

Joachim Goerdeler und Jörg Neuffer¹⁾

s-Triazinthione, II²⁾

Synthese aus *N*-unsubstituierten Amidino-Verbindungen und Aroylsenfölen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

Amidine, Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe und Guanidine wurden mit Aroylsenfölen zu Triazinthionen **1**–**5** umgesetzt. Gute Ausbeuten wurden erzielt bei Kombination von schwach basischen Amidinoverbindungen mit wenig elektrophilen Senfölen. Im andern Fall trat die Bildung von Aroylamidinen in den Vordergrund. Zwischenstufen der Synthese wurden nur bei sterisch gehinderten Senfölen beobachtet. — Benzoyl- und Thiobenzoyl-isocyanat reagierten entsprechend zu Triazinonen. Einige chemische und physikalische Eigenschaften der Triazinthione werden mitgeteilt.

s-Triazinethiones, II²⁾

Synthesis by Treatment of *N*-unsubstituted Amidino Compounds with Aroyl Isothiocyanates

Triazinethiones of the type **1**–**5** were synthesized by reaction of amidines, isoureas, isothioureas or guanidines with aroyl isothiocyanates. Combination of weakly basic amidino compounds with weakly electrophilic isothiocyanates gave good yields. Otherwise formation of aroylamidines predominated. Intermediates were observed only with sterically hindered isothiocyanates. Benzoyl and thiobenzoyl isocyanates reacted similarly to give *s*-triazinones. — Some chemical and physical properties of the new compounds are listed.

Die vorliegende Untersuchungsreihe basiert auf Arbeiten, die sich mit der Synthese von Pyrimidinthionen aus Enaminen und Acylsenfölen befaßten³⁾. Zu prüfen, ob Amidine entsprechend zu Triazinthionen reagieren, erschien lohnend, weil monofunktionelle Triazinthione bisher sehr wenig bekannt sind. Zwei Einzelbeobachtungen aus früherer Zeit^{4,5)} zeigten bereits, daß aus *N*-substituierten Isothioharnstoffen und Benzoylsenfölen Triazinthione entstehen können⁶⁾.

Die Aufklärung der genauen Struktur dieser Triazine erfolgte in unserer 1. Mitteilung²⁾. Dort wurde ferner gesagt, daß Amidinoverbindungen mit Acylsenfölen ziemlich allgemein Triazinthione bilden. Wir möchten hier und in folgenden Mitteilungen diese Auffassung belegen und Einzelheiten über Verlauf und Grenzen der Reaktion bringen.

¹⁾ Die Arbeiten über Triazinthione wurden von 1966 bis 1969 ausgeführt. Ein Teil der Ergebnisse befindet sich in der Dissertation *J. Neuffer*, Univ. Bonn 1968.

²⁾ I. Mittel.: *J. Goerdeler* und *J. Neuffer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2791.

³⁾ *J. Goerdeler* und *D. Wieland*, *Chem. Ber.* **100**, 47 (1967); dort auch frühere Literatur.

⁴⁾ *T. B. Johnson* und *M. S. Elmer*, *Amer. chem. J.* **30**, 167 (1903).

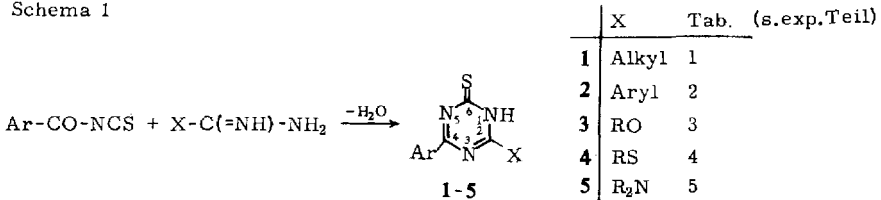
⁵⁾ *J. B. Douglass* und *F. B. Dains*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 719 (1934).

⁶⁾ Vgl. auch *A. Schöberl* und *K. H. Magosch*, *Liebigs Ann. Chem.* **742**, 85 (1970).

Umfang, Ausführung, Verlauf

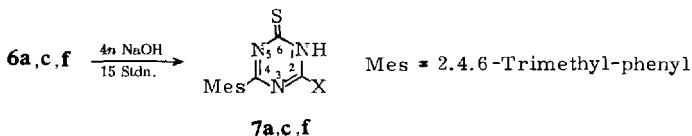
Man kann nach dem allgemeinen Schema 1 Amidine zu **1** und **2**, Isoharnstoffe zu **3**, Isothioharnstoffe zu **4** und Guanidine zu **5** umsetzen. Vorteilhafterweise tropft man im Zweiphasen-Verfahren Aroylsenföle und Natronlauge gleichzeitig zu der mit Benzol

Schema 1



überschichteten wäßrigen Lösung des Amidin-hydrochlorids. Man vermeidet so den Einsatz der oft instabilen freien Basen. Die Reaktion verläuft schon bei Raumtemperatur schnell, kenntlich an der Gelbfärbung. Hydrolyse der Acylsenföle tritt praktisch nicht ein. Die Isolierung geschieht über die Natriumsalze der Thione, die oft im Wasser schwer löslich sind. Im Einzelnen ergeben sich daraus Unterschiede in der Aufarbeitung. — Die Ringsynthese geschieht also nach dem Prinzip C—N—C + N—C—N. Sie muß als Zweistufen-Reaktion aufgefaßt werden, doch sind normalerweise Zwischenverbindungen des Typs **6** weder zu isolieren noch in Lösung sicher nachzuweisen⁷⁾. Das unterscheidet die Reaktion charakteristisch von den analogen Umsetzungen der Enamine³⁾.

Eine Ausnahme machen Mesitylsenföle und [2.6-Dichlor-benzoyl]-senföle⁸⁾, die oft isolierbare 1:1-Addukte bilden.



6, 7	a	b	c	d	e	f	g
Ar	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	2.6-Dichlor-phenyl
X	C ₆ H ₅	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	(CH ₃) ₂ N	(C ₂ H ₅) ₂ N	Piperidino	Piperidino

Die Verbindungen **6** sind thermisch recht stabil; sie cyclisieren erst nach längerer Alkalieinwirkung. Hierbei reagiert das Guanidinderivat **6f** am langsamsten.

⁷⁾ Das gilt auch für Umsetzungen der freien Basen ohne Natronlauge im homogenen Medium.

⁸⁾ Bei der Umsetzung dieses Senföls mit Benzamidin im Zweiphasen-Verfahren reagiert das 1:1-Addukt schnell zum Triazin weiter.

⁹⁾ Die Darstellung von Mesitylsenföle aus dem entsprechenden Chlorid erfolgt glatt. Dagegen reagiert 2.6-Dichlor-benzoylchlorid mit NaSCN viel langsamer als z. B. Benzoyl- oder *p*-Nitro-benzoylchlorid.

Einfluß von Struktur und Lösungsmittel

Von großem Einfluß auf die Ausbeute sind Basentyp und Art des Senföls; Geringe Basizität der Amidinoverbindung und geringe Elektrophilie des Acylsenföls fördern die Triazinbildung. Dieses belegen die folgenden empirisch gefundenen Reihen, die jeweils am Anfang die bestgeeigneten Komponenten enthalten:

Amidino-Verbindungen: Isothioharnstoffe, Isoharnstoffe > *p*-Nitro-benzamidin > Benzamidin > Acetamidin > *N,N*-Diäthyl-guanidin

Senföle: [*p*-Methoxy-benzoyl]-senföl > [*p*-Methyl-benzoyl]-senföl > Benzoylsenföl > [*p*-Chlor-benzoyl]-senföl > [*p*-Nitro-benzoyl]-senföl.

Bei den günstigen Kombinationen sind Ausbeuten von 70–90% zu erwarten, bei den ungünstigen viel geringere. Wir werden in einer folgenden Mitteilung zeigen, daß in letzteren Fällen die Imidoysenföle weit bessere Resultate geben. In die Regel fügt sich, daß Acetylsenföl mit Benzamidin im Einphasen-Verfahren nur ca. 2% Triazin liefert, Äthoxycarbonyl-senföl dagegen generell sehr glatt reagiert¹⁰.

Eine Ausnahme von der Regel bildet [*o,o'*-Dichlor-benzoyl]-senföl, das mit Benzamidin und Pentamethylguanidin Ausbeuten von 90% ergibt (Deutung s. unten). Auch die Art des Lösungsmittels ist von Bedeutung. Ein unpolares Lösungsmittel scheint geeigneter zu sein als ein polares. Jedenfalls erwies sich im Zweiphasen-Verfahren Benzol anderen Medien, wie z. B. Äther oder Essigester, überlegen.

Nebenreaktion: Acylierung der Amidinoverbindung

Die beschriebene Reaktion gibt nur einen Teil des Gesamtverlaufs wieder. Sie wird nämlich in fast allen Fällen begleitet von der Acylierungsreaktion:



Der grundsätzliche Dualismus in der Reaktionsweise der Acylsenföle ist schon früheren Bearbeitern der Verbindungsklasse aufgefallen¹¹). Die vorher mitgeteilten Strukturabhängigkeiten der Triazinausbeute gelten reziprok für die Acylierungsreaktion; sie wird also begünstigt durch hohe Basizität des Amidins und hohe Elektrophilie (entsprechend auch hoher Carbonylaktivität) des Senföls. Die Summe von acylierter Amidinoverbindung und Triazin erreicht in vielen Fällen fast 100%.

