

(Alkylthio)- bzw. (Arylthio)thiocarbonyl-thiocyanate und -isothiocyanate

Joachim Goerdeler* und Heinz Hohage¹⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

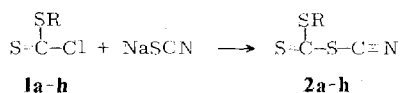
Eingegangen am 12. Januar 1973

Dithiokohlensäureester-chloride **1** ergaben mit NaSCN die Thiocyanate der Überschrift (**2**), die mit Iminen zu den Verbindungen **3** reagierten. Thermische Umlagerung der Thiocyanate führte verlustreich zu den isomeren Senfölen **5**, die durch Amin-, Imin- und Diphenylketen-Addukte (**6**, **7**, **10**) charakterisiert wurden.

(Alkylthio)- or (Arylthio)thiocarbonyl Thiocyanates and Isothiocyanates

Dithiocarbonyl ester chlorides **1** afforded with NaSCN the thiocyanates of the title (**2**), which reacted with imines to give the compounds **3**. The thiocyanates rearranged thermally with low yields to the isomeric isothiocyanates **5**, which were characterized by the addition of amines, imines, and diphenylketene (**6**, **7**, **10**).

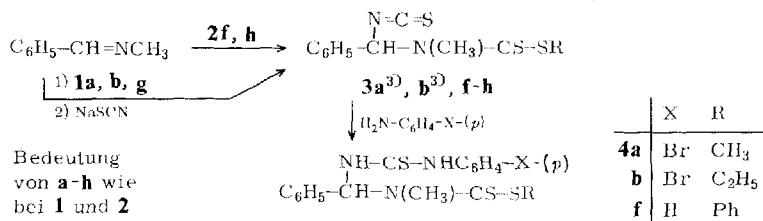
Dithiokohlensäureester-chloride reagieren mit Alkalithiocyanat schon bei Raumtemperatur zu entsprechenden Thiocyanaten:



2	a	b ²⁾	c ²⁾	d ²⁾	e ²⁾	f	g	h
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	PhCH ₂	Ph	p-H ₃ C-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄

Die Nitrophenylverbindung **1h** setzt sich hierbei deutlich schneller als die Methylverbindung **1a** um.

Die kristallinen oder öligen Verbindungen **2** sind bei 0°C lange haltbar; ihre schwache bis mittelstarke Thiocyanatbande liegt bei 2150–2170 cm⁻¹ (CHCl₃) (bei **2f–h** verdoppelt). Mit *N*-Benzylidenmethylamin setzen sie sich wie folgt um:

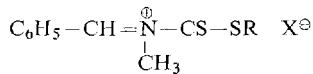


¹⁾ Auszug aus der Dissertation H. Hohage, Univ. Bonn 1970.

²⁾ Nur als Rohprodukt erhalten.

³⁾ Nur in Lösung hergestellt.

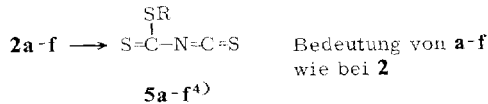
Die Verbindungen **3** können auch in anderer Reihenfolge der Umsetzungen erhalten werden (s. Formelschema). Die Reaktion verläuft vermutlich über Ionen des Typs



(X = Cl bzw. SCN).

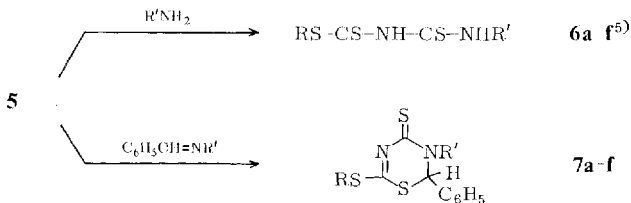
Form und Lage der Heterocumulen-Bande (2030–2045 cm^{-1} in CHCl_3) und die glatte Anilinaddition belegen die Senfölsstruktur von **3**.

Die thermische Umlagerung der Thiocyanate in die entsprechenden Isothiocyanate erfolgt nur schwierig und in schlechter Ausbeute:



Natriumthiocyanat und besonders Pyridin sind Umlagerungskatalysatoren; doch fördern sie auch (ungeklärte) Weiterreaktionen.

