

Joachim Goerdeler und Martin Bischoff¹⁾

Instabile 1.3.5-Oxadiazin-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

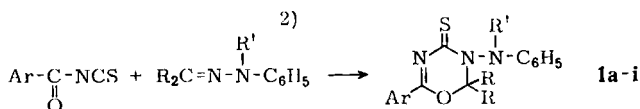
(Eingegangen am 26. Juni 1972)

Aroylisothiocyanate reagieren mit manchen *N,N*-disubstituierten Hydrazonen insbesondere der Cyclanone im Sinne einer 4 + 2-Cycloaddition zu instabilen 1.3.5-Oxadiazinen (**1a–i**). Entsprechende Cyclanon-imine dagegen ergeben auf Grund einer Michael-Addition vinyloge Thioharnstoffe (**4a–d**). Letztere sowie vinyloge Thiosemicarbazide (**4e–i**) entstehen auch bei der Reaktion von Tosylisothiocyanat mit den genannten Iminen und Hydrazonen.

Instable 1.3.5-Oxadiazine Derivatives

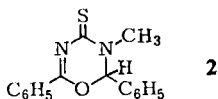
Some *N,N*-disubstituted hydrazones, especially of cyclanones, react with aroyl isothiocyanates by a 4 + 2-cycloaddition to yield instable 1.3.5-oxadiazines (**1a–i**). The corresponding cycloalkanone imines however, afford vinylogous thioureas (**4a–d**). The latter and vinylogous thiosemicarbazides (**4e–i**) are also formed in the reaction of the imines and hydrazones with tosyl isothiocyanate.

Bei der Untersuchung des Systems Acylsenfö-Enhydrazin beobachteten wir, daß manche *N,N*-disubstituierten Hydrazone mit Aroylisothiocyanaten bei niedriger Temperatur 1:1-Addukte bilden, denen wir Oxadiazin-Struktur zuschreiben:



1	a	b	c	d	e	f
R(R,R)	CH ₃	-[CH ₂] ₄ -	-[CH ₂] ₄ -	-[CH ₂] ₅	-[CH ₂] ₅ -	-[CH ₂] ₅ -
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Ar	Ph	Ph	<i>p</i> -H ₃ COC ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -H ₃ COC ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄

g	h	i
-[CH ₂] ₅ -	-[CH ₂] ₅ -	-[CH ₂] ₆ -
Ph	Ph	CH ₃
Ph	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	Ph



¹⁾ Auszug aus der Dissertation *M. Bischoff*, Univ. Bonn 1970.

²⁾ Außer diesen Hydrazonen wurden noch einige weitere getestet. Soweit sie neu sind, ist ihre Darstellung im Versuchsteil beschrieben.

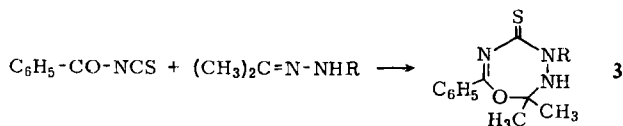
Diese 4 + 2-Cycloaddition bildet einen der seltenen Fälle, bei denen Aroylsenföle als Diene einer formalen Diels-Alder-Reaktion wirken.

Für die Aufstellung der Strukturformeln war das IR-Spektrum ausschlaggebend. Sämtliche Verbindungen zeigen in KBr starke Banden bei 1560/cm (C=N) und 1345/cm (C=S?). Offenkettige 1.4-dipolare Verbindungen oder viergliedrige Ringe aus den Komponenten sollten andere Daten geben. Das schwache Absorptionsmaximum bei 450 nm (CHCl₃) der Verbindung **1e** ist mit einer Thiongruppe zu vereinbaren. Die auffälligste Eigenschaft der Verbindungen ist ihre Instabilität im festen Zustand (Erweichung oder Verflüssigung nach Minuten bis Tagen, Bildung intensiv gefärbter Schmierer bei längerem Aufbewahren) und ihre reversible Dissoziation in Lösung. Letztere ist u. a. kenntlich am Aufhellen der Farbe und Auftreten der Isothiocyanat-Bande.

