

Jürgen Burkhardt

Reaktionen des Trimethylsilylsenföls Darstellung von Organoammoniumrhodaniden, Iminiumrhodaniden und 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthionen-(2)

Aus dem Siliconlaboratorium der Wacker-Chemie, Burghausen

(Eingegangen am 16. Dezember 1969)

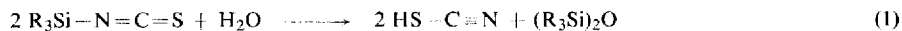
Trimethylsilylsenföls reagiert mit primären Aminen zu Ammoniumrhodaniden (1). In Gegenwart von Ketonen bilden sich die Ketiminiumrhodanide (2), die mit demselben oder einem anderen Keton zu 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthionen-(2) (3) weiterreagieren können.

Reactions of Trimethylsilyl Isothiocyanate

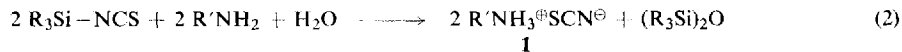
Synthesis of Organoammonium Thiocyanates, Iminium Thiocyanates and 3,4-Dihydro-2(1*H*)-pyrimidinethiones

Trimethylsilyl isothiocyanate reacts with primary amines to form ammonium thiocyanates (1). In the presence of ketones ketiminium thiocyanates (2) are isolated which react with the same or another ketone to yield 3,4-dihydro-2(1*H*)-pyrimidinethiones (3).

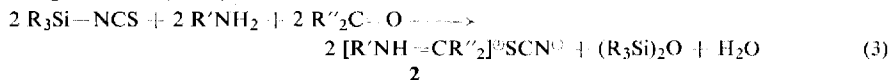
Bei Reaktionen der Organoisothiocyanate mit nucleophilen Agentien erfolgt der Angriff derart, daß die R–N-Bindung erhalten bleibt. Dagegen werden die Reaktionen der Trialkylsilylsenföle von der reaktionsfähigen Si–N-Bindung bestimmt. Wasser hydrolysiert das Trialkylsilylsenföls zur Rhodanwasserstoffsäure und Trialkylsilanol, das in dem sauren Medium zum Hexaalkyldisiloxan kondensiert (Gl. 1).



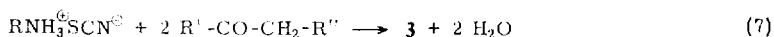
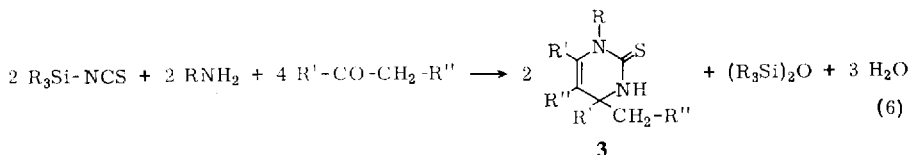
Wie wir fanden, reagieren stark basische primäre Amine mit Silylsenfölen zu Organoammoniumrhodaniden und Trialkyl-organoamino-silanen oder Heptorganodisilazanen. Mit schwach basischen aromatischen Aminen läuft die Reaktion zum Rhodanid **1** nur in Gegenwart der stöchiometrischen Menge Wasser ab (Gl. 2).



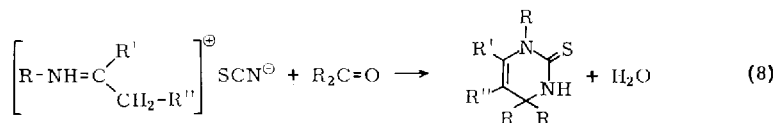
Wird die Umsetzung des Senföls mit dem primären Amin in einem Keton als Lösungsmittel durchgeführt, so entstehen die Ketiminiumrhodanide **2** (Gl. 3). Außerdem entstehen die Rhodanide **2** beim Lösen von **1** in Ketonen (Gl. 4) und bei der Reaktion des Trialkylsilylsenföls mit Iminen in Gegenwart der stöchiometrischen Menge Wasser (Gl. 5).



Werden die Reaktionen nach Gl. (3) und (4) in einem in α -Stellung mit Wasserstoff versehenen Keton durchgeführt, so können 3.4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2) (3) isoliert werden (Gl. 6 und 7).



Aber auch durch die Reaktion der Ketiminiumrhodanide mit Ketonen lassen sich die 3.4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2) darstellen (Gl. 8).



