

Joachim Goerdeler und Dieter Weber<sup>1)</sup>

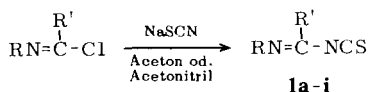
## Über Imidoyl-isothiocyanate, II<sup>2)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 1. April 1968)

Synthese, Charakterisierung und Umsetzungen der Imidoyl-isothiocyanate werden beschrieben; insbesondere die Isomerisierung zu Chinazolthionen (3), 1,4-Cycloadditionen zu Pyrimidin-thionen und Triazin-thionen (hierzu zählt auch die charakteristische Dimerisierung) sowie Reaktionen mit 1,3-dipolaren Verbindungen zu Thiadiazolen.

Imidoyl-isothiocyanate **1** können, wie schon in einer vorläufigen Mitteilung gezeigt<sup>2,3)</sup>, durch doppelte Umsetzung erhalten werden:



	R	R'		R	R'
<b>1a</b> <sup>4)</sup>	CH <sub>3</sub>	Ph	<b>f</b>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph
<b>b</b> <sup>4)</sup>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Ph	<b>g</b> <sup>4)</sup>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph
<b>c</b>	Ph	Ph	<b>h</b>	Ph	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>d</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	<b>i</b>	Ph	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>e</b> <sup>4)</sup>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph			

Nitrogruppen in R oder R' des Imidchlorids erniedrigen deutlich die Austauschgeschwindigkeit. Die Reaktion verläuft exotherm und quantitativ. Eine Intermediärbildung von Imidoyl-thiocyanat ließ sich nicht feststellen (IR-Spektroskopie). Dagegen traten bei der Vereinigung der Komponenten oft vergängliche Rotfärbungen auf, die vielleicht mit lockeren  $\pi$ -Komplexen zusammenhängen. — Die blaßgelben Verbindungen **1** weisen charakteristische starke IR-Banden bei 1990–2010 (Iso-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. *D. Weber*, Univ. Bonn 1965. Die Addition von Isocyanat, Keten-diäthylacetal und Nitrilimin wurde 1965/66 untersucht.

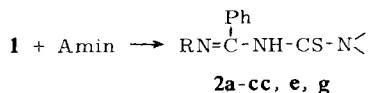
<sup>2)</sup> Als I. Mitteil. soll gelten: *J. Goerdeler* und *D. Weber*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 799.

<sup>3)</sup> Etwa gleichzeitig stellten auch *H. M. Blatter* und *H. Lukaszewski*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 855, derartige Verbindungen her und isomerisierten sie zu Chinazolinthionen; diese Arbeit enthält jedoch keine Charakterisierung der Isothiocyanate. Später beschrieben die gleichen Autoren drei fluorhaltige Imidoyl-isothiocyanate (*J. org. Chemistry* **31**, 722 (1966)). Früher haben schon *G. I. Derkač*, *V. A. Sokol* und *A. V. Kirsanov*, *J. allg. Chem. (russ.)* **31**, 2275 (1961), *C. A.* **56**, 4667 (1962), Verbindungen des Typs  $(\text{RO})_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\text{N}=\overset{\text{Ar}}{\text{C}}-\text{NCS}$  durch doppelte Umsetzung erhalten; diese Arbeit war uns bis zum Abschluß unserer Untersuchungen unbekannt.

<sup>4)</sup> Nur in Lösung hergestellt.

thiocyanat) und 1600–1610/cm(C=N) auf. Ihre Isolierung stößt bisweilen auf Schwierigkeiten, die mit zwei interessanten Weiterreaktionen zusammenhängen, der Isomerisierung und der Dimerisierung (s. unten).

Zur Charakterisierung, insbesondere der nicht isolierten Verbindungen, wurden einige Amin-Addukte hergestellt, die sich meist quantitativ bilden:



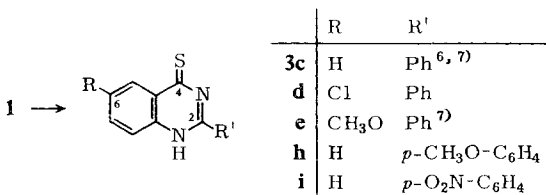
	R	N<		R	N<
<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	<b>cc</b>	Ph	Cyclohexylamino
<b>b</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Morpholino	<b>e</b>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Piperidino
<b>ca</b>	Ph	NH <sub>2</sub>	<b>g</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Piperidino
<b>cb</b>	Ph	Anilino <sup>5)</sup>			

Für die Umsetzungen können sehr gut die Reaktionslösungen von Imidoylchlorid + Natriumrhodanid verwendet werden. Es ist sogar möglich, Anilin und Natriumrhodanid vorzulegen und dann das Imidoylchlorid zuzutropfen.

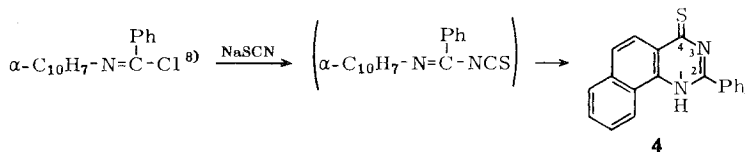
Die gelben kristallinen *N*-Imidoyl-thioharnstoffe **2**, die möglicherweise in der tautomeren NH-Form – nicht SH-Form – vorliegen, lassen sich zu Derivaten des 1.2.4-Thiadiazols oxydieren; hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

### Isomerisierung

Vertreter **1** mit R = Aryl (in einer *ortho*-Position unsubstituiert) isomerisieren bei längerem Stehenlassen oder beim Erhitzen, z. B. in Dimethylformamid:



Besonders glatt verläuft die Umlagerung bei den *N*-Naphthyl-benzimidoyl-isothiocyanaten:



5) Auch aus *N*-Phenyl-benzamidin und Phenylsenföl erhalten.

6) Auch aus 2-Phenyl-chinazolone-(4) mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> erhalten.

7) Vgl. auch H. M. Blatter und H. Lukaszewski, l. c.<sup>3)</sup>

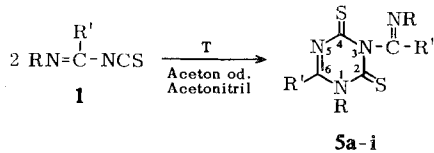
8) Die β-Verbindung reagiert entsprechend; wir nehmen Ringschluß in α-Stellung an.

In diesen Fällen läßt sich das Isothiocyanat gerade noch IR-spektroskopisch nachweisen aber nicht mehr isolieren, das Chinazolin fällt fast gleichzeitig mit dem Natriumchlorid aus. — Den Einfluß von Lösungsmittel und Katalysator haben *Blatter* und *Lukaszewski*, l. c.<sup>3)</sup>, untersucht; sie geben auch eine Deutung des Reaktionsmechanismus.

Chinazolthione des Typs **3** lassen sich auch aus den dimeren Imidoyl-isothiocyanaten gewinnen (s. unten sowie l. c.<sup>2)</sup>). Isomerisierung und Dimerisierung sind grundsätzlich Konkurrenzreaktionen, doch lassen sich in vielen Fällen Bedingungen finden, bei denen der eine oder der andere Vorgang begünstigt wird (s. Versuchsteil).