Mit Hilfe der UV-Spektroskopie wurde für **1e** (das zu den „stabilsten“ des Typs gehört) eine Halbwertszeit des Zerfalls von 30–40 Sek. bei Raumtemperatur in Chloroform ermittelt (die Konzentrationen betragen hierbei 40 bzw. 8 mg **1e** in 10 cm Lösungsmittel). IR- und NMR-Spektren zeigen, daß in Chloroformlösungen üblicher Konzentration das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Komponenten liegt.

Eine Literaturdurchsicht ergab, daß Huisgen und Mitarbb.³⁾ schon früher aus Benzoylsenföle und *N*-Benzyliden-methylamin die strukturanaloge Verbindung **2** erhielten. Auch diese ist farbig (gelb), besitzt starke IR-Banden bei 1560 und 1350/cm (in KBr und CHCl₃) und spaltet thermisch in die Komponenten. Wir fanden, daß sie in Chloroform schon bei Raumtemperatur zerfällt, doch langsamer als die Verbindungen **1** (Halbwertszeit ca. 3 Min.).

Dagegen führt die Umsetzung einiger monosubstituierter Acetonhydrazone nach Durant⁴⁾ zu Oxatriazepin-Derivaten:



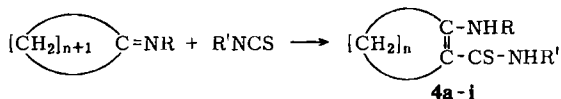
Die Stabilität dieser Verbindungen und das Resultat ihrer Säurehydrolyse⁴⁾ zeigen neben anderem klar die Verschiedenheit der Typen **1** und **3**. Es ist auch einleuchtend, daß **3** nicht zur Dissoziation neigt.

Zwei den disubstituierten Hydrazonen nachgebildete Imine reagierten mit Benzoylsenföle im Sinne einer Michael-Addition der Enamin-Form an das Senföle. Dieser Reaktionstyp wurde auch bei den oben genannten Iminen und Hydrazonen gegenüber Tosylsenföle beobachtet.

Diese Umsetzungen sind praktisch irreversibel. Die Strukturformel steht in Einklang mit den IR- und NMR-Spektren, insbesondere mit den doppelt vorhandenen NH-Signalen (**4a**: τ ca. -3.3 und ca. 1.83; **4f**: τ -2.40 und 1.80 in CDCl₃). Interessant ist, daß nur **4b** (nicht **4a**) unter dem Einfluß von Alkali zum Tetrahydrochinazolin **5** cyclisiert.

3) R. Huisgen, M. Morikawa, D. Breslow und R. Grashey, Chem. Ber. **100**, 1602 (1967).

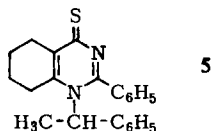
4) G. J. Durant, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 952.



4	a	b	c	d	e	f
n	3	4	3	4	3	3
R	$\text{Ph}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{Ph}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	CH_3NPh
R'	PhCO	PhCO	Tos	Tos	Tos	Tos

g	h	i
3	4	4
Ph_2N	CH_3NPh	Ph_2N
Tos	Tos	Tos

Tos = $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(p)$



Die zu den Verbindungen **4** führenden Umsetzungen entsprechen denen einfacher Cyclanon-imine mit Benzoyl-⁵⁾ und Tosylsenfö⁶⁾.

Es scheint uns beachtlich, daß die Hydrazone dieser Arbeit, wie gezielte Versuche zeigten, mit *Aroyl*senfölen keine Reaktion vom Michael-Typ eingehen (die schnelle Oxadiazinbildung ist ja wegen des Gleichgewichts in Lösung keine echte „Abfang“-Reaktion). Vielleicht reicht die Konzentration des hypothetischen Enhydrazins⁷⁾ – das als reaktive Form angesehen wird – für diese Partner nicht aus (wohl aber für das energische Tosylsenfö⁸⁾).

Abschließend läßt sich also sagen, daß die Bildung kristalliner Oxadiazine vom Typ **1**⁹⁾ oder **2** nicht generell ist (vgl. auch l. c.³⁾). Doch kann man davon ausgehen, daß in Lösung grundsätzlich ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangskomponenten und den Cycloaddukten besteht (vielleicht unter Mitwirkung dipolarer Zwischenverbindungen). Von Löslichkeiten und Kristallisationsgeschwindigkeiten sowie irreversiblen Nebenreaktionen hängt dann ab, ob die Oxadiazine in Substanz zu erhalten sind.

Dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen – Landesamt für Forschung* – und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

5) R. W. J. Carney, J. Wojtkunski und G. de Stevens, *J. org. Chemistry* **29**, 2887 (1964).

6) J. Goerdeler und U. Krone, *Chem. Ber.* **102**, 2273 (1969).

7) NMR-Spektren der Hydrazone in üblicher Konzentration (CHCl_3) ließen keinen Enhydrazinanteil erkennen.

8) Die schnelle Reaktion des Tosylsenföls könnte auch mit einem Primärangriff am N der Imino- bzw. Hydrazono-Gruppe gedeutet werden.

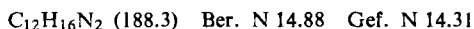
9) Ein Versagen wurde z. B. festgestellt bei der Kombination von Benzoyl- und Tosylsenfö⁶⁾ mit den *N,N*-Dimethyl- und *N,N*-Diphenyl-hydrazone des Cyclopentanons und Cycloheptanons.

Beschreibung der Versuche

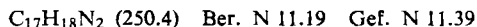
Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop, Zersetzungspunkte auf der Kofler-Heizbank drei Sekunden nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf (verhältnismäßig reine) Rohprodukte.

I. Hydrazone

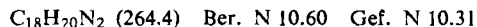
1. *Cyclopentanon-methylphenylhydrazon*: 36.6 g (0.3 Mol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin wurden mit 27.8 g (0.33 Mol) Cyclopentanon unter Zugabe von 0.5 ccm Eisessig vereinigt. Es erfolgte alsbald starke Erwärmung und Trübung. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 ccm Äthanol aufgenommen und 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Alkohols wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 39 g (69%). Schwach gelbes Öl von eigenartigem Geruch, das nach kurzer Zeit intensiv gelb bis gelbbraun wird. Nicht mischbar mit Wasser. Sdp._{0.03} 85°, n_D^{25} 1.5768.



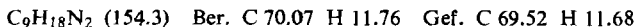
2. *Cyclopentanon-diphenylhydrazon*: 36.8 g (0.2 Mol) *N,N*-Diphenyl-hydrazin in 50 ccm Äthanol wurden mit 24 g (0.29 Mol) Cyclopentanon und 0.5 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine sirupöse, braunschwarze Masse zurück, die allmählich erstarrte. Sie wurde unter Erwärmen in 20 ccm Äthanol gelöst. Nach Kühlen auf -10° kristallisierten 20.5 g (41%) hellgelbe Kristalle, Schmp. ca. 50° , leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.



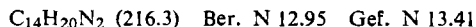
3. *Cyclohexanon-diphenylhydrazon*: 9.8 g (0.1 Mol) Cyclohexanon wurden mit 18.4 g (0.1 Mol) geschmolzenem *N,N*-Diphenyl-hydrazin und wenig Eisessig vereinigt. Nach Abklingen der Reaktion erhitzte man 1 Stde. in 20 ccm Äthanol. Beim Erkalten kristallisierte nach Kratzen mit dem Glasstab ein schmutzigweißes Produkt aus, das nochmals aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 17.2 g (65%). Farblose Kristalle, Schmp. 75° , gut löslich in Chloroform, Aceton, wenig in Äthanol, schlecht in Äther.



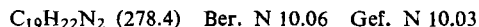
4. *Cycloheptanon-dimethylhydrazon*: 22.4 g (0.2 Mol) Cycloheptanon und 13.2 g (0.22 Mol) *N,N*-Dimethyl-hydrazin wurden in 40 ccm Äthanol und wenig Eisessig gelöst. Nach Abklingen der Reaktion erhitzte man 1 Stde. unter Rückfluß, ließ über Nacht stehen und entfernte den Alkohol. Der Rückstand wurde zweimal destilliert (Vigreux-Kolonnen). Ausb. 19.3 g (63%) farbloses Öl, Sdp.₁₀ 73° , n_D^{23} 1.4779.