I. Ammoniumrhodanide 1

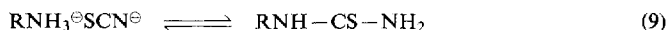
Stark basische primäre Amine setzten sich mit Trimethylsilylsenfö in exothermer Reaktion zum entsprechenden Ammoniumrhodanid um. Wurden die Umsetzungen in Benzol, in dem alle dargestellten Rhodanide schwerlöslich sind, durchgeführt, so kristallisierten die Salze analysenrein aus. Sollte das eingesetzte Amin quantitativ zum Rhodanid umgesetzt werden, so war der Zusatz von Wasser nach Gl. (2) erforderlich. Die stöchiometrische Menge Wasser, in wenig Dioxan gelöst, wurde zum Reaktionsgemisch getropft.

Das schwach basische Anilin allein reagierte auch bei höheren Temperaturen nicht mit Trimethylsilylsenfö. Nach Zusatz von Wasser (Gl. 2) lief die Bildung von Aniliniumrhodanid exotherm ab.

Tab. 1. Umsetzung von Trimethylsilylsenfö mit primären Aminen nach Gl. (2) zu Ammoniumrhodaniden 1

-rhodanid	% Ausb.	Schmp.
Anilinium-	91	85°
n-Propylammonium-	92	63 - 64°
Isopropylammonium-	73	84°

Die wäßrigen Lösungen der beiden Propylammoniumrhodanide reagieren neutral, die des Aniliniumrhodanids erwartungsgemäß sauer. Beim Erhitzen der Organ ammoniumrhodanide auf 150° erfolgt eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Rhodanid und Thioharnstoff (Gl. 9).



Durch Waschen des Gemisches mit Methanol konnten die Thioharnstoffe isoliert werden.

II. Iminiumrhodanide 2

Beim Eintropfen von Trimethylsilylsenföls in die Lösungen primärer Amine in Ketonen bildeten sich in exothermen Reaktionen die Ketiminiumrhodanide (Gl. 3). Außerdem entstanden diese Verbindungen beim Lösen der Ammoniumrhodanide in Ketonen (Gl. 4). Da die Ketiminiumrhodanide zum Teil in den Ketonen löslich sind, wurden die Reaktionen in Äthylacetat mit einem geringen Überschuß an Keton durchgeführt. Beim Einsatz aromatischer Amine kristallisierten die Rhodanide **2** nach beiden Verfahren meist nach wenigen Minuten aus den Lösungen aus. Wesentlich träger verliefen die Umsetzungen mit aliphatischen Aminen. So wurde bei der Reaktion von Trimethylsilylsenföls und Isopropylamin in Aceton lediglich ein Gemisch aus *N*-Isopropyl-acetoniminium- und Isopropylammoniumrhodanid erhalten.

Versuche, auch Aldiminiumrhodanide herzustellen, führten nur bei aromatischen Aldehyden zum Erfolg. Diese Salze wurden, außer nach Gl. (3) und (4), auch direkt aus den Schiffischen Basen nach Gl. (5) hergestellt.

Tab. 2. Nach Gl. (3), (4) und (5) dargestellte Ketiminium- und Aldiminiumrhodanide

Reaktion nach Gl.	-rhodanid	% Ausb.	Schmp.
(3)	<i>N</i> -Phenyl-acetophenoniminium-	90	144° (Zers.)
(3)	<i>N</i> -Phenyl-benzophenoniminium-	54	165–168° (Zers.)
(3, 4)	<i>N</i> -Phenyl-cyclohexanoniminium-	93, 91	132–134°
(3)	<i>N</i> -Phenyl-cyclopentanoniminium-	78	Zers. *)
(3)	<i>N</i> -Isopropyl-acetoniminium-	35	107°
(4, 5)	Benzyliden-anilinium-	88, 83	128° (Zers.)
(4, 5)	[4-Dimethylamino-benzyliden]-anilinium-	88, 65	185–188° (Zers.)

*) *N*-Phenyl-cyclopentanoniminiumrhodanid „disproportioniert“ ab 80° im festen Zustand nach Gl. (11).

