

Joachim Goerdeler und Jörg Neuffer

*s*-Triazinthione, III<sup>1)</sup>

## Umsetzung von Amidino-Verbindungen mit Äthoxycarbonyl-senföl

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 8. Januar 1971)

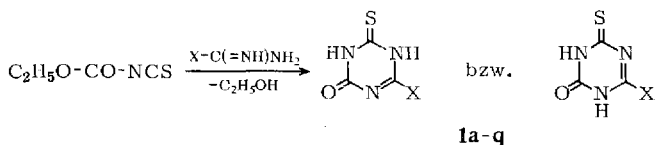
Äthoxycarbonyl-isothiocyanat reagiert mit Amidinen, Isoharnstoffen, Isothioharnstoffen und Guanidinen unter Abspaltung von Äthanol in meist guter Ausbeute zu Oxo-triazin-thionen der Formel **1**.

*s*-Triazinethiones, III<sup>1)</sup>

### Reaction of Amidino Compounds with Ethoxycarbonyl Isothiocyanate

Ethoxycarbonyl isothiocyanate reacts with amidines, isoureas, isothioureas, and guanidines by cyclocondensation to give the *s*-triazinethiones **1** in good yields.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß Aroylsenföle recht allgemein mit Amidino-Verbindungen zu Triazinthionen reagieren. Wir fanden, daß Äthoxycarbonyl-senföl<sup>2)</sup> ganz analog Oxo-triazin-thione ergibt.



<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c<sup>3)</sup></b>	<b>d</b>	<b>e<sup>3)</sup></b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O

<b>1</b>	<b>j</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>o</b>	<b>p</b>	<b>q<sup>4)</sup></b>
X	CH <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: J. Goerdeler und J. Neuffer, Chem. Ber. 104, 1580 (1971), vorstehend.

<sup>2)</sup> Carbamoylsenföle reagieren entsprechend unter Abspaltung von sekundärem Amin, doch ist wegen geringerer Ausbeute das Verfahren weniger lohnend (J. Goerdeler und D. Wobig, unveröffentlicht).

<sup>3)</sup> Schon früher<sup>1)</sup> auf anderem Weg hergestellt.

<sup>4)</sup> J. Goerdeler und D. Wobig, unveröffentlicht (1968).

Auch in diesen Fällen bewährte sich die Umsetzung im Zwei-Phasen-Verfahren (zu dem in Wasser gelösten Amidinsalz tropft man gleichzeitig Natronlauge und das in Benzol gelöste Senföl). Man erhielt meist gute Ausbeuten im Gesamtbereich der amidinartigen Verbindungen. Eine deutliche Abhängigkeit von der Basizität des Amidins wurde nicht beobachtet.

Ebenso fehlten die Merkmale der Acylierungsreaktion (*N*-Acylierung des Amidins unter Abspaltung von  $\text{SCN}^{\ominus}$ -Ionen), die bei den Aroylsenfölen manchmal die Hauptreaktion verdrängt. Das ist wegen der geringen Carbonylaktivität im vorliegenden Fall verständlich. Auch bei den analogen Umsetzungen der Carbamoylsenföle entstehen keine Thiocyanat-Ionen<sup>2)</sup>.

Phenoxycarbonyl-senföl scheint viel weniger geeignet zu sein; jedenfalls bildete es mit Benzamidin **1c** in nur schlechter Ausbeute.

Wie bei den meisten Aroylsenfölen läuft die Reaktion schnell bis zum Endprodukt; Zwischenverbindungen sind nicht erkennbar.

Einige Verbindungen des Typs **1** können auch durch Dealkylierung von Alkoxy-triazinthionen hergestellt werden<sup>1)</sup>.

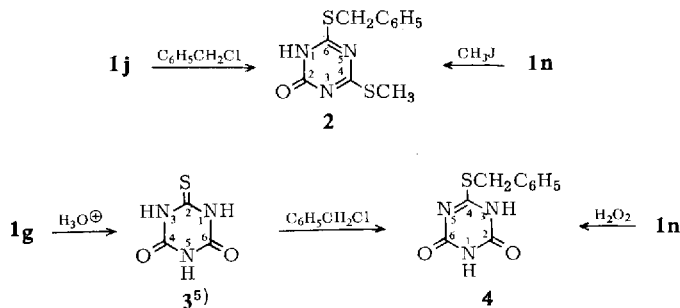
Die hochschmelzenden Verbindungen **1** sind in festem Zustand meist farblos, alle in Lösung gelb. Ihre Löslichkeit ist oft sehr gering. Im Gegensatz zu den Triazinthionen der 2. Mitteilung<sup>1)</sup> sind sie in wäßrigen Basen leicht löslich. Drei starke IR-Banden im Doppelbindungsbereich sind für sie charakteristisch:

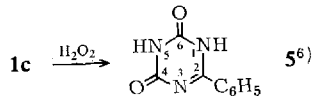
1. 1630–1735/cm (manchmal doppelt, C—O) (in KBr)
2. 1570–1605/cm (NH-Deformation?)
3. 1500–1550/cm (C=N).