### Dimerisierung

Die Dimerisierung der Imidoyl-isothiocyanate, in der I. Mitteilung bereits aufgeführt<sup>2)</sup>, ist eine allgemeine und charakteristische Reaktion der Verbindungsklasse; sie ist erkennbar an der roten Farbe der Dimeren:



Bedeutung von R und R' wie bei **1a-i**

Sie tritt nur dann nicht in Erscheinung, wenn die Isomerisierung sehr viel schneller erfolgt (Beispiel: *N*-Naphthyl-Derivate, s. oben). Hohe Elektronendichte am mittleren C-Atom begünstigt die Reaktion (besonders langsam reagiert andererseits **1i**, R = Ph, R' = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), ein elektronischer Effekt des *N*-Substituenten (R) ist weniger deutlich.

Es handelt sich um eine 1.4--1'.2'-Cycloaddition, die formal einer Diels-Alder-Reaktion entspricht. Sie wird durch Bestrahlung, Peroxid, AlCl<sub>3</sub> oder Triäthylamin nicht merklich beeinflusst. Eine Beschleunigung durch polare Lösungsmittel wurde festgestellt, doch reicht das Versuchsmaterial zur Entscheidung der Frage, ob ein 2- oder 1-Stufenprozeß vorliegt, nicht aus.

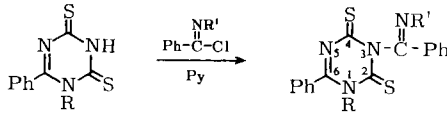
Die 1.4-Addition an die =C=N-Gruppe des zweiten Moleküls (in Frage käme auch Addition an die =C=S-Gruppe) wird insbesondere durch Ab- und Aufbau-Reaktionen belegt<sup>2)</sup>. Die Dimeren **5**<sup>9)</sup> entsprechen in ihrer Struktur den dimeren Thioacyl-isocyanaten<sup>10)</sup> und Thiocarbamoyl-isothiocyanaten<sup>11)</sup>.

Zu gemischten Verbindungen (**7**) kann man durch Imidoylierung von Triazin-dithionen **6** gelangen:

<sup>9)</sup> Nach *H. M. Blatter* und *H. Lukaszewski*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 1087, ist nach gleichem Prinzip das dimere  $\alpha$ -Pyridyl-isothiocyanat aufgebaut.

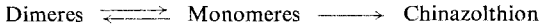
<sup>10)</sup> *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, *Chem. Ber.* **98**, 2954 (1965).

<sup>11)</sup> Diplomarb. *H. Lüdke*, Univ. Bonn 1966.

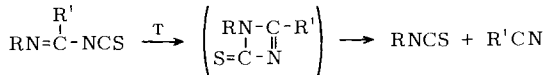


	R		R	R'
<b>6c</b>	Ph	<b>7c</b>	Ph	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>e</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph
<b>g</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	<b>g</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ph

Verbindungen **5** mit *N*-Aryl-Resten bilden, falls freie *o*-Positionen vorhanden sind, bei stärkerem Erhitzen die entsprechenden Chinazolthione **3**, nebenher entstehen oft Aryl-isothiocyanate und Nitrile (vgl. 1 c.<sup>2</sup>). Vermutlich beruht diese Reaktion auf einer thermischen Rückspaltung zum monomeren Isothiocyanat **1**, das dann isomerisiert:



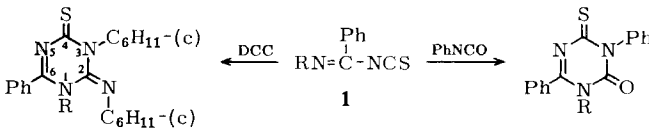
Erhitzt man z. B. die gelbe Lösung von *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-benzimidoyl-isothiocyanat in DMF, so wird die Lösung zunächst rot, bedingt durch das Dimere. Nach einigen Minuten Sieden tritt Farbaufhellung ein, man kann dann das Chinazolthion in guter Ausbeute isolieren. Doch ist hierbei im allgemeinen nicht mit quantitativer Gewinnung zu rechnen, wie schon die erwähnten Nebenprodukte zeigen. Sie werden vermutlich auf folgende Weise gebildet:



Diese Zerfallsart scheint bei Acyl-heterocumulenen von einer gewissen allgemeinen Bedeutung zu sein (vgl. I. c. 10, 12).

### Weitere 1.4-Cycloadditionen

Die Neigung der Isothiocyanate **1** zu 1.4-Cycloadditionen ist sonst nur mäßig ausgeprägt. Wir beobachteten sie noch bei folgenden Reaktionen:



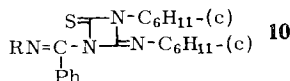
**8c:** R = Ph

**e:** R = *p*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**9d:** R = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

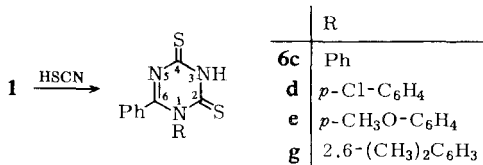
**g:** R = 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

Die blaßgelbe Verbindung **8c** zeigt starke IR-Absorption bei 1575 und 1670/cm (in CHCl<sub>3</sub>), die wir der cyclischen und semicyclischen Imingruppe zuschreiben. Für die angegebene 6-Ring-Struktur und gegen die noch in Betracht gezogene 4-Ring-Struktur **10** spricht ferner die relativ hohe Stabilität gegen heiße Essigsäure (die dimeren



<sup>12)</sup> J. Goerdeler und R. Sappelt, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967).

Imidoyl-isothiocyanate mit einer sehr ähnlichen Gruppierung wie **10** werden hierbei leicht hydrolysiert). Auch gibt die Lage des Methylsignals von **8e** ( $\tau$  6.20 in  $\text{CDCl}_3$ ) eine Stütze: Verbindung **7e** mit dem gleichen Strukturelement  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$  besitzt ein Methylsignal bei ebenfalls  $\tau$  6.20, Verbindung **5e** mit dem ebengenannten, sowie dem weiteren Strukturelement  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{S}$  zeigt Methylsignale bei  $\tau$  6.11 und 6.21. — Die Lage der  $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei  $1725/\text{cm}$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) schließt eine 4-gliedrig-cyclische *on*-Struktur der gelben Verbindungen **9** aus. — Keine Cycloaddition ergaben Benzoyl- und Tosylisocyanat. Glatt wird Rhodanwasserstoff addiert:



In diesem Fall ist allerdings fraglich, ob es sich um eine „echte“ Cycloaddition handelt. Es ist möglich, daß zunächst das Isothiocyanat protoniert wird, dem sich Addition des  $\text{SCN}^\ominus$  und Cyclisierung anschließen. Damit wäre verständlich, daß Methyl-isothiocyanat (ebenso Phenyl- und Benzoyl-isothiocyanat) nicht addiert wird.

Den gleichen Verbindungstyp **6** erhält man auch durch Hydrolyse der Dimeren **5** mit heißer Essigsäure<sup>2)</sup>. Die gelben Verbindungen besitzen starke IR-Banden bei  $1530-1540/\text{cm}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) und  $1320-1340/\text{cm}$  ( $-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ ?).

