N 7.36 S 9.00

2-Cyclohexyloxy-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (6d): Aus 0.55 **1j** wurden 0.7 g (76%) farbloses Kristallpulver erhalten, Schmp. 180–190° (Zers.).

$C_{21}H_{22}N_2O_2S$ (366.5) Ber. N 7.64 S 8.73 Gef. N 7.58 S 8.79

2-Diphenylamino-5.6-diphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (6e): Aus 0.7 g 2-Diphenylamino-thiazolin-dion-(4.5)³⁾ wurden 1.1 g (90%) farbloses Kristallpulver erhalten, gut löslich in Chloroform, wenig in Äther, Schmp. 170–175° (Zers.).

$C_{27}H_{21}N_3OS$ (435.5) Ber. S 7.35 Gef. S 7.40

9. Thioacyl-harnstoffe

N-[Piperidino-thioformyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-harnstoff (7a): 0.4 g (1.5 mMol) **4e** wurden mit 0.35 g (2.5 mMol) *p*-Nitranilin in 40 ccm Toluol 5 Std. bei 60° gehalten. Dabei fiel **7a** in langen, beigefarbenen Nadeln aus (0.4 g, 52%), die mit Äthanol gewaschen wurden. Schmp. 204° (starke Zers.).

$C_{13}H_{16}N_4O_3S$ (308.4) Ber. S 10.37 Gef. S 10.65

N-[Diphenyl-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7b): 0.35 g (1.25 mMol) 2-Diphenylamino-thiazolin-dion-(4.5)³⁾ in 10 ccm Toluol wurden 3 Min. auf 100° erhitzt und dann auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 0.15 g Anilin ließ man 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Nach Einengen im Rotationsverdampfer bis zur Hälfte fielen 0.25 g (59%) farbloses Rohprodukt aus. Farblose Nadelchen (aus Petroläther), gut löslich in Chloroform, weniger in Methanol; Schmp. 135–137° (leichte Zers.).

$C_{20}H_{17}N_3OS$ (347.0) Ber. N 12.08 S 9.22 Gef. N 12.07 S 9.27

N-[Methoxy-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7c): 0.35 g (2.5 mMol) **1g** wurden in 5 ccm Toluol 2 Min. bei 100° gehalten. Dann wurde auf 0° abgekühlt und 0.25 g (2.5 mMol) Anilin zugegeben. Nach starkem Einengen im Rotationsverdampfer fielen 0.5 g (95%) farbloses Rohprodukt an. Farblose Nadeln (aus Petroläther, 100–140°), Schmp. 133–135°, löslich in Chloroform und Methanol.

$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210.2) Ber. N 13.30 S 15.22 Gef. N 13.30 S 15.16

N-[Phenoxy-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7d): 0.5 g (2.5 mMol) **1i** in 10 ccm Toluol wurden 3 Min. bei 100° gehalten. Dann kühlte man auf 0° ab, gab 0.25 g (2.5 mMol) Anilin zu und ließ 1/2 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurden 0.65 g (96%) Rohprodukt erhalten. Farblose Nadeln (aus Petroläther, 100–140°), Schmp. 182–184° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$ (272.3) Ber. N 10.28 S 11.75 Gef. N 10.09 S 11.79

N-[Cyclohexyloxy-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7e): 0.5 g (2.5 mMol) 1j in 15 ccm Toluol wurden 4 Min. bei 100° gehalten. Nach Abkühlen (0°) und Zugabe von 2.5 g Anilin wurde im Rotationsverdampfer stark eingeengt. Ausb. 0.6 g (85%). Farblose Nadeln (aus Petroläther, 100–140°), löslich in Chloroform und Methanol, Schmp. 136°.

C₁₄H₁₈N₂O₂S (278.4) Ber. N 10.02 S 11.50 Gef. N 9.60 S 11.49

N-[Methylmercapto-thiocarbonyl]-*N'*-phenyl-harnstoff (7f): 1.3 g (10 mMol) 3k wurden in Toluol gelöst und bei 0° mit 0.9 g (10 mMol) Anilin versetzt. Nach starkem Einengen im Rotationsverdampfer wurden 2.15 g (95%) farbloses Rohprodukt erhalten. Feine farblose Nadeln (aus Petroläther, 100–140°), Schmp. 200–205° (Zers.), löslich in Chloroform und Äthanol.

C₉H₁₀N₂OS₂ (226.3) Ber. N 12.35 S 28.35 Gef. N 11.92 S 28.59

10. Acyl-thioharnstoffe

N-[Piperidino-formyl]-*N'*-phenyl-thioharnstoff: 0.5 g (2.5 mMol) 1c in 10 ccm Toluol wurden 20 Min. bei 100° zersetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 0.25 g (2.5 mMol) Anilin ließ man den Reaktionsansatz 1 Stde. stehen. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurden 0.6 g (96%) Rohprodukt erhalten. Farblose Nadeln (aus Petroläther, 100–140°), Schmp. 125° (leichte Zers.), löslich in Chloroform, wenig in Methanol und Petroläther.

C₁₃H₁₇N₃OS (263.3) Ber. S 12.16 Gef. S 12.30

N-[Piperidino-formyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff: 0.5 g (2.5 mMol) 1c wurden in 15 ccm Toluol 20 Min. bei 100° gehalten. Dann wurden bei 50° 0.35 g (2.5 mMol) *p*-Nitranilin zugegeben und 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Einengen im Rotationsverdampfer und Zugabe von wenig Petroläther wurden 0.6 g (78%) gelbes Rohprodukt erhalten. Beigefarbene Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 152° (Zers.).

C₁₃H₁₆N₄O₃S (308.3) Ber. S 10.37 Gef. S 10.44

N-[Äthyl-phenyl-carbamoyl]-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff: 0.6 g (2.5 mMol) 1e wurden in 15 ccm Toluol 25 Min. lang bei 100° gehalten. Dann wurde auf 0° abgekühlt und 0.35 g (2.5 mMol) *p*-Nitranilin in 5 ccm Aceton zugegeben. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und 0.7 g (81%) Rohprodukt isoliert. Beigefarbene Nadeln (aus Aceton), Schmp. 180° (Zers.), löslich in Chloroform, wenig in Methanol.

C₁₆H₁₆N₄O₃S (344.4) Ber. N 16.24 S 9.30 Gef. N 15.87 S 9.40

N-[Methylmercapto-carbonyl]-*N'*-phenyl-thioharnstoff: 0.4 g (2.5 mMol) 1k wurden in 20 ccm Toluol 1 Stde. bei 100° gehalten. Dann wurde in der Kälte (0°) 0.25 g Anilin zugegeben. Nach Einengen im Rotationsverdampfer fielen 0.45 g (80%) Rohprodukt an. Farblose Kristallspitter (aus Petroläther/Essigester), Schmp. 168° (Zers.).

C₉H₁₀N₂OS₂ (225.3) Ber. N 12.35 S 28.30 Gef. N 11.81 S 28.09