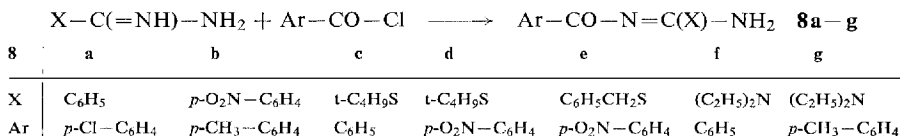
Die Acylierungsreaktion wird bezeichnenderweise praktisch ausgeschaltet, wenn die Carbonylgruppe sterisch abgeschirmt ist. Sowohl Mesitoylsenföl als auch [2,6-Dichlor-benzoyl]-senföl ließen weder während der Reaktion zum 1:1-Addukt, noch bei der anschließenden Cyclisierung zum Triazin Rhodanwasserstoff entstehen. Dieser Befund unterstützt wohl eher die Annahme, daß die beiden elektrophilen Zentren der Acylsenföle unabhängig voneinander reagieren, als die Annahme, daß der Dualismus auf einem Gleichgewicht Acylsenföl \rightleftharpoons Acylrhodanid beruht¹²).

¹⁰) Näheres in einer folgenden Mitteilung.

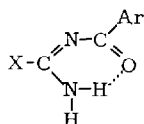
¹¹) Z. B. A. E. Dixon und J. Taylor, J. chem. Soc. [London] **93**, 684 (1908).

¹²) F. Krüger und H. Rudy, Liebigs Ann. Chem. **696**, 214 (1966).

Zur Sicherung der Struktur wurden einige Acylierungsprodukte unabhängig nach bekannten Verfahren dargestellt:



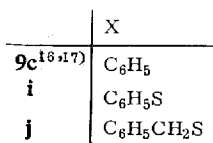
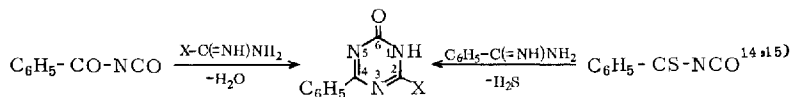
In Pyridin ergibt die Acylierung, wie schon beobachtet¹³⁾, ohne erkennbare Zwischenstufe *N,N'*-diaroylierte Basen, selbst bei äquimolarem Ansatz. Auffällig und erschwerend für die Reinigung ist die gute Löslichkeit der Verbindungen **8**, teils sogar



in Petroläther. Chelatisierung dürfte hierfür die Ursache sein. Im Einklang hiermit stehen die tiefe Lage der Carbonylbande (1550–1630/cm) und die auch bei großer Verdünnung unverändert bleibenden NH-Banden bei 3480–3500/cm (scharf) und 3200–3300/cm (unscharf) in CHCl₃.

Aroylisocyanate + Amidinoverbindungen

Zum Vergleich wurde die Reaktion von Benzoyl- und Thiobenzoylisocyanat mit einigen Basen geprüft. Wegen der großen Wasserempfindlichkeit dieser Verbindungen verbot sich das Zweiphasen-Verfahren. Schon hierdurch ist die Synthese umständlicher. – Der Verlauf entsprach dem allgemeinen Schema:

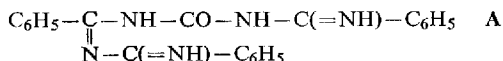


- ¹³⁾ H. L. Wheeler, T. B. Johnson und D. F. McFarland, J. Amer. chem. Soc. **25**, 787 (1903); R. von Walther und A. Grossmann, J. prakt. Chem. (2) **78**, 478 (1908).
- ¹⁴⁾ Die Reaktion mit *N*-Phenyl-benzamidin zum Triazinonderivat wurde schon früher beschrieben (J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **99**, 782 (1966)).
- ¹⁵⁾ Entsprechend gibt Diphenylthiocarbamoyl-isocyanat mit Benzamidin **9**, X = (C₆H₅)₂N (Dissertation D. Wobig, Univ. Bonn 1968).
- ¹⁶⁾ Von A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 161, 2919 (1890), auf anderem Weg hergestellt.
- ¹⁷⁾ E. Degener, H. G. Schmelzer und H. Holtschmidt, Angew. Chem. **78**, 981 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 960 (1966).

Zwischenverbindungen wurden nicht festgestellt. Die Ausbeuten (82–91%) lassen einen Einfluß der Base nicht erkennen. Wegen der höheren Elektrophilie der Iso-cyanatgruppe ist hier eine Konkurrenz mit der Carbonylgruppe offenbar weitgehend ausgeschaltet.

Ein von *Degener, Schmelzer* und *Holtzschmidt*¹⁷⁾ mitgeteiltes Verfahren ist wahrscheinlich für die Synthese von **9** vorteilhafter.

Dem primären Umsetzungsprodukt von 2 Mol Benzamidin mit Thiobenzoyliso-cyanat war früher¹⁴⁾ die offenkettige Formel **A** zugeschrieben worden. Tatsächlich handelt es sich um das Benzamidiniumsalz von **9c**, wie die unabhängige Synthese beweist.



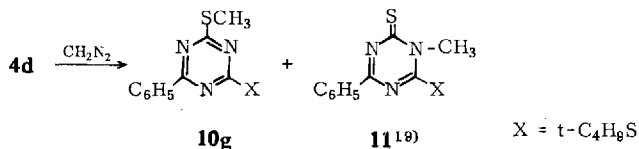
Chemische Eigenschaften

Die kristallinen gelben Triazinthione **1–5** sind in Substanz beständig, in Lösung verändern sie sich allmählich, beim Schmelzen erfolgt stets leichte Zersetzung. Für die Reinheitskontrolle ist Dünnschichtchromatographie besser geeignet als Schmelzpunktsbestimmung. Sie lösen sich – außer in Pyridin, DMF und DMSO – nur mäßig bis schlecht, abnehmend in der Reihenfolge $\text{X} = \text{RO} > \text{RS} > \text{R} > \text{R}_2\text{N}$.

In 2*n* Säure sind sie ebenso wie in Wasser unlöslich, mit konzentrierten Mineralsäuren bilden sie lösliche, intensiv gelbe Salze. Auch mit Basen entstehen Salze, die jedoch farbschwächer sind als die Neutralverbindungen. Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit dieser Salze in Wasser; sie werden z. B. aus äthanolischer Lösung mit Wasser gefällt. Ein besonderer Einfluß des Kations ist hierbei nicht zu beobachten. Auch die Natriumsalze der Triazinone **9** sind in Wasser schwerlöslich.

Die Thiongruppe kann nach konventionellen Methoden leicht abgewandelt werden. Beispielsweise führt Methylierung mit $\text{CH}_3\text{J}/\text{NaOH}$ zu den entsprechenden Methylmercapto-triazinen **10**¹⁸⁾. Oxydation mit Jod/Triäthylamin ergibt Disulfide¹⁸⁾, mit H_2O_2 Triazinone des Typs **9**¹⁸⁾. Hierbei werden Alkylmercaptogruppen des Ringes nicht verändert. Alle diese Umsetzungen verlaufen fast quantitativ.

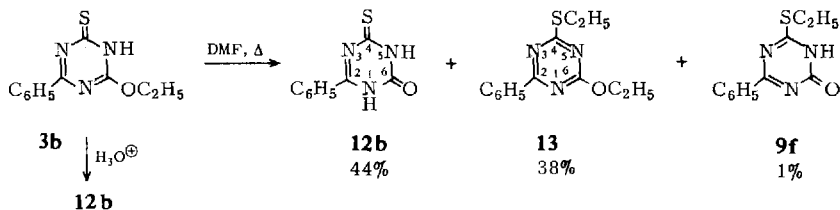
Diazomethan führt zu einem Gemisch von *S*-Methyl- (ca. 85%) und *N*-Methyl-Verbindung (ca. 10%).



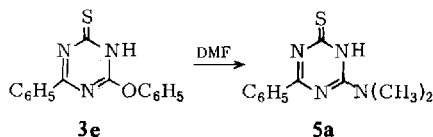
Triazinthione mit Alkoxygruppen erleiden thermisch Transalkylierungen, wie in einem Beispiel genauer untersucht wurde:

¹⁸⁾ Beispiele im Versuchsteil.

¹⁹⁾ Charakteristik und Strukturbeweis werden in einer folgenden Mitteil. gebracht.



Die gleichen Triazinthione sind auch säureempfindlich, worauf schon bei ihrer Synthese Rücksicht genommen werden muß. Die Umsetzung geht schon bei Raumtemperatur relativ schnell und quantitativ vor sich. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang schließlich folgende glatte Austauschreaktion:



Spektren

Die stärkste UV-Absorption der Triazinthione **1**–**5** und der Methylthioäther **10** liegt im Bereich 260–300 nm (oft mit zwei Banden); die Verbindungen **1**–**4** haben ferner eine weniger intensive Bande bei 350–400 nm, z. B. (in Dioxan):

- 2a**: 270 nm ($\lg \epsilon$ 4,5), 390 (2,9);
2c: 276 (4,5), 300 (4,4), 382 (3,1);
3b: 263 (4,3), 355 (3,1); **3m**: 281 (4,5), 367 (3,5);
4g: 268 (4,7), 355 (3,1);
10b: 270 (4,6), 292 (4,5);
10d: 256 (4,5).

Die in Lösung gelben Addukte **6** besitzen drei UV-Banden, z. B. **6b** (Dioxan): 258 nm ($\lg \epsilon$ 4,4), 306 (4,0) und 376 (2,1).

