

Rolf Huisgen, Masanobu Morikawa¹⁾, David S. Breslow²⁾ und Rudolf Grashey³⁾

1.4-Dipolare Cycloadditionen, IV⁴⁾

Reaktionen der Azomethine mit Isothiocyanaten und Schwefelkohlenstoff

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Dezember 1966)

Die reversible 2:1-Cycloaddition von Benzyliden-alkylaminen oder 3.4-Dihydro-isochinolin an Senföle führt zu Hexahydro-*s*-triazin-thion-Derivaten, die Addition an Schwefelkohlenstoff zu Hydro-1.3.5-thiadiazin-thionen. Benzyliden-methylamin vereinigt sich mit Benzoylsenföle zu einem gelben Diels-Alder-Addukt. Der 1.4-Dipol aus Isopropyliden-isopropylamin und Schwefelkohlenstoff stabilisiert sich durch 1.5-Protonenverschiebung und Folgereaktionen zu einem Thiazolinthion.

A. Benzyliden-methylamin und Phenylsenföle

Die Einwirkung von Isothiocyanaten auf Schiffische Basen wurde nur wenig untersucht. Lellmann und Schwaderer⁵⁾ gelangten zu einem Addukt aus 2 Moll. Δ^1 -Piperidein und einer Molekel Phenylsenföle. Clemens und Emmons⁶⁾ behandelten trimere Methylen-alkylamine mit Alkylsenfölen in Gegenwart von Zinkchlorid und wiesen in ihren 2:1-Addukten das Hexahydro-*s*-triazin-Gerüst nach. Das Addukt aus Methylen-äthylamin und Äthylsenföle wurde auf elegante Weise unabhängig synthetisiert.

Aus der Umsetzung von Benzyliden-methylamin mit Phenylsenföle in siedendem Acetonitril oder ohne Solvens bei Raumtemp. isolierten wir 48--53% zweier diastereomerer 2:1-Addukte (2 und 3). Auch durch langsames Eintropfen des Azomethins in überschüssiges Phenylsenföle ließ sich kein 1:2-Addukt erhalten, sondern ebenfalls nur 2 und 3. Der 1.4-Dipol **1** findet also nur in der CN-Doppelbindung des Benzyliden-methylamins, nicht aber im Senföle, einen geeigneten Partner.

Bei 120—140° ließen sich die Addukte im Wasserstrahlvakuum wieder in Senföle und Azomethin spalten. Von den beiden möglichen Zerfallswegen wurde, zumindest stark bevorzugt, der zu den Ausgangskomponenten führende beschrieben; das Phenylsenföle wurde als Diphenylthioharnstoff festgelegt. Zwei der Ringkohlenstoffatome der Addukte befinden sich auf der Oxydationsstufe des Benzaldehyds. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in saurem Medium gelangte man zu 81% des Benzaldehyd-Derivats.

1) Toyo Rayon Comp., Kamakura (Japan); Versuche München 1964/66.

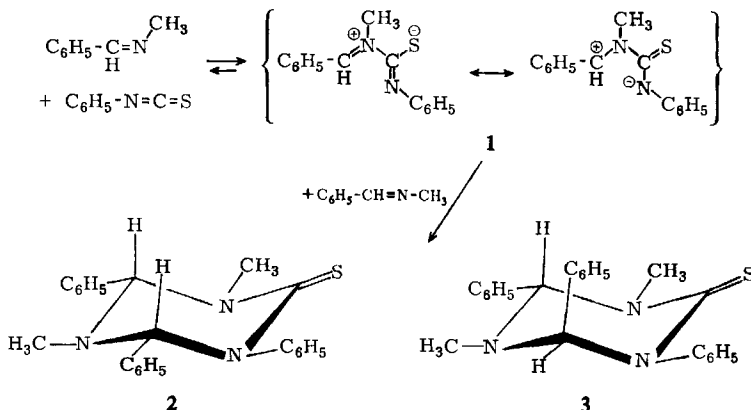
2) Herkules Incorporated, Wilmington; Versuche München 1965.

3) Versuche München 1961 und Ergänzungen 1966.

4) III. Mitteil.: R. Huisgen, K. Herbig und M. Morikawa, Chem. Ber. 100, 1107 (1967).

5) E. Lellmann und R. Schwaderer, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1318 (1889).

6) D. H. Clemens und W. D. Emmons, J. org. Chemistry 26, 767 (1961).



Im NMR-Spektrum (CDCl_3) treten die strukturverschiedenen tert. Protonen als Singulets auf, für 2 bei 4.62 und 5.02 τ , für 3 bei 4.57 und 4.85 τ . Es entspricht der Erfahrung, daß axiale H am Cyclohexan-Sessel größere chemische Verschiebungen zeigen als äquatoriale⁷⁾. Wir betrachten daher das Hauptprodukt 2 als die *cis*-Verbindung mit diäquatorialen Phenylresten in 2- und 4-Position. In 3 verteilt sich die Erniedrigung des τ -Wertes auf beide tert. Protonen, da die rasche Inversion des Hexahydro-*s*-triazin-Ringes die Signale der in erster Näherung gleichberechtigten Konformeren mittelt.

Beiläufig sei erwähnt, daß Benzyliden-methylamin sich mit 4-Nitro-phenylsenfölen in siedendem Benzol zu 79% des kristallinen 2:1-Addukts 4 verband; die Konfiguration wurde nicht ermittelt.

B. Andere offenkettige Azomethine und Phenylsenföle

Die Additionsbereitschaft der höheren Benzyliden-alkylamine ist geringer. Nicht mehr bei Raumtemp., wohl bei 80° ohne Solvens, vereinigte sich Benzyliden-äthylamin mit Phenylsenfölen zu 37% 5; daneben trat etwas *N*-Äthyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff auf. Bei 120–130°/12 Torr spaltete 5 glatt in die beiden Komponenten zurück. Die Umsetzung von 5 mit überschüssigem Anilin bei 120° erbrachte *N*-Äthyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff und Benzyliden-anilin.

	R	R'
	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ (4)
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ (4)

Die Bildung eines Addukts 6 aus Benzyliden-benzylamin und Phenylsenfölen war nach 42 Std. bei 100° noch nicht nachweisbar. Nach Erhitzen auf 140–150° destillier-

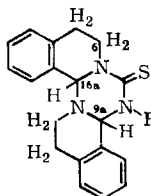
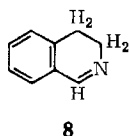
⁷⁾ N. S. Bhacca und D. H. Williams, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 47, Holden-Day Inc., San Francisco 1964.

ten 33 % Benzyliden-*anilin*. Möglicherweise ging dies aus einer Spaltung von **6** hervor. 4-Nitro-phenylsenföl reagierte mit Benzyliden-benzylamin bei 75° zu 75 % des kristallinen Addukts **7**.

Benzyliden-anilin und Cinnamyliden-anilin reagierten nicht mit Phenyl- bzw. Methylsenföl.

C. 3,4-Dihydro-isochinolin und Isothiocyanate

Die durch die Ringstruktur *cis*-fixierte Azomethin-Gruppe in **8** ist reaktiver als offenkettige Vertreter. Die Umsetzungen mit Phenyl- oder Methylsenföl vollzogen sich im inerten Solvens bei Raumtemp. unter Selbsterwärmung. Gleichgültig, welche Komponente im Überschuß verwendet wurde und welcher Zutropfweise wir uns bedienten, stets isolierten wir die 2:1-Addukte. In Cyclohexan war die Ausb. an **9** quantitativ; **10** fiel zu 55–57 % an. Aus 3,4-Dihydro-isochinoliniumrhodanid und **8** in siedendem Chloroform erhielt man 68 % des 2:1-Addukts mit Rhodanwasserstoff (**11**).