Die rein dargestellte Äthylverbindung **5b** ist ein rubinrotes Öl mit charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch. Bei längerem Lagern dimerisiert sie allmählich. Eine sehr beherrschende IR-Bande bei ca. 1950 cm^{-1} (CHCl_3) bzw. 1930 cm^{-1} (Film) beweist ihre Senfölsstruktur. Im Einklang damit stehen auch die HX-Addition von Aminen und die 4 + 2-Cycloaddition von Iminen:



6	a	b	c	d	e	f
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	PhCH ₂
R'	c-C ₆ H ₁₁	Ph	p-Br-C ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph

7	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ph
R'	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	Ph	o, o'-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃

Die Cycloaddition von Iminen zu sechsgliedrigen Ringen haben die Verbindungen mit anderen Thioacyl-senfölen⁶⁾ und -isocyanaten^{7,8)} gemeinsam. Sie benötigt in

⁴⁾ **5c** und **d** wurden als destillierte Rohprodukte, **5a**, **e**, **f** nur in Lösung hergestellt.

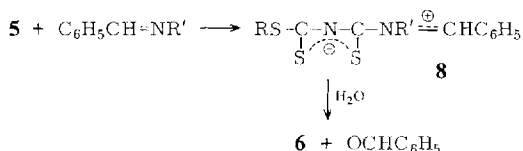
⁵⁾ Das Senföls **5f** gibt unter gleichen Bedingungen nicht Verbindungen vom Typ **6**.

⁶⁾ J. Goerdeler und H. Lüdke, Chem. Ber. **103**, 3393 (1970).

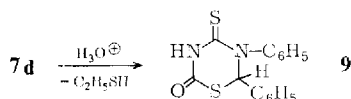
⁷⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965).

⁸⁾ J. Goerdeler und K. Jonas, Chem. Ber. **99**, 3572 (1966).

wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur Minuten bis wenige Stunden. In wasserhaltigem Äther erhält man dagegen Benzaldehyd und Thioharnstoffe **6**. Da sowohl die Imine als auch die Verbindungen **7** unter den Reaktionsbedingungen für sich nicht hydrolysieren, sind dipolare Zwischenstufen **8** wahrscheinlich, die vielleicht auch auf dem Weg zum Cycloaddukt liegen:



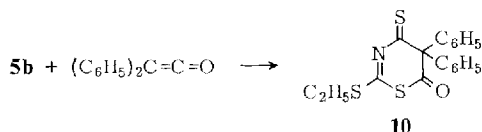
Die Formel der Verbindungen **7** wird gestützt durch sehr starke IR-Banden bei 1485–1500 cm⁻¹ (CHCl₃) (C=N), das Methin-NMR-Signal von **7a** bei τ 4.12⁹⁾ (CDCl₃) und durch Säureabbau:



Die Verbindung **9** ist reversibel in Alkali löslich, ihr Methin-NMR-Signal liegt bei τ 3.89 (CDCl₃), die IR-Carbonylbande bei 1685 cm⁻¹ (CHCl₃).

Es ist bemerkenswert, daß **7a** mit 35% Ausbeute auch aus der Reaktion von **5a** mit dem *N*-Oxid des *N*-Benzylidenmethylamins entsteht. Bei dieser Umsetzung wird also eine N–O-Bindung gelöst. Hierauf soll in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

Auch mit Diphenylketen beobachtet man neben anderen Reaktionen offenbar eine 4 + 2-Cycloaddition.



Das dunkelviolette Produkt besitzt IR-Banden (CHCl₃) bei 1705 (C=O) und 1520 cm⁻¹ (C=N) und wird deshalb als **10** formuliert.

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

⁹⁾ Analoge Addukte von Thiobenzoylisocyanat zeigen dieses Signal bei τ 4.06, von Thio-carbamoylisothiocyanat bei τ 4.01 (l. c.⁶⁾).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop, die Zersetzungspunkte auf der Kofler-Bank 3 s nach der Aufgabe bestimmt. Die für die Analyse und die physikalischen Messungen bestimmten Substanzen wurden zweimal destilliert bzw. aus dem entsprechenden Lösungsmittel mehrmals umkristallisiert. Die Reinheit der Produkte wurde (wenn möglich) dünn-schichtchromatographisch kontrolliert. Die Ausbeuten beziehen sich - wenn nicht anders erwähnt - auf die Rohprodukte.