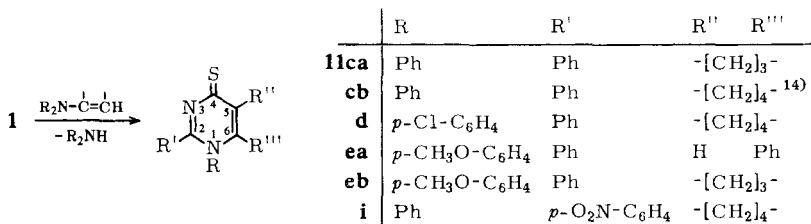
Die bei schnellem Arbeiten reversible Salzbildung mit Alkali und die Unlöslichkeit in  $2n$  HCl schließen eine Struktur mit semicyclischer  $-\text{NH}$ -Gruppe aus. Verbindung **6c** hydrolysiert bei kurzem Erhitzen mit Alkali zu dem bekannten  $\omega$ -Phenyl-dithiobiuret und Benzoat.

Die angeführte Reaktion gibt eine Bestätigung für die Annahme von *Ugi* und *Rosendahl*<sup>13)</sup>, daß die Reaktion der Isonitrile mit 2 Mol HSCN zu Triazin-dithionen über ein nicht isolierbares Imidoyl-isothiocyanat  $\text{RN}=\text{CH}-\text{NCS}$  verläuft.

Nicht additionsfähig ist u. a. Benzyliden-anilin. Doch fand kürzlich *D. Wobig* (unveröffentlicht), daß **1c** mit *N*-Methyl-benzylidenamin ein Cycloaddukt der Zusammensetzung 1 Isothiocyanat + 2 Azomethin bildet.

### Von Eliminierungen begleitete 1.4-Cycloadditionen

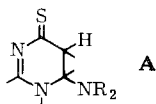
Tertiäre Enamine reagieren mit den Imidoyl-isothiocyanaten unter Abspaltung von einem Mol Amin zu Pyrimidin-thionen<sup>14)</sup>:



<sup>13)</sup> *I. Ugi* und *F. K. Rosendahl*, Liebigs Ann. Chem. **670**, 80 (1963).

<sup>14)</sup> Auf gleichem Weg wurden von *H. M. Blatter* und *H. Lukaszewski*, J. org. Chemistry **31**, 722 (1966), einige andere Verbindungen des Typs **11** hergestellt.

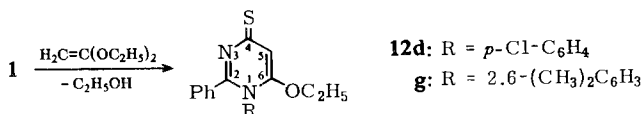
Wir vermuten, wie schon in der Dissertation *Weber*<sup>1)</sup> niedergelegt, daß zunächst (ob ein- oder zweistufig kann vorerst nicht gesagt werden) eine Cycloaddition zu Verbindungen des Typs **A** erfolgt, der sich schnelle Amin-Eliminierung anschließt. Diese



Auffassung hat eine Stütze erfahren durch die inzwischen von anderer Seite<sup>14)</sup> erfolgte Isolierung eines Enamin-Imidoylthiocyanat-Cycloadduktes, das strukturell nicht zur Eliminierung befähigt war.

Die Synthese leidet unter dem prinzipiellen Nachteil, daß das abgespaltene Amin mit noch vorhandenem Isothiocyanat zum entsprechenden Imidoyl-thioharnstoff reagiert. Die Struktur der Verbindungen wurde durch unabhängige Synthese von **11cb** aus dem von *Hünig*<sup>15)</sup> beschriebenen 4-Thioxo-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-4*H*-1.3-benzoxazin mittels Anilin gesichert<sup>16)</sup>.

Entsprechend den Enaminen setzt sich Keten-diäthylacetal um:

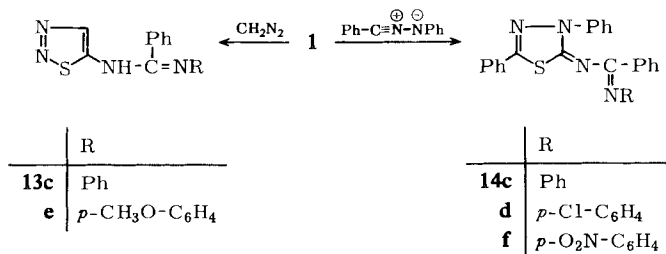


Die Verbindungen **11** und **12** sind gelb, ihre kürzestwellige IR-Bande im Doppelbindungsbereich (zugleich die intensivste überhaupt) liegt wenig unter- oder oberhalb von 1600/cm (in  $\text{CHCl}_3$ ).

Neuerdings fand *J. Neuffer*, daß Imidoyl-isothiocyanate mit Amidinen und Guanidinen unter Abspaltung von primärem Amin (das vom Imidoylrest stammt) glatt Triazin-thione bilden; hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

## 1.2-Cycloadditionen

Uns beschäftigte die Frage, ob die Imidoyl-isothiocyanate, die sicherlich eine gewisse Dipolarität besitzen und auch (wie gezeigt) zu 1.4-Cycloadditionen befähigt sind, mit 1.3-dipolaren Partnern 7gliedrige Ringe bilden. Die wenigen in dieser Richtung von uns ausgeführten Experimente geben eine negative Antwort. Um folgende Umsetzungen handelt es sich:



<sup>15)</sup> S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, Chem. Ber. 95, 937 (1962).

<sup>16)</sup> Vgl. hierzu auch R. Carney, J. Wojtkunski und G. de Stevens, J. org. Chemistry 29, 2887 (1964).



2. *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoyl-isothiocyanat (**1d**): Aus 2.5 g (0.01 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid in 10 ccm Aceton und 0.81 g (0.01 Mol) *NaSCN* in 30 ccm Aceton (kurzes Erhitzen). Ausb. 2.6 g (96%); aus Essigester kräftige gelbe Spieße; Schmp. 90°.

$C_{14}H_9ClN_2S$  (272.7) Ber. Cl 12.99 N 10.26 S 11.75 Gef. Cl 13.21 N 9.72 S 11.86

3. *N*-[4-Nitro-phenyl]-benzimidoyl-isothiocyanat (**1f**): Aus 5.2 g (0.02 Mol) *N*-[4-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid in 30 ccm warmem Acetonitril und 1.62 g (0.02 Mol) *NaSCN* in 40 ccm Acetonitril von ca. 70°; nach 2 Min. Aufarbeitung. Ausb. 5.3 g (94%); aus Benzol oder besser Acetonitril hellgelbe Plättchen oder Stäbchen, Schmp. 121–122°; löslich in Tetrachlormethan, Chloroform, Aceton, Essigester; schwer löslich in Äther und Ligroin.

$C_{14}H_9N_3O_2S$  (283.3) Ber. N 14.83 S 11.31

Gef. N 14.45 S 11.31 Mol.-Gew. 286 (kryoskop. in Dioxan)

4. *N*-Phenyl-4-methoxy-benzimidoyl-isothiocyanat (**1h**): Aus 2.45 g (0.01 Mol) 4-Methoxybenzoesäure-phenylimidchlorid in 10 ccm Aceton und 0.81 g (0.01 Mol) *NaSCN* in 30 ccm Aceton bei Raumtemperatur; nach 3 Min. Aufarbeitung. Ausb. 2.4 g (90%); aus Aceton bei –10° gelbe, säulenförmige Kristalle, Schmp. 92°.