9: R = C₆H₅

10: R = CH₃

11: R = H

Die Addukte **9** und **10** erlitten bei 140–160° bzw. 160–180°/12 Torr Rückspaltung; im Destillat fand wieder Rekombination zu den 2:1-Addukten statt. Destillierte man die Spaltstücke von **9** in Anilin ein, ließ sich das Phenylsenföl als *N,N'*-Diphenylthioharnstoff abfangen. Die Thermolyse von **11** erforderte 180–200°/12 Torr; lediglich **8** wurde im Destillat zu 70 % nachgewiesen. Die Säurespaltung der Addukte, die zwei Aminalgruppen enthalten, wurde bei **9** geprüft; Pikrinsäure in Methanol lieferte 82 % 3,4-Dihydro-isochinolinium-pikrat.

Ein Äquiv. Anilin bei 150° überführte **9** nur teilweise in Diphenylthioharnstoff. Daneben trat ein höherschmelzendes Isomeres von **9** auf; die beiden seien als α - und β -**9** unterschieden. Das β -Isomere übertrifft α -**9** in der Thermostabilität; erst bei 230–250°/12 Torr wurde eine Zersetzung beobachtet, bei der lediglich wenig **8** nachgewiesen wurde. Vermutlich handelt es sich um die Diastereomeren, die sich in der relativen Konfiguration in 9a- und 16a-Position unterscheiden. Die spektralen Daten gestatten keine eindeutige Zuordnung.

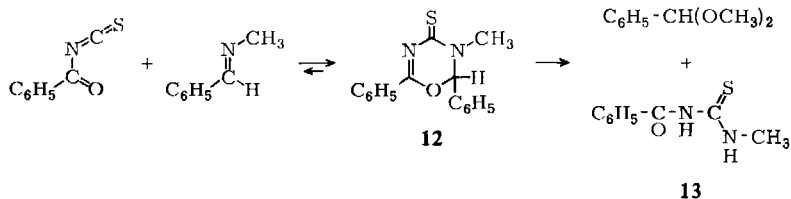
Die NMR-Spektren von **9**–**11** bieten eine Reihe von Besonderheiten, die zwar den obigen Hexahydro-*s*-triazin-Formeln nicht widersprechen, sie aber auch nicht beweisen. Von den 8 Methylenprotonen ist in α -**9** und **10** eines um 1.5–2 τ nach tieferem Feld verschoben; dieses Phänomen wurde auch beim 2:1-Addukt aus **8** und Phenylisocyanat beobachtet⁴⁾. Bei β -**9** und **11** nehmen gar zwei Methylenprotonen diese Ausnahmestellung (Multipletts bei 4.3 bis 4.8 τ) ein. Vermutlich ist die räumliche Beziehung des 6-ständigen Wasserstoffs zum Schwefel für dieses Phänomen verantwortlich. Weiteres ist dem Versuchsteil zu entnehmen.

Der IR-spektroskopische Nachweis der Thioharnstoff-Gruppe ist problematisch. Die weiten Bereiche der empirischen Banden⁸⁾ schränken den diagnostischen Wert stark ein.

⁸⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

D. Azomethine und Benzoylsenföl

Benzyliden-methylamin vereinigte sich bei Raumtemp. mit Benzoylsenföl zu 79% eines gelben kristallinen 1:1-Addukts. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) findet man ein Singulett für 1 H bei 3.63 τ ; der Vergleich mit **2** und **3** legt nahe, daß der tert. CH-Bindung N- und O-Funktion benachbart sind. Es fehlt eine infrarote Carbonylfrequenz; eine starke Bande bei 1560/cm schreiben wir der CN-Doppelbindung von **12** zu. In cyclischen Imidoestern tritt die C=N-Schwingung bei 1620–1652/cm auf⁹⁾. Die Konjugation mit der CS-Bindung sollte der CN-Doppelbindung in **12** höheren Einfachbindungscharakter und damit eine niedrigere IR-Frequenz verleihen.



Beim Versuch der Hochvak.-Destillation beobachteten wir bei 90–100° eine Rückspaltung in die Komponenten, was eine Umlagerung im Zuge der Cycloaddition unwahrscheinlich macht. Für die rasche Reaktion mit Hydroxylverbindungen — die gelbe Farbe von **12** verschwand sofort — machen wir die α -Aminoäther-Gruppe verantwortlich. Als Produkt der Einwirkung von Methanol wurden 71% *N*-Methyl-*N'*-benzoyl-thioharnstoff (**13**) isoliert; das Benzaldehyd-Äquivalent ließ sich als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon fixieren.

Der Bildung von **12** liegt eine Cycloaddition des Schemas $4 + 2 \rightarrow 6$ zugrunde. Die engste Analogie bietet wohl die ebenfalls reversible Anlagerung des dem Benzoyl-isothiocyanat isomeren Thiobenzoyl-isocyanats an Benzyliden-anilin zum 2,3,6-Triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-on-(4)¹⁰⁾. Goerdeler und Schenk¹⁰⁾ weisen darauf hin, daß Thiobenzoyl-isocyanat nicht mit „normalen“ Dienophilen, sondern nur mit stark polaren Mehrfachbindungen reagiert, also vom Normaltyp der *Diels-Alder*-Addition abweicht. Obwohl diese Cycloadditionen möglicherweise zweistufig sind, möchten wir sie vom Bruttoschema her als *Diels-Alder*-Reaktionen klassifizieren¹¹⁾.

Bei längerem Erhitzen in siedendem Benzol trat Benzoylsenföl mit 3 Moll. Benzyliden-methylamin zu 85% eines strukturell noch ungeklärten Addukts $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OS}$ zusammen.

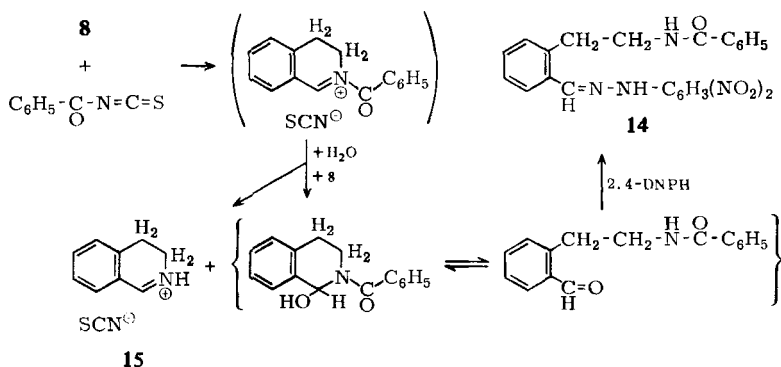
Einen ganz anderen Verlauf nahm die exotherme Umsetzung des Benzoylsenföls mit überschüssigem 3,4-Dihydro-isochinolin (**8**). Als Produkte wurden 79% 3,4-Dihydro-isochinolinium-rhodanid (**15**) und eine Carbonylverbindung isoliert, die sich als 2-[2-Benzamino-äthyl]-benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (**14**) festlegen ließ. Zur Synthese von **14** setzten wir **8** mit Benzoylchlorid und anschließend mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin um.

