

Joachim Goerdeler und Robert Weiß¹⁾

Über Thioacyl-isocyanate, VII²⁾

Cycloadditionen zu Dithiazolen, Thiadiazolen und Thiadiazinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

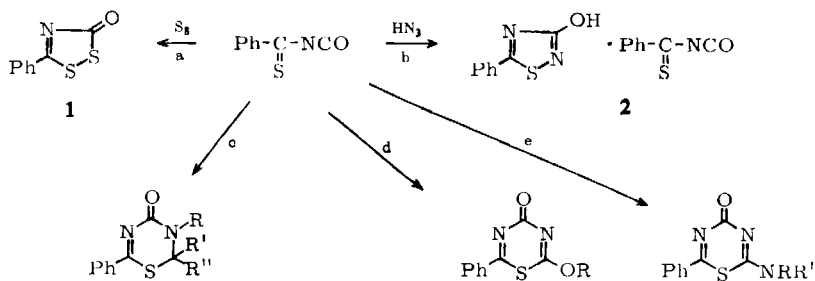
(Eingegangen am 29. November 1966)



Die Reaktionen von Thiobenzoyl-isocyanat mit Schwefel, HN₃, Azomethinen, Arylcyanaten und disubstituierten Cyanamiden führen zu den Heterocyclen der Überschrift (1–5).



Thioacyl-isocyanate können, wie bisher an einigen Beispielen gezeigt²⁻⁵⁾, mit Enoläthern, Enaminen, Iminen, winkelgespannten Olefinen und Isonitrilen Cyclo-1.4-Additionen eingehen. Es ist beabsichtigt, dieses Kapitel zu erweitern und zu vertiefen; hier berichten wir von folgenden neuen Beobachtungen:



	R	R'	R''		R	R	R'
3a	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	Ph	H	4a	Ph	5a	CH ₃ CH ₃
b	Ph	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	b	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	b	CH ₃ Ph
c	Ph	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	H	c	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	c	Ph Ph
d	Ph	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	H				
e	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Ph	H				
f	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₃	H				
g	Ph	Ph	CH ₃				
h	Ph	Ph	Ph				

1) Teil der Diplomarbeit R. Weiß, Univ. Bonn 1965.

2) VI. Mitteil.: R. Weiß, Chem. Ber. 100, 685 (1967).

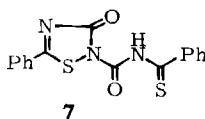
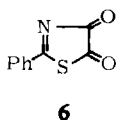
3) J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 3831 (1965).

4) H. Schenk, Chem. Ber. 99, 1258 (1966).

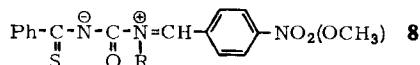
5) J. Goerdeler und K. Jonas, Chem. Ber. 99, 3572 (1966).

Die Umsetzungen wurden in den meisten Fällen durch Erhitzen von 2-Phenylthiazolidion-(4.5) (**6**)⁶⁾, der Vorstufe von Thiobenzoyl-isocyanat, mit dem Partner in Toluol vollzogen.

Bei der Reaktion a, die im einzelnen sicher einen komplizierten Verlauf nimmt, arbeitete man mit überschüssigem Schwefel in der Schmelze. Reaktion b ist formal als Cycloaddition von Imen an Thiobenzoyl-isocyanat und Weiterreaktion des entstandenen Thiadiazols mit einem zweiten Molekül Isocyanat zu verstehen. Letztere Reaktion ist reversibel. Schon beim Umkristallisieren aus Essigester entsteht aus der roten Verbindung **2** das farblose, bekannte⁷⁾ 3-Hydroxy-5-phenyl-1.2.4-thiadiazol, das seinerseits mit Thiobenzoyl-isocyanat wieder zu **2** reagiert. Die beiden Carbonylbanden von **2** (1680 und 1730/cm in KBr) sprechen für die Formulierung **7**.



Die Reaktion von Azomethinen (c) — bisher wurde nur Benzalanilin³⁾ geprüft — scheint eine erhebliche Anwendungsbreite zu besitzen. Bei den hier untersuchten Beispielen war unter den Versuchsbedingungen ein deutlicher Einfluß des Phenylsubstituenten im Methylenteil des Azomethins nicht zu beobachten. Das macht Zwischenverbindungen vom Typ **8** unwahrscheinlich.