In den charakteristischen IR-Spektren liegt der intensivste Absorptionsbereich der Triazine **1**–**5** zwischen 1500–1590/cm (C=N bzw. Ring). In KBr wird dort meist eine mit mehreren Schultern versehene Doppelbande bei 1530–1550 und 1550–1580, in Chloroform meist nur eine sehr intensive, vielfach strukturierte Bande bei 1490 bis 1560/cm beobachtet. Eine mittlere bis starke Bande bei 1190–1230/cm (**1**–**4**) in KBr ist vermutlich der C=S-Gruppe zuzuordnen; sie fehlt entsprechenden Triazinonen (keines von neun verglichenen Paaren zeigte eine Ausnahme). Von Loughran und Mitarbb.²⁰ wird für die Thionbande von **2a** (sowie von Triazindithionen und Tri-thiocyanursäure) ein Wert nahe bei 1150/cm angegeben. Auch unsere Verbindungen **1**–**5** zeigten (in KBr) dort gewöhnlich eine mittlere Bande (außer der eben erwähnten); sie verschwand beim Übergang zum entsprechenden Triazinon aber nicht vollständig.

Ob eine sehr schwache Bande bei 2580/cm (CHCl₃) mancher Verbindungen **2**–**4** auf eine SH-Tautomerie zurückgeht, ist fraglich.

²⁰ G. A. Loughran, G. F. Ehlers, W. J. Crawford, J. L. Burkett und J. D. Ray, Appl. Spectroscopy **18**, 129 (1964).

Die Verbindungen **6** lassen meist zwei NH-Banden erkennen (3460–3480 und 3370/cm, in CHCl_3). Eine stark verdünnte CCl_4 -Lösung von **6c** weist dagegen drei Banden bei 3470, 3400 und 3375/cm auf. Die Addukte absorbieren in KBr ferner bei 1640–1660/cm (mittelstark, $\text{C}=\text{O}$) und 1610–1620/cm (stark, $\text{C}=\text{N}$ oder NH). In Chloroform tritt zusätzlich eine ziemlich schwache Bande bei 1710/cm auf. Das NMR-Spektrum von **6e** in CDCl_3 hat zwei NH-Signale bei τ 2.13 ($\sim 2\text{H}$) und 1.65 ($\sim 1\text{H}$); sie verschwinden nach Deuterierung.

Aus diesen Daten folgern wir, daß 1. die Verbindungen **6** im festen Zustand und z. T. in Lösung über H-Brücken assoziiert vorliegen, 2. ihre Tautomerie im Sinn der angegebenen Struktur (d. h. mit NH_2 -Gruppe) weitgehend fixiert ist.

Die Thioäther **10** sind charakterisiert durch eine beherrschende Bande (manchmal aufgespalten) zwischen 1490–1525/cm und eine mittelstarke bei 1240–1260/cm (CHCl_3). Die Carbonylbande der Verbindungen **9** wurde zwischen 1655–1680/cm (KBr) festgestellt.

Abschließende Beurteilung

Die hier beschriebene Synthese erlaubt die gezielte Darstellung einer großen Zahl von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Triazinthionen, die andersartig, z. B. auf der Basis Cyanurchlorid, nur viel umständlicher herzustellen wären²¹⁾. Wegen der bekannten vielfältigen Abwandelbarkeit der Thiongruppe sind die Verbindungen für weiterführende Synthesen gut geeignet.

Die Bedeutung der Methode wird eingeschränkt durch die geringe Ausbeute bei ungünstigen Kombinationen und durch die damit verbundene Schwierigkeit, Verbindungen mit zwei Alkylsubstituenten im Ring zu erhalten. Auch substituentenfreie Positionen (H statt X und/oder Ar in **1–5**) ließen sich durch Direktsynthese bisher nicht erzielen²²⁾.

Für die Anfertigung der Analysen danken wir Frau *Johanna Schütz*. Dem *Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen, Landesamt für Forschung*, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Bereitstellung von Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte — falls nicht anders angegeben — 3 Sek. nach dem Aufstreuen auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Rohprodukt.

Die Tab. 1–8 führen nicht sämtliche Verbindungen der Dissertation¹⁾ auf.

²¹⁾ Triazinthione mit zwei gleichen Arylresten lassen sich vorteilhaft herstellen: ^{21a)} *H. Weidinger* und *J. Kranz*, Chem. Ber. **96**, 2070 (1963); ^{21b)} *R. R. Schmidt*, Chem. Ber. **98**, 334 (1965).

²²⁾ Formamidiniumacetat ergab mit Benzoylsenföf und Natronlauge vorwiegend Benzoylthioharnstoff.

I. Ausgangsverbindungen

Nachfolgend werden für einige bekannte Verbindungen von Literaturangaben abweichende Arbeitsvorschriften angegeben und einige neue Beobachtungen mitgeteilt.

a) Amidinoverbindungen

O-n-Butyl-isoharnstoff·HCl: Das nach *Basterfield*²³⁾ erhaltene Öl erstarrte nach kurzer Zeit. Ausb. 96%, Schmp. 70–72° (Zers.).

O-Phenyl-isoharnstoff·HCl: Die Vorschrift von *Bechlers*²⁴⁾ wurde etwas vereinfacht. In 330 g (3.5 Mol) geschmolzenes *Phenol* werden unterhalb 60° 13.5 g (0.32 Mol) *Cyanamid* eingetragen, dann 23.5 g (0.64 Mol) *Chlorwasserstoff* unter Rühren eingeleitet. (Die Reaktion ist exotherm, auf genaues Einhalten der angegebenen Menge HCl scheint es nicht anzukommen.) Anschließend wird bei 140° Innentemp. unter intensivem Rühren ein langsamer HCl-Strom durchgeleitet; die Mischung färbt sich dabei rotbraun. Nach dem Erkalten wird das *Phenol* i. Vak. abgezogen; das zurückbleibende braune Öl kristallisiert bei Zugabe von *Aceton*. Ausb. 35 g (63%) farblose Kristalle, für weitere Umsetzungen genügend rein. Schmp. 170° (Zers.).

N,N-Dialkyl-guanidine: In Abwandlung von I. c.²⁵⁾ werden 0.1 Mol *N,N-Dialkyl-aminhydrochlorid*, 5.3 g (0.126 Mol) *Cyanamid* und 100 ccm käuflicher Amylalkohol 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. *N,N-Dibenzyl-guanidin·HCl* bleibt kristallin zurück (Schmp. ca. 230° (Zers.)), *N,N-Diäthyl-* und *N,N-Pentamethylen-guanidin·HCl* werden als Öle erhalten, die beim Anreiben mit Äther allmählich kristallisieren. Ausb. ca. 90%.

b) Acylsenföle

Benzoylisothiocyanat: Nach I. c.²⁶⁾ ergibt ein Ansatz mit 1 Mol *Benzoylchlorid* 73–76% (statt 47%) Ausb. bei Destillation des Produkts i. Hochvakuum. Sdp._{0.01} 68–70°, Sdp._{0.7} 101°; Schmp. –4° bis –3°. Die farblose Verbindung ist bei –25° völlig haltbar.

[4-Methoxy-benzoyl]-isothiocyanat: Nach I. c.²⁷⁾ werden aus 111 g *Anisoylchlorid* 98 g (78%) des *Senföls* erhalten. Sdp._{0.01} 90–92°. Die Substanz wird sehr schnell gelb.

[p-Chlor-benzoyl]-isothiocyanat: Nach I. c.²⁷⁾ werden aus 87.5 g *p-Chlor-benzoylchlorid* 77–81 g (ca. 80%) des *Senföls* erhalten. Sdp._{0.1} 91°.

[p-Nitro-benzoyl]-isothiocyanat: Analog aus 186 g *p-Nitro-benzoylchlorid* Ausb. 125–135 g (60–65%). Sdp._{0.01} 122–125°, Schmp. 92° (CCl₄) (Lit.²⁸⁾: 90–92°.

[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-isothiocyanat: 18.3 g (0.1 Mol) *Mesitylchlorid* in 20 ccm absol. *Aceton* werden innerhalb 30 Min. zu einer auf 40° erwärmten Lösung von 9.7 g (0.1 Mol) *Kaliumrhodanid* in 120 ccm absol. *Aceton* unter Rühren getropft, dann noch weitere 30 Min. bei 40° gerührt. Man filtriert, verdampft das *Aceton* i. Vak. und destilliert den Rückstand

²³⁾ *S. Basterfield* und *E. C. Powell*, *Canad. J. Res.* **1**, 261 (1929).

²⁴⁾ Dissertation *F. Bechlers*, Univ. Bonn 1953.

²⁵⁾ *C. E. Braun* und *W. M. Randall*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2134 (1934); *M. Willig*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1953.

²⁶⁾ *Houben-Weyl-Müller*, *Methoden der organ. Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 879, G. Thieme, Stuttgart 1955; s. hierzu auch *P. A. Smith* und *R. O. Kan*, *J. org. Chemistry* **29**, 2261 (1964).

²⁷⁾ *E. Hoggarth*, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1160.

²⁸⁾ *K. M. Muraveva* und *T. P. Sycheva*, *Zhur. obshei Khim* **26**, 898 (1956), *C. A.* **50**, 14597 (1956).

zweimal i. Vak. Ausb. 14.0 g (68%) farbloses, schnell gelb werdendes Öl. Sdp._{0.1} 78–80°, Schmp. 4–6°, n_D^{20} 1.5922.

$C_{11}H_{11}NOS$ (205.3) Ber. S 15.62 Gef. S 15.20

[2,6-Dichlor-benzoyl]-isothiocyanat: Ein Gemisch von 21.0 g (0.1 Mol) *2,6-Dichlor-benzoylchlorid* und 8.1 g (0.1 Mol) *Natriumrhodanid* in 200 ccm absol. Aceton wird 60 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren, Verdampfen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. werden 14.8 g (64%) farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp.₁ 105–106°, Schmp. 25–27°, n_D^{25} 1.6202.