⁹⁾ R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

¹⁰⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965).

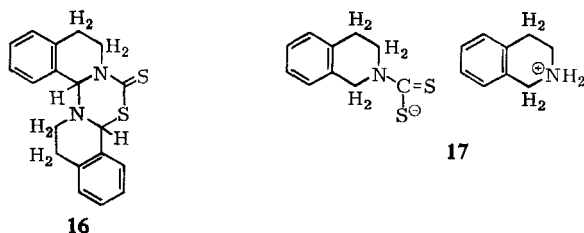
¹¹⁾ Vgl. die Diskussion bei R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig und E. Brunn, Chem. Ber. **100**, 1094 (1967).

Da wir die Mitwirkung von Wasser nicht ausschließen können, formulieren wir mit Vorbehalt über eine primäre Benzoylierung des cyclischen Azomethins **8**.



E. Azomethine und Schwefelkohlenstoff

Einem von *Lellmann* und *Schwaderer*¹²⁾ erhaltenen Addukt aus Δ^1 -Piperidein und Schwefelkohlenstoff wiesen *C. Schöpf* und Mitarbb.¹³⁾, allerdings ohne bündigen Beweis, eine Hydro-1.3.5-thiadiazin-Formel zu. *M. Delépine*¹⁴⁾ gewann aus trimerem Methyl-methylamin und Schwefelkohlenstoff ein Addukt $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$, das mit 5gliedrigem Ring formuliert wurde. Als die Konstitution des Carbothialdins¹⁵⁾, des Produkts aus Acetaldehyd, CS_2 und Ammoniak, revidiert wurde¹⁶⁾, postulierte man auch die *Delépine*-Verbindung als Abkömmling des 1.3.5-Thiadiazins.



3,4-Dihydro-isochinolin (**8**) reagierte mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff unter Aufsieden und Abscheidung eines 2:1-Addukts, das in reiner Form zu 92% isoliert wurde. Schon beim Umkristallisieren kam es zu teilweiser Rückspaltung. Das farblose Addukt hat ganz andere Eigenschaften als das Salz **17** aus 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin und CS_2 . Es gelang nicht, stichhaltige Beweise für **16** zu finden, zumal die Schwerlöslichkeit die Aufnahme des NMR-Spektrums vereitelte. Eine Hydrogenolyse von **16** zu *N*-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin hätte die Verankerung des CS_2 -Kohlenstoffs am Stickstoff gezeigt. Mit Lithiumaluminiumhydrid gelangten wir lediglich zum Gemisch annähernd äquimol. Mengen 3,4-Dihydro- und 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin. Dies widerspricht **16** nicht, bietet aber auch keine Bestätigung.

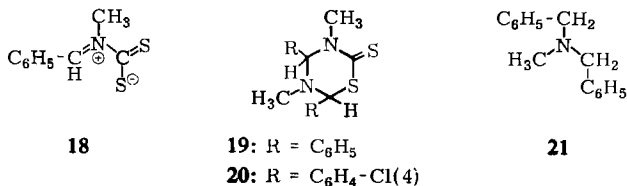
12) *E. Lellmann* und *R. Schwaderer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1328 (1889).

13) *C. Schöpf*, *A. Komzak*, *E. Braun* und *E. Jacobi*, Liebigs Ann. Chem. **559**, 1 (1948).

14) *M. Delépine*, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 891 (1896).

15) *J. Redtenbacher* und *J. Liebig*, Liebigs Ann. Chem. **65**, 43 (1848).

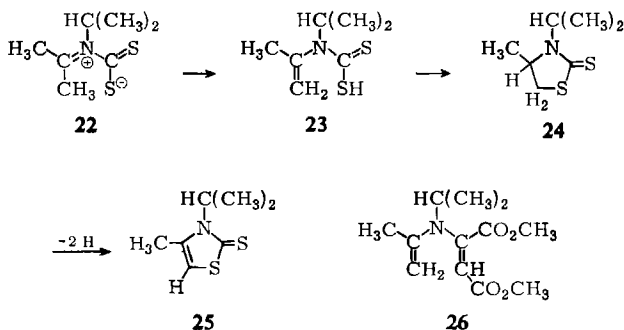
16) *A. D. Ainley*, *W. H. Davies*, *H. Gudgeon*, *J. C. Harland* und *W. A. Sexton*, J. chem. Soc. [London] **1944**, 147.



Aus der erheblich langsameren Reaktion von Benzyliden-methylamin mit Schwefelkohlenstoff gingen 89% kristallines **19** hervor. Schwefelkohlenstoff wurde in großem Überschuß verwendet; nicht dieser, sondern nur das Azomethin vermochte dem 1.4-Dipol **18** als Dipolarophil zu dienen. Bei 160–165° setzte bereits die Rückspaltung von **19** in die Komponenten ein. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte *N,N*-Dibenzyl-methylamin (**21**) in 87-proz. Ausbeute. Der Verlauf der Hydrogenolyse ist durchsichtig und befindet sich mit der 1.3.5-Thiadiazin-Formel **19** im Einklang. Auch das NMR-Spektrum ist das für **19** erwartete.

Die Konfiguration von **19** ist unbekannt, zumal nur ein Isomeres gefaßt wurde. 4-Chlorbenzyliden-methylamin lieferte entsprechend das 2:1-Addukt **20**. Benzyliden- und Cinnamyliden-anilin lagern Schwefelkohlenstoff nicht an.

Aus der langsamen Umsetzung des Isopropyliden-isopropylamins mit Schwefelkohlenstoff ging 4-Methyl-3-isopropyl- Δ^4 -thiazolin-thion-(2) (**25**) hervor. Außer den analytischen Daten diente das NMR-Spektrum als Bestätigung. Neben der Isopropylgruppe treten zwei Singulets im 3:1-Verhältnis auf; das Methylsignal bei 7.62 τ spricht für aromatische Bindung, ebenso das Singulett bei 3.56 τ für den 5-ständigen Wasserstoff.



Der 1.4-Dipol **22** stabilisiert sich durch intramolekulare 1.5-Protonenwanderung zu **23**. Eine ganz analoge Stabilisierung beobachteten wir früher beim 1.4-Dipol aus Isopropyliden-isopropylamin und Acetylendicarbonsäureester¹⁷⁾; zu 70% wurde dort **26** erhalten. Wir vermuten, daß die Thiolgruppe von **23** sich an die Enamin-Doppelbindung anlagert. Ob Luftsauerstoff oder überschüssiger Schwefelkohlenstoff für die Dehydrierung **24** → **25** verantwortlich ist, wurde nicht geprüft.

Schließlich sei noch auf negative Versuche hingewiesen, Cycloadditionen des 3.4-Dihydroisochinolins oder Benzyliden-methylamins mit anderen C=S-Verbindungen zu erzielen: Thiobenzoesäure-*O*-methylester, Diphenyl-trithiocarbonat, 1-Dithionaphthoesäure-methylester, *N,N*-Dimethyl-thiobenzamid.

¹⁷⁾ R. Huisgen und K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. **688**, 98 (1965).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung des Forschungsvorhabens. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard, die IR-Spektren mit dem Leitz-Spektrographen, Modell III, aufgenommen. Der Molekulargewichtsbestimmung diente das Mechrolab-Dampfdruckosmometer, Modell 301 A.