1a wurde nach *Arndt, Milde* und *Eckert*¹⁰⁾ hergestellt, **1f, g** nach *Rivier*¹¹⁾, **1b-e** in Anlehnung an *Jensen*¹²⁾ nach folgender Vorschrift:

1. (*Alkylthio*)- bzw. (*Arylthio*)thiocarbonylchloride (**1b-e**): Zu 0.5 mol Thiol in 100 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wurden bei Raumtemp. auf einmal 57.5 g (38.2 ml; 0.5 mol) Thiophosgen (technisch) gegeben und 50 ml Schwefelkohlenstoff nachgefüllt. Der Kolben wurde so verschlossen, daß entstehendes HCl entweichen konnte und gleichzeitig Feuchtigkeitszutritt unterbunden wurde. Das entweichende Gas wurde in eine alkalische KMnO₄-Lösung geleitet, um evtl. mitgerissenes Thiol zu vernichten. Je nach Thiol trat nach 1/2-2 h lebhaft Gasentwicklung ein. Die anfangs schwach trübe Lösung wurde jetzt klar. Man ließ 48 h bei Raumtemp. stehen und zog dann das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Um nicht umgesetztes Thiophosgen zu zerstören, wurde zwischen Pumpe und Kolben ein KOH-Rohr geschaltet. Die zurückbleibenden Öle wurden i. Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvak. zweimal destilliert.

Sämtliche dargestellten (*Alkylthio*)thiocarbonylchloride haben einen unangenehmen, lauchartigen Geruch. Sie sind löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und bei Raumtemp. beständig. **1b** war bereits bekannt¹²⁾.

(*Propylthio*)thiocarbonylchlorid (**1c**): Aus 38.1 g (0.5 mol) 1-Propanthiol; Ausb. 57.9 g (75%) goldgelbe Flüssigkeit, Sdp. 74-75°C/12-13 Torr, n_D^{20} 1.5827.

C₄H₇ClS₂ (154.7) Ber. S 41.46 Gef. S 40.95

(*Butylthio*)thiocarbonylchlorid (**1d**): Aus 45.1 g (0.5 mol) 1-Butanthiol; Ausb. 68.2 g (81%) goldgelbe Flüssigkeit, Sdp. 96-98°C/14 Torr, n_D^{20} 1.5706.

C₅H₉ClS₂ (168.7) Ber. C 35.61 H 5.38 S 38.02 Gef. C 35.85 H 5.66 S 37.80

(*Benzylthio*)thiocarbonylchlorid (**1e**): Aus 62.5 g (0.5 mol) Phenylmethanthiol; Ausb. 60.9 g (60%) orangefarbene Flüssigkeit, Sdp. 104-106°C/0.4 Torr, n_D^{20} 1.6521.

C₈H₇ClS₂ (202.7) Ber. S 31.64 Gef. S 30.54

(*p*-Nitrophenylthio)thiocarbonylchlorid (**1h**) (analog I. c.¹¹⁾): In 340 ml Chloroform wurden bei Raumtemp. 77.6 g (0.5 mol) *p*-Nitrothiophenol und 57.5 g (0.5 mol) Thiophosgen gelöst. Die Lösung wurde auf 0-5°C abgekühlt und innerhalb von 30 min mit 200 ml 10proz. Natronlauge versetzt. Ein orangefarbener Niederschlag fiel aus, ging aber gegen Ende der Zugabe wieder in Lösung. Nach 1 h intensiven Rührens und langsamer Temperaturerhöhung auf 25°C wurde die Chloroformschicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erstarrte das zurückbleibende rote Öl beim Kühlen. Die Substanz wurde aus Petroläther (40-60°C) umkristallisiert, wobei ein unlöslicher Rückstand verblieb. Ausb. 46 g (40%). Intensiv gelbe Blättchen, Schmp. 47°C.

C₇H₄ClNO₂S₂ (233.7) Ber. C 35.98 H 1.72 Cl 15.18 N 5.99 S 27.44
Gef. C 36.23 H 1.96 Cl 15.52 N 6.23 S 27.46

¹⁰⁾ F. Arndt, E. Milde und G. Eckert, Ber. Deut. Chem. Ges. **56**, 1976 (1923).