$C_{15}H_{12}N_2OS$  (268.3) Ber. N 10.44 S 11.95 Gef. N 11.44 S 11.91

5. *N*-Phenyl-4-nitro-benzimidoyl-isothiocyanat (**1i**): Aus 2.6 g (0.01 Mol) 4-Nitrobenzoesäure-phenylimidchlorid in 30 ccm siedendem Aceton und 0.81 g (0.01 Mol) *NaSCN* in 30 ccm Aceton; nach ca. 5 Min. Sieden schnell filtrieren. Beim Abkühlen kristallisiert das Senföl bereits aus; nach Einengen Ausb. 2.6 g (91%). Aus Acetonitril gelbe Nadeln oder Säulen, Schmp. 138–139°; mäßig löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, DMF; löslich in Dioxan.

$C_{14}H_9N_3O_2S$  (283.3) Ber. N 14.83 S 11.31 Gef. N 14.90 S 11.28

Mol.-Gew. 284 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

## *N*-Imidoyl-thioharnstoffe (2)

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die bei der Synthese erhaltenen filtrierten Lösungen der *Imidoyl-isothiocyanate* werden mit der stöchiometrischen Menge *Amin* (falls nicht anders angegeben) unter Rühren und evtl. schwachem Erwärmen versetzt. Die Verbindungen **2** fallen unmittelbar oder nach Einengen fast quantitativ aus. Bei den Addukten sekundärer Amine beobachtet man öfter Kristallisationsverzug.

6. *N*-[*N*-Methyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**2a**): Aus *N*-Methyl-benzimidoyl-isothiocyanat (**1a**) in Aceton und wäbr. konz. *Ammoniak*. Gelbe Prismen aus Äthanol; Schmp. 166° (leichte Zers.).

$C_9H_{11}N_3S$  (193.2) Ber. S 16.58 Gef. S 16.73

7. *N*-Isopropyl-*N'*-[morpholino-thiocarbamoyl]-benzamidin (**2b**): Aus *N*-Isopropyl-benzimidoyl-isothiocyanat (**1b**) in Aceton und *Morpholin*; blaßgelbe Stäbchen aus Äthanol; Schmp. 170° (leichte Zers.).

$C_{15}H_{21}N_3OS$  (291.4) Ber. S 11.00 Gef. S 11.09

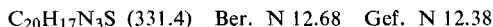
8. *N*-[*N*-Phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**2ca**): Aus **1c** mit einem Überschuß an konz. wäbr. *Ammoniak*; aus Methylenchlorid/Äthanol (2:1) farblose Prismen oder Plättchen, Schmp. ca. 210° (Zers.); leicht löslich in Methylenchlorid, Aceton; mäßig löslich in Äthanol, Acetonitril; unlöslich in Äther.

$C_{14}H_{13}N_3S$  (255.3) Ber. S 12.56 Gef. S 12.70



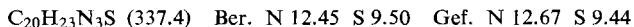
9. *N*-Phenyl-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**2cb**)

a) Aus **1c** und *Anilin*; blaßgelbe Nadeln aus Äthanol; Schmp. ca. 158° (Zers.).

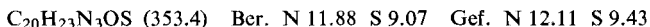


b) Zu 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin in 25 ccm Benzol tropft man unter Rühren 1.35 g (0.01 Mol) Phenylisothiocyanat in 10 ccm Benzol und erhitzt nach der Zugabe 30 Min. zum Sieden. Nach dem Einengen erhält man 3.0 g (90 %) einer blaßgelben Verbindung, identisch mit dem nach a) hergestellten Präparat (Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum).

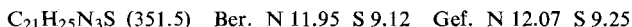
10. *N*-Cyclohexyl-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**2cc**): Aus **1c** und Cyclohexylamin; lange farblose Nadeln aus Essigester; Schmp. ca. 184° (Zers.).



11. *N*-[4-Methoxy-phenyl]-*N'*-[piperidino-thiocarbamoyl]-benzamidin (**2e**): Aus *N*-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidoyl-isothiocyanat (**1e**), hergestellt nach der allgem. Arbeitsvorschrift in Aceton und Piperidin; fast farblose Nadeln aus Äthanol/H<sub>2</sub>O; Schmp. 132° (leichte Zers.).



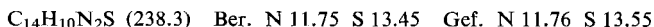
12. *N*-[2,6-Dimethyl-phenyl]-*N'*-[piperidino-thiocarbamoyl]-benzamidin (**2g**): Aus *N*-[2,6-Dimethyl-phenyl]-benzimidoyl-isothiocyanat (**1g**), hergestellt nach der allg. Vorschrift in Aceton und Piperidin; aus Äthanol grobe, gelbe Plättchen; Schmp. 162° (leichte Zers.).



## 4-Thioxo-1,4-dihydro-chinazoline (3, 4)

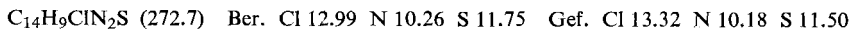
13. 4-Thioxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinazolin (**3c**)

a) 4.3 g (0.02 Mol) *N*-Phenyl-benzimidchlorid und 1.62 g (0.02 Mol) NaSCN werden in 35 ccm DMF erhitzt. Dabei wird die Lösung zuerst tiefrot, nach ca. 5 Min. Sieden annähernd gelb. Man läßt dann abkühlen und fällt das Präparat mit Äther. Ausb. 2.8 g (59 %); aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. ca. 222° (Zers.); lösl. in Methanol, Tetrachlormethan, Benzol.

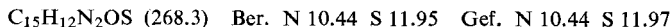


b) Zu 1.11 g (0.005 Mol) 2-Phenyl-chinazolon-(4) und einer Mischung aus 1.5 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und 1.5 g MgO gibt man 25 ccm Benzol und erhitzt unter Rühren 14 Stdn. zum Sieden. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels extrahiert man den Rückstand mit 50 ccm siedendem Dioxan. Dieses wird abgezogen und die zurückbleibende gelbe Substanz (0.8 g, 67 %) nach a) gereinigt. Sie ist mit dem nach a) hergestellten Präparat identisch (Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum).

14. 6-Chlor-4-thioxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinazolin (**3d**): 1.36 g (0.005 Mol) **1d** werden trocken erhitzt; die anfänglich gelbe Schmelze wird bei ca. 140° rot und bei 200–210° nach 5 Min. bräunlichgelb; der nach dem Abkühlen erstarrte Kristallkuchen wird in Benzol aufgenommen. Ausb. 0.85 g (62 %); aus Methylenchlorid (evtl. unter Zusatz von etwas Ligroin 60–90°) zitronengelbe Nadeln, Schmp. ca. 240° (Zers.).



15. 6-Methoxy-4-thioxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinazolin (**3e**): Analog **3c** aus 2.45 g (0.01 Mol) *N*-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidchlorid und 0.81 g (0.01 Mol) NaSCN in 25 ccm DMF. Ausb. 2.1 g (78 %); aus Essigester gelbe Nadeln, Schmp. ca. 228° (Zers.).



16. 4-Thioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-1,4-dihydro-chinazolin (**3h**): 1.07 g (0.002 Mol) **5h** werden 5–8 Min. auf 200–210° erhitzt. Die anfänglich tiefrote Schmelze hellt sich auf. Nach Ab-

kühlen erhält man eine rötlich-gelbe Kristallmasse. Ausb. 0.38 g (36%); aus Methylenchlorid (evtl. unter Zusatz von etwas Ligroin 60–90°) hellgelbe, lange Nadeln; Schmp. ca. 200° (Zers.); löslich in 2*n* NaOH.