Die erheblich variierende, mit den Substituenten nicht in einfachem Zusammenhang stehende Lage der Carbonylbande mag auf Tautomerie beruhen. Die 3., meist intensivste Bande liegt ähnlich wie bei den Triazinthionen der 2. Mitteilung<sup>1)</sup>. Die NH-Banden sind erwartungsgemäß stark verschoben. SH-Banden ließen sich nicht feststellen; der C=S-Gruppe ist möglicherweise eine mittlere bis starke Bande zwischen 1120–1180/cm zuzuordnen.

Das UV-Spektrum von **1c** in Dioxan besitzt ein Maximum bei 263 nm ( $\lg \epsilon$  4.34) mit einer Schulter bei etwa 310 nm ( $\lg \epsilon$  3.7).

Alkylierung oder Oxydation der Thiongruppe zur Oxogruppe erfolgen glatt. Alkoxygruppen lassen sich sauer zu Carbonylgruppen hydrolysieren. Folgende Umsetzungen, zur Sicherung der Strukturen durchgeführt, belegen dies:





Den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden, falls nicht anders angegeben, auf einer Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich auf das Rohprodukt.

1. *Äthoxycarbonyl-isothiocyanat*<sup>7)</sup>: Zu 130 g (1.2 Mol) *Chlorameisensäure-äthylester* und 0.1 g *Triäthylamin* in 300 ccm trockenem Aceton werden unter Rühren während 4 Stdn. 98 g (1 Mol) *Kaliumthiocyanat* in 1.4 l trockenem Aceton getropft. Man rührt weitere 2 Stdn. und läßt über Nacht stehen. Die Lösung wird dann abgesaugt und i. Vak. (12 mm, Badtemp. 20–25°) vom Lösungsmittel befreit, das zurückbleibende rote Öl an der Ölpumpe fraktioniert (Badtemp. < 65°). Ausb. 82 g (63 %) farbloses Öl, Sdp.<sub>6</sub> 37–38°,  $n_D^{20}$  1.4960. Die Verbindung ist, obwohl sie sich allmählich verfärbt, lange Zeit haltbar.

### 2. Oxo-thioxo-tetrahydro-s-triazine 1

a) *Aus Alkanamidinen oder Isothioharnstoffen*: Zu der mit 40 ccm Benzol überschichteten Lösung von 10 mMol des Salzes der entsprechenden Base in 10 ccm Wasser werden unter kräftigem Rühren im Verlauf von 10–15 Min. gleichzeitig 1. 10 ccm *n NaOH*, 2. 1.84 g (14 mMol) *Äthoxycarbonyl-isothiocyanat* in 10 ccm trockenem Benzol getropft. Die organische Phase färbt sich sofort schwach bis intensiv gelb, oft fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der sich später wieder löst. Man tropft weitere 10 ccm *n NaOH* hinzu, rührt noch 1 Stde. und trennt dann die Phasen. Die Benzolschicht wird mit weiteren 10 ccm *n NaOH* ausgeschüttelt.

Die vereinigten, fast farblosen Alkaliextrakte werden mit 2*n H*<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Dabei fällt **1** als schnell koagulierender Niederschlag, oft begleitet vom Auftreten eines Gases mit eigenartigem Geruch.

b) *Aus Benzamidinen, Isoharnstoffen, Guanidinen*: Wie unter a) werden zu der mit Benzol überschichteten Lösung des Salzes der entsprechenden Base in 10 ccm Wasser (*p*-Methoxybenzamidin·HCl wird in 20 ccm, *N,N*-Dibenzyl-guanidin·HCl in 40 ccm Wasser gelöst bzw. suspendiert) gleichzeitig 10 ccm 4*n NaOH* und die Lösung von *Äthoxycarbonyl-senföl* in Benzol getropft. Man rührt weitere 60 Min. und arbeitet wie bei a) auf.

Die Verbindungen **1** sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser meist sehr wenig löslich. **1n** ist in Wasser mäßig, **1a** gut löslich.

*2-Diphenylamino-4-oxo-6-thioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,3,5-triazin (1q)*<sup>4)</sup>: 1.31 g (0.01 Mol) *Äthoxycarbonyl-senföl* und 4.22 g (0.02 Mol) *N,N*-Diphenyl-guanidin werden in 20 ccm CHCl<sub>3</sub> gelöst. Nach 1 Tag wird der entstandene Niederschlag mit 30 ccm *n H*<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeschüttelt

<sup>5)</sup> Schon von *O. Diels* und *M. Liebermann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3191 (1903), via Cyanurchlorid hergestellt.