Benzyliden-methylamin und Arylsenföle

1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenyl-hexahydro-s-triazin-thion-(6) (2 und 3)

a) Der siedenden Lösung von 8.25 g (61 mMol) *Phenylsenföle* in 20 ccm frisch dest., wasserfreiem Acetonitril tropfte man in 6 Stdn. 2.38 g (20.0 mMol) *Benzyliden-methylamin* in 25 ccm Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß zu. Alsdann wurde weitere 24 Stdn. gekocht und 17 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Das Solvens und 8.30 g unverbrauchte Komponenten wurden bis 90°(Bad)/0.005 Torr abdestilliert. Aus 30 ccm Methanol kamen im Kühlschrank Kristalle, die 3mal aus Äthanol umgelöst wurden: 0.30 g (8%) **3** mit Zers.-P. 173—174°.

IR (KBr): Benzolschwingungen wie bei **2**; die evtl. CS-Region⁸⁾ zeigt 2 Banden bei 1410 und 1495; arom. CH-Wagging 687, 715, 737 und 763/cm.

C₂₃H₂₃N₃S (373.5) Ber. C 73.96 H 6.21 N 11.24

Gef. C 73.58 H 6.24 N 10.76 Mol.-Gew. 374 (Benzol, 37°)

Aus den vereinigten Mutterlaugen kristallisierten 0.90 g **2** in farblosen, bei 138—139° schmelzenden Nadeln. Der ölige Rückstand wurde an 20 g Silicagel aufgezogen. Die Elution mit Chloroform erbrachte weitere 0.72 g **2**, zusammen 43%.

IR (KBr): Benzolschwingungen bei 1586, 1596; Thioharnstoffbanden B und C⁸⁾ bei 1493 und 1409; arom. CH-Wagging 690, 704, 717, 749, 762 und 773/cm.

Gef. C 73.91 H 6.40 N 11.05 Mol.-Gew. 375 (Benzol, 37°)

Mit Chloroform/Methanol (9:1) eluierte man anschließend aus der Silicagel-Säule 0.35 g *N-Methyl-N'-phenyl-thioharnstoff*, aus Benzol farblose Tafeln mit Schmp. 111—112° (Lit.-Schmp.¹⁸⁾ 113°). IR (KBr): NH 3150, 3250; arom. CH-Wagging 687, 724/cm.

C₈H₁₀N₂S (166.3) Ber. C 57.79 H 6.06 N 16.85

Gef. C 58.18 H 6.13 N 16.37 Mol.-Gew. 177 (Benzol, 37°)

NMR (CDCl₃) von **2** und **3** (vgl. S. 1603): Bei **2** bilden 15 Phenyl-H ein Multiplett bei 2.5—2.8 τ; bei **3** erscheinen nur 5 H in diesem Bereich, 10 dagegen als s bei 3.08 τ. Wir vermuten, daß der letztere Wert einem Mittel von *axialem* und *äquatorialem* Phenyl in den Positionen 2 bzw. 4 entspricht. 2 N—CH₃: s 6.87 und 7.63 für **2**, 6.58 und 7.00 τ für **3**.

b) In die Lösung von 3.60 g (30.2 mMol) *Benzyliden-methylamin* in 10 ccm frisch dest., siedendem Acetonitril ließ man in 4 Stdn. 2.05 g (15.2 mMol) *Phenylsenföle* in 10 ccm Acetonitril eintropfen. Nach weiterem 2stdg. Sieden und 24 Stdn. bei Raumtemp. arbeitete man, wie unter a) beschrieben, auf und erhielt 2.98 g (53%) **2** und **3**, ersteres stark bevorzugt.

c) 9.52 g (80 mMol) *Benzyliden-methylamin* und 5.40 g (40 mMol) *Phenylsenföle* wurden gemischt; nach 24 Stdn. bei Raumtemp. war das Öl zähflüssig. Nach einer Woche bei 20° wurde mit 25 ccm Methanol angerieben und angeimpft. Nach 24 Stdn. bei -12° hatten sich 7.18 g (48%) **2** + **3** als farbloser kristalliner Niederschlag mit Schmp. 128—130° abgeschieden.

¹⁸⁾ *W. Gebhardt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 3033 (1884).

d) Ein Versuch, bei dem 19.8 mMol *Benzyliden-methylamin* und 10.0 mMol *Phenylsenföl* in 15 ccm Methylenchlorid 2 Wochen bei Raumtemp. aufbewahrt wurden, erbrachte 40% **2** und 5% **3**. Ein weiterer Versuch mit 20 und 60 mMol in siedendem Benzol ergab **2** und **3** im 15:1-Verhältnis.

Thermolyse von 2: Bei 120–130°(Bad)/12 Torr ließ sich die Verbindung rückstandsfrei destillieren. Das Destillat zeigte die infrarote CN-Bande des *Benzyliden-methylamins* bei 1626, die Bande des *Phenylsenföls* bei 2089/cm. In einem weiteren Versuch mit 200 mg **2** wurden die Produkte der Spaltung (130–140°/12 Torr) in 5 ccm *Anilin* eindestilliert. Nach Abziehen des nichtumgesetzten *Anilins* kristallisierten aus Methanol 80 mg (66%) *N,N'*-*Diphenyl-thioharnstoff*.

Saure Hydrolyse von 2: 200 mg *Addukt* erhitzte man mit der Lösung von 0.29 g *2,4-Dinitrophenylhydrazin* in 5 ccm Äthanol und 5 ccm 2*n* H₂SO₄ 5 Stdn. auf dem Wasserbad. Das abgeschiedene *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* (250 mg, 81%) wurde durch Mischschmp. identifiziert.

1,3-Dimethyl-2,4-diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-hexahydro-s-triazin-thion-(6) (**4**): 0.90 g *4-Nitro-phenylsenföl* (5.0 mMol) und 1.25 g *Benzyliden-methylamin* (10.5 mMol) wurden in 10 ccm Benzol 90 Min. rückfließend gekocht und i. Vak. eingengt. Aus Methylenchlorid/Methanol erhielt man gelbe Kristalle, unter Aufarbeitung der Mutterlauge 1.64 g (79%); Schmp. 134.5–135.5°.

C₂₃H₂₂N₄O₂S (418.5) Ber. C 66.00 H 5.30 N 13.38 Gef. C 65.86 H 5.26 N 12.86

Benzyliden-äthylamin und Phenylsenföl

1,3-Diäthyl-2,4,5-triphenyl-hexahydro-s-triazin-thion-(6) (**5**): Die Mischung aus 10.46 g (80.0 mMol) *Benzyliden-äthylamin* und 2.70 g *Phenylsenföl* (20.0 mMol) erhitzte man 87 Stdn. auf 75–85°. Aus dem 40°-Bad wurde i. Hochvak. der Überschuß der Reagentien entfernt. Der Rückstand kristallisierte langsam aus Methanol; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 2.98 g (37%) **5** mit Schmp. 113–116°. Die farblosen Prismen des Analysenpräparats schmolzen bei 116.5–118°. IR (KBr): Thioharnstoff-Banden B und C⁸⁾ 1486 und 1373/cm.

C₂₅H₂₇N₃S (401.6) Ber. C 74.77 H 6.78 N 10.46 Gef. C 75.01 H 7.02 N 10.33

Die Mutterlauge lieferte aus Cyclohexan 0.41 g *N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff* mit Schmp. 99.5–101° (Lit.-Schmp.¹⁹⁾ 99.5°), IR-identisch mit einem authent., bei 100.5–102° schmelzenden Präparat.