Es ist bemerkenswert, daß auch eine Schiffsche Base mit nur aliphatischen Substituenten reagierte (zu **3f**), die Addition also eine Unterstützung durch weitere π -Systeme nicht unbedingt benötigt.

Besonderheiten traten bei **3g** und **h** auf (s. Versuchsteil), wodurch eine Empfindlichkeit gegen α -Substitution angezeigt wird. Keine Cycloaddition mit Thiobenzoyl-isocyanat gingen $\text{PhCCl}=\text{NPh}$, $\text{PhC(OR)}=\text{NPh}$, $\text{PhC(NR}_2)=\text{NPh}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{NPh}$, $\text{PhCH}=\text{NOR}$ und $\text{PhCH}=\text{N-NR}_2$ ein.

Der Strukturbeweis für die Addukte wurde in mehreren Fällen (bei **3a**, **b**, **d**, **g**, **h**) durch Hydrolyse zu den entsprechenden bekannten⁸⁾ *N*-Thiobenzoyl-harnstoffen PhCS-NH-CO-NHR geführt. Einige der (farblosen) Verbindungen **3** sind bereits so hydrolyseempfindlich, daß sie beim Lagern an der Luft gelb werden. — Auch die tautomeriefähigen Azomethine mit α - CH_3 -Gruppen ergaben normale Addukte (keine NH-Bande).

Die schon früher³⁾ beobachtete Thermochromie derartiger Thiobenzoyl-isocyanat-Verbindungen als Folge einer Rückspaltung setzt beim Benzophenon-Derivat **3h** bereits bei ca. 60° ein. Man kann in diesem Temperaturbereich das α -Phenyl-benzylidenanilin aus **3h** durch Benzylidenanilin schnell und vollständig verdrängen.

⁶⁾ J. Goerdeler und H. Horstmann, Chem. Ber. **93**, 671 (1960).

⁷⁾ F. Kurzer und S. A. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3234; A. Ginsberg und J. Goerdeler, Chem. Ber. **94**, 2049 (1961).

⁸⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **99**, 782 (1966).

Die Addition von Thiobenzoyl-isocyanat an Phenylisocyanat⁹⁾ und Carbodiimid war bereits bekannt³⁾; die Reaktionen d und e beweisen die Additionsfähigkeit auch der entsprechenden isomeren Systeme, womit das System $-C\equiv N$ in den Kreis der erfolgreichen Partner tritt.

Die Wichtigkeit einer wirksamen Elektronendonator-Gruppe im Fall der Cyanamide geht aus dem Abfall der Ausbeute von **5a** (83%) nach **5c** (4%) hervor. Daher ist verständlich, daß $(RO_2C)_2NCN$, $RSCN$ und $HalCN$ nicht reagierten. Bei den Cyanaten liegen die Verhältnisse nicht so durchsichtig. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, die Zersetzungspunkte („3-Sekunden-Punkte“) auf der Koflerbank ermittelt.

Die Angaben der Ausbeuten sind, falls nicht anders angegeben, Rohausbeuten. Die Lösungsmittel waren durchweg absolutiert.

1) *5-Phenyl-1.2.4-dithiazolon-(3)*¹⁰⁾ (**1**): 0.96 g (0.03 Mol) Schwefel wurden mit 1.91 g (0.01 Mol) *2-Phenyl-thiazolidion-(4.5)* (**6**) innig vermischt und 15 Min. auf 120° erhitzt. Danach war ein hellbraunes, dünnflüssiges Öl entstanden, das sich in der Wärme in 10 ccm Toluol löste. Beim Abkühlen fielen etwa 0.5 g reiner Schwefel aus, der abgetrennt wurde. Toluol wurde abgezogen, der ölige Rückstand mit 10 ccm Äther versetzt. Es fielen 1.4 g (72%) beigefarbenes, feinkristallines Produkt aus; lange strohfarbene Nadeln (aus Cyclohexan), Schmp. 86°.

