

Jörg Neuffer und Joachim Goerdeler

s-Triazinthione, IV¹⁾

Synthese aus Imidoyl-isothiocyanaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 22. Juni 1971)

Aus Imidoylsenfölen und Verbindungen mit Amidino- oder Iminogruppen wurden *s*-Triazinthione nach zwei Prinzipien gewonnen. Das erste ist charakterisiert als 3+3-Synthese (beim Ringschluß wird die Imidoyl-Gruppe des Senföls eliminiert), das zweite als 4+2-Synthese (es wird eine geeignete Gruppe des Amidins oder Imins eliminiert). Das erste Verfahren ist insbesondere dort vorteilhaft, wo Acylsenföle schlechte Ausbeuten geben. Das zweite liefert *N*-substituierte *s*-Triazinthione, die aus Acylsenfölen nicht zu erhalten sind.

s-Triazinethiones, IV¹⁾

Synthesis from Imidoyl Isothiocyanates

s-Triazinethiones were synthesized from imidoyl isothiocyanates and amidino or imino compounds by two principles. The first is characterized as a 3+3-procedure (the imidoyl group of the isothiocyanate is eliminated during cyclization), the second as a 4+2 synthesis (an electronegative group of the amidine or imine is eliminated). The first method is valuable in those cases in which acyl isothiocyanates give poor yields. The second affords *N*-substituted *s*-triazinethiones, which cannot be obtained from acyl isothiocyanates.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß Amidinoverbindungen mit Aroylsenfölen in einer Additions-Cyclokondensations-Reaktion ziemlich allgemein *s*-Triazinthione geben. Die Ausbeuten hängen stark von der Basizität des verwendeten Amidins und der Art des Senföls ab. Alkoylsenföle sind fast ungeeignet. Dies wurde in Zusammenhang mit der Carbonylaktivität der Acylsenföle gebracht.

Imidoylsenföle $RN=C(R)-NCS$ ³⁾ besitzen eine viel geringere „Carbonyl“-Aktivität, sie sind daher in den Grenzfällen der hier interessierenden Reaktion besser geeignet. Man erhält mit ihnen, analog den Aroylsenfölen, Triazine nach einer 3+3-Synthese.

In einigen besonderen Fällen wurde beobachtet, daß beim Cyclokondensations-schritt nicht der Iminrest des Senföls, sondern eine Gruppe des Partners austrat. Hier entstanden Triazinthione auf Grund einer 2+4-Ringsynthese. Nach diesen beiden Reaktionstypen sind die folgenden Ergebnisse gegliedert.

¹⁾ III. Mitteil.: J. Goerdeler und J. Neuffer, Chem. Ber. **104**, 1606 (1971).

²⁾ J. Goerdeler und J. Neuffer, Chem. Ber. **104**, 1580 (1971).

³⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).

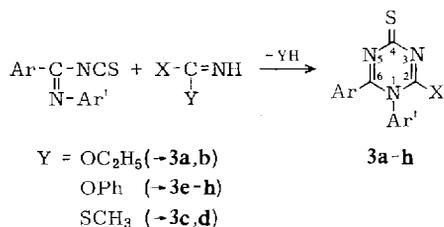
Eine lästige Nebenreaktion ist hier die Umsetzung des eliminierten Amins mit noch vorhandenem Senföl. Die Ausbeuten sind infolgedessen meist nur mäßig.

Die angegebene Struktur **2** stützt sich auf die entsprechenden Untersuchungen mit Aroylsenfölen⁸⁾. Die Eigenschaften der Verbindungsklasse werden in einer folgenden Mitteilung genauer beschrieben.

Das Verfahren erweitert die Anwendungsbreite der Triazinthion-Synthese. Beispielsweise ist es nicht möglich, aus *N*-Phenyl-benzamidin und Benzoylsenföl die Verbindung **2d** herzustellen. Auch die Ausbeuten sind häufig besser.

B. Synthese nach dem 4+2-Prinzip

Umsetzungen dieser Art erfolgten nach dem Schema:



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

Die Reaktion ist also auf Verbindungen beschränkt, die eine gute Abgangsgruppe (Y) haben. Benzimidssäureester (→ **3a, b**) und Thiokohlensäureesterimid (→ **3c, d**) benötigten für die Umsetzung höhere Temperatur. In diesen Fällen war die Ausbeute wegen der geringen thermischen Stabilität der Imidoysenföle³⁾ schlecht. Das Isoharnstoffderivat (→ **3e-h**) reagierte dagegen schon bei niedriger Temperatur glatt.

Die Synthese ist wertvoll, weil sie zu Isomeren der Verbindungen **2** führt. Diese sind durch Umsetzung von *N*-substituierten Amidinen usw. mit Acylsenfölen — soweit bisher festgestellt — nicht zu erhalten.