$C_{15}H_{12}N_2OS$  (268.3) Ber. N 10.44 S 11.95 Gef. N 10.67 S 11.62

17. *4-Thioxo-2-[4-nitro-phenyl]-1.4-dihydro-chinazolin (3i)*: 2.83 g (0.01 Mol) **1i** werden in 30 ccm Benzol etwa 6 Stdn. zum Sieden erhitzt (nach ca. 20 Min. beginnt bereits die Kristallisation). Nach dem Abkühlen erhält man 1.2 g (43%); aus *o*-Dichlorbenzol hellgelbe Nadeln, Schmp. ca. 258° (Zers.), schlecht löslich in DMF, Dioxan, 2*n* NaOH mit einigen Tropfen Methanol als Lösungsvermittler.

$C_{14}H_9N_3O_2S$  (283.3) Ber. N 14.83

Gef. N 14.54 Mol.-Gew. 295 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

18. *4-Thioxo-2-phenyl-1.4-dihydro-benzo[h]chinazolin (4)*: Aus 2.65 g (0.01 Mol) *N*-[ $\alpha$ -Naphthyl]-benzimidchlorid in 10 ccm Aceton und 0.81 g (0.01 Mol) *NaSCN* in 25 ccm Aceton (NaCl schnell abfiltrieren). Man läßt das Filtrat kurz sieden und trennt nach dem Abkühlen die ausgefallene Substanz. Ausb. 2.8 g (97%); aus *o*-Dichlorbenzol zarte, zitronengelbe Nadeln, Schmp. ca. 200° (Zers.); leicht löslich in Dimethylsulfoxid, DMF, Pyridin; löslich in siedendem Dioxan; in den meisten organischen Lösungsmitteln mäßig löslich.

$C_{18}H_{12}N_2S$  (288.3) Ber. S 11.12

Gef. S 11.13 Mol.-Gew. 270 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

19. *1-Thioxo-3-phenyl-1.4-dihydro-benzo[f]chinazolin*: Analog zu 18. aus 5.3 g (0.02 Mol) *N*-[ $\beta$ -Naphthyl]-benzimidchlorid in 15 ccm Aceton und 1.62 g (0.02 Mol) *NaSCN* in 40 ccm Aceton (NaCl schnell abfiltrieren). Ausb. 5.7 g (100%); aus Essigester goldgelbe, lange Nadeln, Schmp. ca. 266° (Zers.); leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform; löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol; mäßig löslich in Aceton, Acetonitril.

$C_{18}H_{12}N_2S$  (288.3) Ber. N 9.71 S 11.12 Gef. N 9.96 S 11.23

### Dimere Imidoyl-isothiocyanate und andere 3-Benzimidoyl-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithione-(2.4) (5, 7)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Lösungen der unmittelbar hergestellten *Imidoyl-isothiocyanate* werden unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich die Farbe von Gelb nach Rot ändert. Die Dimeren scheiden sich oft schon vor dem Abschluß der Reaktion in leuchtend roten Kristallen ab, häufig mit hohem Reinheitsgrad. Bei den Senfölen, die zur Isomerisierung befähigt sind, fallen öfters die gelben Isomeren in unterschiedlicher Menge mit den Dimeren zusammen aus. Eine nicht allzu verlustreiche Trennung dieses Gemisches ist mittels Methylenchlorid möglich, in dem sich die Dimeren ausnahmslos gut, die Isomeren wesentlich schlechter lösen. Eine Trennung mit wäbr. Natronlauge ist wegen der oft mangelhaften Löslichkeit der Isomeren nicht allgemein zu empfehlen. — Aus den eingeeengten Mutterlaugen erhält man stets nicht näher untersuchte rote, ölige Anteile.

20. *1-Methyl-6-phenyl-3-[N-methyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4) (5a)*: 3.5 g (0.02 Mol) **1a** werden in 25 ccm Aceton 6 Stdn. erhitzt. Ausb. 2.5 g (71%); aus Acetonitril rote Nadeln oder Stäbchen; Schmp. ca. 232° (Zers.); löslich in Chloroform, mäßig löslich in Methanol, Äthanol, unlöslich in Äther.

$C_{18}H_{16}N_4S_2$  (352.4) Ber. N 15.89 S 18.19

Gef. N 15.87 S 17.86 Mol.-Gew. 340 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

21. *1-Isopropyl-6-phenyl-3-[N-isopropyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5b**): 6.12 g (0.03 Mol) **1b** werden in 30 ccm Acetonitril 12 Stdn. lang erhitzt. Ausb. 1.85 g (30%); aus Äthanol orangerote Stäbchen, Schmp. ca. 168° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, Aceton, Acetonitril; löslich in Essigester, Benzol.

$C_{22}H_{24}N_4S_2$  (408.5) Ber. N 13.71 S 15.69 Gef. N 13.59 S 15.34

22. *1.6-Diphenyl-3-[N-phenyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5c**)  
a) 4.76 g (0.02 Mol) **1c** werden in 30 ccm Acetonitril 12 Stdn. lang erhitzt. Ausb. 3.9 g (82%); aus Acetonitril rote Stäbchen, Schmp. ca. 240° (Zers.); löslich in Chloroform. Das häufig auftretende gelbe Isomere läßt sich mit 2 *n* NaOH extrahieren.

$C_{28}H_{20}N_4S_2$  (476.6) Ber. N 11.75 S 13.45

Gef. N 11.34 S 13.30 Mol.-Gew. 476 (massenspektrogr.)

b) 1.49 g (0.005 Mol) *1.6-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* und 1.08 (0.005 Mol) *N-Phenyl-benzimidchlorid* werden in 25 ccm Essigester unter Zusatz von 2 ccm Pyridin 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen erhält man 1.8 g (75%) **5c**.

23. *6-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-3-[N-(4-chlor-phenyl)-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5d**): 8.16 g (0.03 Mol) **1d** werden in 30 ccm Acetonitril 24 Stdn. erhitzt; Ausb. 6.0 g (74%); aus Acetonitril rote Stäbchen, Schmp. ca. 250° (Zers.). Löslich in Chloroform, mäßig löslich in Aceton, Essigester. Das zuweilen auftretende gelbe Isomere läßt sich entweder nach der allg. Arbeitsvorschrift oder mittels Pyridin abtrennen, in dem es besser löslich ist als das Dimere.

$C_{28}H_{18}Cl_2N_4S_2$  (545.5) Ber. Cl 12.99 N 10.26 S 11.75 Gef. Cl 13.36 N 9.95 S 11.90

24. *6-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[N-(4-methoxy-phenyl)-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5e**): 5.36 (0.02 Mol) **1e** werden in 30 ccm Aceton 12 Stdn. lang erhitzt. Ausb. 3.5 g (85%); aus Acetonitril rote Stäbchen, Schmp. ca. 248° (Zers.); löslich in Chloroform; schwer löslich in Dioxan, Äther. Das häufig auftretende Isomere trennt man nach der allg. Arbeitsvorschrift.