Bei einem weiteren Versuch bewahrte man die 2:1-Mischung aus *Benzyliden-äthylamin* und *Phenylsenföl* 11 Tage bei Raumtemp. auf. Weder aus dem Öl noch nach Aufnehmen in Methanol kristallisierte **5** auf Animpfen hin.

Thermolyse von 5: Bei 120–130°/11 Torr destillierte rückstandsfrei das Gemisch der Komponenten. Das IR-Spektrum entsprach völlig dem von *Benzyliden-äthylamin* und *Phenylsenföl*.

Saure Hydrolyse von 5: 402 mg wurden mit äthanolisch-schwefelsaurer Lösung von *2,4-Dinitrophenylhydrazin* aufgekocht. Die nach 2 Stdn. abgesaugten Kristalle löste man aus Methylenchlorid/Methanol um zu 523 mg (92%) *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* mit Schmp. 238–240°.

Anilinolyse von 5: 804 mg wurden mit 10 ccm *Anilin* 3 Stdn. im 120°-Bad erhitzt. Nach Einengen i. Vak. kamen aus Cyclohexan 291 mg (81%) *N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff*, der

¹⁹⁾ W. Weith, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1523 (1875).

nach Umlösen aus CCl_4 bei $94\text{--}96.5^\circ$ schmolz; Misch-Schmp. und IR-Vergleich. Die Hochvak.-Destillation des Mutterlaugen-Rückstandes ergab 450 mg (62%, bezogen auf Bildung von 2 Moläquivv.) *Benzyliden-anilin* mit Schmp. $46.5\text{--}48^\circ$, IR-identisch mit authent. Präparat.

Benzyliden-benzylamin und Arylsenföle

Versuche mit Phenylsenföle

a) 3.90 g (20.0 mMol) *Benzyliden-benzylamin* wurden mit 1.35 g (10.0 mMol) *Phenylsenföle* 42 Stdn. auf 100° erhitzt. Das NMR-Spektrum zeigte nur *unverändertes Ausgangsmaterial* an. Bewahrte man die Cyclohexanlösung an der Luft auf, schieden sich in mehreren Tagen farblose Nadeln des *N-Phenyl-N'-benzyl-thioharnstoffs* mit Schmp. $151\text{--}152^\circ$ ab. Vermutlich hydrolysierte ein Teil des Azomethins; das freigesetzte Benzylamin trat mit *Phenylsenföle* zusammen. Der Thioharnstoff wurde identifiziert mit einem aus *Benzylamin* und *Phenylsenföle* in siedendem Benzol zu 83% erhaltenen Präparat; Schmp. $150.5\text{--}152^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$ (242.3) Ber. C 69.38 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.59 H 5.84 N 11.22

IR (KBr): NH 3150, 3355; starke Bande bei 1535; arom. CH-Wagging 691, 735 und 744/cm.

NMR (CDCl_3): CH_2 d 5.15 τ mit $J = 5.5$ Hz.

b) 10.3 mMol *Benzyliden-benzylamin* erhitzte man mit 4.6 mMol *Phenylsenföle* 20 Stdn. auf $140\text{--}150^\circ$. Der bei $120\text{--}130^\circ/0.001$ Torr destillierende Anteil kristallisierte aus Äthanol: 0.27 g (1.5 mMol) *Benzyliden-anilin* mit Schmp. und Misch-Schmp. $47\text{--}48^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.2) Ber. N 7.73 Gef. N 7.89

2,4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-1,3-dibenzyl-hexahydro-s-triazin-thion-(6) (7): Das Gemisch aus 1.35 g (7.5 mMol) *4-Nitro-phenylsenföle* und 2.93 g (15.0 mMol) *Benzyliden-benzylamin* war nach 15stdg. Erhitzen auf 75° zum Kristallkuchen erstarrt. Man digerierte mit Methanol, saugte ab und erhielt unter Aufarbeitung der Mutterlauge 3.19 g (75%) **7**; zitronengelbe, bei $149\text{--}149.5^\circ$ schmelzende Nadelchen (Methylenchlorid/Methanol).

IR (KBr): Benzol-Doppelbande 1597, 1609; NO_2 1342, 1517; arom. CH-Wagging 685, 697, 729, 753, 761/cm.

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (570.6) Ber. C 73.67 H 5.30 N 9.82 Gef. C 73.86 H 5.27 N 9.91

Versuche mit Alkyliden-anilinen

Cinnamyliden-anilin: Nach 16stdg. Erhitzen von 9.8 mMol mit 5.2 mMol *Phenylsenföle* auf $140\text{--}150^\circ$ wurde das Senföle abdestilliert. Aus Methanol kamen 8.7 mMol (89%) unverändertes *Cinnamyliden-anilin* mit Schmp. und Misch-Schmp. $107\text{--}108^\circ$.

Benzyliden-anilin: Die Umsetzung mit *Phenylsenföle* wurde 4 Wochen in Benzol bei Raumtemp. sowie 1 Woche in siedendem Acetonitril versucht. Man erhielt neben wenig *Diphenylthioharnstoff* den größten Teil des Ausgangsmaterials zurück.

30.0 mMol *Benzyliden-anilin* und 50.0 mMol *Methylsenföle* wurden 63 Stdn. auf $115\text{--}120^\circ$ erhitzt. Das Senföle destillierte man bis $50^\circ(\text{Bad})/11$ Torr ab. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) des Rückstandes ließ kein Addukt erkennen. Aus Methanol kristallisierten 93% des eingesetzten *Benzyliden-anilins*.

3,4-Dihydro-isochinolin und Isothiocyanate

9-Phenyl-5,6,8,9,14,15-hexahydro-9aH,16aH-s-triazino[2,1-a;4,3-a']di-isochinolin-thion-(8) (9): In die gerührte Lösung von 4.57 g (34.8 mMol) *3,4-Dihydro-isochinolin (8)* in 20 ccm trockenem Benzol tropfte man bei Raumtemp. in 4 Stdn. 2.21 g (16.3 mMol) *Phenylsenföle*; die Umsetzung war von Selbsterwärmung und Trübung begleitet. Nach weiteren 12 Stdn. bei

Raumtemp. engte man bis 60°(Bad)/12 Torr ein. Der gelbe Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Cyclohexan kristallin. Umlösen aus Benzol und anschließend aus Äthylacetat lieferte unter Aufarbeitung der Mutterlauge 4.57 g (71 %) farbloses Addukt α -9 mit Zers.-P. 125—126°.

$C_{25}H_{23}N_3S$ (397.5) Ber. C 75.53 H 5.84 N 10.57

Gef. C 75.90 H 6.04 N 10.51 Mol.-Gew. 380 (Benzol, 37°)

IR (KBr): Die versuchsweisen Zuordnungen zur Thioureid-Gruppe bei 9—11 beziehen sich auf die Banden B—G bei Jensen und Nielsen⁸⁾; zum Vergleich wurde das IR-Spektrum des 2:1-Addukts aus 8 und Phenylisocyanat⁴⁾ herangezogen; C 1316, D 1186. Schwache Aromatenbanden 1496 und 1595; arom. CH-Wagging 691, 728, 756/cm.

