

Über Thioacyl-isocyanate, XI¹⁾

Verfahren zu ihrer Herstellung aus Dithiazolonen

Joachim Goerdeler* und Kumaresh Nandi²⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 11. März 1975

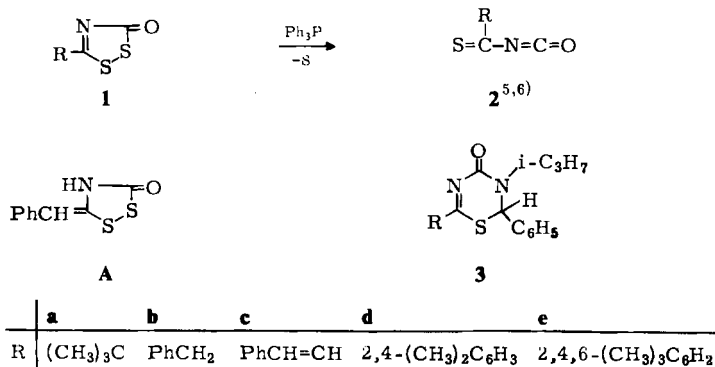
1,2,4-Dithiazol-3-one (**1**) bilden mit Triphenylphosphin schon bei niedriger Temperatur praktisch quantitativ Thioacyl-isocyanate (**2**). Auf diese Weise erhielt man einige Verbindungen **2**, die wegen mangelnder thermischer Stabilität oder aus anderen Gründen aus Thiazolin-dionen nicht darstellbar waren.

Thioacyl Isocyanates, XI¹⁾

Preparation from Dithiazolones

1,2,4-Dithiazol-3-ones (**1**) react with triphenylphosphine at low temperature to give thioacyl isocyanates (**2**) almost quantitatively. By this way some thermally labile compounds **2** were obtained, which could not be prepared from thiazoline-diones.

Thioacyl-isocyanate können durch thermische Fragmentierung von Thiazolindionen hergestellt werden³⁾. Wir fanden nun, daß die gleichen Verbindungen auch durch Schwefel-Abspaltung aus 1,2,4-Dithiazol-3-onen (**1**) zu erhalten sind⁴⁾:



¹⁾ X. Mitteil.: A. Schulze und J. Goerdeler, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 221.

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit K. Nandi, Univ. Bonn 1974.

³⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, *Chem. Ber.* **98**, 2954 (1965).

⁴⁾ Über die Herstellung anderer Acylheterocumulene aus fünfgliedrigen Ringen: J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, *Chem. Ber.* **107**, 502 (1974).

⁵⁾ Die Isocyanate wurden in Lösung hergestellt und ohne Isolierung umgesetzt.

⁶⁾ Auch die bekannten Thiobenzoyl- und *p*-Nitrothiobenzoylisocyanate wurden gleichzeitig gewonnen.

Diese Umsetzung hat den Vorteil, unter sehr milden Bedingungen abzulaufen (z. B. in Chloroform oder Äther bei 0°C). Dadurch wurde es möglich, auch thermisch empfindliche Thioacyl-isocyanate herzustellen (wie z. B. **2e**), die leicht in Nitril + COS zerfallen.

Es gelang ferner die Herstellung der Verbindung **2b**, die früher nach dem Thiazolidion-Verfahren vergeblich angestrebt wurde. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß die Ausgangsverbindung **1b** – anders als das entsprechende Thiazolidion³⁾ – als Benzyl-Verbindung, nicht als tautomere Benzyliden-Verbindung A vorliegt (keine NH-Bande im IR, Singulett bei $\tau = 5.77$ (2H) in CDCl_3).

Die Dithiazolone **1** können durch Oxidation von Dithiazolthionen⁷⁾, durch Schwefelung von Thioacyl-isocyanaten⁸⁾ (ein Verfahren, das formal die Umkehrung von **1** → **2** bedeutet) und durch Umsetzung von Thioamiden mit Chlorformylsulfenylchlorid⁹⁾ hergestellt werden. Mit dieser letztgenannten Methode erhielten wir die neuen Verbindungen **1a** – **e** in Ausbeuten um 60%. Sie sind meist kristallin, gelb, z. T. lichtempfindlich, mit sehr intensiver und breiter Carbonylbande bei 1650–1750, starker Iminbande bei 1485–1530 und weiterer starker Bande bei 1050–1090 cm^{-1} (CHCl_3).

Über Charakteristika der Thioacyl-isocyanate **2a** – **e** orientiert die Tabelle.