5. *Cycloheptanon-methylphenylhydrazon*: Analog 4. aus 16.8 g (0.15 Mol) Cycloheptanon und 18.3 g (0.15 Mol) *N*-Methyl-*N*-phenyl-hydrazin. Ausb. 20.5 g (63%) fast farbloses Öl, Sdp._{0.1} 103° , n_D^{18} 1.5696.



6. *Cycloheptanon-diphenylhydrazon*: 18.4 g (0.1 Mol) *N,N*-Diphenyl-hydrazin, 11.2 g (0.1 Mol) Cycloheptanon und wenig Eisessig wurden bei Raumtemp. vermischt. Nach Abklingen der Reaktion und Kühlen im Eisbad war die ganze Masse erstarrt. Das Produkt wurde zweimal aus Äthanol (10 ccm) umkristallisiert. Ausb. 21.65 g (78%). Farblose Kristalle, Schmp. $98-99^\circ$. Gut löslich in Chloroform, mäßig in Äther, schwer in Äthanol.



II. Imine

7. *Cyclopentyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin*: 8.4 g (0.1 Mol) Cyclopentanon und 12.1 g (0.1 Mol) 1-Phenyl-äthylamin wurden in 75 ccm Benzol ca. 2.5 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach 3-tägigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der schmutzigebraune Rückstand destilliert. Ausb. 13.7 g (73%). Fast farbloses Öl, Sdp._{0.1} ca. 76°, n_D^{20} 1.5369.

$C_{13}H_{17}N$ (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 Gef. C 82.58 H 9.36

8. *Cyclohexyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin*: Analog voranstehender Verbindung aus 19.6 g (0.2 Mol) Cyclohexanon und 24.2 g (0.2 Mol) 1-Phenyl-äthylamin (Erhitzungsdauer etwa 4 Stdn.). Ausb. 32 g (80%) farbloses Öl, Sdp._{0.05} ca. 93°, $n_D^{21.5}$ 1.5309.

$C_{14}H_{19}N$ (201.3) Ber. N 6.96 Gef. N 6.75

III. Oxadiazinthione

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Lösung des Hydrazons wurde unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit der Lösung des jeweiligen Senföls versetzt. Das mehr oder weniger stark gefärbte Reaktionsgemisch wurde dann im Rotationsverdampfer eingengt (Raumtemp.) und unter Kühlung der Kristallisation überlassen. Die isolierten Addukte wurden mit kaltem Äther gewaschen und meist zur weiteren Reinigung im Überschuß des Lösungsmittels bei Raumtemp. gelöst, erneut eingengt und wie oben zur Kristallisation gebracht.

9. *3-Methylphenylamino-2,2-dimethyl-6-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinthion-(4) (1a)*: 3.24 g (0.02 Mol) Aceton-methylphenylhydrazon und 3.26 g (0.02 Mol) Benzoylsenfö l wurden in 5 ccm Essigester vereinigt. Nach 1–2 Tagen waren 3.3 g (51%) einer orangefarbenen Substanz auskristallisiert. Schmp. ca. 60° (Zers.), die isolierte Verbindung verflüssigt sich innerhalb 1 Stde. bei Raumtemperatur.

$C_{18}H_{19}N_3OS$ (325.4) Ber. N 12.92 Gef. N 13.03

10. *3-Methylphenylamino-6-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazin-2-spirocyclopentanthion-(4) (1b)*: Aus 3.77 g (0.02 Mol) Cyclopentanon-methylphenylhydrazon in 10 ccm Essigester und 3.26 g (0.02 Mol) Benzoylsenfö l in 10 ccm Essigester wurden nach Einengen auf etwa 10 ccm und Stehenlassen über Nacht 5.0 g (71%) mikrokristallines, orangefarbenes Pulver, Schmp. ca. 67° (Zers., frisch hergestellt) erhalten. Bei Raumtemp. verwandelt sich **1b** innerhalb weniger Tage in eine violette, harzige Masse.