NMR in $CDCl_3$ (Hexadeuterodimethylsulfoxid): 13 arom. H m 2.3—3.5 (2.4—3.5); 9a-H und 16a-H 3 Signale bei 3.74, 3.85 und 3.89, die noch eine Long range-Koppelung enthalten (s 3.62); 1 Methylen-H m 4.44 (breites d 4.30, 4.41); 2 Methylen-H m 6.0—6.5 (6.3 bis 6.7); 5 Methylen-H m 6.5—7.4 (6.7—7.4 τ).

Bei einem weiteren Versuch ließ man der Lösung von 27.5 mMol *Phenylsenföl* in 10 ccm Benzol diejenige von 6.4 mMol 8 in 15 ccm Benzol in 3 Stdn. zufließen; 63 % α -9 waren das Resultat. Eine quantitat. Rohausbeute erbrachte das Eintragen von 5.40 g (40 mMol) *Phenylsenföl* in die gerührte Lösung von 10.5 g (80 mMol) 8 in 50 ccm Cyclohexan. Unter Erwärmen vollzog sich die Cycloaddition; nach kurzer Zeit setzte die Kristallisation ein. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. wurde abgesaugt. Umlösen aus Essigester und Benzol/Cyclohexan gab 87 % α -9 mit Schmp. 126—128°.

Thermolyse von α -9: α -9 ließ sich bei 140—160°(Bad)/12 Torr destillieren, was nur über vorausegehende Dissoziation möglich ist. Das Destillat erstarrte langsam kristallin und zeigte Zers.-P. 122—125°, auch in der Mischung mit α -9. In einem weiteren Versuch wurden 200 mg α -9 bei 140—150°/12 Torr in 5 ccm *Anilin*, die sich in der Vorlage befanden, eindestilliert. Nach Entfernung des überschüss. Anilins kristallisierten aus Methanol 89 mg (78 %) *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff.

Saure Spaltung von α -9: 145 mg wurden in 20 ccm Methanol mit 170 mg *Pikrinsäure* aufgekocht; in der Kälte schieden sich 215 mg (82 %) *3,4-Dihydro-isochinolinium-pikrat* (Misch-Schmp.) ab.

Anilinolyse und Isomerisierung von α -9: 3.32 mMol α -9 erhitzte man mit 3.52 mMol *Anilin* 15 Stdn. auf 140—150°. 15 mg *Diphenyl-thioharnstoff* (Schmp. und Misch-Schmp. 152—153°) sublimierten in den kälteren Teil des Reagensglases. Bei 80—120°/12 Torr gingen 0.25 g *Anilin* und 8 über; bei 140—150°/12 Torr folgten 0.45 g α -9 (über Dissoziation). Der Rückstand kam aus Chloroform/Methanol in farblosen, bei 211—213° schmelzenden Kristallen: 220 mg (17 %) β -9.

$C_{25}H_{23}N_3S$ (397.5) Ber. C 75.53 H 5.84 N 10.57

Gef. C 75.28 H 5.86 N 10.41 Mol.-Gew. 404 (Chloroform, 37°)

IR (KBr) von β -9: B 1473, C 1342, D 1197, G 842; arom. CH-Wagging 693, 742, 754 und 792/cm.

NMR in $CDCl_3$ (Deuteropyridin): arom. Protonen 2 H m 2.2—2.5, 10 H m 2.5—3.0, 1 H q 3.25 mit $J = 7$ und 3 Hz (2 H m 2.1—2.4, 10 H 2.5—3.1); 9a-H und 16a-H s 4.37 (s 4.23); 2 H in 6-Position m 4.3—4.7 (4.3—4.6); 2 Methylen-H t 6.35 und 6.69 mit $J = 7.0$ Hz (t 6.31 und 6.54); 4 Methylen-H m 7.2—7.5 (7.2—7.3 τ).

9-Methyl-5.6.8.9.14.15-hexahydro-9aH.16aH-s-triazino[2.1-a;4.3-a']di-isochinolin-thion-(8) (10): Der Lösung von 3.50 g (26.7 mMol) 8 in 20 ccm Benzol ließ man 0.67 g (9.17 mMol) *Methylsenföl* in 10 ccm Benzol in 3 Stdn. bei 20° zufließen. Nach weiteren 17 Stdn. wurde in

30 ccm Cyclohexan eingegossen, worauf 1.75 g (57%) **10** in farblosen Nadeln (Benzol) mit Zers.-P. 147.5–148° auskristallisierten. Ein Versuch, bei dem man 11.9 mMol **8** in die Benzol-lösung von 34.1 mMol *Methylsenföl* einrührte, erbrachte 55% des gleichen 2:1-Addukts **10**.

$C_{20}H_{21}N_3S$ (335.5) Ber. C 71.60 H 6.31 N 12.53

Gef. C 71.67 H 6.36 N 12.40 Mol.-Gew. 336 (Benzol, 37°)

IR (KBr): B 1482, C 1347; arom. CH-Wagging 735, 751, 762/cm.

NMR in $CDCl_3$ (Deuteropyridin): 8 arom. H bei 2.6–3.0 (2.4–3.0); tert. H in 9a- und 16a-Position s 4.07, 4.22 (4.03, 4.19); 1 Methylene-H m 4.4–4.9 (t 4.38 mit $J = 4.5$ Hz); 7 Methylene-H m 6.3–7.5 (6.4–7.6); N–CH₃ s 6.78 (6.63 τ).

5.6.8.9.14.15-Hexahydro-9aH.16aH-s-triazino[2.1-a;4.3-a']di-isochinolin-thion-(8) (**11**): 1.00 g (5.25 mMol) 3.4-Dihydro-isochinolinium-rhodanid (S. 1613 oder aus **8** mit KSCN und Essigsäure in Dimethylformamid) und 0.97 g (7.4 mMol) **8** wurden in 30 ccm Chloroform (äthanol- und säurefrei) 18 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Entfernung des Solvens löste man den kristallinen Rückstand aus Cyclohexan und aus Methylenchlorid um: 1.15 g (68%) mit Zers.-P. 168–169°.

$C_{19}H_{19}N_3S$ (321.4) Ber. C 71.00 H 5.96 N 13.07

Gef. C 70.79 H 6.00 N 12.67 Mol.-Gew. 335 (Benzol, 37°)

IR (KBr): NH 3190; B⁸) 1480, D 1175, F 717; arom. CH-Wagging 726, 756/cm.

NMR ($CDCl_3$): 8 arom. H m 2.5–3.0; 9a-H und 16a-H s 4.09, 4.28; 2 Methylene-H m 4.5–4.9; 6 Methylene-H m 6.3–7.6 τ .

Azomethine und Benzoylsenföl

3-Methyl-2.6-diphenyl-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-thion-(4) (**12**): Der gerührten Lösung von 2.56 g (21.5 mMol) *Benzyliden-methylamin* in 50 ccm Benzol tropfte man 1.61 g (9.9 mMol) *Benzoylsenföl* in 30 ccm Benzol in 3 Stdn. zu; Selbsterwärmung und baldige Trübung. Nach einer weiteren Stde. wurden die gelben Kristalle abgesaugt, mit Cyclohexan gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet: 2.20 g (79%) **12** mit Zers.-P. 85–86°; wegen der Zersetzlichkeit in warmer Lösung konnte nicht umkristallisiert werden.