Tab. Farbe und Isocyanat-Bande (cm^{-1}) von **2a** – **e** in CHCl_3

	2a	b	c	d	e
Farbe	schwach gelb	gelb	rotviolett	violett	violett
Bande	2225	2238	2235	2218	2215

Die Lösungen sind – wie Farb- und IR-Spektrenänderung zeigen – wenig haltbar, u. a. wegen Dimerisierung.

Versuche zur Isolierung der Isocyanate wurden nicht unternommen. Zur Bestimmung der (Mindest)-Ausbeuten stellte man in üblicher Weise die Imin-Addukte **3a** – **e** her. Carbonyl- bzw. Iminbanden dieser Verbindungen liegen bei 1620–1650 bzw. 1550 bis 1580 cm^{-1} (**3c**: 1530 cm^{-1}) (CHCl_3); die Methin-Signale treten im Bereich von $\tau = 4.21$ bis 4.44 als scharfe Singulett auf (CDCl_3). Interessant ist, daß die beiden Methylsignale der Isopropylgruppen verschieden sind, z. B. für **3a** Dubletts bei $\tau = 9.01$ und 8.68 aufweisen, was mit der Nähe des asymmetrischen C-Atoms zusammenhängen dürfte. Die beiden *trans*-ständigen Protonen von **3c** zeigen Signale bei $\tau = 3.28$ und 2.60 (beide Dubletts, $J = 16$ Hz).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die Förderung der Arbeit, den Herren Prof. S. Petersen und Dr. E. Kühle (Farbenfabriken Bayer) für Diskussionen und Überlassung von Chemikalien.

⁷⁾ J.-L. Derocque und J. Vialle, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 1183; H. Behringer und D. Deichmann, Tetrahedron Lett. **1967**, 1013.

⁸⁾ J. Goerdeler und R. Weiss, Chem. Ber. **100**, 1627 (1967).

⁹⁾ G. Zumach und E. Kühle, Angew. Chem. **82**, 63 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 54 (1970); Dissertation P. Hell, Univ. Hamburg 1968.

Experimenteller Teil

Die *Schmelz- und Zersetzungspunkte* wurden auf der Kofler-Bank bestimmt, letztere drei Sekunden nach dem Aufstreuen der Substanz. — Die *Ausbeuten* beziehen sich auf einmal umkristallisiertes Rohprodukt. — Die für die *Analyse* und physikalische Messungen bestimmten Substanzen wurden mehrmals aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert; die *Reinheitskontrolle* erfolgte dünn-schichtchromatographisch. — Die *Molekülmassen-Bestimmungen* wurden dampfdruckosmometrisch in Methylenchlorid durchgeführt.

A. Thioamide

1) *Pivalinsäure-thioamid*¹⁰⁾: 25.28 g (0.25 mol) Pivalinsäureamid werden mit 28.0 g (0.125 mol) P₂S₅ im Mörser innig gemischt und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Das Pulvergemisch wird nach und nach unter Rühren in kleinen Portionen zu 100 ml trockenem, auf 60°C erwärmtem Pyridin gegeben, so daß es jeweils in Lösung geht. Nach beendeter Zugabe wird die gelbe Lösung ca. 20 min auf 100°C erhitzt. Anschließend wird das Pyridin i. Vak. weitgehend entfernt, das zurückbleibende zähflüssige Öl in 200 ml Wasser gegossen, 15 min gerührt, das halbfeste Produkt mit 300 ml Toluol aufgenommen und die Toluol-Lösung je einmal mit 0.5 N HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Die Toluol-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet, dann eingengt und mit Petroläther (60–90°C) versetzt. Beim Stehenlassen bei ca. 0°C kristallisiert das Endprodukt aus. Man erhält 12.80 g (44%) farblose Nadeln (aus Toluol); Schmp. 114°C (Lit.¹⁰⁾ 115–116°C). Die Verbindung ist gut löslich in Äthanol und Aceton, mäßig löslich in Toluol und Tetrachlormethan, unlöslich in Wasser und Petroläther.