$C_{20}H_{21}N_3OS$ (351.4) Ber. N 11.96 S 9.12 Gef. N 12.04 S 9.19

11. *3-Methylphenylamino-6-[4-methoxy-phenyl]-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazin-2-spirocyclopentanthion-(4) (1c)*: Aus 3.77 g (0.02 Mol) Cyclopentanon-methylphenylhydrazon in 10 ccm Essigester und 3.86 g (0.02 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö l in 10 ccm Essigester wurden nach Einengen auf 5–10 ccm und 24 Stdn. Stehenlassen (Tiefkühltruhe) 4.15 g (55%) mikrokristallines orangefarbenes Pulver mit fruchtigem Geruch, Schmp. ca. 67° (Zers.), erhalten. Die Verbindung erweicht innerhalb von 2 Stdn., wobei ein unangenehmer Geruch auftritt.

$C_{21}H_{23}N_3O_2S$ (381.4) Ber. N 11.02 S 8.39 Gef. N 11.22 S 8.17

12. *3-Methylphenylamino-6-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazin-2-spirocyclohexanthion-(4) (1d)*: Aus 6.07 g (0.03 Mol) Cyclohexanon-methylphenylhydrazon und 4.89 g (0.03 Mol) Benzoylsenfö l in 30 ccm Äther wurden innerhalb weniger Stdn. ohne Einengen bei 0° 9.6 g (88%) mikrokristallines, orangefarbenes Pulver, Schmp. ca. 101° (Zers.), erhalten. Das Addukt zeigt nur geringe Zersetzungstendenz.

$C_{21}H_{23}N_3OS$ (365.4) Ber. N 11.50 S 8.77 Gef. N 11.43 S 8.66

13. *3-Methylphenylamino-6-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-2-spirocyclohexanthion-(4)* (**1e**): Aus 2.02 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-methylphenylhydrazon und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö in 25 ccm absol. Essigester wurden nach Einengen auf ca. 5–10 ccm und 2stdg. Stehenlassen (Tiefkühlung) 3.4 g (86%) mikrokristallines, orangegelbes Pulver, Schmp. ca. 90° (Zers.), erhalten. Bei Raumtemp. ist **1e** verhältnismäßig stabil.

$C_{22}H_{25}N_3O_2S$ (395.4) Ber. N 10.63 S 8.11 Gef. N 10.87 S 8.09

14. *3-Methylphenylamino-6-[4-nitro-phenyl]-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-2-spirocyclohexanthion-(4)* (**1f**): Aus 4.05 g (0.02 Mol) Cyclohexanon-methylphenylhydrazon in 10 ccm Essigester und 4.16 g (0.02 Mol) *p*-Nitro-benzoylsenfö in 10 ccm Essigester kristallisierte im Eisbad eine rotbraune Substanz, die durch Lösen in Essigester, Einengen, Aufnehmen in Äther und Tiefkühlung gereinigt wurde. Ausb. 5.5 g (67%) dunkelrotes mikrokristallines Pulver, Schmp. ca. 61° (Zers.).

$C_{21}H_{22}N_4O_3S$ (410.4) Ber. N 13.65 S 7.81 Gef. N 13.66 S 7.55

15. *3-Diphenylamino-6-phenyl-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-2-spirocyclohexanthion-(4)* (**1g**): Aus 2.64 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-diphenylhydrazon in 10 ccm Äther und 1.63 g (0.1 Mol) Benzoylsenfö in 10 ccm Äther kristallisierten nach 3 Stdn. 3.2 g (75%) orangerotes mikrokristallines Pulver, Schmp. ca. 77° (Zers.). Die Verbindung erweicht innerhalb weniger Minuten.

$C_{26}H_{25}N_3OS$ (427.5) Ber. N 9.83 S 7.50 Gef. N 10.10 S 7.65

16. *3-Diphenylamino-6-[4-nitro-phenyl]-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-2-spirocyclohexanthion-(4)* (**1h**): 2.64 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-diphenylhydrazon und 2.08 g (0.01 Mol) *p*-Nitro-benzoylsenfö wurden in 20 ccm Essigester vereinigt. Dann wurde die rote Reaktionslösung eingedampft und der Rückstand mit 10 ccm Äther aufgenommen. Innerhalb von 1–2 Tagen fielen rote Kristalle aus. Ausb. 2.1 g (45%), Schmp. ca. 85° (Zers.).