$C_{16}H_{14}N_2OS$ (282.4) Ber. C 68.04 H 5.00 N 9.92 Gef. C 67.97 H 5.16 N 9.74

IR (KBr): kein NH; Aromatenschwingungen bei 1494 und 1593 stark; C=N 1560; C–O und C–N 1138, 1171, 1203; arom. CH-Wagging 684, 696, 721, 755, 763; weitere starke Banden bei 790, 864, 1017, 1056, 1269, 1350, 1368 und 1445/cm.

NMR ($CDCl_3$, vgl. S. 1605): N–CH₃ s 6.58 τ .

Thermolyse von 12: 1.0 g lieferten unter 0.001 Torr bei 90–100° (Bad) eine farblose Schmelze, aus der *Benzyliden-methylamin* überdestillierte (IR). Die bei 120–130° (Bad) folgende Fraktion zeigte die IR-Banden des *Benzoylsenföls* und lieferte mit siedendem Wasser 0.34 g (79%) *Benzamid* mit Schmp. 127–128°.

Methanolyse von 12: Beim Lösen von 0.53 g in 20 ccm Methanol verschwand die gelbe Farbe sofort. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wurde eingeeengt, worauf 0.26 g (71%) des bei 152–153° schmelzenden *N-Methyl-N'-benzoyl-thioharnstoffs* (**13**) auskristallisierten. IR (KBr): NH 3210, C=O 1662, Amid II 1563, Thioamid B⁸) 1516/cm.

$C_9H_{10}N_2OS$ (194.3) Ber. C 55.64 H 5.19 N 14.42 Gef. C 55.89 H 5.41 N 13.72

Die Mutterlauge wurde mit überschüss. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 2n HCl/Äthanol (1:1) aufgekocht; der Niederschlag ergab beim Umlösen aus Methanol 0.25 g (47%) *Benzaldehyd*-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] mit Schmp. und Misch-Schmp. 235°.

3:1-Addukt $C_{32}H_{32}N_4OS$: In die siedende Lösung von 4.23 g (35.5 mMol) *Benzyliden-methylamin* in 35 ccm Benzol ließ man in 10 Stdn. 1.71 g (10.5 mMol) frisch dest. *Benzoylsenfö*l in 50 ccm Benzol einfließen. Nach weiteren 48 Stdn. Rückflußkochen wurde bis 100° (Bad)/0.01 Torr abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Methanol kristallin: 4.56 g (85 %) *Addukt* mit Zers.-P. 167–168° (Methylenchlorid).

$C_{32}H_{32}N_4OS$ (520.7) Ber. C 73.81 H 6.19 N 10.76
Gef. C 73.86 H 6.21 N 10.59 Mol.-Gew. 516 (Benzol, 37°)

IR (KBr): NH (?) 3390, C=O 1632; starke Banden bei 684, 707, 765, 1027, 1034, 1141, 1297, 1356, 1445, 1488/cm.

NMR (CDCl₃): N–CH₃ s 6.79, 7.19, 8.00; 1 tert. CH 5.70; 2 tert. CH und 18 arom. H m 2.3–3.1 τ.

Saure Hydrolyse: 2.94 mMol des *3:1-Addukts* wurden in 10 ccm konz. *Salzsäure* und 20 ccm Dioxan 1 Stde. gekocht und 15 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Den Methylenchloridauszug dampfte man ein; bei 100–110° (Bad)/12 Torr gingen 0.30 g (2.8 mMol) *Benzaldehyd* über, als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* identifiziert. Unter 0.001 Torr folgten bei 100–120° (Bad) 0.35 g (2.6 mMol) *N-Methyl-benzamid* (Misch-Schmp.).

3.4-Dihydro-isochinolin (8) und *Benzoylsenfö*l: Der Lösung von 2.15 g (16.4 mMol) 8 in 30 ccm Benzol tropfte man bei 20° in 3 Stdn. unter Rühren 1.45 g (8.9 mMol) *Benzoylsenfö*l in 30 ccm Benzol zu, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied. Die Benzollösung wurde dekantiert, das Öl mit Benzol gewaschen. Der ölige Anteil kristallisierte aus Methylenchlorid/Äther; Umlösen aus Chloroform gab 1.34 g (79 %) *3.4-Dihydro-isochinolinium-rhodanid* (15) mit Zers.-P 105°.

$C_9H_{10}N_2NCS$ (190.3) Ber. C 63.12 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.30 H 5.36 N 14.61

IR (KBr): $\oplus N-H$ v 2500 (breit), δ 1666; Rhodanid-Anion 2060; arom. CH-Wagging 766/cm.

NMR (CDCl₃): 2 CH₂ m 5.94, 6.64; Vinyl-H s 2.73, 4 arom. H m um 2.40 τ.

Pikrinsäure in Methanol überführte 15 in 8-*Pikrat* (Misch-Schmp.).

Die dekantierte Benzollösung wurde mit 2*n* HCl und Wasser gewaschen und eingedampft. Der gelbe ölige Rückstand zeigte Carbonylbanden bei 1650 und 1700/cm; er war bei 0.001 Torr nicht destillierbar. Beim Aufkochen mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 2*n* HCl/Äthanol schied sich ein rotorangefarbener Niederschlag ab, der aus Chloroform umgelöst wurde: 1.30 g (34 %) *2-[2-Benzamino-äthyl]-benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* (14) mit Schmp. 233–234°.

$C_{22}H_{19}N_5O_5$ (433.4) Ber. C 60.96 H 4.42 N 16.16 Gef. C 60.74 H 4.55 N 16.51

IR (KBr): N–H 3260, C=O 1635, C=N 1617, Amid-II 1532; NO₂ 1334, 1515; arom. CH-Wagging 693, 714, 740, 758 und 880/cm.

Unabhängige Synthese von 14: Beim Zutropfen von 0.20 g *Benzoylchlorid* zu 0.18 g 8 in 10 ccm Benzol schied sich ein farbloser Niederschlag aus. Das Benzol wurde abdestilliert, der Rückstand mit überschüss. *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 2*n* HCl/Äthanol aufgekocht: 0.41 g (69 %) 14 mit Schmp. 232–233°; Misch-Schmp. ohne Depression.

Azomethine und Schwefelkohlenstoff

5.6.14.15-Tetrahydro-8H.9aH.16aH-1.3.5-thiadiazino[2.3-a;4.5-a']di-isochinolin-thion-(8) (16): Beim Übergießen von 2.62 g (20.0 mMol) 8 mit 15 ccm (250 mMol) *Schwefelkohlenstoff* trat exotherme Reaktion unter stürmischem Aufsieden und Abscheidung eines farblosen

Niederschlags auf. Nach 2 Stdn. wurde mit Äther digeriert und abgesaugt: 3.01 g **16** mit Zers.-P. 141–143°, aus der Mutterlauge weitere 0.11 g, zusammen 92%. Zur Vermeidung einer Rückspaltung löste man aus Methylenchlorid/CS₂ um.

C₁₉H₁₈N₂S₂ (338.5) Ber. C 67.41 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.62 H 5.39 N 8.18

IR (KBr): Aromatenschwingungen 1495, 1602 (mittel); arom. CH-Wagging 711, 732, 755; weitere starke Banden bei 898, 1044, 1130, 1320, 1424/cm.

Hydrogenolyse von 16: 1.00 g (2.96 mMol) **16** lösten sich rasch in 20 ccm *m LiAlH₄* in Tetrahydrofuran. Nach 30 Min. Rühren wurde 1 Stde. gekocht und der Reagensüberschuß mit Äthanol zerstört. Die Aufarbeitung des basischen Anteils ergab 0.62 g (79%) eines Gemischs, das laut Gaschromatogramm (3 m, Apiezon L auf Kieselsur bei 190°, 1.5 at H₂) 47% **8** und 53% *1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin* enthält. Die Retentionszeiten betragen 7.3 und 8.4 Min.; *N*-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (12.4 Min.) trat nicht auf. Beide Amine wurden als *Pikrate* identifiziert.