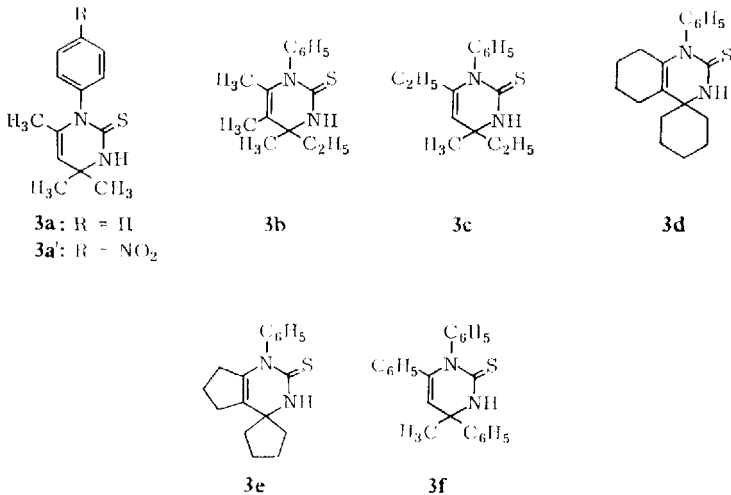
Die Ammonium- und Iminiumrhodanide geben in wäßriger Lösung mit Eisen(III)-Salzen das tiefrote Eisen(III)-rhodanid. Die IR-Spektren weisen die intensive Bande der asymmetrischen N=C=S-Valenzschwingung bei 2020–2070/cm auf. Die C=N-Bande der Iminiumsalze erscheint bei 1620–1660/cm.

III. 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2) (3)

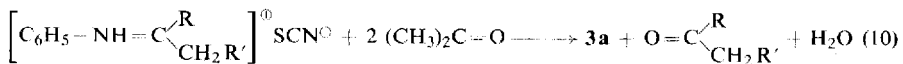
Bei der Umsetzung von aromatischen Aminen mit Trimethylsilylsenföls und einem in α -Stellung Wasserstoff tragenden Keton wurden je nach den Reaktionsbedingungen und der Reaktionsfähigkeit des eingesetzten Ketons entweder nur 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2) (Gl. 6) oder nur Ketiminiumrhodanide (Gl. 3) oder ein Gemisch aus **2** und **3** isoliert. Dieselben Ergebnisse lieferten die Umsetzungen der Aniliniumrhodanide mit Ketonen (Gl. 7 bzw. 4). Ausschließlich nach Gl. (6) und (7) verliefen die

Reaktionen mit offenkettigen aliphatischen Ketonen wie Aceton oder Methyläthylketon. Während bei der Umsetzung mit Aceton nur **3a** isoliert wurde, ergab die Reaktion mit Methyläthylketon ein Gemisch aus **3b** und **3c**. Ganz anders verhalten sich cyclische Ketone und Acetophenon. Die Reaktion von Trimethylsilylsenfö, Anilin und Acetophenon als Lösungsmittel und Reaktionspartner ergab bei Raumtemperatur ausschließlich *N*-Phenyl-acetophenoniminiumrhodanid. Lediglich bei der entsprechenden Reaktion mit Cyclohexanon konnte neben dem Iminiumrhodanid das Pyrimidinthion **3d** isoliert werden.

Da die Bildung der Pyrimidinthione offensichtlich über die Ketiminiumrhodanide verläuft, wurde versucht, durch Umsetzung dieser Rhodanide mit Ketonen zu den 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthionen-(2) zu gelangen. Tatsächlich wurden durch Erhitzen der Lösungen der Iminiumrhodanide in überschüssigem Keton die Pyrimidinthione **3d**, **3e** und **3f** erhalten (Gl. 8).

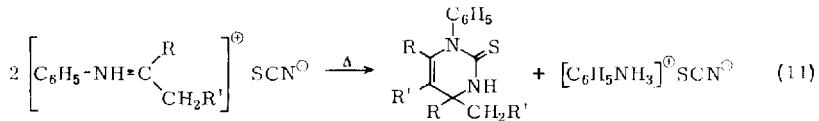


Die Tendenz zur Bildung von 1-Aryl-4,4,6-trimethyl-3,4-dihydro-1*H*-pyrimidinthion-(2) (**3a**) ist so groß, daß bei der Reaktion von Trimethylsilylsenfö und Anilin mit Aceton oder von Aniliniumrhodanid und Aceton das intermediär entstehende *N*-Phenyl-acetoniminiumrhodanid nicht isoliert werden konnte. Selbst die Umsetzungen von *N*-Phenyl-ketiminiumrhodaniden mit Aceton verliefen nicht nach Gl. (8), sondern ergaben ausschließlich **3a** (Gl. 10).