Für die angegebene Struktur der gelben bis orangefarbenen Verbindungen haben wir folgende Argumente:

1. Alle Verbindungen der Klasse besitzen weitgehend übereinstimmende IR-Spektren. Sie zeigen insbesondere folgende Hauptbanden oberhalb 1000/cm (die CHCl₃- und KBr-Spektren sind kaum verschieden): 1600–1620 s, 1590–1600 s, 1560–1575 m–s, 1485–1490 m–s (C=N und C=C), 1330–1350 m–s (Ar–N) und 1175–1200/cm m–s (C=S). Die Zuordnung der letzten Bande geschah u. a. durch Vergleich mit dem O-Analogon von **3a** (Triphenyl-triazinon⁹⁾), dessen Hauptbanden in KBr bei 1670, 1610, 1585, 1565, 1510, 1480, 1440, 1340 und 1305/cm liegen. Im Bereich von 1100–1300/cm fehlt hier also eine stärkere Bande.

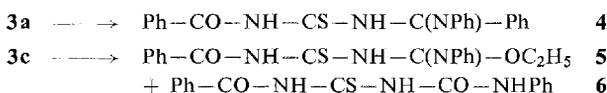
⁸⁾ J. Goerdeler und J. Neuffer, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2791.

⁹⁾ J. Goerdeler und H. Schenck, Chem. Ber. **99**, 782 (1966).

2. Das NMR-Spektrum von **3f** beweist das Vorhandensein von zwei chemisch äquivalenten *N*-Äthylgruppen (es ist also keine Wanderung eines Äthylrestes eingetreten).

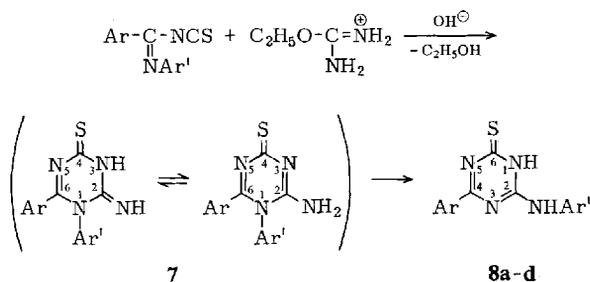
3. Das NMR-Spektrum von **3c** zeigt eine typische *O*-Äthylgruppe (qu bei 5.36, t bei τ 8.70 in CDCl_3). Ferner fehlt eine Carbonylgruppe (IR-Spektrum). Es ist also auch hier keine Äthylverschiebung erfolgt.

4. Alkalische Hydrolyse, die leicht erfolgt, ergab folgendes Resultat:



Die Verbindungen **4–6** enthalten die gleiche Sequenz wie die Ringe **3** und stützen somit die Struktur. **4** wurde unabhängig aus Benzoylsenöl und *N*-Phenyl-benzamidin hergestellt. (Näheres in einer folgenden Mitteilung.)

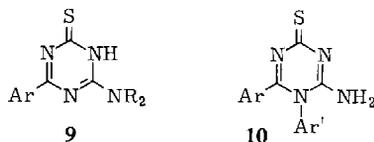
Daß in diesen Synthese-Bereichen Umlagerungen auch unter milden Bedingungen durchaus möglich sind, wird durch die folgende glatte Umsetzung gezeigt:



8	a	b	c ¹⁰⁾	d
Ar	Ph	Ph	Ph	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄
Ar'	Ph	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Ph

Die hypothetischen Zwischenverbindungen **7**, nach dem 4+2-Prinzip entstanden, gehen nach dieser Auffassung schnell in das stabilere Endprodukt **8** über. Derartige Umlagerungen — mechanistisch ein Umklappen der Triade N—C—N — sind im Bereich heterocyclischer Imine nicht selten (Lit. z.B.¹¹⁾). Voraussetzung ist ein deutlicher Elektronenmangel am benachbarten C-Atom, der hier in Position 6 gegeben ist.

Gestützt wird die angegebene Struktur der gelben kristallinen Verbindungen **8** durch folgende Fakten:



¹⁰⁾ In schlechterer Ausbeute auch aus Isothioharnstoffen.

¹¹⁾ J. Goerdeler und W. Roth, Chem. Ber. **96**, 534 (1963).

1. Ähnlichkeit der IR-Spektren mit denen der gesicherten Verbindungen des Typs 9²⁾.

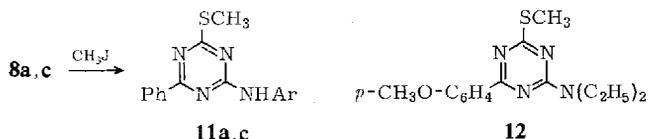
Tab. 1. IR-Hauptbanden bis 1000/cm in KBr

Verb.	~3300 bis 2800	1600 m	1580 bis 1530 s -ss	1530 bis 1510 m -s	1490 m -s	1460 bis 1450 m	1320 bis 1310 m	1250 bis 1220 m -s	1150 bis 1140 m
8	~3300 bis 2700	1600 bis 1580 m	1560 s -ss	1540 bis 1520 s	1485 bis 1470 m -ss	1440 bis 1430 m	1320 bis 1310 w	1290 bis 1280 w -m	1135 bis 1120 m -s

Dieses gemeinsame Muster ist verschieden von dem der Verbindungen 3 (s. oben), die als Vergleich in Frage kämen, wenn man für die Verbindungen 8 die Struktur 10 in Betracht zieht.