Dithiocarbaminat 17: 1.0 g *1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin* vereinigte sich mit 5 ccm CS₂ zu einer festen Masse. Nach 3 Tagen ergab Digerieren mit Äther 1.1 g **17**; das Salz war nach Umlösen aus wäßr. Äthanol farblos und schmolz bei 152–155° (Lit.-Schmp.²⁰) 173–174°).

C₁₉H₂₂N₂S₂ (342.5) Ber. C 66.63 H 6.48 N 8.18 Gef. C 66.77 H 6.47 N 7.56

3.5-Dimethyl-2.4-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-6H-1.3.5-thiadiazin-thion-(6) (19): Aus der roten Lösung von 11.9 g (100 mMol) *Benzyliden-methylamin* in 25 ccm CS₂ schieden sich beim mehrwöch. Aufbewahren bei Raumtemp. 12.9 g Kristalle ab; die eingeengte Mutterlauge gab weitere 1.0 g, zusammen 89%. Aus Methylenchlorid/Methanol lange farblose Nadeln mit Zers.-P. 159–161°.

C₁₇H₁₈N₂S₂ (314.5) Ber. C 64.93 H 5.77 N 8.91

Gef. C 65.17 H 5.72 N 8.47 Mol.-Gew. 310 (Aceton, 37°)

IR (KBr): Arom. CH-Wagging 694, 748, 766; weitere starke Banden bei 917, 936, 1093, 1190, 1328, 1447 und 1493/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ s 2.56, 2.72; 2 tert. H s 4.33, 4.43; 2 N—CH₃ s 6.38, 7.51 τ.

Löslichkeiten bei 20° in mg/ccm: Methylenchlorid 212, Chloroform 286, Aceton 25.

Thermolyse von 19: Nach 1stdg. Erhitzen von 1.034 g auf 160–165° betrug der Gewichtsverlust 121 mg, was 52% des CS₂-Gehalts entspricht. Die Destillation bei 85°/27 Torr erbrachte *Benzyliden-methylamin*, durch IR-Vergleich identifiziert.

Hydrogenolyse von 19: 1.93 g (6.14 mMol) **19** wurden mit 1.00 g (26.4 mMol) *LiAlH₄* in 150 ccm frisch entwässertem Äther 4 Stdn. gekocht und 15 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Unter Eiskühlung und Rühren gab man 1 ccm 15-proz. Natronlauge tropfenweise zu und versetzte dann mit Wasser. Der körnige Hydroxid-Niederschlag wurde mit Äther gewaschen, dieser mit der Ätherphase vereinigt und eingeengt. Den Basenanteil zog man mit 2*n* HCl aus und arbeitete mit Kalilauge/Äther auf. Bei 160° (Bad)/10 Torr gingen 1.12 g (87%) *N,N*-*Dibenzyl-methylamin* (**21**) über; das Gaschromatogramm (Apiezon L auf Kieselsur bei 150°) ließ noch eine Spur *Benzyl-methylamin* erkennen. Das redest. Präparat wurde analysiert.

C₁₅H₁₇N (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63 Gef. C 85.60 H 8.22 N 7.26

Das **21-Hydrochlorid** schmolz nach Umlösen aus Isopropylalkohol bei 199–200° (Lit.-Schmp.²¹) 198–200°. *Pikrat* aus Äthanol, Schmp. 105–105.5° (Lit.-Schmp.²²) 107°).

NMR (CDCl₃): N—CH₃ 7.88, 2 CH₂ s 6.56, 2 C₆H₅ m um 2.78 τ.

²⁰) E. Bamberger und W. Diekmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1205 (1893).

3.5-Dimethyl-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-6H-1.3.5-thiadiazin-thion-(6) (**20**): Nach mehrstdg. Kochen von 30 mMol 4-Chlor-benzyliden-methylamin mit 10 ccm CS₂ und 2 tåg. Aufbewahren bei Raumtemp. setzte Kristallisation ein. Einengen und Digerieren mit Äther gab 1.36 g mit Zers.-P. 151—153°. Durch erneute Reaktion des Mutterlaugenrückstandes mit CS₂ ließen sich weitere 1.08 g des gleichen 2:1-Addukts gewinnen, zusammen 42%. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol Zers.-P. 154—155°.

C₁₇H₁₆Cl₂N₂S₂ (383.4) Ber. C 53.26 H 4.21 N 7.31 Gef. C 53.32 H 4.12 N 7.20

Benzyliden-anilin und CS₂: Nach 12tåg. Aufbewahren der Lösung bei Raumtemp. wurde das Azomethin vollständig zurückisoliert. Bei einem entsprechenden Versuch mit Cinnamyliden-anilin erhielt man dieses zu mehr als der Hälfte zurück.

Isopropyliden-isopropylamin und CS₂: 4.00 g des frisch dest. Azomethins (40.3 mMol; Sdp.₁₀₅ 40—40.5°) in 30 ccm CS₂ schieden in 6 Tagen bei Raumtemp. hellgelbe, wasserlösliche Kristalle ab, die nach Umlösen aus Aceton/CS₂ Zers.-P. 129° zeigten: 1.53 g (39%) Isopropylammonium-N-isopropyl-dithiocarbaminat.

C₃H₁₀N[C₄H₈NS₂] (194.4) Ber. C 43.23 H 9.33 N 14.41 Gef. C 42.55 H 9.73 N 13.86

Der Identifikation diene die Überführung in N.N'-Diisopropyl-thioharnstoff durch mehrstdg. Erhitzen auf 100°, Schmp. 141—141.5° (Misch-Schmp.). Möglicherweise ist eine Hydrolyse des Azomethins durch eingeschleppte Wasserspuren für die Bildung des Dithiocarbamins verantwortlich. Eine zweite Möglichkeit bietet eine basenkatalysierte Aldolisierung des Azomethins, von einer Isopropylamin-Eliminierung gefolgt.

Das rote Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und bis 20°/0.001 Torr vom Solvens befreit. Aus 25 ccm absol. Äthanol kamen in mehreren Tagen bei 5° 1.28 g (18%) 4-Methyl-3-isopropyl-Δ⁴-thiazolin-thion-(2) (**25**) in roten Kristallen; nach Umlösen aus Äthanol und 2mal aus CCl₄ schmolzen die hellgelben Blättchen bei 136.5—137.5°.

C₇H₁₁NS₂ (173.3) Ber. C 48.52 H 6.40 N 8.08 Gef. C 48.38 H 6.33 N 7.89

NMR (CDCl₃, vgl. S. 1607): CH Septett 5.48 τ mit J = 6.6 Hz; 2 CH₃ d 8.53 τ.

IR (KBr): Starke Banden bei 799, 965, 1300, 1405, 1498/cm.

Das NMR-Spektrum des Rohprodukts von **25** bot Anhaltspunkte für eine Beimengung des Thiazolidin-thions **24**. Dies bedarf jedoch weiterer Untersuchung.

²¹) S. J. Angyal und R. C. Rassack, J. chem. Soc. [London] 1949, 2700.

²²) E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1933, 69.