$C_8H_5NOS_2$ (195.2) Ber. N 7.20 S 32.82

Gef. N 7.65 S 32.68 Mol.-Gew. 210 u. 226 (kryoskop. in Dioxan)

2) *3-Hydroxy-5-phenyl-1.2.4-thiadiazol*: 1.91 g (0.01 Mol) **6** wurden in 10 ccm Toluol bei 100° zersetzt. Nach Kühlen auf Raumtemp. wurde ein kleiner Überschuß (ungefähr 0.60 g, entspr. 0.014 Mol) HN_3 in 10 ccm Äther zugegeben. Nach mehrminütigem Umschütteln setzte plötzlich starke Gasentwicklung und Erwärmung ein, die nach 15 Min. (Raumtemp.) im wesentlichen beendet war. Es fielen 1.2 g hellrote Kristallblättchen **2** aus.

$C_{16}H_{11}N_3O_2S_2$ (341.4) Ber. N 12.30 S 18.80 Gef. N 11.75 S 18.90

Beim Umkristallisieren aus Essigester verschwand die rote Farbe; in der Tiefkühltruhe kristallisierten 0.6 g (34%) *3-Hydroxy-5-phenyl-1.2.4-thiadiazol* aus, Schmp. 206°, keine Depression mit authent. Material⁷⁾.

Azomethin-Thiobenzoylisocyanat-Addukte 3

Allgemeine Vorschrift: Die *Schiffsche Base* (0.01 Mol) wurde gemeinsam mit 1.91 g (0.01 Mol) **6** in 10 ccm Toluol gelöst bzw. suspendiert, dann in einem 50-ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Trockenrohr so lange auf 100° erhitzt (Metallbad), bis die Gasentwicklung beendet war (etwa 6 Min.). Meistens fiel das Addukt nach dem Erkalten praktisch quantitativ aus (**3a—c, e**), manchmal mußte man das Toluol abziehen und den Rückstand mit Äther versetzen (10 ccm), wonach das Addukt ausfiel (**3d, f, h**).

⁹⁾ Auch Benzoyl-isocyanat gibt mit Thiobenzoyl-isocyanat ein 1:1-Addukt (Ausb. ca. 50%), das jedoch nicht völlig frei von violetter Begleitprodukt erhalten werden konnte.

¹⁰⁾ Von *J. L. Derocque* und *J. Vialle*, Bull. Soc. chim. France 1966, 1183, sowie von *H. Behringer* und *D. Deichmann*, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1013, auf anderem Weg dargestellt (Schmp. 88 bzw. 85—86°).

3) 2,6-Diphenyl-3-[*p*-methoxy-phenyl]-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3a): Aus 2.11 g (0.01 Mol) Benzyliden-*p*-anisidin. Ausb. 3.35 g (90%) Addukt, aus Toluol blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 170° (Zers.), sehr leicht löslich in CH₂Cl₂, leicht löslich in Acetonitril, mäßig in THF, Benzol¹¹⁾.

C₂₂H₁₈N₂O₂S (374.5) Ber. N 7.48 S 8.55 Gef. N 7.47 S 8.68

4) 3,6-Diphenyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3b): Aus 2.11 g (0.01 Mol) [*p*-Methoxy-benzyliden]-anilin, Ausb. 3.45 g (92%). Farblose, seidig glänzende Nadelchen aus Toluol, Schmp. 192° (Zers.), leicht löslich in CHCl₃, mäßig in Toluol, unlöslich in Cyclohexan.

C₂₂H₁₈N₂O₂S (374.5) Ber. N 7.48 S 8.55 Gef. N 7.74 S 8.45

5) 3,6-Diphenyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3c): Aus 2.26 g (0.01 Mol) [*p*-Nitro-benzyliden]-anilin. Ausb. 2.9 g (74%) farblose, seidige Nadelchen aus Benzol, Schmp. 190° (Zers.), sehr leicht löslich in CHCl₃, mäßig in Benzol, unlöslich in Cyclohexan.

C₂₁H₁₅N₃O₃S (389.5) Ber. N 10.80 S 8.22 Gef. N 10.52 S 8.23

6) 3,6-Diphenyl-2-[2,4-dinitro-phenyl]-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3d): Aus 2.71 g (0.01 Mol) [2,4-Dinitro-benzyliden]-anilin. Erst nach Zusatz von Cyclohexan (10 ccm) zum Reaktionsansatz kristallisierte das Reaktionsprodukt in hellgelben, derben, durchsichtigen Prismen aus (Molekelkomplex mit Toluol). Ausb. 4.60 g (87%), Erweichungspunkt 108 bis 112°, dann erneutes Schmelzen bei 174° (Zers.).

Die toluolfreie Substanz erhält man, wenn man den Molekelkomplex aus Essigester umkristallisiert.