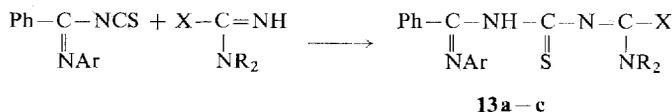
2. Die Verbindungen 8 sind stärker acid als basisch. Sie lösen sich nur teilweise in halbkonz. Schwefelsäure unter Farbvertiefung, dagegen leicht in 0.1*n* NaOH mit geringem Zusatz von Äthanol (die Lösung ist annähernd farblos). Die zum Vergleich herangezogene Verbindung 9 (Ar = *p*-CH₃O-C₆H₄, R = Ph) ist in halbkonz. Schwefelsäure mäßig löslich unter Farbvertiefung, andererseits löslich in heißem Gemisch 0.1*n* NaOH/Äthanol. Im Gegensatz dazu erfährt die dunkelgelbe Lösung von 3g in Äthanol auf Zusatz von Säure Farbaufhellung.

3. Die alkalischen Lösungen von 8 lassen sich leicht und annähernd quantitativ methylieren:



Die völlig farblosen Verbindungen 11 schmelzen unverändert; ihr CH₃-S-Signal (11a) liegt bei τ 7.42 in CDCl₃. Das IR-Spektrum von 11a stimmt in allen Hauptbanden, insbesondere im charakteristischen Bereich von 1500–1600/cm, mit dem der Verbindung 12²⁾ weitgehend überein.

Abschließend erwähnen wir, daß auch einige Fälle beobachtet wurden, bei denen die Kombination Imidoysenöl/Amidinoverbindung auf der Additionsstufe stehen blieb:



13	a	b	c
Ar	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	Ph
X	OCH ₃	OCH ₃	NHPh
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃

Die fast farblosen bis gelben Verbindungen 13 sind in Lösung auch bei Raumtemperatur wenig stabil; sie wandeln sich jedoch nicht in Triazinthione um. Eine nähere Untersuchung unterblieb.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte - falls nicht anders angegeben - auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich - falls nicht anders angegeben - auf die Rohprodukte.

1. Imidoyl-isothiocyanate

N-Phenyl-trimethylacetimidoyl-isothiocyanat (in Lösung): 0.81 g (0.01 Mol) *Natriumrhodanid* in 15 ccm absol. Aceton werden in 15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.96 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-trimethylacetimidchlorid* in 15 ccm absol. Aceton getropft. Der Ansatz trübt sich sofort, gelegentlich wird eine schnell wieder verschwindende Rotfärbung beobachtet. Anschließend wird 5 Min. unter Kühlung gerührt, dann filtriert (G 4-Fritte). Für die weiteren Umsetzungen wurde die i.Vak. auf ca. 10 ccm eingeeengte Lösung verwendet.

N-Phenyl-4-chlor-benzimidoyl-isothiocyanat: 1.62 g (0.02 Mol) *Natriumrhodanid* in 30 ccm absol. Aceton werden in 30 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 5.0 g (0.02 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzimidchlorid* in 40 ccm absol. Aceton getropft. Der Ansatz wird blutrot. Anschließend wird 10 Min. unter Eiskühlung gerührt, der nun gelb gewordene Ansatz filtriert (G 4-Fritte) und i.Vak. eingedampft (Wasserbad 15°). Ausb. 5.4 g (99%), für weitere Umsetzungen genügend rein. Zur Analyse wird die Substanz in möglichst wenig Aceton kalt gelöst und auf -20° gekühlt: Derbe, hellgelbe Nadeln, Schmp. 92° (Zers.). Beim Stehenlassen wird die Substanz rot.



Die übrigen verwendeten Imidoyl-isothiocyanate wurden nach der Literatur³⁾ hergestellt.

2. N-Unsubstituierte Triazinthione (1)

Je 0.01 Mol der *Amidinverbindung* und von *N-Phenyl-trimethylacetimidoyl-isothiocyanat* (für **1e, g, h**) bzw. *N-Phenyl-benzimidoyl-isothiocyanat* (für **1c**) bzw. *N-[4-Chlor-phenyl]-*

Tab. 2. 1,6-Dihydro-1,3,5-triazin-thione-(6)