$C_{30}H_{24}N_4O_2S_2$  (536.6) Ber. C 67.14 H 4.50 N 10.44 S 11.95

Gef. C 67.53 H 4.78 N 10.45 S 11.99

Mol.-Gew. 512 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

25. *6-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-[N-(4-nitro-phenyl)-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5f**): 8.5 g (0.03 Mol) **1f** werden in 50 ccm Acetonitril 20 Stdn. lang erhitzt. Ausb. 4.3 g (52%); orangerote Nadeln aus Acetonitril; Schmp. ca. 218° (Zers.); in den meisten gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln mäßig löslich.

$C_{28}H_{18}N_6O_4S_2$  (566.6) Ber. N 14.83 S 11.31 Gef. N 14.60 S 11.00

26. *6-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-3-[N-(2.6-dimethyl-phenyl)-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5g**): 8.0 g (0.03 Mol) **1g** werden in 75 ccm Acetonitril 36 Stdn. erhitzt. Ausb. 7.7 g (97%); aus Acetonitril rote, kräftige Kristalle, Schmp. ca. 260° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, mäßig in Äthanol, Aceton, Essigester.

$C_{32}H_{28}N_4S_2$  (532.7) Ber. N 10.51 S 12.03 Gef. N 10.06 S 12.05

27. *1-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-3-[4-methoxy-N-phenyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5h**): 5.4 g (0.02 Mol) **1h** werden in 30 ccm Acetonitril 10 Stdn. erhitzt. Ausb. 3.1 g (58%); aus Acetonitril dunkelrote Stäbchen, Schmp. ca. 236° (Zers.); löslich in Chloroform, DMF; mäßig in Äther, Aceton. Das gelbe Isomere läßt sich mit Essigester herauslösen, in dem das Dimere kaum löslich ist.

$C_{30}H_{24}N_4O_2S_2$  (536.6) Ber. N 10.44 S 11.95 Gef. N 10.59 S 11.85

28. *1-Phenyl-6-[4-nitro-phenyl]-3-[4-nitro-N-phenyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**5i**): 2.83 g (0.01 Mol) **1i** werden in 8 ccm Dimethylformamid 4 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Nach Zusatz von Äther erhält man ein Gemisch aus gelben und roten Kristallen, erstere werden mit Dioxan herausgelöst. Es bleiben zurück 0.6 g (21%); aus Acetonitril rote Stäbchen, Schmp. ca. 215° (Zers.), löslich in Chloroform, DMF; unlöslich in Äther, Tetrachlormethan, Äthanol, Essigester.

$C_{28}H_{18}N_6O_4S_2$  (566.6) Ber. N 14.83 S 11.31 Gef. N 14.57 S 10.97

29. *1.6-Diphenyl-3-[N-methyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**7c**): 5.94 g (0.02 Mol) *1.6-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**6c**), 3.06 g (0.02 Mol) *N-Methyl-benzimidchlorid* und 2.02 g (0.02 Mol) *Triäthylamin* werden in 30 ccm Acetonitril 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung erhält man ein Gemisch aus roten und farblosen Kristallen; letztere werden mit Äthanol extrahiert. Ausb. 6.2 g (75%). Aus Acetonitril rote Plättchen, Schmp. ca. 242° (Zers.), löslich in Chloroform; mäßig löslich in Essigester, Aceton; unlöslich in Äther, Äthanol.

$C_{23}H_{18}N_4S_2$  (414.4) Ber. N 13.52 S 15.47 Gef. N 13.32 S 15.57  
Mol.-Gew. 444 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

30. *6-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[N-phenyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**7e**): 2.1 g (0.006 Mol) *6-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**6e**) und 1.08 g (0.005 Mol) *N-Phenyl-benzimidchlorid* werden 2 Stdn. in 30 ccm Essigester unter Zusatz von 2 ccm *Pyridin* unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 2.1 g (84%); aus Essigester rote Stäbchen; bei ca. 170° kurzes Sintern; nach dem Erstarren bei ca. 210° Zers.

$C_{29}H_{22}N_4OS_2$  (506.6) Ber. S 12.66 Gef. S 12.22

31. *6-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-3-[N-phenyl-benzimidoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**7g**): 3.25 g (0.01 Mol) *6-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dithion-(2.4)* (**6g**), 2.15 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-benzimidchlorid* und 2.4 g (0.03 Mol) *Pyridin* werden 8 Stdn. in 50 ccm Essigester unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach 15 Min. hat sich die gelbe Reaktionslösung rot verfärbt. Nach Einengen erhält man 3.65 g (73%). Aus Acetonitril rote Plättchen, Schmp. ca. 258° (Zers.).

$C_{30}H_{24}N_4S_2$  (504.6) Ber. N 11.09 S 12.70 Gef. N 10.89 S 12.68

#### Tetrahydro-1.3.5-triazin-thione-(4) (**8, 9**)

32. *2-Cyclohexylimino-3-cyclohexyl-1.6-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-thion-(4)* (**8c**): 2.38 g (0.01 Mol) **1c** in 5 ccm Aceton und 2.06 g (0.01 Mol) *Dicyclohexyl-carbodiimid* in 15 ccm Äther werden vereinigt und 15 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Hierbei fällt **8c** aus. Ausb. 3.2 g (72%); aus Ligroin (60–90°) fast farblose Plättchen, Schmp. 106°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, schwer löslich in Dimethylsulfoxid.

$C_{27}H_{32}N_4S$  (444.6) Ber. C 72.93 H 7.25 S 7.21  
Gef. C 72.86 H 7.49 S 7.30 Mol.-Gew. 444 (massenspektrogr.)

33. *2-Cyclohexylimino-3-cyclohexyl-6-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-thion-(4)* (**8e**): Aus 5.36 g (0.02 Mol) **1e** in 10 ccm Aceton und 4.12 g (0.02 Mol) *Dicyclohexyl-carbodiimid* in 25 ccm Äther analog zu 32. Ausb. 6.85 g (73%); gelbe Plättchen aus Ligroin (60–90°), Schmp. 97°.

$C_{28}H_{34}N_4OS$  (474.6) Ber. N 11.80 S 6.75 Gef. N 11.89 S 6.91

34. *3.6-Diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-on-(2)-thion-(4)* (**9d**): 2.72 g (0.01 Mol) **1d** und 9 ccm *Phenylisocyanat* werden so lange auf 60° erwärmt, bis die

Senföf-Bande verschwunden ist (ca. 2.5 Tage). Nach Abkühlen und Zugabe von Äther kristallisiert ein Gemisch von **9d** und roter Verbindung. Es wird isoliert und bei Raumtemperatur mit Acetonitril behandelt, wobei **9d** in Lösung geht. Nach Verdampfen des Acetonitrils bleiben 2.1 g (54%) dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 228° (Zers.) aus Methanol; gut löslich in Methylchlorid und Chloroform.

$C_{21}H_{14}ClN_3OS$  (391.9) Ber. Cl 9.04 N 10.72 S 8.18 Gef. Cl 8.96 N 10.42 S 8.04

35. 3,6-Diphenyl-1-[2,6-dimethyl-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-on-(2)-thion-(4) (**9g**): 5.32 g (0.02 Mol) **1g** (Rohprodukt) und 10 ccm Phenylisocyanat werden 36 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach Abkühlen und Zugabe von Äther kristallisiert **9g** fast rein aus (5.8 g, 75%). Tiefgelbe Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. ca. 280° (Zers.).