$C_8H_3Cl_2NOS$ (232.1) Ber. S 13.82 Gef. S 13.39

II. s-Triazinthione

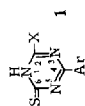
A. **1 und 4 aus den Salzen von Alkanamidinen bzw. Isothioharnstoffen**: Zu der mit 40 ccm Benzol überschichteten Lösung von 0.01 Mol *Alkanamidin·HCl* bzw. eines *Isothiuroniumsalzes* in 10 ccm Wasser werden in 10–15 Min. unter intensivem Rühren gleichzeitig 1. 10 ccm *1n NaOH*, 2. 0.01 Mol *Acylsenföl* in 10 ccm trockenem Benzol getropft. Die organische Phase färbt sich sofort gelb (die Farbintensität ist unterschiedlich, bei *[p-Methoxy-benzoyl]-senföl* oft nur gering). Anschließend werden weitere 10 ccm *2n NaOH* in 10 Min. zugetropft. Hierbei geht die Farbe in die wäßrige Phase über, meist fällt, manchmal verzögert, ein feinkristalliner, fast farbloser (bei Derivaten von *[p-Nitro-benzoyl]-senföl* gelber) Niederschlag. Man rührt noch weitere 60 Min., gibt dann falls erforderlich, eine zur Lösung des Niederschlages ungefähr ausreichende Menge Äthanol (nachfolgend als ccm A bezeichnet) hinzu. Es ist weniger eine vollständige Lösung des Niederschlages, als eine glatte Phasentrennung wichtig. Besonders bei den mit niedrigen Ausbeuten entstehenden Triazinthionen sollte die angegebene Menge Äthanol nicht überschritten werden.

Die benzolische Schicht wird mit 10 ccm *2n NaOH* ausgeschüttelt (evtl. unter Zusatz von wenig Äthanol); sie ist dann farblos (außer bei Alkanamidinen) und klar, andernfalls muß nochmals mit *2n NaOH* ausgeschüttelt werden. Die vereinigten Alkali-Extrakte werden (falls sie Äthanol enthalten, mit Wasser verdünnt) mit *2n H₂SO₄* auf pH 4–5 gebracht. Die *Triazinthione* fallen hierbei als meist schnell kristallisierende Öle aus. Man schüttelt den Ansatz zur besseren Koagulation einige Zeit auf der Maschine, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Wasser.

B. **2, 3 und 5 aus den Salzen von (substituierten) Benzamidinen, Isoharnstoffen bzw. Guanidinen**: Wie bei A werden zu der mit Benzol überschichteten Lösung der *Hydrochloride* (das des *p-Chlor-* und *p-Methoxy-benzamidins* wird in 20 ccm Wasser, das des *p-Nitro-benzamidins* und *N,N-Dibenzyl-guanidins* in 40 ccm Wasser gelöst bzw. suspendiert) gleichzeitig 10 ccm *4n NaOH* und die Lösung des *Senföls* in Benzol getropft. Die gelbe Farbe der Benzolschicht geht bald in die wäßrige Phase über, oft fällt nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag, manchmal ein Öl aus. Man rührt dann noch weitere 60 Min. und arbeitet wie bei A auf. Die Natriumsalze der Guanidinderivate **5** bleiben oft in der organischen Phase suspendiert und lösen sich nicht in der wäßrigen. Hier wird schließlich mit 20 ccm Äthanol/Wasser (1 : 1) ausgeschüttelt (die Benzolschicht muß nach Trocknen und Eindampfen Rückstände geben, die sich in Benzol wieder leicht lösen, andernfalls enthält sie noch Na-Salz des Triazinthions). Bei den Isoharnstoff-Salzen **3** wird auf pH 6 angesäuert.

Variation B': Der nach B hergestellte Ansatz wird nach dem 60min. Rühren unter Nachspülen mit Methanol in einen Scheidetrichter gegeben. Es wird dreimal mit je 25 ccm eines Benzol/ CCl_4 -Gemisches (1 : 1) ausgeschüttelt. (Falls keine Phasentrennung erfolgt, mehr CCl_4 zusetzen!) Die vereinigten organischen Extrakte schüttelt man mit 15 ccm *2n NaOH* aus und säuert dann die wäßrige Phase an. Aufarbeitung wie bei A.

Tab. 1. Dargestellte 2-Alkyl-4-aryl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thione-(6)



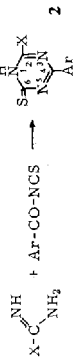
-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6)	Nr.	X Ar	Methode A*)	ccm Ausb.	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
2-Methyl-4-phenyl-	1a ³⁰⁾	CH ₃ C ₆ H ₅	A	—	29	Kurze gelbe Nadeln 262—266° (Acetonitril)	C ₁₀ H ₉ N ₃ S (203.3)	C 59.09 58.98 H 4.46 4.65 N 20.67 20.15 S 15.78 15.82 N 15.04 14.67 S 11.48 11.53
2-Benzyl-4-phenyl-	1b	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	A	10	32	Gelbgelbe Nadeln 204—206° (Acetonitril)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S (279.4)	
2-Phenäthyl-4-phenyl-	1c	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	A	10	27	Gelbe Nadeln 215—217° (Acetonitril)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S (293.4) (284) ²⁹⁾	N 14.32 14.59 S 10.93 10.96
2-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	1d	CH ₃ C ₆ H ₄ —OCH ₃ (p)	A	15	64	Gelbe Nadeln 240—242° (Acetonitril)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS (233.3)	C 56.63 56.62 H 4.75 4.63 N 18.01 17.76 S 13.74 13.66
2-Äthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	1e	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ —OCH ₃ (p)	A	—	64	Blaßgelbe lange Nadeln, 219—220° (Acetonitril)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS (247.3)	C 58.28 58.48 H 5.30 5.41 N 16.99 17.17 S 12.97 12.84
2-Benzyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	1f	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₄ —OCH ₃ (p)	A	20	67	Gelbe Nadeln 222—224° (Acetonitril)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS (309.4)	N 13.58 13.36 S 10.36 10.40
2-Phenäthyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	1g	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ —OCH ₃ (p)	A	10	66	Verflizte blaßgelbe Nadeln, 223° (Acetonitril)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS (323.4)	N 12.99 13.13 S 9.91 9.95

*) Siehe S. 1588.

29) Kryoskop. in Campher bestimmt.

30) Die Verbindung wurde schon von K. R. Huffmann und F. C. Schaefer, J. org. Chemistry 28, 1812 (1963), dargestellt; dort Schmp. 230.5—233°.

Tab. 2. 2.4-Diaryl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thione-(6), dargestellt gemäß



-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6)	Nr.	X Ar	Methode A *)	ccm Ausb.	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
2.4-Diphenyl-	2a ^{21,31)}	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	B	20	42—45	Orangegelbe Nadeln 204—206° (vorher Übergang i. Prismen) (Toluol)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ S (265.3)	N 15.84 15.72 S 12.08 12.04
2-Phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	2b	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ —CH ₃ (<i>p</i>)	B	20	61	Gelbe Kristalle 179—181° (Toluol)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S (279.4) (270) ²⁹⁾	N 15.04 14.99 S 11.48 11.45
2(4)-Phenyl-4(2)- [4-methoxy-phenyl]-	2c	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ —OCH ₃ (<i>p</i>) C ₆ H ₄ —OCH ₃ (<i>p</i>) C ₆ H ₅	B B	40 30	80 44	Gelbe verfilzte Nadeln 198—201° (Toluol oder Chlor- benzol)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ OS (295.4) (298) ²⁹⁾	N 14.23 14.36 S 10.86 10.90
2(4)-Phenyl-4(2)- [4-chlor-phenyl]-	2d	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ —Cl(<i>p</i>) C ₆ H ₄ —Cl(<i>p</i>) C ₆ H ₅	B B	25 30	37 44	Orangegelbe Nadeln 206—209° (Toluol)	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ S (299.8)	N 14.02 13.80 S 10.70 10.49
2(4)-Phenyl-4(2)- [4-nitro-phenyl]-	2e	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ —NO ₂ (<i>p</i>) C ₆ H ₄ —NO ₂ (<i>p</i>) C ₆ H ₅	B B	25 —	13 61	Rostrote kleine Nadeln, 206—208° (Toluol)	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (310.3)	C 58.04 58.14 H 3.25 3.75 N 18.05 17.58 S 10.33 10.08

2-Phenyl-4-[2,6-dichlor-phenyl]-	C_6H_5 $C_6H_3Cl_2$ -(2.6)	B	30	90	Gelbe Säulen, 163° (Essigester)	$C_{15}H_9Cl_2N_3S$ (334.2)	S	9.59	9.76
2-[4-Methoxy-phenyl]- 4-[4-chlor-phenyl]-	$C_6H_4-OCH_3$ -(p) C_6H_4-Cl -(p)	B	50	38	Verfärbte gelbe Nadeln 228—229° (Chlorbenzol)	$C_{16}H_{12}ClN_3OS$ (329.8)	N S	12.74 9.72	12.43 9.87
2-[4-Chlor-phenyl]- 4-p-tolyl-	C_6H_4-Cl -(p) $C_6H_4-CH_3$ -(p)	B'	45	59	Orangegelbe Nadeln 201° (Chlorbenzol oder Chloroform)	$C_{16}H_{12}ClN_3S$ (313.8) (303) 29)	N S	13.39 10.22	12.87 10.34
2-[4-Nitro-phenyl]- 4-p-tolyl-	$C_6H_4-NO_2$ -(p) $C_6H_4-CH_3$ -(p)	B'	—	79	Rotbraune Nadeln 214—216° (Schmelze erstarrt) (Chlorbenzol)	$C_{16}H_{12}N_4O_2S$ (324.3)	N S	17.27 9.89	17.12 9.89
2-[4-Nitro-phenyl]- 4-[4-chlor-phenyl]-	$C_6H_4-NO_2$ -(p) C_6H_4-Cl -(p)	B'	—	55	Orangegelbe Kristalle 212—213° (Schmelze erstarrt) (Toluol)	$C_{15}H_9ClN_4O_2S$ (344.8)	C H N S	52.25 2.63 16.25 9.30	52.51 2.80 16.14 9.48

*) Siehe S. 1588.