<sup>6)</sup> Schon von *A. Ostrogovich*, Gazz. chim. ital. **65**, 229 (1935), sowie *C. Grundmann*, *H. Ulrich* und *A. Kreuzberger*, Chem. Ber. **86**, 181 (1953), auf anderen Wegen hergestellt.

<sup>7)</sup> *J. Goerdeler* und *Chuen-huei Ho*, unveröffentlicht. Die Vorschrift von *C. W. Capp*, *A. H. Cook*, *J. D. Downer* und *I. Heilbron*, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1340, liefert ein Gemisch von Äthoxycarbonyl-thiocyanat und -isothiocyanat (vgl. auch *A. Takamizawa*, *K. Hirai* und *K. Matsui*, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 1214 (1963), C. A. **60**, 1747 d (1964)).

Tab. 1. Dargestellte 4-Oxo-6-thioxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazine 1



4-oxo-6-thioxo-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin	Nr.	X	Meth.	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.	Summenformel Mol.-Gew. 8)	Analyse Ber. Gef.	
							N	S
2-Äthyl-	1a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	a	32 <sup>9)</sup>	Farblose Prismen 259–260° (Acetonitril)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> OS 157.2	N 26.73 S 20.40	25.92 20.52
2-Benzyl-	1b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	a	92	Kleine gelbe Nadeln, 258–260° (Acetonitril)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS 219.3	C 54.78 N 19.17 S 14.62	54.80 19.04 14.69
2-Phenyl-	1c <sup>3)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	85	Gelbe Nadeln 246–248° <sup>10)</sup> (Äthanol)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> OS 205.3	N 20.48 S 15.62	20.49 15.55
2- <i>p</i> -Tolyl-	1d	<i>p</i> -H <sub>3</sub> C–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	b	60	Hellgelbe Kristalle, 246–247° (Äthanol)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS 219.3	S 14.62	14.45
2-[4-Methoxy-phenyl]-	1e <sup>3)</sup>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	b	89	Gelbes Kristallpulver, 257–259° <sup>10)</sup> (DMF/Wasser)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 224 <sup>8)</sup>	N 17.86 S 13.63	18.02 13.64
2-Methoxy-	1f	CH <sub>3</sub> O <sup>11)</sup>	b	60	Farbl. Stäbchen 200–203° (Acetonitril)	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 159.2	S 20.14	20.23
2-Äthoxy-	1g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>11)</sup>	b	80	Farblose Nadeln 206–212°; Schmelze erstarrt (Aceton)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 173.2 171 <sup>8)</sup>	C 34.67 H 4.08 N 24.26 S 18.51	34.78 4.01 23.40 18.63
2-Butyloxy-	1h	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	b	76	Farblose Kristalle 148° (Acetonitril od. Benzol)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 201.3 198 <sup>8)</sup>	C 41.78 H 5.51 N 20.88 S 15.93	42.33 5.77 21.25 16.04
2-Phenoxy-	1i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	b	77	Farblose Kristalle 266–270°; Schmelze erstarrt (Acetonitril)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S 221.2	N 18.99 S 14.49	19.41 14.78
2-Methylmercapto-	1j	CH <sub>3</sub> S	a	90	Gelbliche kleine Prismen, 241–242° <sup>10)</sup> (Acetonitril)	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> 175.2	N 23.98 S 36.60	24.77 36.57
2-Äthylmercapto-	1k	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	a	96	Gelbe Nadeln 206–207° (Acetonitril)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> · 1/2 CH <sub>3</sub> CN 209.8	N 23.37 S 30.57	23.63 30.71
2-Butylmercapto-	1l	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	a	95	Farblose Prismen 181–182° (Acetonitril)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> 217.3	N 19.34 S 29.51	19.71 29.52
2-tert.-Butylmercapto-	1m	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	a	93	Farblose Blättchen 178–182°; Schmelze erstarrt (Acetonitril)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> · 1/2 CH <sub>3</sub> CN 237.9	N 20.61 S 26.96	20.99 27.26
2-Benzylmercapto-	1n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S	a	99	Farblose Nadeln 230–234° (Acetonitril)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub> 251.3	C 47.81 H 3.60 N 16.72 S 25.52	48.33 3.92 16.75 25.31
2-Diäthylamino-	1o	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	b	64	Farblose Kristalle 266–270° (Acetonitril od. Äthanol)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS 200.3	N 27.98 S 16.01	27.67 16.21
2-Dibenzylamino-	1p	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	b	82	Verfilzte farblose Nadeln, 247–249° (Methanol)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS 324.4	N 17.27 S 9.88	17.60 10.00

8) Kryoskop. in Dioxan (1h) bzw. in DMSO (1e, g) bestimmt.