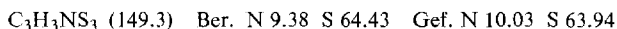
¹¹⁾ H. Rivier, Bull. Soc. Chim. France (4) **1**, 733 (1907).

¹²⁾ K. A. Jensen, J. Prakt. Chem. (N. F.) **148**, 101 (1937).

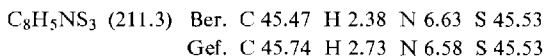
2. (Alkylthio)- und (Arylthio)thiocarbonylthiocyanate (2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bei Raumtemp. wurden 0,8 g (0,01 mol) trockenes NaSCN in 25 ml Ameisensäure-äthylester gelöst. Hierzu wurde auf einmal 0,01 mol (Alkylthio)- bzw. (Arylthio)thiocarbonylchlorid gegeben. Nach 10 min bis 3 h war der Halogenaustausch beendet. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Einige der zurückgebliebenen, orangefarbenen sehr dünnflüssigen Öle erstarrten kristallin, oft jedoch erst nach Stunden. Die Substanzen lösen sich gut in den meisten organischen Lösungsmitteln. **2b–e** wurden nur als ölige Rohprodukte erhalten.

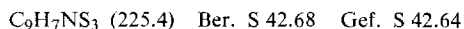
(*Methylthio*)thiocarbonylthiocyanat (**2a**): Aus 1,3 g (0,01 mol) **1a** wurden 1,3 g (86%) erhalten. Zur Reinigung kann die Verbindung entweder i. Vak. destilliert oder aus Äther bzw. Ligroin bei -40°C umkristallisiert werden. Intensiv gelbe Nadelchen (aus Äther), Schmp. $32,5^{\circ}\text{C}$, Sdp. $47-48^{\circ}\text{C}/0,05-0,1$ Torr.



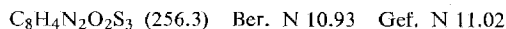
(*Phenylthio*)thiocarbonylthiocyanat (**2f**): Aus 1,9 g (0,01 mol) **1f** Ausb. 1,9 g (91%) gelb-orangefarbene dünne Blättchen (aus Petroläther $40-60^{\circ}\text{C}$), Schmp. $61-62^{\circ}\text{C}$ (Zers.).



(*p-Tolylthio*)thiocarbonylthiocyanat (**2g**): Aus 2,0 g (0,01 mol) **1g**¹³⁾ Ausb. 1,9 g (84%) intensiv gelbe, hexaedrische Kristalle (aus Petroläther $40-60^{\circ}\text{C}$), Schmp. 54°C (Zers.).



(*p-Nitrophenylthio*)thiocarbonylthiocyanat (**2h**): Aus 2,3 g (0,01 mol) **1h** Ausb. 2,2 g (87%) gelbe, rautenförmige Blättchen (aus Petroläther $80-110^{\circ}\text{C}$), Schmp. 101°C (Zers.).

3. *N,N,\alpha*-Trisubstituierte Benzylamine **3***Allgemeine Arbeitsvorschrift*

Methode A: Zu 0,01 mol (Alkylthio)- bzw. (Arylthio)thiocarbonylthiocyanat **2f** bzw. **h** in 25 ml absol. Benzol wurden 1,2 g (0,01 mol) *N*-Benzylidenmethylamin gegeben. Die anfangs kräftig gelbe Lösung färbte sich gegen Ende der Reaktion hellgelb (5 min–1 h). Nach Abzug des Benzols i. Wasserstrahlvak. blieb ein gelborangefarbenes Öl zurück, das – evtl. erst beim Kühlen – kristallisierte.

Methode B: 0,8 g (0,01 mol) trockenes NaSCN in 25 ml absol. CH_3CN wurden nacheinander mit 1,2 g (0,01 mol) *N*-Benzylidenmethylamin und 0,01 mol (Alkylthio)- bzw. (Arylthio)thiocarbonylchlorid **1a**, **b**, **g** versetzt. Es fiel praktisch sofort NaCl quantitativ aus. Die Lösung war gelb gefärbt. Nach 1 h wurde abfiltriert (Faltenfilter) und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die erhaltenen, orangefarbenen Öle kristallisierten nur im Fall von **3g**. Die Löslichkeit der Verbindungen ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, gut.