30) C. Grundmann, H. Ulrich und A. Kreuzberger, Chem. Ber. **86**, 181 (1953).



Tab. 3. Dargestellte 2-Alkoxy(2-Phenoxy)-4-aryl-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-thione-(6)

-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-thion-(6)	Nr.	R Ar	Methode A *)	ccm A *)	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.-32)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
2-Methoxy-4-phenyl-	3a	CH ₃ C ₆ H ₅	B	10	61	Blaßgelbe Nadeln 160—162° (Essigester)	C ₁₀ H ₉ N ₃ OS (219.3)	N 19.17 S 14.62	19.29 14.61
2-Äthoxy-4-phenyl-	3b	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	B	10	66	Gelbe Prismen 166—168° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS (233.2)	C 56.63 H 4.75 N 18.01	56.53 5.29 18.24
2-Isopropoxy-4-phenyl-	3c	i-C ₃ H ₇ C ₆ H ₅	B	—	66	Gelbe Prismen 161—163° (Essigester)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS (247.3)	N 16.99 S 12.97	17.30 12.88
2-Cyclohexyloxy-4-phenyl-	3d	c-C ₆ H ₁₁ C ₆ H ₅	B	10	66	Gelbe Prismen 172° (Essigester)	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ OS (287.4)	N 14.62 S 11.16	14.60 11.21
2-Phenoxy-4-phenyl-	3e	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	B	15	64	Blaßgelbe lange Nadeln, 154—156° (Essigester)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ OS (289) ³³⁾	N 14.94 S 11.40	15.01 11.41
2-Benzyl-4-phenyl-	3f	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	B	30	65	Hellgelbe Nadeln 138—140° (Chloroform oder Essigester)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ OS (295.4)	N 14.23 S 10.86	14.47 10.84
2-Äthoxy-4- <i>p</i> -tolyl-	3g	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ —CH ₃ (<i>p</i>)	B	—	80	Gelbe Nadeln 208—211° (Aceton)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS (247.3)	N 16.99 S 12.97	17.51 12.94

2-Methoxy-4-[4-methoxy-phenyl]-	3h	CH ₃ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	B	70	89	Blaßgelbe lange Nadeln, 200—205° (Aceton)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (249.3)	N 16.86 S 12.86	17.45 12.92
2-Äthoxy-4-[4-methoxy-phenyl]-	3i	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	B	40	92	Blaßgelbe Nadeln 190—194° (Essigester)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (263.3)	N 15.96 S 12.18	16.21 12.04
2-Cyclohexyloxy-4-[4-methoxy-phenyl]-	3j	c-C ₆ H ₁₁ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	B	20	91	Gelbe Kristalle 206—208° (Chloroform)	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (317.4) (310) ³³⁾	N 13.24 S 10.10	13.58 10.19
2-Phenoxy-4-[4-methoxy-phenyl]-	3k	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (<i>p</i>)	B	15	90	Blaßgelbe lange Nadeln, 179° (Essigester)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (311.4)	N 13.50 S 10.30	13.47 10.50
2-Äthoxy-4-[4-chlor-phenyl]-	3l	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ -Cl(<i>p</i>)	B	10	62	Gelbe Kristalle 196—198° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ OS (267.7)	N 15.70 S 11.98	15.78 12.06
2-Äthoxy-4-[4-nitro-phenyl]-	3m ³⁴⁾	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i>)	B	40	31	Goldgelbe kleine Kristalle, 193—195° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄ S (278.3)	N 20.13 S 11.52	20.10 11.48

*) Siehe S. 1588.

32) Die Schmelzen werden mehr oder minder schnell wieder fest, deshalb können die Schmp., besonders die von **3a**, **f—i**, nicht exakt ermittelt werden.

33) Kryoskop. in Dioxan.

34) Aus 1.6—1.8 g Rohprodukt werden durch Auskochen mit 20 cm Essigester 0.85 g einheitliche Kristalle erhalten.

Tab. 4. Dargestellte 2-Alkyl(2-Phenyl)mercapto-4-aryl-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-thione-(6)



-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-thion-(6)	Nr.	R ³⁵⁾ Ar	Methode A*)	cm A*)	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
2-Methylmercapto-4-phenyl-	4a	CH ₃ C ₆ H ₅	A	—	62	Blaßgelbe kleine Nadeln, 183° (Benzol)	C ₁₀ H ₉ N ₃ S ₂ (235,3)	N 17,86 18,24
2-Äthylmercapto-4-phenyl-	4b	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	A	20	64	Leuchtend gelbe Nadeln, 182° (Benzol)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ S ₂ (249,4) (241) ³³⁾	N 16,85 17,38 S 25,72 25,82
2-n-Butylmercapto-4-phenyl-	4c	n-C ₄ H ₉ C ₆ H ₅	A ³⁶⁾	60	58	Gelbe Nadeln, 120° (Benzol od. Petroläther 60—95°)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ S ₂ (277,4)	N 15,15 15,61 S 23,12 23,08
2-tert.-Butylmercapto-4-phenyl-	4d	t-C ₄ H ₉ C ₆ H ₅	A	25	62	Kleine gelbe Nadeln 174° (Benzol)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ S ₂ (277,4)	N 15,15 15,15 S 23,12 23,02
2-Cyclohexylmercapto-4-phenyl-	4e	c-C ₆ H ₁₁ C ₆ H ₅	A ³⁶⁾	60	56	Gelbe Plättchen 157° (Benzol)	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ S ₂ (303,5)	N 13,85 13,85 S 21,13 20,33
2-Phenylmercapto-4-phenyl-	4f	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	s. u.	—	61	Gelbe Nadeln 180—182° (Schmelze erstarrt) (Benzol)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ S ₂ (297,3) (300) ³³⁾	N 14,13 14,01 S 21,56 21,40

2-Benzylmercapto-4-phenyl-	4g	$C_6H_5CH_2$ C_6H_5	A	25	66	Kleine gelbe Nadeln 163° (Benzol)	$C_{16}H_{13}N_3S_2$ (311.4) (285) ³³⁾	N 13.49 13.32 S 20.59 20.72
2-Methylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	4h	CH_3 $C_6H_4-OCH_3-(p)$	A ³⁶⁾	—	70	Blaßgelbe kleine Nadeln, 205° (Essigester)	$C_{11}H_{11}N_3OS_2$ (265.2)	N 15.84 15.92 S 24.17 23.61
2-Äthylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	4i	C_2H_5 $C_6H_4-OCH_3-(p)$	A ³⁶⁾	—	74	Blaßgelbe kleine Nadeln, 201° (Benzol)	$C_{12}H_{13}N_3OS_2$ (279.4) (292) ³³⁾	N 15.04 15.49 S 22.95 22.89
2-tert.-Butylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	4j	$t-C_4H_9$ $C_6H_4-OCH_3-(p)$	A	20	90	Blaßgelbe verfilzte Nadeln, 204° (Benzol)	$C_{14}H_{17}N_3OS_2$ (307.4)	N 13.67 13.83 S 20.86 21.03
2-Benzylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	4k	$C_6H_5CH_2$ $C_6H_4-OCH_3-(p)$	A	25	89	Blaßgelbe kleine Nadeln, 172° (Benzol)	$C_{17}H_{15}N_3OS_2$ (341.5)	N 12.31 12.40 S 18.78 18.77
2-Benzylmercapto-4-[4-nitro-phenyl]-	4l	$C_6H_5CH_2$ $C_6H_4-NO_2-(p)$	A	35	31	Orangegelbe kleine Nadeln, 198° (Benzol)	$C_{16}H_{12}N_4O_2S_2$ (356.4)	N 15.72 15.63 S 17.99 17.86

*) Siehe S. 1588.

³⁵⁾ Folgende Isothiuroniumsalze wurden eingesetzt: Methyl als Jodid oder Sulfat, Benzyl als Chlorid, die übrigen als Bromide.
³⁶⁾ Nach dem Trennen der Phasen wurde die Benzollösung mit 50 ccm 0.5 *n* NaOH ausgeschüttelt.

Die Vorschriften A und B lassen sich mit etwa gleichen Ausbeuten auf größere Ansätze übertragen. Mit 0.1–0.15 Mol wurden so **2a**, **d**, **3b**, **4a**, **d**, **i**, **k** hergestellt. Dabei kann man die Lösungsmittelmengen erheblich reduzieren, wenn man wie folgt verfährt: In eine mit 200 ccm Benzol überschichtete Lösung von 0.15 Mol des *Hydrochlorids* in 100 ccm Wasser werden gleichzeitig 0.15 Mol *Senföl* in 75 ccm trockenem Benzol und 75 ccm 8*n* *NaOH* (bei *Benzamidinen* und *Isoharnstoffen*) bzw. 75 ccm 2*n* *NaOH* (bei *Alkanamidinen* und *Isouthioharnstoffen*) in 20–30 Min. getropft. Bei der Umsetzung der beiden letztgenannten Stoffklassen werden anschließend während 20 Min. noch 150 ccm 2*n* *NaOH* zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei B. Hiernach wurden in wenig verminderten Ausbeuten **1b**, **c**, **3c**, **e**, **4a**, **b** hergestellt.