-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-thion-(6)	Nr.	Meth.	ccm A	% Ausb.	Charakteristik Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
2-Methyl-4-phenyl-2-Methyl-4-[4-nitrophenyl]-	(1a) (1b)	A A ¹²⁾	— 15	59 70	2) Orangegelbe Kristalle 251—253° (Essigester)	C ₁₀ H ₈ N ₄ O ₂ S (248.3)	S 12.92	13.02
2-Äthyl-4-phenyl-	(1c)	A	—	69	Gelbe Nadeln 212—214° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ S (217.3)	C 60.80 H 5.10	60.90 5.33
2-Äthyl-4-[4-nitrophenyl]-	(1d)	A	20	80	Orangegelbe Nadeln 222° (Essigester)	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (262.3)	S 12.22	12.25
4-tert.-Butyl-2-phenyl-	(1e)	B	10	40	Gelbe Nadeln 161° (Essigester)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ S (245.4)	S 13.07	13.09
2,4-Diphenyl-2-Äthoxy-	(1f) (1g)	B B	20 —	96 35	2) Farbl. Kristalle 158° (Essigester)	C ₉ H ₁₃ N ₃ OS (213.3)	N 19.70 S 15.03	20.22 14.97
4-tert.-butyl-2-Dimethylamino-	(1h)	B	10	50	Farbl. Kristalle 248—250° (Essigester)	C ₉ H ₁₆ N ₄ S (212.3)	N 26.39 S 15.10	26.45 15.29
2-Dimethylamino-4-[4-nitrophenyl]-	(1i)	B ¹²⁾	—	63	Orangegelbe Kristalle ca. 259—263° (Chlorbenzol)	C ₁₁ H ₁₁ N ₅ O ₂ S (277.3)	S 11.54	11.67
2-Diäthylamino-4-phenyl-	(1j)	B	20	80	Blaßgelbe Nadeln 188° (Acetonitril)	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ S (260.4)	N 21.52 S 12.32	21.62 12.46
2-Dibenzylamino-4-phenyl-	(1k)	B	50	65	Fast farbl. Nadeln 212° (Acetonitril)	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ S (384.5)	N 14.57 S 8.34	14.60 8.54

12) Isothiocyanat in 25 ccm Methylenchlorid gelöst.

benzimidoyl-isothiocyanat (für **1a, f, j, k**) bzw. *N*-Phenyl-4-nitro-benzimidoyl-isothiocyanat (für **1b, d, i**) wurden analog dem in der 2. Mitteil.²⁾ beschriebenen Zweiphasen-Verfahren (Variation A, B und B') umgesetzt und aufgearbeitet.

3. 1-Phenyl-triazin-thione-(6) (2)

2-Methyl-1.4-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2a**): 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl in 10 ccm absol. Äther werden in 15 Min. zu 1.34 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-acetamidin in 30 ccm absol. Äther unter Rühren und Eiskühlung getropft. Anschließend wird der Ansatz 3 Stdn. im Eisbad gerührt. Dabei fallen Kristalle aus. Nach 12—15 Stdn. werden 1.9—2.0 g abfiltriert. Aus Äthanol werden 1.15—1.25 g (41—45%) fast rein erhalten. Gelbe Plättchen (nochmals aus Äthanol), Schmp. 168°.

$C_{16}H_{13}N_3S$ (279.4) Ber. N 15.04 S 11.48 Gef. N 15.04 S 11.72

2-Methyl-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2b**): Analog **2a** aus 1.34 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-acetamidin und 2.73 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl in 20 ccm absol. Methylenchlorid. Aufarbeitung: Der fast ungetrübte Ansatz wird i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende Öl mit 15 ccm Äthanol versetzt. Beim Anreiben erfolgt schnelle Kristallisation. Nach 4—5 Stdn. werden 2.2—2.3 g abfiltriert, aus denen durch Umkristallisation aus Äthanol 1.6—1.75 g (51—56%) rein dargestellt werden. Orangegelbe Rauten (aus Äthanol), Schmp. 189°.

$C_{16}H_{12}ClN_3S$ (313.8) Ber. N 13.39 S 10.22 Gef. N 13.00 S 10.47

4-tert.-Butyl-1.2-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2c**): Eine Lösung von *N*-Phenyl-trimethylacetimidoylsenföl wird (nicht eingengt) in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin in 30 ccm absol. Methylenchlorid getropft. Der Ansatz wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, über Nacht stehengelassen und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit 5 ccm Äthanol versetzt, beim Anreiben erfolgt Kristallisation. Nach 4—5 Stdn. werden 0.9—1.1 g abfiltriert, aus denen durch Umkristallisation aus Äthanol 0.55—0.65 g (17—20%) rein erhalten werden. Gelbe Nadelchen (aus Äthanol), gut löslich in organischen Lösungsmitteln, Schmp. 170°.

$C_{19}H_{19}N_3S$ (321.5) Ber. N 13.07 S 9.98 Gef. N 13.75 S 9.64

1.2.4-Triphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2d**): 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl in 10 ccm absol. Äther werden in 10—15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin in 85 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird der Ansatz 3 Stdn. im Eisbad gerührt, über Nacht stehengelassen und (selbst wenn Kristalle ausgefallen sein sollten) i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach Zugabe von 10 ccm Äthanol beim Anreiben. Nach 4 Stdn. werden 2.3—2.5 g abfiltriert; deren Umkristallisation ergibt 0.55 g (16%) fast rein. Orangegelbe Rhomben (aus Äthanol), Schmp. 213°.