$C_{23}H_{19}N_3OS$  (385.5) Ber. N 10.90 S 8.32 Gef. N 10.89 S 8.45

### Tetrahydro-1,3,5-triazin-dithione-(2,4) (**6**)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Lösung des Imidoyl-senföf's wird bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren mit der äquiv. Menge einer ätherischen Rhodanwasserstoff-Lösung<sup>20)</sup> versetzt. Hierbei fällt schon während der Zugabe häufig eine gelbe Substanz aus, die am Ende nahezu quantitativ und mit hohem Reinheitsgrad anfällt.

#### 36. 1,6-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-dithion-(2,4) (**6c**)

a) Aus 4.76 g (0.02 Mol) **1c** in 30 ccm Aceton. Ausb. 5.6 g (95%); gelbe Stäbchen aus *o*-Dichlorbenzol; Schmp. ca. 242° (Zers.); mäßig löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{11}N_3S_2$  (297.3) Ber. C 60.57 H 3.72 N 14.12 S 21.56

Gef. C 60.05 H 3.69 N 13.78 S 21.20

Mol.-Gew. 299 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

b) 2.38 g (0.005 Mol) **5c** werden in 30 ccm Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen H<sub>2</sub>O zum Sieden erhitzt. Aus der gelben Lösung kristallisiert bereits nach wenigen Minuten eine gelbe Substanz aus. Nach dem Abkühlen erhält man ein Gemisch (2.3 g) von **6c** und Benzanilid. Deren Trennung erfolgt mittels siedendem Eisessig, in dem Benzanilid löslich ist. Ausb. an **6c** 1.1 g (78%).

37. 6-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-dithion-(2,4) (**6d**): Aus 2.72 g (0.01 Mol) **1d** in 15 ccm Aceton. Ausb. 2.9 g (88%); gelbe Stäbchen aus Chlorbenzol, Schmp. ca. 242° (Zers.).

$C_{15}H_{10}ClN_3S_2$  (331.8) Ber. Cl 10.68 S 19.32 Gef. Cl 11.05 S 19.27

38. 6-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-dithion-(2,4) (**6e**): Aus 2.68 g (0.01 Mol) **1e** in 20 ccm Aceton. Ausb. 2.95 g (90%). Hellgelbe Nadeln aus *o*-Dichlorbenzol; Schmp. ca. 234° (Zers.); löslich in Chloroform, Essigester, Aceton.

$C_{16}H_{13}N_3OS_2$  (327.4) Ber. N 12.83 S 19.58 Gef. N 12.80 S 19.68

39. 6-Phenyl-1-[2,6-dimethyl-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin-dithion-(2,4) (**6g**): Aus 2.66 g (0.01 Mol) **1g** in 20 ccm Aceton. Ausb. 2.9 g (90%); gelbe Nadeln aus *o*-Dichlorbenzol; Schmp. ca. 272° (Zers.); leicht löslich in Tetrahydrofuran, löslich in Chloroform, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur mäßig löslich.

$C_{17}H_{15}N_3S_2$  (325.3) Ber. N 12.91 S 19.71 Gef. N 13.15 S 19.83

<sup>20)</sup> P. Klason, J. prakt. Chem. [2] **35**, 407 (1887).

**1.4-Dihydro-pyrimidin-thione-(4) (11,12)***Allgemeine Arbeitsvorschrift*

Die Lösung des *Imidoyl-senföls* wird bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren mit der Lösung des *Enamins* versetzt. Unter schwacher Wärmetönung wird hierbei die anfangs gelbe Reaktionslösung rötlich, rot und schließlich braun (zu diesem Zeitpunkt kann man u. U. schon Kristallisation des Pyrimidin-thions beobachten). Man erhitzt die Lösung, falls nicht anders angegeben, ca. 20—30 Min. zum Sieden; nach dem Abkühlen erhält man die gewünschte Verbindung. Aus der eingeeengten, braunen Mutterlauge läßt sich zuweilen das entsprechende Amin-Senföl-Addukt, das in einer Nebenreaktion anfällt, isolieren.

40. *4-Thioxo-1.2-diphenyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-cyclopenta[d]pyrimidin (11ca)*: Aus 4.76 g (0.02 Mol) **1c** in 30 ccm Aceton und 3.06 g (0.02 Mol) *Morpholino-cyclopenten* in 5 ccm Aceton. Ausb. 2.0 g (33%); aus Äthanol oder Acetonitril gelbe Stäbchen; Schmp. ca. 242° (Zers.); leicht löslich in Chloroform, mäßig in Methanol, unlöslich in Äther.

$C_{19}H_{16}N_2S$  (304.4) Ber. N 9.20 S 10.53 Gef. N 9.52 S 10.41

41. *4-Thioxo-1.2-diphenyl-1.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolin (11cb)*

a) Aus 4.76 g (0.02 Mol) **1c** in 30 ccm Aceton und 3.2 g (0.02 Mol) *Morpholino-cyclohexen* in 5 ccm Aceton; Ausb. 2.6 g (41%); gelbe Stäbchen aus Acetonitril; Schmp. ca. 268° (Zers.); leicht löslich in Methylchlorid, mäßig in Äthanol, Essigester.

$C_{20}H_{18}N_2S$  (318.4) Ber. N 8.79 S 10.07 Gef. N 9.22 S 10.06

b) 2.43 g (0.01 Mol) *4-Thioxo-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6.7.8-tetrahydro-4H-1.3-benzoxazin<sup>15)</sup>* werden in 20 ccm *Anilin* 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs tiefrote Lösung wird heller, gleichzeitig ist  $H_2S$ -Geruch wahrnehmbar. Aus der abgekühlten Lösung wird **11cb** mit Äther gefällt und anschließend wie oben gereinigt. Ausb. 3.1 g (97%).

42. *4-Thioxo-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolin (11d)*: Aus 2.72 g (0.01 Mol) **1d** in 15 ccm Aceton und 1.6 g (0.01 Mol) *Morpholino-cyclohexen* in 5 ccm Aceton; Ausb. 0.9 g (26%); aus Acetonitril gelbe Stäbchen; Schmp. ca. 295° (Zers.), leicht löslich in Chloroform.

$C_{20}H_{17}ClN_2S$  (352.8) Ber. N 7.93 S 9.08 Gef. N 7.74 S 8.78

43. *2.6-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyrimidin-thion-(4) (11ea)*: Aus 2.68 g (0.01 Mol) **1e** in 25 ccm Aceton und 1.9 g (0.01 Mol) *1-Morpholino-1-phenyl-äthylen* in 15 ccm Äther; nach 3 Stdn. Sieden filtriert man das Kristallgemisch und entfernt aus diesem das Morpholin-Senföl-Addukt mittels siedendem Äthanol. Ausb. 1.2 g (32%); aus Acetonitril dunkelgelbe Stäbchen; Schmp. ca. 258° (Zers.).

$C_{23}H_{18}N_2OS$  (370.4) Ber. N 7.56 S 8.65 Gef. N 7.49 S 8.84

44. *4-Thioxo-2-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-1H-cyclopenta[d]pyrimidin (11eb)*: Aus 5.36 g (0.02 Mol) **1e** in 25 ccm Aceton und 3.06 g (0.02 Mol) *Morpholino-cyclopenten* in 5 ccm Aceton. Aus dem Kristallgemisch löst man das Morpholin-Senföl-Addukt mit Äther heraus; zurück bleiben 2.2 g **11eb** (34%); olivgelbe Säulen aus Acetonitril, Schmp. ca. 228° (Zers.).