Die *s*-*Triazin-thione* **1** sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Daher werden zum Umkristallisieren große Lösungsmittelmengen benötigt. Mit Chlorbenzol und Toluol, die in der Hitze recht gut lösen, werden aus den Rohprodukten keine einheitlichen Substanzen erhalten.

Die *s*-*Triazin-thione* **2** sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht löslich, mäßig in Chloroform, Dioxan und Chlorbenzol.

2-Phenylmercapto-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**4f**): 1.52 g (0.01 Mol) *S-Phenyl-isothioharnstoff* in 300 ccm trockenem Benzol und 1.79 g (0.011 Mol) *Benzoylsenföl* in 25 ccm trockenem Benzol werden innerhalb 30 Min. unter Rühren gleichzeitig zu 50 ccm trockenem Benzol getropft. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Anschließend wird 60 Min. gerührt. Von einem geringfügigen Niederschlag (wasserlöslich und Rhodanid-Ionen enthaltend) wird getrennt. Aufarbeitung wie bei A. Ausb. 1.8 g (61%).

Die *s*-*Triazin-thione* **4** sind in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Pyridin sehr gut, in Dioxan meist gut; in Aceton, Acetonitril und Methylenchlorid mäßig, in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schlechter, in Methanol und Äthanol geringfügig und in Wasser fast nicht löslich. Heißes Benzol löst gut, kaltes wesentlich schlechter. Mit zunehmender Länge der *S*-Alkylkette steigt die Löslichkeit in Petroläther. Die aus *p*-*Methoxy*- und besonders aus *p*-*Nitro-benzoylsenföl* erhaltenen Triazine lösen sich erheblich schlechter als die aus *Benzoylsenföl* hergestellten.

Die *Diäthylamino*-Verbindungen **5** lösen sich gut in Chloroform, etwas schlechter in Benzol, und mäßig in Acetonitril und Essigester. Die anderen Triazine **5** sind in Chloroform gut bis mäßig, in Benzol, Essigester und Acetonitril sehr schlecht löslich. Zum Umkristallisieren aus Chlorbenzol werden teils erhebliche Lösungsmittelmengen benötigt.

2-Dimethylamino-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**5a**): 2.81 g (0.01 Mol) **3e** werden in 55 ccm *DMF* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt; dabei erfolgt Farbaufhellung. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und 0.5 ccm 2*n* H_2SO_4 (zur besseren Koagulation), schüttelt und isoliert den Niederschlag. Ausb. 2.05 g (89%).

2-Diphenylamino-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**5c**): 1.63 g (0.01 Mol) *Benzoylsenföl* in 10 ccm absol. Benzol werden innerhalb 10 Min. unter Rühren zu 4.22 g (0.02 Mol) *N,N-Diphenyl-guanidin* in 80 ccm siedendem absol. Benzol getropft. Dabei färbt sich die Lösung sofort gelb. Beim Abkühlen scheidet sich ein voluminöser schwachgelber Niederschlag (4.1 g) ab, der abfiltriert wird. Dessen Suspension in 50 ccm Wasser wird mit 2*n* H_2SO_4 angesäuert, 30 Min. geschüttelt, dann filtriert. Ausb. 2.1 g (59%). Aus der gelben Reaktionslösung werden durch Extraktion mit wäßrig-alkoholischer *Natronlauge* weitere 0.2 g erhalten.



Tab. 5. Dargestellte 2-Dialkyl(2-Diphenyl)amino-4-aryl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thione-(6)

-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6)	Nr.	R Ar	Methode	ccm A*)	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P. ³⁷⁾	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
2-Dimethylamino-4-phenyl-	5a	CH ₃ C ₆ H ₅	B	15	22	Fast farblose Nadeln 240° (Acetonitril)	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ S (232.3)	N 24.12 23.99 S 13.80 13.72
2-Piperidino-4-phenyl-	5b	-[CH ₂] ₅ - C ₆ H ₅	B	15	23	Fast farblose Nadeln 244° (Toluol)	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ S (272.4)	N 20.57 20.31 S 11.77 11.84
2-Diphenylamino-4-phenyl-	5c	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	s. u.	—	59	Hellgelbe Nadeln 253° (Toluol)	C ₂₁ H ₁₆ N ₄ S (356.4)	N 15.72 15.17 S 9.00 8.87
2-Diäthylamino-4-p-tolyl-	5d	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ -CH ₃ (p)	B	15	40	Farblose Krist., 206° (Benzol od. Essigester)	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ S (274.4)	N 20.42 20.47 S 11.69 11.82
2-Diäthylamino-4-[4-methoxy-phenyl]-	5e	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	B	20	36	Gelbliche kleine Prismen, 229—230° (Acetonitril)	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O (290.4)	N 19.34 19.67 S 11.04 11.11
2-Piperidino-4-[4-methoxy-phenyl]-	5f	-[CH ₂] ₅ - C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	B	20	64	Blaßgelbe kleine Nadeln, 264—265° (Chlorbenzol)	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O (302.4)	N 18.53 18.22 S 10.60 10.70
2-Diphenylamino-4-[4-methoxy-phenyl]-	5g	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	s. u.	—	72	Hellgelbe kleine Prismen, 274° (Chlorbenzol)	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O (386.5)	N 14.50 14.41 S 8.30 8.04
2-Dibenzylamino-4-[4-methoxy-phenyl]-	5h	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	B	40	66	Farblose verfilzte Nadeln, 212—214° (Chlorbenzol)	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O (414.5)	N 13.52 13.67 S 7.74 7.92

*) Siehe S. 1588.

37) Die Zers.-Punkte von **5c**, **g** wurden im Schmelzröhrchen bestimmt.

2-Diphenylamino-4-[4-methoxy-phenyl]-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-thion-(6) (**5g**): Analog **5c** aus 4.22 g (0.02 Mol) *N,N*-Diphenyl-guanidin und 1.93 g (0.01 Mol) [4-Methoxy-benzoyl]-senföl. Aus 5.1 g Rohprodukt 2.8 g (72%) **5g**.

III. *N'*-[Aroyl-thiocarbamoyl]-amidine (**6**) und deren Cyclisierungsprodukte

N'-[(2,4,6-Trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-benzamidin (**6a**): 1.57 g (0.01 Mol) Benzamidin·HCl und 2.05 g (0.01 Mol) Mesitoylsenföl werden im Zweiphasen-Verfahren (Variante B, 15 ccm Äthanol) umgesetzt. Durch Ansäuern der Alkaliextrakte auf pH 6 werden 2.7 g eines erst bei längerem Schütteln kristallisierenden Öls erhalten. Aus Essigester 1.1–1.2 g (34–37%) fast reine, gelbe Säulen, Schmp. 176–180° (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3OS$ (325.4) Ber. N 12.91 S 9.85 Gef. N 13.19 S 10.34

O-Methyl-*N'*-[(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-isoharnstoff (**6b**): Analog **6a** werden aus 1.11 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-isoharnstoff·HCl (nach Zusatz von 10 ccm Äthanol) 2.10 g Rohprodukt hergestellt, aus dem 0.9 g (32%) **6b** rein erhalten werden. Fast farblose, in Lösung intensiv gelbe Kristalle (aus Essigester), Schmp. 178–180° (Zers.). Gut bis sehr gut löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

$C_{13}H_{17}N_3O_2S$ (279.4) Ber. N 15.04 S 11.48 Gef. N 15.27 S 11.34

O-Äthyl-*N'*-[(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-isoharnstoff (**6c**): Analog **6a** werden aus 1.25 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-isoharnstoff·HCl (nach Zusatz von 10 ccm Äthanol) 2.6 g (89%) fast reines Rohprodukt erhalten. Fast farblose große Kristalle (aus Essigester), Schmp. 171–173° (Zers.).

$C_{14}H_{19}N_3O_2S$ (293.4) Ber. N 14.32 S 10.93

Gef. N 14.15 S 10.96

Mol.-Gew. 291 (dampfdruckosmometr. in Dioxan)

N,N-Dimethyl-*N'*-[(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-guanidin (**6d**): Analog **6a** werden aus 1.24 g (0.01 Mol) *N,N*-Dimethyl-guanidin·HCl (nach Zusatz von 15 ccm Äthanol) 2.4 g Rohprodukt erhalten, das 1.6 g (55%) einheitliche Substanz ergibt. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 203–206° (Zers.).

$C_{14}H_{20}N_4OS$ (292.4) Ber. N 19.16 S 10.97

Gef. N 19.06 S 10.92

Mol.-Gew. 321 (dampfdruckosmometr. in Dioxan)

N,N-Diäthyl-*N'*-[(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-guanidin (**6e**): Analog **6a** aus 1.52 g (0.01 Mol) *N,N*-Diäthyl-guanidin·HCl (nach Zusatz von 20 ccm Äthanol) 1.95 g (62%) fast reines **6e**. Farblose Blättchen (Essigester), Schmp. 177–179° (Zers.), gut bis sehr gut löslich in fast allen organ. Lösungsmitteln.

$C_{16}H_{24}N_4OS$ (320.5) Ber. S 10.01 Gef. S 10.11

N,N-Pentamethylen-*N'*-[(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-thiocarbamoyl]-guanidin (**6f**): Analog **6a** aus 1.64 g (0.01 Mol) *N,N*-Pentamethylen-guanidin·HCl. Nach Zusatz von 25 ccm Äthanol 2.9 g (88%) fast reine Kristalle. Farblos aus Chlorbenzol, Schmp. 203–205° (Zers.).