$C_{21}H_{15}N_3S$ (341.4) Ber. N 12.31 S 9.39 Gef. N 12.28 S 9.63

1.2-Diphenyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2e**): 2.73 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl in 20 ccm absol. Methylenchlorid werden in 10—15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin in 30 ccm absol. Methylenchlorid getropft. Der Ansatz wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, über Nacht stehengelassen, dann i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach Zugabe von 10 ccm Äthanol beim Anreiben. Nach 4—5 Stdn. werden 2.5—2.7 g abfiltriert. Umkristallisation aus Äthanol ergibt 1.25 g (33%) reine Substanz. Orangerote Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 182°.

$C_{21}H_{14}ClN_3S$ (375.9) Ber. S 8.53 Gef. S 8.69

1.2-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2f**): Analog **2e** aus 2.83 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-nitro-benzimidoylsenföl* in 25 ccm absol. Methylenchlorid und 1.96 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-benzamidin*. Aus dem Rohprodukt (3.2–3.5 g) werden 1.3–1.4 g (34–36%) rein erhalten. Rote Nadeln oder Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 220°.

$C_{21}H_{14}N_4O_2S$ (386.4) Ber. S 8.30 Gef. S 8.32

1-Phenyl-2-[p-tolyl]-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2g**): Analog **2e** aus 2.73 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl* und 2.10 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-p-tolu-amidin* in 50 ccm absol. Methylenchlorid. Das Rohprodukt (2.7–2.8 g) ergibt 1.35 g (35%) reine Substanz. Orangegelbe Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 220°.

$C_{22}H_{16}ClN_3S$ (389.9) Ber. S 8.22 Gef. S 8.32

1.4-Diphenyl-2-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2h**): Analog **2e** aus 2.38 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-benzimidoylsenföl* in 10 ccm absol. Methylenchlorid und 2.31 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzamidin* in 50 ccm absol. Methylenchlorid. Das Rohprodukt (2.5–2.6 g) ergibt 1.1 g (29%) reine Substanz. Orangegelbe Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 202°.

$C_{21}H_{14}ClN_3S$ (375.9) Ber. N 11.18 S 8.52 Gef. N 10.72 S 8.81

1-Phenyl-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2i**): Analog **2e** aus 2.73 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl* und 2.31 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzamidin* in 50 ccm absol. Methylenchlorid. Das Rohprodukt (2.7–2.8 g) ergibt aus Äthanol 1.05 g (26%). Orangerote Blättchen, Schmp. 225°.

$C_{21}H_{13}Cl_2N_3S$ (410.3) Ber. N 10.22 S 7.82 Gef. N 10.04 S 8.09

2-Phenoxy-1.4-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2j**)

a) Aus *O.N-Diphenyl-isoharnstoff* und *N-Methyl-benzimidoylsenföl*: 1.54 g (0.01 Mol) *N-Methyl-benzimidchlorid* werden nach Literaturangaben³⁾ in Aceton zum Imidoylsenföl umgesetzt. Das NaCl wird abfiltriert und die Senföllösung analog **2e** mit 2.12 g (0.01 Mol) *O.N-Diphenyl-isoharnstoff* in 70 ccm absol. Methylenchlorid zur Reaktion gebracht. Aus 0.95 bis 1.05 g Rohprodukt werden 0.7–0.8 g (20–22%) rein dargestellt.

b) Aus *O.N-Diphenyl-isoharnstoff* und *N-Phenyl-benzimidoylsenföl*: Analog Methode a) aus 2.38 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-benzimidoylsenföl* in 5 ccm absol. Methylenchlorid. Aus dem Rohprodukt (1.0–1.35 g) werden 0.7 g (20%) rein erhalten. (Aus der Mutterlauge des Rohprodukts kristallisieren in 2 Tagen 0.3 g, die eine zweite gelbe Substanz enthalten; das Rohprodukt selbst enthält noch eine dritte gelbe Verbindung, die manchmal erst durch zweimaliges Umkristallisieren zu entfernen ist.) Gelbe Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 236°.

$C_{21}H_{15}N_3OS$ (357.4) Ber. N 11.76 S 8.97 Gef. N 11.82 S 9.05

2-Phenoxy-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2k**): Analog **2e** werden 2.12 g (0.01 Mol) *O.N-Diphenyl-isoharnstoff* in 70 ccm absol. Methylenchlorid mit 2.73 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl* umgesetzt. Aus 1.85–2.2 g Rohprodukt werden 0.55–0.70 g (14–18%) rein erhalten. (Das Rohprodukt enthält zwei weitere gelbe Substanzen.) Gelbe Rauten (aus Äthanol), Schmp. 240°.

$C_{21}H_{14}ClN_3OS$ (391.9) Ber. S 8.18 Gef. S 8.44

2-[p-Tolylmercapto]-1.4-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2l**): Analog **2e** werden 2.42 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff* in 100 ccm absol. Methylenchlorid und 2.38 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-benzimidoylsenföl* in 5 ccm absol. Methylenchlorid umgesetzt. Aus 2.8–2.95 g Rohprodukt werden durch Umkristallisieren aus Acetonitril 2.2–2.35 g

(57–61%) rein erhalten. Orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 271°, sehr schwer löslich in Äthanol, mäßig in Acetonitril, gut in Chloroform und Methylenchlorid.