Aber auch bei Umsetzungen nach Gl. (3) und (4), bei denen bei Raumtemperatur ausschließlich das Ketiminiumrhodanid entsteht wie beim Einsatz von Acetophenon, kann die Reaktion bei höheren Temperaturen vollständig bis zum Pyrimidinthion weiterlaufen. Wie groß bei höheren Temperaturen die Tendenz zur Bildung des

3.4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthions-(2) ist, zeigt die „Disproportionierung“ einiger Ketiminiumrhodanide beim Erhitzen (Gl. 11).



Tab. 3. Nach den Gl. (6)–(11) dargestellte 3.4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2)

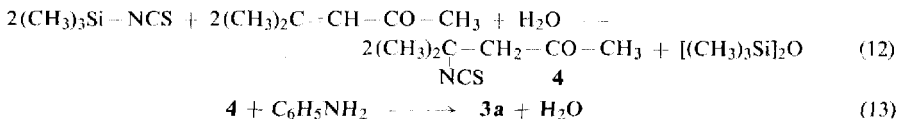
Reaktion nach Gl.	3.4-Dihydro-1 <i>H</i> -pyrimidinthion-(2)	% Ausb.	Schmp. *)
(6, 7, 10)	3a	69, 72, 76	196° (Zers.)
(6)	3a'	58	203° (Zers.)
(6, 7)	3b + 3c	21, 59	
(6, 8)	3d	13, 48	162°
(8, 11)	3e	55, 66	209° (Zers.)
(8, 11)	3f	35, 42	215° (Zers.)

*) Bei den unter Zersetzung schmelzenden Verbindungen wurden die Proben 10° vor dem Schmelzpunkt in den Heizblock eingeführt ($\Delta T/t \approx 2^\circ/\text{Min.}$).

Nach den IR-Spektren liegen die Verbindungen **3a–f** in der Thionform vor. Die intensiven NH-Banden erscheinen bei 3160–3260/cm. Eine auf das tautomere 1.4-Dihydro-pyrimidinthiol-(2) hinweisende SH-Bande fehlt. Die C=C-Valenzschwingungen liegen bei 1660–1690/cm.

IV. Bildungsmechanismus der 3.4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthione-(2)

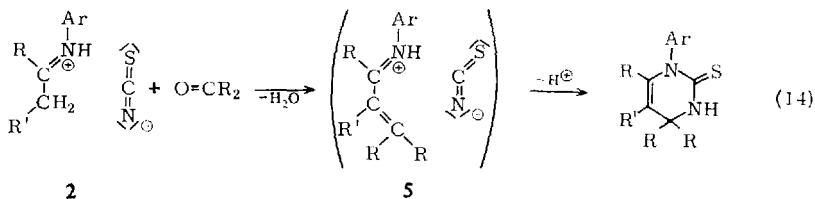
Trimethylsilylsenföls und Mesityloxid reagierten in Gegenwart von Wasser zum 2-Isothiocyanato-2-methyl-pentanon-(4) (**4**) (Gl. 12), das sich mit Anilin zum Pyrimidinthion **3a** umsetzte (Gl. 13)¹⁾.



Diese beiden Schritte ließen sich in einer Reaktion zusammenfassen. Auch die Umsetzung von Aniliniumrhodanid und Mesityloxid lieferte in guten Ausbeuten **3a**. Aus dieser Reaktionsfolge könnte man schließen, daß bei den Umsetzungen nach Gl. (6) und (7) zunächst eine Kondensation des Acetons zum Mesityloxid stattfindet, das nach Gl. (12) und (13) zum Pyrimidinthion **3a** weiterreagiert. Es war jedoch nicht möglich, Trimethylsilylsenföls und Aceton allein oder in Gegenwart katalytischer Mengen Wasser, NH_4SCN oder tertiärem Amin zur Reaktion zu bringen. Da auch Anilin und Trimethylsilylsenföls nicht miteinander reagieren, muß als erster Schritt die Kondensation des Anilins mit dem Keton unter der dehydratisierenden Wirkung des Senföls angenommen werden. Gleichzeitig dürfte die Si–N-Bindung durch das

¹⁾ R. A. Mathes, F. D. Steward und F. Swedish, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1452 (1948).

bei der Iminbildung freigesetzte Wasser hydrolysiert und die entstandene Rhodanwasserstoffsäure durch Salzbildung mit dem Imin gebunden werden. Beim Einsatz von nicht mit α -Wasserstoffen versehenen Ketonen oder Aldehyden ist das Iminiumrhodanid das stabile Endprodukt der Reaktion nach Gl. (3). Aber auch bei weniger reaktionsfreudigen, α -Wasserstoffatome enthaltenden Ketonen kann das Rhodanid **2** isoliert werden. Dies ist in der Lage, mit einem weiteren Ketonmolekül zu einem nicht faßbaren Rhodanid **5** zu kondensieren, das in einer Diels-Alder-Reaktion unter Protonenwanderung zum 3,4-Dihydro-1*H*-pyrimidinthion-(2) cyclisiert (Gl. 14).



Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Ammoniumrhodanide 1

Aniliniumrhodanid: In eine Lösung von 31 g *Trimethylsilylsenfö*l (230 mMol) und 21.5 g *Anilin* (230 mMol) in 200 ccm Benzol wurde unter Röhren eine Lösung von 2 g *Wasser* (110 mMol) in 10 ccm Dioxan getropft. Es kristallisierten 32 g farblose Blättchen (91%) vom Schmp. 85°.

IR (KBr): ν NCS 2020/cm.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]\text{SCN}$ (152.2) Ber. S 21.05 Gef. S 21.13

30 g *Aniliniumrhodanid* (200 mMol) wurden 3 Std. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, mit wenig Methanol gewaschen, ergab 12 g *Phenylthioharnstoff* (40%) vom Schmp. 154° (aus Methanol).

Propylammoniumrhodanid: 3.0 g *Trimethylsilylsenfö*l (23 mMol), 1.4 g *n-Propylamin* (24 mMol) und 0.2 g *Wasser* (11 mMol) wurden, wie oben beschrieben, in Benzol umgesetzt. 2.5 g farblose Kristalle (92%) vom Schmp. 63–64°.

IR (KBr): ν NCS 2030/cm.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}]\text{SCN}$ (118.2) Ber. S 27.10 Gef. S 26.99

Isopropylammoniumrhodanid: Analog aus 39 g *Trimethylsilylsenfö*l (300 mMol), 18 g *Isopropylamin* (305 mMol) und 2.5 g *Wasser* (140 mMol). Ausb. 26 g farblose Kristalle (73%) vom Schmp. 84°.

IR (KBr): ν NCS 2030/cm.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}]\text{SCN}$ (118.2) Ber. S 27.10 Gef. S 27.16

II. Darstellung der Iminiumrhodanide

***N*-Phenyl-acetophenoniminiumrhodanid nach Gl. (3):** In eine Lösung von 9.3 g *Anilin* (100 mMol) in 50 ccm *Acetophenon* wurden unter Röhren 13.1 g *Trimethylsilylsenfö*l (100 mMol) in 30 ccm *Acetophenon* getropft. Noch während des Eintropfens trat Kristallisation ein. Nach Absaugen und Waschen mit Äthylacetat 23 g hellgelbe Kristalle (90%) vom

Schmp. 144° (aus Äthylacetat). Nach Überschreiten des Schmelzpunktes tritt wieder Kristallisation ein. Es findet die in Gl. (11) formulierte „Disproportionierung“ unter Bildung des höher schmelzenden Pyrimidinthions **3f** statt.

IR (KBr): ν NCS 2065, ν C=N 1640/cm.

$C_{14}H_{14}N]JSCN$ (254.3) Ber. C 70.83 H 5.55 S 12.60 Gef. C 70.86 H 5.55 S 12.77

N-Phenyl-benzophenoniminiumrhodanid nach Gl. (3): Eine Mischung aus 13.1 g *Trimethylsilylsenföls* (100 mMol), 9.3 g *Anilin* (100 mMol) und 40 g *Benzophenon* (220 mMol) wurde 24 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kristallbrei mit Äthylacetat gewaschen: 17 g gelbe Kristalle (54%) vom Schmp. 165–168° (Zers.).

IR (KBr): ν NCS 2065, ν C=N 1620/cm.

$C_{19}H_{16}N]JSCN$ (316.4) Ber. S 10.13 Gef. S 10.19

N-Phenyl-cyclohexanoniminiumrhodanid

a) *Nach Gl. (3)*: In eine Lösung von 18.6 g *Anilin* (200 mMol) in 100 ccm *Cyclohexanon* wurde unter Rühren eine Lösung von 26.2 g *Trimethylsilylsenföls* (200 mMol) in 100 ccm *Cyclohexanon* getropft. Das nach Abziehen des Cyclohexanons i. Vak. verbliebene viskose Öl lieferte, mit 100 ccm Äthylacetat versetzt, 43 g farblose Kristalle (93%) vom Schmp. 132–134° (aus Äthylacetat).

b) *Nach Gl. (4)*: 5.0 g *Aniliniumrhodanid* (33 mMol) wurden in 50 ccm *Cyclohexanon* gelöst. Es trat nach wenigen Min. Kristallisation ein. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Äthylacetat 7.0 g (91%) vom Schmp. 132–134°.