\alpha-Isothiocyanato-*N*-methyl-*N*-[(*methylthio*)thiocarbonyl]benzylamin (**3a**): Nach Methode B wurde aus 1,3 g (0,01 mol) **1a** ein orangefarbenes Öl mit einem Gehalt von 53% an **3a** erhalten (bestimmt als Amin-Addukt **4a**).

N-[(*Äthylthio*)thiocarbonyl]-*\alpha*-isothiocyanato-*N*-methylbenzylamin (**3b**): Nach Methode B wurde aus 1,4 g (0,01 mol) **1b** ein orangefarbenes Öl mit einem Gehalt von 58% an **3b** erhalten (bestimmt als Amin-Addukt **4b**).

¹³⁾ H. C. Godt jr. und R. E. Wann, J. Org. Chem. **26**, 4047 (1961).

α-Isothiocyanato-*N*-methyl-*N*-[(*phenylthio*)thiocarbonyl]benzylamin (**3f**): Nach Methode A aus 2.1 g (0.01 mol) **2f** Ausb. 2.6 g (79%) farblose, kleine Balken (aus Petroläther 40–60°C), Schmp. 74°C (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_2S_3$ (330.5) Ber. N 8.47 S 29.11

Gef. N 8.51 S 28.89 Mol.-Masse 315 (osmometr. in Dioxan)

α-Isothiocyanato-*N*-methyl-*N*-[(*tolylthio*)thiocarbonyl]benzylamin (**3g**): Nach Methode B aus 2.0 g (0.01 mol) **1g** 3.1 g (89%) farblose, fächerförmige Kristalle (aus CH_3CN), Schmp. 107–108°C (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_2S_3$ (344.5) Ber. N 8.13 S 27.92 Gef. N 8.29 S 27.76

α-Isothiocyanato-*N*-methyl-*N*-[(*p*-nitrophenylthio)thiocarbonyl]benzylamin (**3h**): Nach Methode A aus 2.6 g (0.01 mol) **2h** 2.6 g (69%) farblose, etwas gelbstichige Rhomben (aus Petroläther 40–60°C), Schmp. 78°C (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3O_2S_3$ (375.5) Ber. N 11.19 S 25.62 Gef. N 11.28 S 25.58

4. *N,N*,*α*-Trisubstituierte Benzylamine 4

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.01 mol des *α*-Isothiocyanatobenzylamins (**3a** und **b** als Rohprodukt) wurden in 30 ml absol. Äther gelöst (evtl. wurde filtriert) und mit einer Lösung von 0.01 mol Amin in 10 ml absol. Äther versetzt. Aus dieser Lösung, die je nach Reinheit des eingesetzten *α*-Isothiocyanatobenzylamins farblos bis rot gefärbt war, kristallisierten nach 2–3 h die farblosen Addukte **4** aus.

α-[*N'*-(*p*-Bromphenyl)thioureido]-*N*-methyl-*N*-[(*methylthio*)thiocarbonyl]benzylamin (**4a**): Aus 2.7 g (0.01 mol) **3a** (Rohprodukt) und 1.7 g (0.01 mol) *p*-Bromanilin wurden 2.4 g (53%, bezogen auf **1a**) erhalten. Farblose Nadelchen (aus CH_3CN), Schmp. 191°C (Zers.).

$C_{17}H_{18}BrN_3S_3$ (440.5) Ber. S 21.84 Gef. S 21.95

N-[(*Äthylthio*)thiocarbonyl]-*α*-[*N'*-(*p*-bromphenyl)thioureido]-*N*-methylbenzylamin (**4b**): Aus 2.8 g (0.01 mol) **3b** (Rohprodukt) und 1.7 g (0.01 mol) *p*-Bromanilin Ausb. 2.6 g (58%, bezogen auf **1b**). Farblose Nadelchen (aus CH_3CN), Schmp. 136°C (Zers.).

$C_{18}H_{20}BrN_3S_3$ (454.5) Ber. N 9.24 S 21.17 Gef. N 10.20 S 21.25

N-Methyl-*N*-[(*phenylthio*)thiocarbonyl]-*α*-[*N'*-phenylthioureido]benzylamin (**4f**): Aus 3.3 g (0.01 mol) **3f** und 0.9 g (0.01 mol) Anilin wurden 3.4 g (81%) erhalten. Farblose Nadeln (aus C_2H_5OH), Schmp. 152–153°C (Zers.).