$C_{22}H_{17}N_3S_2$ (387.5) Ber. N 10.84 S 16.55 Gef. N 11.42 S 16.51

2-[*p*-Tolylmercapto]-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**2m**): Analog **2e** werden 2.42 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-*S*-*p*-tolyl-isothioharnstoff in 100 ccm absol. Methylenchlorid und 2.73 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenföl umgesetzt. Aus dem Rohprodukt (3.2 g) werden durch Umkristallisieren aus Acetonitril 2.05 g (49%) rein erhalten. Derbe, orangegelbe Nadeln (aus Äthanol, größere Mengen besser aus Acetonitril), Schmp. 245°.

$C_{22}H_{16}ClN_3S_2$ (422.0) Ber. S 15.20 Gef. S 15.32

4. 1-Aryl-triazin-thione-(4) (3)

1.2.6-Triphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3a**): 1.19 g (0.005 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl und 1.12 g (0.0075 Mol) Benzimidäure-äthylester werden in 20 ccm absol. Benzol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird schnell rot, in 2–3 Stdn. bildet sich ein Niederschlag. Der Ansatz wird nach 12 Stdn. Stehenlassen filtriert. Ausb. 0.5 g (29%). Orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril), schlecht löslich in Benzol und Toluol, mäßig in Chloroform, Aceton und Acetonitril; Schmp. 233–235° (Zers., im Schmelzröhrchen im Kupferblock gemessen).

$C_{21}H_{15}N_3S$ (341.4) Ber. N 12.31 S 9.39 Gef. N 12.68 S 9.34

2.6-Diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3b**): Das analog **3a** mit 1.36 g (0.005 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenföl hergestellte Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit 30 ccm Petroläther (40–60°) versetzt. Nach 12 Stdn. werden 0.25–0.30 g abfiltriert, aus denen durch Umkristallisation aus Acetonitril 0.15–0.20 g (8–10%) rein erhalten werden. Gelbe Kristalle, Schmp. 228–230° (Zers., im Schmelzröhrchen im Kupferblock gemessen).

$C_{21}H_{14}ClN_3S$ (375.9) Ber. N 11.18 S 8.53 Gef. N 11.15 S 8.76

2-Äthoxy-1.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3c**): 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl und 1.79 g (0.015 Mol) Thiokohlensäure-*S*-methylester-*O*-äthylester-imid in 40 ccm absol. Benzol werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der schnell rot werdende Ansatz entwickelt bald Mercaptan. Nach dem Erkalten wird 12 Stdn. stehengelassen, dann filtriert. Ausb. 0.45–0.55 g (15–18%). Verfilzte orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril), mäßig bis schlecht löslich in organischen Lösungsmitteln, Schmp. 199–202° (Zers.).

$C_{17}H_{15}N_3OS$ (309.4) Ber. N 13.58 S 10.36 Gef. N 13.52 S 10.46

2-Äthoxy-6-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3d**): Analog **3c** werden aus 2.73 g (0.01 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenföl und 1.79 g (0.015 Mol) Thiokohlensäure-*S*-methylester-*O*-äthylester-imid 0.35–0.4 g erhalten, die, aus Acetonitril umkristallisiert, 0.2 g weitgehend einheitliche Substanz liefern. Einengen der Reaktionslösung auf ca. 10 ccm ergibt 0.3–0.5 g Kristalle, aus denen 0.15 g rein erhalten werden. Gesamtausb. 0.35 g (10%). Orangegelbe Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 185–189° (Zers.).

$C_{17}H_{14}ClN_3OS$ (343.9) Ber. N 12.22 S 9.33 Gef. N 11.68 S 9.55

2-Diäthylamino-1.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3e**)¹³⁾: 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl in 10 ccm absol. Benzol werden in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.92 g (0.01 Mol) *N,N*-Diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff in 30 ccm absol. Äther

¹³⁾ Die Verbindung war früher schon von *J. Goerdeler* und *D. Wobig* (unveröffentlicht) analog hergestellt worden.

getropft. Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, wobei Kristallisation einsetzt. Tags darauf wird filtriert. Ausb. 2.5 g (74%). Orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 238° (Zers.).

$C_{19}H_{20}N_4S$ (336.5) Ber. S 9.53 Gef. S 9.33

2-Diäthylamino-6-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3f**): 2.46 g (0.01 Mol) *N*-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidchlorid werden nach Literaturangaben³⁾ in Aceton zum Imidoylsenfölgemisch umgesetzt. Das NaCl wird abfiltriert, das Filtrat i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm absol. Äther aufgenommen. Diese Senfölgemisch-Lösung wird analog **3e** mit 1.92 g (0.01 Mol) *N,N*-Diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff umgesetzt. Schon während der Zugabe des Senfölgemischs fällt ein Niederschlag. Ausb. 2.9 g (79%). Orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril). Schmp. 226° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_4OS$ (366.5) Ber. N 15.29 S 8.75 Gef. N 15.77 S 8.78

2-Diäthylamino-6-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3g**): Analog **3e** aus 2.73 g (0.01 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenfölgemisch in 15 ccm absol. Benzol. Ausb. 3.10 g (84%). Orangegelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 252° (Zers.).