9) Nach Ansäuern wird die Lösung, die nur wenige Kristalle abgeschieden hat, i. Vak., eingedampft und der Rückstand dreimal mit heißem Acetonitril extrahiert. Beim Einengen fällt 1a aus.

10) Im Röhrchen bestimmt.

11) Auf anderem Weg von P. C. Guha und S. Rao, J. Indian chem. Soc. 6, 565 (1929), C. 1930 I 73, hergestellt. Die von diesen Autoren angegebene Schmelztemp. 150° weicht von der von uns festgestellten allerdings stark ab.

(15 Min.), gewaschen und getrocknet. Aus Acetonitril 1.57 g (50%) farblose Stäbchen, Schmp. 249–250° (Zers., im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{15}H_{12}N_4OS \cdot \frac{1}{2}CH_3CN$  (316.9) Ber. N 19.89 S 10.12 Gef. N 19.93 S 9.94

*4-Methylmercapto-6-benzylmercapto-1,2-dihydro-1,3,5-triazinon-(2)* (2)

a) Aus **1j** und Benzylchlorid: Zu 1.75 g (0.01 Mol) **1j** in 20 ccm 2*n* NaOH und 40 ccm Äthanol werden 1.39 g (0.011 Mol) Benzylchlorid gegeben. Nach 1 Stde. gibt man Wasser hinzu, säuert mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, schüttelt 10 Min. und isoliert den Niederschlag. Ausb. 2.60 g (98%).

b) Aus **1n** und Methyljodid: Analog aus 2.51 g (0.01 Mol) **1n** und 1.56 g (0.011 Mol) Methyljodid. Ausb. 2.55 g (96%) farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 201° (Zers.).

$C_{11}H_{11}N_3OS_2$  (265.4) Ber. S 24.17 Gef. S 24.13

*4,6-Dioxo-2-thioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (Monothiocyanursäure)* (3): Eine mit 10 ccm *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte Lösung von 1.73 g (0.01 Mol) **1g** in 225 ccm Aceton wird 4 Tage stehen gelassen, dann i. Vak. weitgehend eingedampft, mit Petroläther versetzt und filtriert. Ausb. 1.20–1.30 g (79–86%) farblose Kristalle (aus Aceton/Petroläther), Schmp. 310–312° (Zers.)<sup>10)</sup>, identisch mit einem nach l. c.<sup>5)</sup> hergestellten Präparat. Laut IR-Spektrum und Analysen enthält die Substanz  $\frac{1}{3}$  Mol Kristallwasser. Für eine aus Wasser umkristallisierte Probe ist ein Wassergehalt von  $\frac{3}{4}$  Mol angegeben<sup>5)</sup>.

$C_3H_3N_3O_2S \cdot \frac{1}{3}H_2O$  (151.2) Ber. N 27.80 S 21.21 Gef. N 27.74 S 21.18

*4-Benzylmercapto-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-dion-(2,6)* (4)

a) Aus **1n** und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Analog **5** aus 2.51 g (0.01 Mol) **1n** in 40 ccm 0.5*n* NaOH (der Ansatz bleibt klar). Ausb. 2.15 g (92%).

b) Aus **3** und Benzylchlorid: Analog **2** aus 1.51 g (0.01 Mol) **3** und 1.39 g (0.011 Mol) Benzylchlorid. Ausb. 2.00 g (85%); farblose Kristalle (aus Dioxan), Schmp. 265–267° (Zers.).

$C_{10}H_9N_3O_2S$  (235.3) Ber. N 17.86 S 13.63 Gef. N 18.32 S 13.58

*2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-dion-(4,6)* (5): 20 ccm 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden in 10 Min. unter Rühren und Kühlung (0°) zu 2.05 g (0.01 Mol) **1c** in 80 ccm *n* NaOH getropft. Die Mischung färbt sich sofort gelb, dann kurz orangegelb und entfärbt sich plötzlich unter Trübung. Es wird anschließend 15 Min. mit und 15 Min. ohne Kühlung gerührt, dann mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und filtriert. Ausb. 1.85 g (98%) farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 283–285° (Zers.)<sup>10)</sup>, identisch mit einem nach l. c.<sup>6)</sup> hergestellten Präparat.

$C_9H_7N_3O_2$  (189.2) Ber. C 57.14 H 3.73 N 22.21 Gef. C 57.95 H 3.98 N 22.42

[2/71]