C₂₁H₁₄N₄O₅S (434.4) Ber. N 12.90 S 7.37 Gef. N 12.53 S 7.49

Aus Benzol kristallisiert ein 1 : 1-Komplex.

C₂₁H₁₄N₄O₅S · C₆H₆ (512.4) Ber. N 10.93 S 6.20 Gef. N 11.10 S 6.20

7) 3-Cyclohexyl-2,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3e): Aus 1.86 g Benzyliden-cyclohexylamin (0.01 Mol). Ausb. 3.3 g (95%) verfilzte, farblose Nadelchen aus viel Aceton, Schmp. 240° (Zers.).

C₂₁H₂₁N₂O₂S (349.5) Ber. N 8.02 S 9.17 Gef. N 7.36 S 9.13

8) 2-Methyl-3-cyclohexyl-6-phenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3f): 1.24 g (0.01 Mol) Äthyliden-cyclohexylamin in 5 ccm Toluol wurden auf einmal zu dem durch getrennte Zersetzung von 1.91 g (0.01 Mol) 6 in 10 ccm Toluol entstandenen Thiobenzoyl-isocyanat gegeben. Nach Entfärbung bis auf Hellrot wurde das Toluol abgezogen und der Rückstand mit 10 ccm Äther aufgelöst. Nach Kratzen fielen etwa 1.3 g (46%) farbloses Addukt aus. Glitzernde, farblose Nadelchen (aus viel Aceton), Schmp. 172° (Zers.).

C₁₆H₁₉N₂O₂S (287.4) Ber. N 9.75 S 11.15 Gef. N 9.14 S 11.17

9) 2-Methyl-2,3,6-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazinon-(4) (3g): Versuchte man, dieses Addukt auf dem üblichen Wege zu erhalten, so erhielt man braune Öle, die bei der Dünnschichtchromatographie zahlreiche Flecke ergaben. Die Arbeitsweise wurde deshalb folgendermaßen modifiziert:

1.91 g (0.01 Mol) 6 wurden in 10 ccm Methylcyclohexan zersetzt und unter Rühren zügig zu 1.95 g (0.01 Mol) Acetophenon-anil in 10 ccm Methylcyclohexan getropft. Die vorher violettrote Lösung wurde bis auf einen Orangeton entfärbt, und es fielen 2.2 g farbloses,

¹¹⁾ Die Verbindung gibt nach kurzem Erhitzen in Dioxan/Wasser den bekannten *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N'*-thiobenzoyl-harnstoff (l. c. 8)).

mikrokristallines Addukt aus (61%). Umkristallisationsversuche lieferten nur Zersetzungs- und Hydrolyseprodukte. Das Addukt wurde deshalb nur mit viel kaltem Äther gewaschen. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 160° (schnelle Zers.), das sich an der Luft schnell gelb färbt (Hydrolyse).

$C_{22}H_{18}N_2OS$ (358.5) Ber. N 7.82 S 8.94 Gef. N 7.13 S 8.87

10) 2.2.3.6-Tetraphenyl-3.4-dihydro-2H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (3h): 2.57 g (0.01 Mol) *Benzophenon-anil* wurden mit 1.91 g (0.01 Mol) **6** umgesetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung war die Lösung kirschrot. Nach Abdampfen des Toluols und Verreiben mit Äther wurden 0.8 g (18%) farbloses, mikrokristallines Addukt erhalten, das mit viel kaltem Äther gewaschen wurde. Umkristallisationsversuche lieferten noch schneller als bei 9) Hydrolyse- und Zersetzungsprodukte. Farbloses Kristallpulver, Schmp. 122° (sofortige Zers.), das sich innerhalb weniger Tage gelb färbt und verharzt.

$C_{27}H_{20}N_2OS$ (420.5) Ber. N 6.66 S 7.62 Gef. N 6.40 S 7.68

11) 2-Phenoxy-6-phenyl-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (4a): 1.91 g (0.01 Mol) **6** wurden in 10 ccm Toluol bei 100° in Gegenwart von 1.19 g (0.01 Mol) *Phenylcyanat*¹²⁾ zersetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung war die Lösung zunächst noch rotviolett, veränderte sich aber innerhalb 15 Min. weiteren Erhitzens auf einen rotorangefarbenen Ton. Beim Abkühlen fielen 2.0 g (71%) Addukt aus. Glitzernde, farblose, glimmerähnliche Plättchen (aus Aceton), Schmp. 175° (langsame Zers.), leicht löslich in THF, sehr wenig in Toluol.