$C_{22}H_{21}N_3S_3$ (423.6) Ber. N 9.92 S 22.71 Gef. N 9.70 S 23.15

5. (*Alkylthio*)- und (*Arylthio*)thiocarbonylisothiocyanate (**5**)

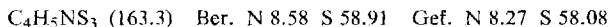
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Methode A: Zur angegebenen Menge wasserfreiem NaSCN (mehrere Tage bei 110°C getrocknet) in 200 ml absol. Acetonitril wurden unter Rühren innerhalb von 10 min 0.1 mol (*Alkylthio*)thiocarbonylchlorid **1** getropft. Je nach Art des Chlorids trübte sich die gelbe Lösung nach 2–10 min durch ausfallendes NaCl und färbte sich gleichzeitig orange. Nach beendeter Chloridzugabe wurde 1.5 h auf 50–55°C erhitzt, wobei sie sich tiefrot färbte. Nach Abkühlen, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben dunkelrote Öle von eigenartigem Geruch. Sie ließen sich teilweise i. Vak. destillieren. War dies nicht möglich, wurde das Öl in Äther aufgenommen und filtriert.

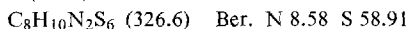
Methode B: 0.01 mol (*Alkylthio*- bzw. (*Arylthio*)thiocarbonylthiocyanat **2** in 200 ml absol. Äther wurden mit 1.8 g trockenem Pyridin versetzt. Die orangefarbene Lösung färbte sich innerhalb von 2½ h kräftig rot. Der Senfölgelhalt wurde über das Cycloaddukt **7** bestimmt. Die Senföle konnten nicht rein dargestellt werden.

(*Methylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5a**): Nach Methode B wurde aus 1.5 g (0.01 mol) **2a** eine rote Lösung erhalten, die mindestens 20% **5a** enthielt (vgl. Verbindung **7a**).

(*Äthylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5b**): Nach Methode A wurden aus 14.1 g (0.1 mol) **1b** und 6.5 g (0.08 mol) NaSCN nach einmaliger Vakuumdestillation (20-cm-Vigreux-Kolonnen) 6.2 g (38%) erhalten. Rubinrotes Öl, Sdp. 58–60°C/0.1–0.05 Torr, n_D^{25} 1.3972.



Dimeres: Destilliertes **5b** wurde ca. 2 Monate bei –20°C verschlossen aufbewahrt. Danach war etwa die Hälfte des Öls kristallin geworden. Das Ganze wurde auf Ton abgepresst und aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 30–35% weinrote, rautenförmige Kristalle, Schmp. 131°C (Zers.).



Gef. N 9.01 S 58.90 Mol.-Masse 312 (osmometr. in CH_2Cl_2)

(*Propylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5c**): Nach Methode A wurden aus 15.5 g (0.1 mol) **1c** und 8.1 g (0.1 mol) NaSCN nach einmaliger Vakuumdestillation (Kurzweg-Destillationsgerät) 4.8 g (27%) **5c** als nicht analysenreine Verbindung erhalten. Tiefrotes Öl, Sdp. 62–64°C/0.1–0.05 Torr. Der Reinheitsgrad betrug auf Grund der isolierten Amin-Addukte mindestens 93%.

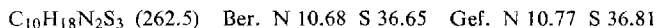
(*Butylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5d**): Nach Methode A wurden aus 16.9 g (0.1 mol) **1d** und 8.1 g (0.1 mol) NaSCN nach einmaliger Vakuumdestillation (Kurzweg-Destillationsgerät) 4.6 g (24%) **5d** als nicht analysenreine Verbindung erhalten. Tiefrotes Öl, Sdp. 74–76°C/0.3 Torr. Der Reinheitsgrad der Verbindung betrug auf Grund der isolierten Amin-Addukte mindestens 81%.

(*Benzylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5e**): Analog Methode A wurden aus 2.0 g (0.01 mol) **1e** und 0.8 g (0.01 mol) NaSCN in 20 ml Acetonitril 1.8 g eines dunkelroten Öls mit einem Gehalt von mindestens 37% an **5e** erhalten (vgl. **6f**).

(*Phenylthio*)thiocarbonylisothiocyanat (**5f**): Nach Methode B wurde aus 2.1 g (0.01 mol) **2f** eine tiefrote Lösung erhalten, die mindestens 40% **5f** enthielt (vgl. **7f**).