IR (KBr): ν NCS 2040, ν C=N 1660/cm.

$C_{12}H_{16}N]JSCN$ (232.3) Ber. C 67.20 H 6.94 S 13.80 Gef. C 67.35 H 7.15 S 13.92

N-Phenyl-cyclopentanoniminiumrhodanid nach Gl. (3): Zu 9.3 g *Anilin* (100 mMol) in 50 ccm Äthylacetat wurde unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 13.1 g *Trimethylsilylsenföls* (100 mMol) und 8.5 g *Cyclopentanon* (100 mMol) in 50 ccm Äthylacetat getropft. Der Schmp. der erhaltenen 17 g farbloser Kristalle (78%) ließ sich nicht bestimmen, da beim Erhitzen schon im festen Zustand bei ca. 80° „Disproportionierung“ nach Gl. (11) eintrat.

IR (KBr): ν NCS 2050, ν C=N 1680/cm.

$C_{11}H_{14}N]JSCN$ (218.3) Ber. S 14.69 Gef. S 15.04

N-Isopropyl-acetoniminiumrhodanid nach Gl. (3): Zur Lösung von 11.8 g *Isopropylamin* (200 mMol) in 50 ccm *Aceton* wurden unter Rühren 26.2 g *Trimethylsilylsenföls* (200 mMol) in 80 ccm *Aceton* getropft. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand kristallisierte durch. Nach Waschen mit Äthylacetat 11 g (35%) des *Iminiumrhodanids* vom Schmp. 107° (aus Äthylacetat). Außerdem wurden aus dem Wasch-Äthylacetat 2.8 g *Isopropylammoniumrhodanid* isoliert.

IR (KBr): ν NCS 2040, ν C=N 1660/cm.

$C_6H_{14}N]JSCN$ (158.3) Ber. C 53.12 H 8.92 S 20.26 Gef. C 53.04 H 8.89 S 20.21

Benzylidenaniliniumrhodanid

a) *Nach Gl. (4)*: In eine Lösung von 5.0 g *Aniliniumrhodanid* (33 mMol) in 50 ccm Äthylacetat wurden unter Rühren 10 g *Benzaldehyd* (95 mMol) getropft. Die dabei ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Äthylacetat gewaschen: 7.0 g gelbe Kristalle (88%) vom Schmp. 128° (Zers.).

b) *Nach Gl. (5)*: Zu 9.0 g *Benzylidenanilin* (50 mMol) und 6.5 g *Trimethylsilylsenföl* (50 mMol) in 50 ccm Äthylacetat wurden unter Rühren 0.45 g *Wasser* (25 mMol) in 2 ccm Dioxan getropft. 10 g gelbe Kristalle (83%) vom Schmp. 128° (Zers.).

IR (KBr): ν_{NCS} 2040, $\nu_{\text{C=N}}$ 1660/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{JSCN}$ (240.3) Ber. S 13.34 Gef. S 13.24

[4-Dimethylamino-benzyliden]-aniliniumrhodanid

a) *Nach Gl. (4)*: 1.5 g *Aniliniumrhodanid* (10 mMol) und 1.5 g *4-Dimethylamino-benzaldehyd* (10 mMol) wurden in je 10 ccm Äthylacetat gelöst. Beim Zusammenschütten der beiden Lösungen fielen 2.5 g orangefarbene Kristalle (88%), Schmp. 185–188° (Zers.) (aus Äthylacetat), aus.

b) *Nach Gl. (5)*: In eine Lösung von 4.0 g *[4-Dimethylamino-benzyliden]-anilin* (18 mMol) und 2.4 g *Trimethylsilylsenföl* (18 mMol) in 100 ccm Äthylacetat wurden unter Rühren 0.16 g *Wasser* (9 mMol) in 1 ccm Dioxan getropft. 3.3 g orangefarbene Nadeln (65%) vom Schmp. 185–188° (Zers.).