$C_{26}H_{24}N_4O_3S$ (472.5) Ber. N 11.86 S 6.79 Gef. N 11.87 S 7.02

17. *3-Methylphenylamino-6-phenyl-3.4-dihydro-2H-1.3.5-oxadiazin-2-spirocycloheptanthion-(4)* (**1i**): Aus 2.16 g (0.01 Mol) Cycloheptanon-methylphenylhydrazon und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö in 20 ccm Äther wurden nach starkem Einengen und Kühlen im Eisbad 1.75 g (46%) orangefarbenes, mikrokristallines Pulver mit „fruchtigem“ Geruch, Schmp. ca. 77° (Zers.), erhalten.

$C_{22}H_{25}N_3OS$ (379.4) Ber. N 11.08 S 8.45 Gef. N 10.99 S 8.37

IV. 1-Amino-2-thiocarbamoyl-cycloalkene-(1)

18. *1-[1-Phenyl-äthylamino]-2-benzoylthiocarbamoyl-cyclopenten-(1)* (**4a**): Zu einer Lösung von 1.87 g (0.01 Mol) Cyclopentyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin in 10 ccm Essigester wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö in 10 ccm Essigester getropft. Das Gemisch färbte sich sogleich intensiv gelb bis gelborange. Es wurde stark eingengt und über Nacht tiefgeköhlt. Ausb. 1.8 g (52%). Leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. ca. 155° (Zers., aus Essigester). Gut löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Essigester und Äther.

$C_{21}H_{22}N_2OS$ (350.4) Ber. N 8.00 S 9.14 Gef. N 8.15 S 9.22

19. *1-[1-Phenyl-äthylamino]-2-benzoylthiocarbamoyl-cyclohexen-(1)* (**4b**): Analog **4a** wurden aus 4.03 g (0.02 Mol) Cyclohexyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin und 3.26 g (0.02 Mol) Benzoylsenfö in 20 ccm Essigester 0.75 g (10%) gelbe Stäbchen, Schmp. ca. 196° (Zers.), isoliert. Löslich in Chloroform, schwer in Essigester und Äther.

$C_{22}H_{24}N_2OS$ (364.4) Ber. N 7.69 S 8.80 Gef. N 7.71 S 9.00

20. *1-[1-Phenyl-äthylamino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclopenten-(1)* (4c): Zu einer Lösung von 1.87 g (0.01 Mol) Cyclopentyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin in 10 ccm Essigester wurden unter Rühren und Eiskühlung 2.13 g (0.01 Mol) *p*-Tosylsenfö in 15 ccm Essigester getropft. Es trat sofort intensive Gelbfärbung und nach 5 Min. Kristallisation ein. Ausb. 3.3 g (83%). Durchscheinend gelbe Tafeln, Schmp. 212° (Zers., aus Chloroform/Essigester). Gut löslich in Chloroform, schwer in Äthanol, Essigester und Äther.

$C_{21}H_{24}N_2O_2S_2$ (400.4) Ber. N 7.00 S 16.01 Gef. N 7.22 S 15.77

21. *1-[1-Phenyl-äthylamino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclohexen-(1)* (4d): Eine Lösung von 4.03 g (0.02 Mol) Cyclohexyliden-[1-phenyl-äthyl]-amin in 15 ccm absol. Essigester wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 4.26 g (0.02 Mol) *p*-Tosylsenfö in 15 ccm Essigester versetzt. Nach 1 Stde. waren 3.6 g (44%) gelbe Kristalle von eigenartigem Geruch ausgefallen. Schmp. 174° (Zers.). Gut löslich in Chloroform, schwer in Äthanol und Äther.

$C_{22}H_{26}N_2O_2S_2$ (414.4) Ber. N 6.76 S 15.47 Gef. N 7.06 S 15.41

V. 1-Hydrazino-2-thiocarbamoyl-cycloalkene-(1)

22. *1-[2.2-Dimethyl-hydrazino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclopenten-(1)* (4e): Zu 2.52 g (0.02 Mol) Cyclopentanon-dimethylhydrazon in 20 ccm Essigester wurden unter Rühren und Eiskühlung 4.27 g (0.02 Mol) *p*-Tosylsenfö in 20 ccm Essigester getropft. Danach kühlte man 5 Stdn. und kristallisierte das ausgefallene Produkt aus Essigester um. Ausb. 4.1 g (61%). Intensiv gelbe, feine Kristalle, Schmp. 198° (Zers.). Gut löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Essigester und Äther.