6. *N,N'*-Disubstituierte Thioharnstoffe **6**: In einem 100-ml-Erlenmeyer-Schiffkolben wurden 0.01 mol Amin in 10 ml absol. Äther mit einer Lösung von 0.01 mol dest. (Alkylthio)thiocarbonylisothiocyanat **5** in 10 ml Äther versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich schwach und hellte sich von dunkelrot bis gelb auf, dabei fiel ein Niederschlag aus, der nach ca. 10 min abfiltriert wurde. — Die Verbindungen lösen sich gut in Aceton, Essigester und Chloroform, schlecht in Äther. Sie sind aus Ligroin oder Tetrachlormethan umkristallisierbar.

N-[(*Äthylthio*)thiocarbonyl]-*N'*-cyclohexylthioharnstoff (**6a**): Aus 1.6 g (0.01 mol) **5b** und 1.0 g (0.01 mol) Cyclohexylamin Ausb. 1.6 g (62%) gelbe Rauten (aus Petroläther 80–110°C), Schmp. 92°C.

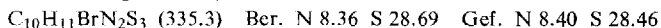


N-[(*Äthylthio*)thiocarbonyl]-*N'*-phenylthioharnstoff (**6b**): Aus 1.6 g (0.01 mol) **5b** und 0.9 g (0.01 mol) Anilin wurden 2.1 g (82%) blaßgelbe, balkenförmige Kristalle (aus Petroläther 80–100°C) erhalten, Schmp. 115.5°C (Zers.).



Gef. N 11.24 S 37.37 Mol.-Masse 279 (osmometr. in Dioxan)

N-[(*Äthylthio*)thiocarbonyl]-*N'*-(*p*-bromphenyl)thioharnstoff (**6c**): Aus 1.6 g (0.01 mol) **5b** und 1.7 g (0.01 mol) *p*-Bromanilin; 2.9 g (87%) zitronengelbe, sechseckige Säulen (aus Petroläther 80–110°C), Schmp. 157°C (Zers.).



N-Phenyl-*N'*-[(propylthio)thiocarbonyl]thioharnstoff (**6d**): Aus 1.8 g (0.01 mol) **5c** und 0.9 g (0.01 mol) Anilin Ausb. 2.5 g (93%) gelbe Stäbchen (aus Petroläther 80–110°C). Schmp. 89°C (Zers.).

$C_{11}H_{14}N_2S_3$ (270.4) Ber. N 10.36 S 35.57

Gef. N 10.90 S 34.85 Mol.-Masse 262 (osmometr. in Dioxan)

N-[(Butylthio)thiocarbonyl]-*N'*-phenylthioharnstoff (**6e**): Aus 1.9 g (0.01 mol) **5d** und 0.9 g (0.01 mol) Anilin Ausb. 2.2 g (78%) blaßgelbe, verfilzte Nadelchen (aus Petroläther 60 bis 95°C), Schmp. 94°C (Zers.).

$C_{12}H_{16}N_2S_3$ (284.5) Ber. S 33.81 Gef. S 33.07

N-[(Benzylthio)thiocarbonyl]-*N'*-phenylthioharnstoff (**6f**): 1.8 g **5e** (Rohprodukt) in 50 ml Äther wurden mit 0.5 g (5 mmol) Anilin versetzt. Die zuerst dunkelrote Lösung hellte sich auf, nach ungefähr 10 min schieden sich gelbe Kristalle ab. Nach 1 h wurde abfiltriert und die erhaltene Substanz aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (37%, bezogen auf **1e**) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 169°C (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_2S_3$ (318.5) Ber. N 8.80 S 30.21 Gef. N 9.03 S 29.89

7. 6-[Alkyl(aryl)thio]-3-alkyl(aryl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thione (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.6 g (0.01 mol) **5b** in 20 ml absol. Äther wurden mit 0.01 mol Azomethin in 10 ml Äther versetzt. Im Fall der Verbindungen **7a**, **f** wurden die nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift, Methode B, hergestellten Lösungen von **5a** bzw. **f** mit 0.7 g (0.006 mol) *N*-Benzylidenmethylamin versetzt. Die rote Lösung färbte sich, je nach Azomethin, innerhalb Sekunden bis Stunden hellgelb. Gleichzeitig setzte die Kristallisation der gelben Addukte ein. — Die Verbindungen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Zur Reinigung löst man sie bei Raumtemp. in wenig Methylenchlorid, dem bis zur schwachen Trübung Petroläther (60–95°C) zugesetzt wird.