$C_{19}H_{19}ClN_4S$ (370.9) Ber. N 15.11 S 8.65

Gef. N 15.53 S 8.78

Mol.-Gew. 387 (dampfdruckosmometr. in Dioxan)

2-Diäthylamino-1-phenyl-6-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(4) (**3h**): 2.73 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-4-chlor-benzimidoylsenfölgemisch in 20 ccm absol. Methylenchlorid werden in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.92 g (0.01 Mol) *N,N*-Diäthyl-*O*-phenyl-isoharnstoff in 30 ccm absol. Methylenchlorid getropft. Der Ansatz wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, über Nacht stehengelassen, anschließend i.Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit 15 ccm Äthanol versetzt, beim Anreiben erfolgt Kristallisation. Ausb. 2.30 g (62%). Gelbe Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 220° (Zers.).

$C_{19}H_{19}ClN_4S$ (370.9) Ber. S 8.65 Gef. S 8.78

5. *N*-Benzoyl-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4**)

0.34 g (1 mMol) **3a** werden fein pulverisiert mit 20 ccm 4*n* NaOH und 40 ccm Äthanol 15 Min. geschüttelt. Nach ca. 7 Min. entsteht eine klare Lösung. Man säuert mit 2*n* H₂SO₄ auf pH 6 an und gibt Wasser hinzu. Hierbei fällt ein Gemisch von **4** und *N*-[*N*-Phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (Schmp. ca. 210°, Zers.)³⁾ aus (0.25 g). Durch Aufnehmen in Methylenchlorid und fraktioniertes Fällen mit Petroläther wird **4** abgetrennt. Gelbe Kristalle, Schmp. 136–140° (Zers.), leicht löslich in den meisten organischen Medien außer Äthanol, Tetrachlormethan und Petroläther.

$C_{21}H_{17}N_3OS$ (359.5) Ber. C 70.17 H 4.77 N 11.69 S 8.92

Gef. C 70.60 H 5.14 N 11.54 S 8.98

Mol.-Gew. 327 (osmometr. in Dioxan)

Die Verbindung ist auch aus *N*-Phenyl-benzamidin und Benzoylsenfölgemisch zu gewinnen⁷⁾

6. *O*-Äthyl-*N*-phenyl-*N'*-[benzoyl-thiocarbamoyl]-isoharnstoff (**5**)

Analog **4** werden aus 0.31 g (1 mMol) **3c** 0.14 g eines Gemisches aus **5** und **6** isoliert. Die Trennung erfolgt durch Chromatographie aus Benzol an SiO₂, Elution mit Benzol. Ausb. 20 mg. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 102° (Zers.), aus Petroläther.

$C_{17}H_{17}N_3O_2S$ (327.4) Ber. N 12.84 S 9.79 Gef. N 13.08 S 10.00

Die Verbindung ist auch aus *O*-Äthyl-*N*-phenyl-isoharnstoffgemisch und Benzoylsenfölgemisch zu gewinnen⁷⁾,

7. 1-Phenyl-5-benzoyl-4-thio-biuret (6)

Darstellung s. vorstehend. Ausb. 0.12 g farblose Nadeln, Schmp. 178° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{15}H_{13}N_3O_2S$ (299.4) Ber. N 14.05 S 10.71 Gef. N 14.74 S 10.82

8. Arylamino-triazinthione

2-Anilino-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**8a**): 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenylbenzimidoylsenföl und 1.25 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid werden im Zweiphasen-Verfahren (Variante B) miteinander umgesetzt. — Gegen Ende der Zugabe fällt ein flockiger, fast farbloser Niederschlag. Zur Aufarbeitung werden 15 ccm Äthanol zugesetzt. (Die organische Phase bleibt nach dem Ausschütteln mit Natronlauge gelb.) Das Produkt wird durch Ansäuern mit 2*n* H₂SO₄ auf pH 6 als schnell koagulierender Niederschlag gefällt. Ausb. 1.8–2.0 g (64–71%). Analog werden aus 1.11 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid 0.8–0.95 g (28–34%) dargestellt. Gelbe Kristalle (aus Chlorbenzol), schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, Schmp. 252–254° (Zers.).