$C_{15}H_{10}N_2O_2S$ (282.3) Ber. C 63.80 H 3.55 N 9.93 S 11.34
Gef. C 64.37 H 3.58 N 9.14 S 11.44

12) 2-[*p*-Methoxy-phenoxy]-6-phenyl-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (4b): 1.49 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-phenoxy-phenylcyanat¹²⁾ wurden mit 1.91 g (0.01 Mol) **6** wie unter 11) umgesetzt. Die beobachteten Phänomene waren die gleichen. Erhalten wurden 2.1 g (67%) durchsichtige kleine Kuben (aus Aceton), Schmp. 170° (langsame Zers.), leicht löslich in $CHCl_3$, THF, mäßig in Aceton.

$C_{16}H_{12}N_2O_3S$ (312.3) Ber. N 8.97 S 10.25 Gef. N 9.80 S 10.35

13) 2-[*p*-Nitro-phenoxy]-6-phenyl-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (4c): 1.64 g (0.01 Mol) *p*-Nitro-phenylcyanat¹²⁾ wurden mit 1.91 g (0.01 Mol) **6** wie unter 11) umgesetzt. Ausb. 2.0 g (61%) feine, farblose Nadelchen (aus Aceton), Schmp. 216° (Zers.).

$C_{15}H_9N_3O_4S$ (327.3) Ber. N 12.84 S 9.78 Gef. N 12.57 S 9.89

14) 2-Dimethylamino-6-phenyl-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (5a): 1.91 g (0.01 Mol) **6** wurden in 10 ccm Toluol bei 100° in Gegenwart von 0.7 g (0.01 Mol) *Dimethylcyanamid* zersetzt. Bald nachdem die Gasentwicklung in Gang gekommen war, wurde die ganze Reaktionslösung fest. Sie wurde mit 20 ccm Dioxan verdünnt und noch 10 Min. erhitzt. Erhalten wurden 1.95 g (83%) beigefarbene Nadelchen (aus Aceton/ $CHCl_3$), Schmp. 188° (langsame Zers.), sehr leicht löslich in $CHCl_3$, mäßig in Aceton.

$C_{11}H_{11}N_3OS$ (233.3) Ber. C 56.66 H 4.72 N 17.90
Gef. C 57.11 H 4.87 N 18.11

Mol.-Gew. 242 u. 255 (kryoskop. in DMSO)

15) 2-Methylanilino-6-phenyl-4H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (5b): 1.91 g (0.01 Mol) **6** wurden in Gegenwart von 2.62 g (0.02 Mol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-cyanamid in 10 ccm Toluol bei 100° zersetzt. Die Reaktionslösung wurde 45 Min. auf 100° gehalten, danach war sie braunrot. Das Toluol wurde abgezogen und der Rückstand mit 10 ccm Äther versetzt. Es fielen

12) E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3012 (1964); Angew. Chem. 79, 219 (1967).

1.4 g Produkt aus, gemäß Dünnschichtchromatogramm ein Gemisch aus 2.6-Diphenyl-4*H*-1.3.5-thiadiazinon-(4) und Addukt. Durch Digerieren mit Aceton in der Wärme wurden etwa 0.6 g von ersterem aus dem Gemisch herausgelöst. Zurück blieben 0.8 g (27%) glitzernde, beigefarbene Kuben (Aceton), Schmp. 198° (langsame Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3OS$ (295.4) Ber. S 11.38 Gef. S 11.04

16) 2-Diphenylamino-6-phenyl-4*H*-1.3.5-thiadiazinon-(4) (**5c**): 1.91 g (0.01 Mol) **6** wurden wie oben mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenylcyanamid* umgesetzt. Bei der analogen Aufarbeitung nach 45 Min. wurden zunächst 0.75 g Gemisch aus 2.6-Diphenyl-4*H*-1.3.5-thiadiazinon-(4) und Addukt erhalten. Nach Digerieren mit Aceton wie oben hinterblieben 0.15 g (4%) dicke bräunliche Kristalle (aus Aceton), Schmp. 214° (langsame Zers.).

$C_{21}H_{15}N_3OS$ (357.4) Ber. S 8.98 Gef. S 9.09

[510/66]