3-Methyl-6-methylthio-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**7a**): Aus 1.5 g (0.01 mol) **2a** Ausb. 0.5 g (20%) intensiv gelbe Nadelchen, Schmp. 178–179°C (Zers.).

$C_{11}H_{12}N_2S_3$ (268.4) Ber. S 35.83 Gef. S 35.33

6-Äthylthio-3-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**7b**): Aus 1.2 g (0.01 mol) *N*-Benzylidenmethylamin wurden 1.5 g (54%) intensiv gelbe Balken erhalten, Schmp. 139°C (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_2S_3$ (282.5) Ber. N 9.92 S 34.06

Gef. N 10.57 S 33.83 Mol.-Masse 277 (osmometr. in Dioxan)

6-Äthylthio-3-cyclohexyl-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**7c**): Aus 1.9 g (0.01 mol) *N*-Benzylidencyclohexylamin Ausb. 2.1 g (61%) kräftig gelbe Balken, Schmp. 177°C (Zers.).

$C_{17}H_{22}N_2S_3$ (350.6) Ber. N 8.00 S 27.44 Gef. N 8.38 S 26.93

6-Äthylthio-2,3-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**7d**): Aus 1.8 g (0.01 mol) *N*-Benzylidenanilin, Ausb. 2.3 g (67%) kleine, orangegelbe Säulen, Schmp. 130°C (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_2S_3$ (344.5) Ber. S 27.94 Gef. S 27.95

6-Äthylthio-3-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**7e**): Aus 2.1 g (0.01 mol) *N*-Benzyliden-2,6-dimethylanilin Ausb. 2.3 g (63%) orangegelbe Stäbchen, Schmp. 161–162°C (Zers.).

$C_{19}H_{20}N_2S_3$ (372.6) Ber. N 7.52 S 25.85 Gef. N 7.91 S 25.61

3-Methyl-2-phenyl-6-phenylthio-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (7f): Aus 2.1 g (0.01 mol) 2f wurden 1.3 g (40%) intensiv gelbe, durchscheinende Plättchen erhalten, Schmp. 185–186°C (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_2S_3$ (330.5) Ber. N 8.47 S 29.11 Gef. N 8.62 S 28.90

8. 5,6-Diphenyl-4-thioxo-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazin-2-on (9): In einem 200-ml-Erlenmeyerkolben wurden zu 0.85 g 7d in 75 ml Aceton 5 ml ca. 30proz. Salzsäure gegeben. Es trat sofort Thiolgeruch auf. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms blieb ein blaßgelbes, kristallines Produkt zurück, das nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol farblos anfiel. Ausb. 0.6 g (80%) farblose Nadelchen, Schmp. 210–211°C. Die Verbindung ist gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol, schlecht in Äther und Ligroin.

$C_{15}H_{12}N_2OS_2$ (300.4) Ber. N 9.33 S 21.34

Gef. N 9.52 S 21.11 Mol.-Masse 317 (osmometr. in Dioxan)

9. 2-Äthylthio-5,5-diphenyl-4-thioxo-5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-6-on (10): Zu 0.8 g (0.005 mol) frisch dest. 5b in 20 ml absol. Äther wurden 0.95 g (0.005 mol) frisch dest. Diphenylketen in 20 ml absol. Äther gegeben. Innerhalb von 2½ h hatte sich die anfangs rote Lösung schwarzrot gefärbt. Nach 48 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das nicht kristallisierende schwarze Öl an einer Säule (Kieselgel 0.2–0.5 mm, Belastungsverhältnis 1:150; Laufmittel: Petroläther 60–95°C/ $CHCl_3$ 1:1) getrennt. Die gewünschte Verbindung war kenntlich an ihrer schwarzblauen Farbe. Sie wurde anschließend aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe. Ausb. 0.65 g (37%) dunkelviolette Oktaeder, Schmp. 144–145°C (Zers.).

$C_{18}H_{15}NOS_3$ (357.5) Ber. N 3.89 S 26.91

Gef. N 4.43 S 26.76 Mol.-Masse 343 (osmometr. in Dioxan)

[10/73]