$C_{15}H_{12}N_4S$ (280.4) Ber. N 19.99 S 11.44 Gef. N 19.60 S 11.44

2-[p-Anisidino]-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**8b**): 2.46 g (0.01 Mol) *N*-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidchlorid werden in Aceton nach Literaturangaben³⁾ zum *Imidoylsenföl* umgesetzt. Das NaCl wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm absol. Benzol aufgenommen. Diese Senföllösung wird analog **8a** mit 1.25 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid umgesetzt. Nach Zugabe von 20 ccm Äthanol werden 2.6–2.7 g (84–87%) erhalten. Gelbe Kristalle (aus Chlorbenzol), Schmp. 250° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_4OS$ (310.4) Ber. S 10.33 Gef. S 10.24

2-[4-Chlor-anilino]-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**8c**): Analog **8a** aus 2.73 g (0.01 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenföl und 1.25 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid. Zur Aufarbeitung werden 35 ccm Äthanol zugesetzt. Ausb. 2.65–2.80 g (84–89%). Mit 1.11 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid werden entsprechend 1.45–1.60 g (46–51%) erhalten. Die Verbindung kann ähnlich auch aus *S*-Äthyl- oder *S*-Benzyl-isothiostoff mit Ausbeuten von 20–25% erhalten werden. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 256–258° (Zers.) (aus Chlorbenzol).

$C_{15}H_{11}ClN_4S$ (314.8) Ber. N 17.80 S 10.19 Gef. N 17.37 S 10.25

2-Anilino-4-[4-nitro-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-thion-(6) (**8d**): 1.25 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und 2.83 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-4-nitro-benzimidoylsenföl in 25 ccm trockenem Methylenchlorid werden nach Variante B' im Zweiphasen-Verfahren miteinander umgesetzt. Ausb. 2.65–2.80 g (82–86%). Orangegelbe Kristalle (aus Chlorbenzol), Schmp. 260–265° (starke Zers.).

$C_{15}H_{11}N_5O_2S$ (325.4) Ber. S 9.86 Gef. S 9.81

9. Arylamino-methylmercapto-triazine (11)

4-Anilino-6-methylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (**11a**): Zu 2.80 g (0.01 Mol) **8a** in 30 ccm 0.5*n* NaOH und 70 ccm Äthanol werden unter Umschütteln 1.56 g (0.01 Mol) *Methyljodid* gegeben. Nach 60 Min. wird Wasser zugesetzt, der Niederschlag abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (92%) farblose Kristalle, Schmp. 135°, gut löslich in den meisten Medien.

$C_{16}H_{14}N_4S$ (294.4) Ber. N 19.03 S 10.89

Gef. N 19.44 S 11.05 Mol.-Gew. 312 (osmometr. in Dioxan)

4-[4-Chlor-anilino]-6-methylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (**11c**): Analog **11a** aus 3.15 g (0.01 Mol) **8c**. Ausb. 3.15 g (96%). Farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 164°.

$C_{16}H_{13}ClN_4S$ (328.8) Ber. N 17.04 S 9.75 Gef. N 16.50 S 9.81

10. Benzimidoylthiocarbamoyl-Verbindungen 13

O-Methyl-*N,N*-diäthyl-*N'*-[*N*-(4-methoxy-phenyl)-benzimidoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (**13a**): 2.46 g (0.01 Mol) *N*-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidochlorid werden in Aceton nach Literaturangaben³⁾ zum *Senföl* umgesetzt. Das NaCl wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm absol. Äther aufgenommen. Diese Lösung wird in 20 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.30 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N,N*-diäthyl-isoharnstoff in 30 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, wobei ein Niederschlag fällt. Nach 15 Stdn. werden 3.2 g (80%) abfiltriert. Hellgelbe Kristalle (zur Reinigung in Methylenchlorid gelöst und mit Petroläther (40–60°) wieder ausgefällt), gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aber in Lösung sehr unbeständig, Schmp. 120–125° (starke Zers.).

$C_{21}H_{26}N_4O_2S$ (398.5) Ber. N 14.06 S 8.05 Gef. N 14.41 S 8.36

O-Methyl-*N,N*-diäthyl-*N'*-[*N*-(4-chlor-phenyl)-benzimidoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (**13b**): Analog **13a** aus 2.73 g (0.01 Mol) *N*-[4-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenföl in 10 ccm absol. Benzol. Ausb. 3.4 g (84%). Hellgelbe Kristalle (umgefällt aus Methylenchlorid/Petroläther 40–60°), Schmp. 126–130° (starke Zers.).

$C_{20}H_{23}ClN_4OS$ (403.0) Ber. N 13.91 S 7.96 Gef. N 13.57 S 8.44

N,N-Dimethyl-*N'*-phenyl-*N''*-[*N*-phenyl-benzimidoylthiocarbamoyl]-guanidin (**13c**): 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl in 10 ccm absol. Äther werden in 15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.63 g (0.01 Mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-guanidin in 80 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wird der Ansatz 3 Stdn. im Eisbad gerührt. Nach 12 bis 15 Stdn. wird die tiefgelbe, fast ungetrübte Lösung i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Äthanol versetzt. Nach längerem Anreiben setzt die Kristallisation ein. Ausb. 2.75–2.9 g (68–72%). Gelbe Kristalle, gut bis sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln, zersetzlich in Lösung, Schmp. 145–149° (Zers.).

$C_{23}H_{23}N_5S$ (401.5) Ber. N 17.44 S 7.99 Gef. N 17.57 S 8.15