IR (KBr): ν_{NCS} 2040, $\nu_{\text{C=N}}$ 1640/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{JSCN}$ (283.4) Ber. S 11.31 Gef. S 11.30

III. Darstellung der 3,4-Dihydro-1H-pyrimidinthione-(2)

4.4.6-Trimethyl-1-phenyl-3,4-dihydro-1H-pyrimidinthion-(2) (3a)

a) *Nach Gl. (6)*: Zu 40 g *Anilin* (430 mMol) in 100 ccm *Aceton* wurden unter Rühren 56 g *Trimethylsilylsenföl* (430 mMol) in 250 ccm *Aceton* getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion trat Kristallisation ein. 69 g farblose Kristalle (69%) vom Schmp. 196° (Zers.).

b) *Nach Gl. (7)*: Eine Lösung von 5.0 g *Aniliniumrhodanid* (33 mMol) in 50 ccm *Aceton* wurde 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei kristallisierten 5.5 g (72%) vom Schmp. 196° (Zers.).

c) *Nach Gl. (10)*: Eine Lösung von 10 g *N-Phenyl-cyclohexanoniminiumrhodanid* (43 mMol) in 50 ccm *Aceton* wurde 3 Stdn. auf 50° erhitzt. Dabei kristallisierten 7.6 g farblose Blättchen (76%) vom Schmp. 196° (Zers.).

d) Die gleiche Reaktion wurde mit einer Lösung von 10 g *N-Phenyl-benzophenoniminiumrhodanid* (32 mMol) in 50 ccm *Aceton* durchgeführt. Es kristallisierten 4.8 g **3a** (65%).

Darstellung des Pyrimidinthions 3a, ausgehend von Mesityloxid

a) In eine Mischung von 65.5 g *Trimethylsilylsenföl* (500 mMol) und 49 g *Mesityloxid* (500 mMol) wurden unter Rühren 4.5 g *Wasser* (250 mMol) getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Gemisch i. Vak. destilliert. 57 g farbloses *2-Isothiocyanato-2-methyl-pentan-4* (**4**) (73%) vom Sdp_{1,0} 67°; n_D^{25} 1.5005.

7.85 g **4** (50 mMol) und 4.65 g *Anilin* (50 mMol) wurden vermischt. Umkristallisieren der zu einem festen Block durchkristallisierten Masse aus Äthylacetat ergab 9.5 g **3a** (82%).

b) In eine Lösung von 6.5 g *Trimethylsilylsenföl* (50 mMol) und 4.6 g *Anilin* (50 mMol) in 30 ccm Äthylacetat wurden unter Rühren 5.0 g *Mesityloxid* (50 mMol) in 20 ccm Äthylacetat getropft. Es kristallisierten 10 g **3a** (86%).

c) In eine Lösung von 5.0 g *Aniliniumrhodanid* (33 mMol) in 30 ccm Äthylacetat wurden unter Rühren 3.5 g *Mesityloxid* (34 mMol) getropft. Es kristallisierten 6.0 g **3a** (78%) vom Schmp. 196° (Zers.).

IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1690/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (232.3) Ber. C 67.20 H 6.94 S 13.80 Gef. C 67.48 H 7.01 S 13.76

4.5.6-Trimethyl-4-äthyl-1-phenyl-3.4-dihydro-1H-pyrimidinthion-(2) (**3b**) und 4-Methyl-4.6-diäthyl-1-phenyl-3.4-dihydro-1H-pyrimidinthion-(2) (**3c**)

a) *Nach Gl. (6)*: Eine Lösung von 29 g Trimethylsilylsenföls (220 mMol) in 100 ccm Butanon wurde unter Rühren zu 20.5 g Anilin (220 mMol) in 50 ccm Butanon getropft. 12 g farblose Kristalle (21 %) vom Schmp. 187°.

b) *Nach Gl. (7)*: Eine Lösung von 4.0 g Aniliniumrhodanid (26 mMol) in 30 ccm Butanon wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. 4.0 g Kristalle (59 %) vom Schmp. 187° (aus Äthylacetat).

Nach dem NMR-Spektrum handelt es sich in beiden Fällen um ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **3b** und **3c**.

IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1690/cm.