$C_{17}H_{24}N_4OS$ (332.5) Ber. S 9.64 Gef. S 9.72

N,N-Pentamethylen-*N'*-[(2,6-dichlor-benzoyl)-thiocarbamoyl]-guanidin (**6g**): Analog **6a** aus 1.64 g (0.01 Mol) *N,N*-Pentamethylen-guanidin·HCl und 2.32 g (0.01 Mol) [2,6-Dichlor-

benzoyl]-senföf. Nach Zusatz von 15 ccm Äthanol werden 3.05 g (83 %) erhalten. Hellgelbe Blättchen (Acetonitril), Schmp. 204–207° (Zers.).

$C_{14}H_{16}Cl_2N_4OS$ (369.3) Ber. S 8.93 Gef. S 8.70

2-Phenyl-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (7a): 0.98 g (3 mMol) **6a** werden in 30 ccm 4*n* NaOH und 15 ccm Äthanol gelöst. Nach 15 Stdn. wird mit 2*n* H₂SO₄ auf pH 6 angesäuert. 0.93 g (100 %) schnell koagulierender Niederschlag. Gelbe Kristalle (Toluol), Schmp. 198° (Zers.).

$C_{18}H_{17}N_3S$ (307.4) Ber. N 13.67 S 10.43

Gef. N 12.97 S 10.34

Mol.-Gew. 320 (dampfdruckosmometr. in Dioxan)

2-Äthoxy-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (7c): Analog **7a** aus 0.88 g (3 mMol) **6c**, Ausb. 0.65 g (78 %). Fast farblose Kristalle (aus wenig Essigester). Schmp. 181° (Zers.), die Schmelze erstarrt. Gut bis sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{17}N_3OS$ (275.4) Ber. N 15.26 S 11.64 Gef. N 15.66 S 11.80

2-Piperidino-4-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (7f): Analog **7a** aus 1.0 g (3 mMol) **6f** in 30 ccm 4*n* NaOH und 30 ccm Äthanol. Ausb. 0.85 g (89 %). Farblose Kristalle (Acetonitril), Schmp. 241° (Zers.).

$C_{17}H_{22}N_4S$ (314.5) Ber. N 17.82 S 10.20 Gef. N 17.63 S 10.17

IV. *N'*-Aroyl-amidine bzw. -amidinoide (8) (Tab. 6)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

A. Nach Abtrennung der nach II.A, B dargestellten *s*-Triazin-thione werden die organischen Reaktionsphasen mit Na₂SO₄ getrocknet, dann i. Vak. eingedampft. Zurück bleiben schnell kristallisierende, dünn-schichtchromatographisch fast einheitliche Öle.

B. 0.01 Mol Aroylchlorid in 30 ccm Dioxan werden zur Lösung von 0.01 Mol eines Benzamidin-, Isoharnstoff-, bzw. Guanidin-hydrochlorids und 0.80 g (0.02 Mol) NaOH in 15 ccm Wasser gegeben. Nach 60 Min. Stehenlassen bzw. Schütteln wird mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird, falls kristallin, abfiltriert und mit Wasser gewaschen, andernfalls führt Extraktion mit Chloroform, Trocknen mit Na₂SO₄ und Eindampfen i. Vak. zu Kristallen.

C. Zu der mit 100 ccm Benzol überschichteten Lösung von 0.01 Mol Isothiuroniumsals in 30 ccm Wasser werden unter Rühren in 20 Min. gleichzeitig 0.01 Mol Aroylchlorid in 20 ccm trockenem Benzol und 0.80 g (0.02 Mol) NaOH in 20 ccm Wasser getropft. Nach 30 Min. Rühren wird die organische Phase abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft.

V. Dihydro-s-triazinone (9) (Tab. 7)

A. Aus Dihydro-s-triazinthionen **1–5** und H₂O₂: Zu 0.01 Mol des Triazinthions in 80 ccm 0.5*n* NaOH und 60 ccm Äthanol³⁸⁾ bzw. (Variante A') in 40 ccm 0.25*n* NaOH werden unter Rühren und Eiskühlung 20 ccm 30proz. H₂O₂ getropft. Die anfänglich auftretende gelbe bis rote Farbe geht allmählich zurück. Man rührt noch 15 Min. bei 0°, dann 15 Min. bei Raumtemp., verdünnt mit Wasser und säuert mit 2*n* H₂SO₄ auf pH 6 an (entfällt bei Variante A'). Das ausgefallene Triazinon wird abgetrennt und gewaschen.

³⁸⁾ Bei **9a**, d wurde kein Äthanol, bei **9e**, h wurden 120 ccm Äthanol zugesetzt.

B. Aus Benzoylisocyanat und Isothioharnstoffen bzw. Benzamidin: 1.47 g (0.01 Mol) Benzoylisocyanat in 10 ccm absol. Benzol werden in 10 Min. unter Rühren zu 1.52 g (0.01 Mol) *S*-Phenyl-isothioharnstoff in 250 ccm Benzol, bzw. zu 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Benzyl-isothioharnstoff in 300 ccm Benzol, bzw. zu 2.40 g (0.02 Mol) Benzamidin in 400 ccm absol. Benzol getropft. Dabei fällt ein Niederschlag. Nach 60 Min. Rühren werden 50 ccm *n* NaOH und 50–70 ccm Äthanol zugesetzt, wobei Lösung eintritt. Die alkalische Phase wird abgetrennt, mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert, der Niederschlag isoliert.

Benzamidinium-Salz von 9c: Zu 0.5 g (2 mMol) 9c in 10 ccm Dimethylacetamid (DMA) werden 0.24 g (2 mMol) Benzamidin in 10 ccm Essigester getropft. Der Niederschlag (0.7 g, 95%) wird durch Lösen in DMA und Füllen mit Essigester gereinigt; er ist identisch mit einem nach l. c.¹⁴ hergestellten Präparat (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

VI. Disulfide

Bis-[2-Phenoxy-4-phenyl-*s*-triazinyl-(6)]-disulfid: Zu 2.81 g (10 mMol) 3e und 1.01 g (10 mMol) Triäthylamin in 75 ccm Äthanol werden 1.27 g (5 mMol) Jod in 20 ccm Äthanol unter Rühren und Eiskühlung getropft (Entfärbung). Nach 1 Stde. werden 2.73 g (97%) farblose Nadeln isoliert, Schmp. 160°.

C₃₀H₂₀N₆O₂S₂ (560.7) Ber. N 14.99 S 11.44 Gef. N 15.19 S 11.57

Bis-[2-Benzylmercapto-4-(4-methoxy-phenyl)-*s*-triazinyl-(6)]-disulfid: Analog aus 4k, Ausb. 3.16 g (93%) farblose Nadeln, Schmp. 223° (Chlorbenzol).

C₃₄H₂₈N₆O₂S₄ (680.9) Ber. N 12.34 S 18.84 Gef. N 12.20 S 18.66

VII. 6-Methylmercapto-1.3.5-triazine (10) (Tab. 8)

A. Aus *s*-Triazin-thionen 1–5 und Methyljodid: Zu 0.01 Mol Triazinthion in 30 ccm 0.5*n* NaOH und 70 ccm Äthanol werden unter Umschütteln 1.56 g (11 mMol) Methyljodid gegeben. Die Lösung entfärbt sich sehr schnell unter leichter Erwärmung, meist fällt das Produkt aus, manchmal zuerst ölig. Nach 60 Min. wird mit Wasser verdünnt, der kristalline Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ist das Produkt ölig oder halbkristallin, so wird es mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen.

B. Aus *s*-Triazin-thionen und Diazomethan: Eine eiskalte Lösung von 0.01 Mol des Triazinthions 4 in 200–300 ccm Chloroform wird mit einer aus 1.2 g (0.012 Mol) Nitrosomethylharnstoff bereiteten Diazomethan-Lösung in 30 ccm Äther versetzt. Sofort entwickelt sich Stickstoff, und die Farbe schlägt von Goldgelb nach Gelb um. Nach 12 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der schnell kristallisierende Rückstand wird, in 5–10 ccm Benzol gelöst, auf eine Säule mit 30 g ungesiebertem Kieselgel gegeben. Durch Elution mit Benzol wird zuerst das farblose Methylmercapto-Derivat 10, dann die gelbe *N*-Methylverbindung 11¹⁹ erhalten.

VIII. Thioxo-triazinone (12)

6-Oxo-4-thioxo-2-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin (12b): Zu 2.33 g (0.01 Mol) 3b in 100 ccm Aceton werden 10 ccm *n* H₂SO₄ gegeben. Nach 30–45 Min. beginnt die Abscheidung von Kristallen, die nach 15 Stdn. isoliert werden. Ausb. 69–75%, gelbe Nadeln (Äthanol), Schmp. 246–248° (Zers., im Röhrchen bestimmt).