$C_{15}H_{21}N_3O_2S_2$ (339.5) Ber. N 12.38 S 18.89 Gef. N 12.13 S 18.86

23. *1-[2-Methyl-2-phenyl-hydrazino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclopenten-(1)* (4f): Zu 3.76 g (0.02 Mol) Cyclopentanon-methylphenylhydrazon in 20 ccm Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 4.27 g (0.02 Mol) *p*-Tosylsenfö in 15 ccm Äther getropft. Nach 30 Min. setzte Kristallisation eines gelben Produkts ein; aus Essigester 5.8 g (72%) orangegelbe Stäbchen, Schmp. 174° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Essigester und Äther.

$C_{20}H_{23}N_3O_2S_2$ (401.6) Ber. N 10.47 S 15.97 Gef. N 10.31 S 16.16

24. *1-[2.2-Diphenyl-hydrazino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclopenten-(1)* (4g): Zu einer Lösung von 2.50 g (0.01 Mol) Cyclopentanon-diphenylhydrazon in 20 ccm Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 2.13 g (0.01 Mol) *p*-Tosylsenfö in 10 ccm Äther getropft. Innerhalb von 10 Min. färbte sich die Lösung gelb. Nach 3 Tagen waren 3.3 g eines orangegelben Produkts ausgefallen, das aus Essigester umkristallisiert wurde. Ausb. 3.3 g (61%). Die Verbindung enthält 1 Mol Essigester, der bei ca. 110° auf der Kofler-Bank entweicht. Gelbe Kristalle, Schmp. 181° (Zers.), gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, schwer in Essigester und Äther.

$C_{25}H_{25}N_3O_2S_2 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ (551.7) Ber. N 7.62 S 11.62 Gef. N 7.85 S 11.76

25. *1-[2-Methyl-2-phenyl-hydrazino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclohexen-(1)* (4h): 2.02 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-methylphenylhydrazon in 10 ccm absol. Essigester wurden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 2.13 g (0.01 Mol) *p*-Tosylsenfö in 10 ccm Essigester versetzt: sofortige Gelbfärbung. Über Nacht kristallisierte in der Kälte eine gelbe Substanz, deren Menge durch Einengen der Lösung vermehrt wurde. Ausb. 2.7 g (65%). Gelbe verfilzte Nadelchen, Schmp. 138° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Methylenchlorid, schwer in Äther.

$C_{21}H_{25}N_3O_2S_2$ (415.6) Ber. N 10.11 S 15.43 Gef. N 9.79 S 15.41

26. *1-[2.2-Diphenyl-hydrazino]-2-p-toluolsulfonylthiocarbamoyl-cyclohexen-(1)* (**4i**): Analog **4h** aus 2.64 g (0.01 Mol) Cyclohexanon-diphenylhydrazon in 15 ccm absol. Essigester und 2.13 g (0.01 Mol) *p*-Tosylsenföhl in 10 ccm Essigester. Ausb. 2.35 g (42%). Intensiv orange-farbene Platten, Schmp. 115° (Zers.). Gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig in Essigester und Äther.

$C_{26}H_{27}N_3O_2S_2 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ (565.7) Ber. N 7.43 S 11.34 Gef. N 7.70 S 11.41

VI. Chinazolinthion

27. *1-[1-Phenyl-äthyl]-2-phenyl-1.4.5.6.7.8-hexahydro-chinazolinthion-(4)* (**5**): Die Lösung von 0.4 g **4b** in 2 ccm 2*n* Natriumäthylat wurde mit 2 ccm Äthanol und 4 ccm Wasser verdünnt. Nach 5–10 Min. setzte Kristallisation von **5** ein. Ausb. 0.3 g (79%). Gelbes Pulver (aus Äthanol), Schmp. ca. 176° (Zers.), gut löslich in Chloroform, mäßig in Aceton, unlöslich in Äther.

$C_{22}H_{22}N_2S$ (346.4) Ber. N 8.09 S 9.24 Gef. N 8.35 S 9.29

[240/72]