$C_{15}H_{20}N_2S$ (260.4) Ber. C 69.18 H 7.74 S 12.31 Gef. C 69.07 H 7.68 S 12.42

4.4.6-Trimethyl-1-[4-nitro-phenyl]-3.4-dihydro-1H-pyrimidinthion-(2) (**3a'**) *nach Gl. (6)*: Die Lösungen von 6.9 g 4-Nitranilin (50 mMol) und 6.55 g Trimethylsilylsenföls (50 mMol) in je 30 ccm Aceton wurden zusammengeschüttet. Es kristallisierten 8.0 g hellgelbe Kristalle (58 %) vom Schmp. 203° (Zers.).

IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1685/cm.

$C_{13}H_{15}N_3O_2S$ (277.3) Ber. C 56.30 H 5.45 S 11.56 Gef. C 56.18 H 5.42 S 11.51

2-Thioxo-1-phenyl-2.3.5.6.7.8-hexahydro-benzo[d]pyrimidin-4(1H)-spiro-cyclohexan (**3d**)

a) *Nach Gl. (6)*: Eine Lösung von 13.1 g Trimethylsilylsenföls (100 mMol) in 100 ccm Cyclohexanon wurde unter Rühren in eine Lösung von 9.3 g Anilin (100 mMol) in 100 ccm Cyclohexanon getropft. Nach 2 Wochen bei Raumtemp. wurde das Cyclohexanon i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit 150 ccm Äthylacetat versetzt. Die dabei ausgefallenen 11 g farbloser Kristalle wurden in 150 ccm warmem Benzol aufgenommen. Es verblieben 4.5 g N-Phenyl-cyclohexanoniminiumrhodanid vom Schmp. 132–133°. Beim Einengen des benzolischen Filtrats auf 80 ccm kristallisierten 4.0 g **3d** (13 %) vom Schmp. 162° (aus Methanol).

b) *Nach Gl. (8)*: Eine Lösung von 20 g N-Phenyl-cyclohexanoniminiumrhodanid (86 mMol) in 200 ccm Cyclohexanon wurde 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Das nach Abziehen des Cyclohexanons i. Vak. verbliebene Öl wurde mit 50 ccm Äthylacetat versetzt; 13 g farblose Kristalle (48 %) vom Schmp. 162° (aus Methanol).

IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1660/cm.

$C_{19}H_{24}N_2S$ (312.5) Ber. C 73.03 H 7.74 S 10.26 Gef. C 73.14 H 7.70 S 10.27

2-Thioxo-1-phenyl-1.2.3.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[d]pyrimidin-4-spiro-cyclopentan (**3e**)

a) *Nach Gl. (8)*: Eine Lösung von 7.0 g N-Phenyl-cyclopentanoniminiumrhodanid (32 mMol) in 40 ccm Cyclopentan wurde 2 Stdn. auf 100° erhitzt; Ausbeute 5.0 g farblose Kristalle (55 %) vom Schmp. 209° (Zers.) (aus Methanol).

b) *Nach Gl. (11)*: 7.0 g N-Phenyl-cyclopentanoniminiumrhodanid (32 mMol) wurden 30 Min. auf 120° erhitzt. Die zunächst farblose Kristallmasse verfärbte sich dabei grün, ohne zu schmelzen. Beim Waschen mit Methanol verblieben 3.0 g farblose Kristalle (66 %) vom Schmp. 209° (Zers.).

IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1690/cm.

$C_{17}H_{20}N_2S$ (284.4) Ber. C 71.79 H 7.09 S 11.27 Gef. C 71.93 H 7.04 S 11.26

4-Methyl-1.4.6-triphenyl-3.4-dihydro-1H-pyrimidinthion-(2) (3f)

a) *Nach Gl. (8)*: Eine Lösung von 4.0 g *N-Phenyl-acetophenoniminiumrhodanid* (16 mMol) in 50 ccm *Acetophenon* wurde 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die nach Abziehen des *Acetophenons* i. Vak. verbliebene Kristallmasse wurde mit *Methanol* gewaschen: 2.0 g farblose Kristalle (35%) vom Schmp. 215° (Zers.) (aus *Dimethylformamid*).

b) *Nach Gl. (11)*: 2.0 g *N-Phenyl-acetophenoniminiumrhodanid* (8 mMol) wurden 10 Min. auf 150° erhitzt. Beim Waschen der Reaktionsmasse mit *Äthylacetat* verblieben 0.60 g farblose Kristalle (42%) vom Schmp. 215° (Zers.).

IR (KBr): $\nu_{C=C}$ 1665/cm.

$C_{23}H_{20}N_2S$ (356.5) Ber. C 77.49 H 5.66 S 8.99 Gef. C 77.59 H 6.03 S 8.95

[460/69]