C₉H₇N₃OS (205.3) Ber. N 20.48 S 15.62 Gef. N 20.49 S 15.55

Tab. 6. Dargestellte N₂-Aroyl-benzamidine und -amidinoide
$$\text{X}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}^+-\text{CO}-\text{Ar} \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
 8

Verbindung	Nr.	X Ar	Methode	% Ausb.	Charakteristik Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
N ₂ -[4-Chlor-benzoyl]- benzamidin	8a	C ₆ H ₅	A	59	Farblose verfilzte Nadeln, 125° (Benzol)/Petroläther)	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ O (258.7)	C 65.00 65.50
		C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	B	80			H 4.29 4.65 N 10.83 10.83
4-Nitro-N ₂ - <i>p</i> -toluoyl- benzamidin	8b	C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i>)	A	20	Gelbe Kristalle 186° (Benzol)	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ (283.3)	N 14.83 14.57
		C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	B	72			
S-tert.-Butyl-N'-benzoyl- isothioharnstoff	8c	t-C ₄ H ₉ S	A	23	Farblose Nadeln 109° (Petroläther 80—110°) (Zers.)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ OS (236.3)	N 11.85 12.38
		C ₆ H ₅	C	98			S 13.57 13.72
S-tert.-Butyl-N'-[4-nitro- benzoyl]-isothioharnstoff	8d	t-C ₄ H ₉ S	A	43	Gelbliche kleine Nadeln, 144° (Benzol)	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (281.3)	N 14.94 15.44
		C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i>)	C	100			S 11.40 11.42
S-Benzyl-N'-[4-nitro- benzoyl]-isothioharnstoff	8e	C ₆ H ₅ CH ₂ S	A	35	Gelbliche lange Nadeln 156° (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (315.4)	N 13.33 13.20
		C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i>)	C	57 ³⁹⁾			S 10.17 10.28
1.1-Diäthyl-2-benzoyl- guanidin	8f	(C ₂ H ₅) ₂ N	A	72	Farblose schwere Plättchen, 112° (Benzol)	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O (219.3)	C 65.72 65.99
		C ₆ H ₅	B	97			H 7.81 7.66 N 19.16 19.18
1.1-Diäthyl-2- <i>p</i> -toluoyl- guanidin	8g	(C ₂ H ₅) ₂ N	A	42	Farblose Spieße 162° (Benzol)	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O (233.3)	C 66.92 66.91
		C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	B	59			H 8.21 8.44

³⁹⁾ Das Rohprodukt (2.7 g) wird mit 80 ccm Äthanol aufgekocht, nach dem Erkalten wird von 0.8 g Ungelöstem filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisieren 1.8 g.

Tab. 7. Dargestellte 1.6-Dihydro-1.3.5-triazinone-(6)



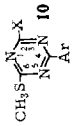
-1.6-dihydro-1.3.5-triazinon-(6)	Nr.	X Ar	Methode	% Ausb.	Charakteristik Zers.,-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
2-Äthyl-4-phenyl-	9a	C ₂ H ₅ ¹⁷⁾ C ₆ H ₅	A ³⁸⁾	87	Farblose Nadeln, 242° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O (201.2)	N 20.88 20.65
2-Phenäthyl-4-phenyl-	9b	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	A	88	Farblose, verfilzte Nadeln, 221° (Essigester)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O (277.3)	C 73.63 74.17 H 5.45 5.88 N 15.15 14.91
2.4-Diphenyl-	9c	C ₆ H ₅ ^{16,17)} C ₆ H ₅	A B	99 91	Farblose Nadelchen 293 – 294°*) (Dioxan)	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O (249.3)	C 72.27 72.14 H 4.45 4.31 N 16.86 16.93
2-Äthoxy-4-phenyl-	9d	C ₂ H ₅ O C ₆ H ₅	A ³⁸⁾	92	Farblose Kristalle 236 – 238°*), Schmelze erstarrt (Dioxan)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ (217.2)	C 60.82 60.70 H 5.10 5.27 N 19.35 19.64
2-Cyclohexyloxy-4-[4-nitro-phenyl]-	9e	c-C ₆ H ₁₁ O C ₆ H ₄ –NO ₂ (p)	A ³⁸⁾	98	Gelbliche Kristalle 210 – 214°, Schmelze erstarrt (Essigester)	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₄ (316.3) (324) ³³⁾	C 56.96 57.40 H 5.10 4.91 N 17.71 17.49
2-Äthylmercapto-4-phenyl-	9f	C ₂ H ₅ S C ₆ H ₅	A'	83	Farblose Nadeln, 204° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS (233.2) (227) ³³⁾	N 18.01 18.16 S 13.74 13.95

2-Äthylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	9g	C_2H_5S $C_6H_4-OCH_3-(p)$	A	92	Farblose Kristalle, 248° (THF)	$C_{12}H_{13}N_3O_2S$ (263.3)	C 54.74 H 4.98 N 15.96 S 12.18	54.73 5.53 16.57 12.20
2-Äthylmercapto-4-[4-nitro-phenyl]-	9h	C_2H_5S $C_6H_4-NO_2-(p)$	A ³⁸⁾	99	Gelbliche kleine Nadeln 265—266°*) (Dioxan)	$C_{11}H_{10}N_4O_3S$ (278.3)	N 20.13 S 11.52	19.88 11.33
2-Phenylmercapto-4-phenyl-	9i	C_6H_5S C_6H_5	A B	91 87	Farblose Nadeln 240° (Essigester)	$C_{15}H_{11}N_3OS$ (281.3)	N 14.94 S 11.40	14.79 11.44
2-Benzylmercapto-4-phenyl-	9j	$C_6H_5CH_2S$ C_6H_5	A B	83 82	Farblose Nadeln 229° (Essigester)	$C_{16}H_{13}N_3OS$ (295.4)	N 14.23 S 10.86	14.25 10.79
2-Diäthylamino-4- <i>p</i> -tolyl-	9k	$(C_2H_5)_2N$ $C_6H_4-CH_3-(p)$	A	84	Farblose Prismen 216° (Essigester)	$C_{14}H_{18}N_4O$ (258.3)	N 21.69	22.10
2-Diphenylamino-4-phenyl-	9l	$(C_6H_5)_2N$ C_6H_5	A ⁴⁰⁾	99	Farblose Kristalle 347—350° (Dioxan)	$C_{21}H_{14}N_4O$ (340.2)	C 74.10 H 4.74	73.84 5.18

*) Im Schmelzröhrchen bestimmt.

40) *J. Goerdeler* und *D. Wöbig*, unveröffentlicht.

Tab. 8. Dargestellte Methylmercapto-1,3,5-triazine



	Nr.	X Ar	Methode	% Ausb.	Charakteristik Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
6-Methylmercapto-2-phenäthyl-4-phenyl-	10a	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	A	86	Farblose Kristalle 66° (Äthanol/Wasser)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ S (307.4)	C 70.33 70.90 H 5.57 5.77 N 13.67 13.78 S 10.43 10.54
6-Methylmercapto-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	10b	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ -OCH ₃ (-p)	A	91	Farblose Nadeln 163° (Essigester)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS (309.4) (298) ³³⁾	N 13.58 13.91 S 10.36 10.59
6-Methylmercapto-2-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	10c	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	A	92	Hellgelbe Nadeln 198° (Essigester)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂ S (324.4)	N 17.27 17.62 S 9.88 10.00
2-Äthoxy-6-methylmercapto-4-phenyl-	10d	C ₂ H ₅ O C ₆ H ₅	A	94	Farblose Kristalle 52° (Äthanol/Wasser)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS (247.3)	C 58.28 58.68 H 5.30 5.49 S 12.97 13.01
2-Äthoxy-6-methylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	10e	C ₂ H ₅ O C ₆ H ₄ -OCH ₃ (-p)	A	96	Farblose verfilzte Nadeln 95° (Äthanol/Wasser)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (277.4)	C 56.30 56.91 H 5.45 5.79 S 11.56 11.79
2-Äthoxy-6-methylmercapto-4-[4-nitro-phenyl]-	10f	C ₂ H ₅ O C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	A	95	Blaugelbe Prismen 111° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₃ S (292.3)	N 19.17 19.88 S 10.97 10.99
6-Methylmercapto-2-tert-butylmercapto-4-phenyl-	10g	t-C ₄ H ₉ S C ₆ H ₅	A B	95 88	Farblose Prismen 73° (Äthanol)	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ S ₂ (291.4)	N 14.42 14.77 S 22.01 21.85
6-Methylmercapto-2-benzylmercapto-4-phenyl-	10h	C ₆ H ₅ CH ₂ S C ₆ H ₅	A	93	Farblose lange Nadeln 117° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₂ (325.5) (335) ³³⁾	N 12.91 13.24 S 19.70 19.76
2-Diäthylamino-6-methylmercapto-4-[4-methoxy-phenyl]-	10i	(C ₂ H ₅) ₂ N C ₆ H ₄ -OCH ₃ (-p)	A	98	Farblose Kristalle 87° (Äthanol/Wasser)	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ OS (304.4)	S 10.53 10.75

6-Oxo-4-thioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin (12i): Analog aus **3i** in 330 ccm Aceton. Ausb. 79% gelbe Kristalle (DMF/Wasser), Schmp. 257–259° (Zers., im Röhrrchen bestimmt).

$C_{10}H_9N_3O_2S$ (235.3) Ber. N 17.86 S 13.63 Gef. N 18.02 S 13.64

12b, i sind auch gut aus *Äthoxycarbonyl-isothiocyanat* und entsprechenden *Amidinen* zugänglich¹⁰⁾.

IX. Thermische Disproportionierung

6-Äthoxy-4-äthylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (13): 2.33 g (0.01 Mol) **3b** werden in 15 ccm DMF 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird die Lösung orange gelb. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt; das ausgefallene Öl wird bei längerem Schütteln (etwa 30 Min.) kristallin, Ausb. 1.9–2.0 g. Das Rohprodukt wird mit 20 ccm Benzol 15 Min. ausgekocht, und nach Abfiltrieren von 0.9 g (44%) **12b** wird mit 10 ccm *n* NaOH ausgeschüttelt. Beim *Ansäuern* des Extrakts fallen 0.03 g (ca. 1%) **9f**. Die nun farblose Benzollösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, dann i. Vak. eingedampft. Zurückbleiben 1.0 g (38%) bald kristallisierendes Öl. Farblose Kristalle (Äthanol/Wasser), Schmp. 47°, identisch mit nach l. c.⁴¹⁾ hergestelltem **13**.

41) T. B. Johnson und G. A. Menge, Amer. chem. J. **32**, 358 (1904).