$C_{20}H_{18}N_2OS$  (334.4) Ber. N 8.37 S 9.58

Gef. N 8.76 S 9.65

Mol.-Gew. 346 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

45. *4-Thioxo-1-phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-1.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolin (11i)*: Aus 2.86 g (0.01 Mol) **1i**, suspendiert in 30 ccm Aceton, und 1.6 g (0.01 Mol) *Morpholino-cyclohexen* in

5 ccm Aceton; Ausb. 0.8 g (22 %); gelbe Balken aus Methylenchlorid unter Zusatz von Äther; Schmp. ca. 292° (Zers.). Das bei der Reaktion entstandene Morpholin-Senföl-Addukt läßt sich mit siedendem Äthanol von **11 i** trennen.

$C_{20}H_{17}N_3O_2S$  (363.4) Ber. N 11.56 S 8.81

Gef. N 11.64 S 8.82 Mol.-Gew. 346 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

46. 6-Äthoxy-4-thioxo-2-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyrimidin (**12 d**): 2.72 g (0.01 Mol) **1 d** und 7.5 ccm *Keten-diäthylacetal* werden 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen (danach ist die Senföl-Bande verschwunden). Nach dem Einengen kristallisieren 2.2 g (64 %) **12 d**. Gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 168° (leichte Zers.), leicht löslich in Chloroform, Chlorbenzol, Acetonitril.

$C_{18}H_{15}ClN_2OS$  (342.8) Ber. Cl 10.34 S 9.35

Gef. Cl 10.61 S 9.56 Mol.-Gew. 337 (kryoskop. in Dioxan)

47. 6-Äthoxy-4-thioxo-2-phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-1.4-dihydro-pyrimidin (**12 g**): Ein Gemisch von 2.66 g (0.01 Mol) **1 g** (Rohprodukt) und 10 ccm *Keten-diäthylacetal* wird 14 Tage bei Raumtemperatur belassen, dann eingeengt. Man erhält 2.1 g (62 %) **12 g**; gelbe Stäbchen aus Essigester, Schmp. 169° (Zers.).

$C_{20}H_{20}N_2OS$  (336.4) Ber. N 8.32 S 9.53 Gef. N 8.17 S 9.62

### 1.2.3-Thiadiazole (13)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Lösungen der *Imidoyl-senföle* werden tropfenweise unter Rühren und Kühlung mit einer äquivalenten ätherischen *Diazomethan*-Lösung versetzt (ein Überschuß an  $CH_2N_2$  ist wegen Weitermethylierung zu vermeiden). Aus der anfangs gelben Reaktionslösung, die sich unter schwacher  $N_2$ -Entwicklung zusehends nach Braun verfärbt, kristallisiert im allgemeinen nach kurzer Zeit die dunkelgelbe gewünschte Substanz. Dann rührt man noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur und stellt die Lösung zur weiteren Kristallisation in den Eisschrank.

48. 5-[*N*-Phenyl-benzamidino]-1.2.3-thiadiazol (**13 c**): Aus 4.76 g (0.02 Mol) **1 c** in 40 ccm Acetonitril und 25 ccm *Diazomethan*-Lösung. Ausb. 3.4 g (60 %); aus Acetonitril oder viel Äthanol gelbe Stäbchen, Schmp. ca. 240° (Zers.); löslich in siedendem Methanol, Benzol, Aceton, Essigester, konz. Salzsäure.

$C_{15}H_{12}N_4S$  (280.3) Ber. N 19.98 S 11.43

Gef. N 19.67 S 11.45 Mol.-Gew. 280 (massenspektrogr.)

49. 5-[*N*-(4-Methoxy-phenyl)-benzamidino]-1.2.3-thiadiazol (**13 e**): Aus 5.36 g (0.02 Mol) **1 e** in 30 ccm Acetonitril und 25 ccm *Diazomethan*-Lösung. Ausb. 2.6 g (42 %); aus Äthanol/Aceton (1 : 1) zartgelbe Nadeln, Schmp. ca. 236° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4OS$  (310.3) Ber. N 18.05 S 10.33 Gef. N 18.61 S 10.48

### 1.3.4-Thiadiazoline

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

In eine siedende Lösung von *N*-Phenyl-benzhydrazidchlorid in Benzol gibt man die doppelte berechnete Menge *Triäthylamin* (TA). Sobald die Lösung rötlich wird und  $TA \cdot HCl$  sich abscheidet, setzt man das *Senföl* in Portionen hinzu. Nach weiteren 10 Min. Sieden wird das Lösungsmittel abdestilliert, der kristalline Rückstand mit wenig Methanol/Wasser extrahiert und dann umkristallisiert.

50. 2-[*N*-Phenyl-benzimidoyl-imino]-3.5-diphenyl- $\Delta^4$ -1.3.4-thiadiazolin (**14c**): Aus 7.14 g (0.03 Mol **1c** und 6.93 g (0.03 Mol) *N*-Phenyl-benzhydrazidchlorid in 25 ccm Benzol mit 3.5 g *TA*. Ausb. 6.7 g (52%), aus Acetonitril hellgelbe Nadeln, Schmp. 180°, leicht löslich in Chloroform, mäßig in Äthanol.

$C_{27}H_{20}N_4S$  (432.5) Ber. C 74.97 H 4.66 N 12.95 S 7.41  
Gef. C 74.77 H 4.80 N 12.99 S 7.44

*Hydrolyse*: 1.08 g **14c** werden in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen *Wasser* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Äther versetzt. Dabei kristallisieren 0.35 g einer farblosen Verbindung, die nach Umkristallisieren aus Äthanol die Eigenschaften des bekannten<sup>17,18</sup> 2-[Benzoyl-imino]-3.5-diphenyl- $\Delta^4$ -1.3.4-thiadiazolins (**15**) besitzt.

51. 2-[*N*-(4-Chlor-phenyl)-benzimidoyl-imino]-3.5-diphenyl- $\Delta^4$ -1.3.4-thiadiazolin (**14d**): Aus 1.36 g (5 mMol) **1d**, 1.16 g (5 mMol) *N*-Phenyl-benzhydrazidchlorid und 1.0 g *TA* in 15 ccm Benzol. Ausb. 2.25 g (96%), aus Acetonitril grünlichgelbe Nadeln, Schmp. 180° (Zers.).

$C_{27}H_{19}ClN_4S$  (467.0) Ber. N 12.00 S 6.86 Gef. N 11.77 S 6.88

52. 2-[*N*-(4-Nitro-phenyl)-benzimidoyl-imino]-3.5-diphenyl- $\Delta^4$ -1.3.4-thiadiazolin (**14f**): Aus 1.42 g (5 mMol) **1f** analog zu 51. Ausb. 2.4 g (100%), aus Acetonitril grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 222° (Zers.).

$C_{27}H_{19}N_5O_2S$  (477.5) Ber. N 14.66 S 6.71  
Gef. N 14.72 S 6.80 Mol.-Gew. 477 (massenspektroskop.)

[140/68]