C₅H₁₁NS (117.2) Ber. S 27.32 Gef. S 27.49 Mol.-Masse 122

2) *2,4-Di(methyl)thiobenzamid*: 26.5 g (0.25 mol) *m*-Xylol und 50 ml trockenes Kohlenstoffdisulfid werden unter Rühren mit 33.3 g (0.25 mol) AlCl₃ leicht erwärmt. Man gibt dann 23.9 g (0.25 mol) Thiocarbamoylchlorid („Thiocarbamidsäurechlorid“)¹¹⁾ in kleinen Portionen so hinzu, daß das Reaktionsgemisch schwach siedet (Intensivkühler). Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch erwärmt, bis die HCl-Entwicklung abgeklungen ist. Nach Abkühlen wird die obere Phase (CS₂) dekantiert und der dunkle Metallsalz-Komplex durch Eintragen in HCl-haltiges Eiswasser zerstört. Das abgeschiedene Thioamid kristallisiert man aus Äthanol/Wasser um. Ausb. 24.35 g (61%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 64°C.

C₉H₁₁NS (165.2) Ber. S 19.37 Gef. S 19.03 Mol.-Masse 178

3) *2,4,6-Tri(methyl)thiobenzamid*: Aus 30.0 g (0.25 mol) Mesitylen erhält man wie voranstehend 29.73 g (67%) blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 197°C.

C₁₀H₁₃NS (179.2) Ber. S 17.86 Gef. S 17.71

B. 5-Alkyl(Aryl)-1,2,4-dithiazol-3-one 1

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.10 mol Thioamid in 150 ml absol. Tetrahydrofuran oder Essigester wird bei –40°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 13.1 g (0.10 mol) Chlorformyl-sulphenylchlorid⁹⁾ in 150 ml desselben Lösungsmittels gegeben. Die Lösung färbt sich dabei gelb, und es scheidet sich allmählich ein farbloses Produkt aus. Man entfernt dann das Kältebad und läßt langsam auf –20°C kommen. Nach erneutem Abkühlen auf –40°C gibt man langsam 20.2 g (0.20 mol) trockenes Triäthylamin in 100 ml absol. Tetrahydrofuran bzw. Essigester zu (stark exotherme Reaktion), läßt die Reaktionsmischung nun auf Raumtemp. kommen; das ausgefallene Triäthylamin-hydrochlorid wird abfiltriert und gut gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

¹⁰⁾ Von W. Walter und H. P. Kubersky, J. Mol. Struct. 11, 207 (1972), auf anderem Wege hergestellt.

¹¹⁾ M. Battegay und E. Hégazi, Helv. Chim. Acta 16, 999 (1933).

4) *5-tert-Butyl-1,2,4-dithiazol-3-on (1a)*: Aus 11.71 g (0.10 mol) Pivalinsäure-thioamid in Essigester. Das Triäthylamin-hydrochlorid-Filtrat wird mit wenig Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 sorgfältig getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man das zurückbleibende Öl mit dem gleichen Volumen n-Hexan. Beim Stehenlassen bei ca. -30°C erscheinen schwach gelbe Kristalle; Sdp. 239°C (leichte Braun-Färbung); Ausb. 9.45 g (54%).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS}_2$ (175.1) Ber. C 41.14 H 5.18 Gef. C 41.60 H 5.34

5) *5-Benzyl-1,2,4-dithiazol-3-on (1b)*: Aus 20.91 g (0.10 mol) 2-(Phenyl)thioacetamid in Tetrahydrofuran Ausb. 11.70 g (56%) beigefarbene Plättchen aus Äther; Schmp. 68°C . Die Verbindung ist relativ licht- und sauerstoffempfindlich und zersetzt sich in ungereinigtem Zustand schnell.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NOS}_2$ (209.2) Ber. C 51.68 H 3.37 Gef. C 51.73 H 3.30 Mol.-Masse 207

6) *5-Styryl-1,2,4-dithiazol-3-on (1c)*: Aus 16.31 g (0.10 mol) Zimtsäure-thioamid in Tetrahydrofuran Ausb. 13.54 g (61%) gelbe, lichtempfindliche Nadeln aus Äther/Äthanol (5:1); Schmp. 113°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NOS}_2$ (221.2) Ber. N 6.33 S 28.93 Gef. N 6.38 S 28.61 Mol.-Masse 222

7) *5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-on*: Aus 3.42 g (0.025 mol) Thiobenzamid, 3.21 g (0.025 mol) ClCOSCl und 5.05 g (0.050 mol) Triäthylamin in je 35 ml Tetrahydrofuran; Ausb. 2.81 g (57%) schwach gelbe Nadeln (Benzol/Petroläther); Schmp. 89°C (Lit.⁷⁾ 88°C .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NOS}_2$ (195.1) Ber. S 32.80 Gef. S 32.71 Mol.-Masse 184

8) *5-(4-Nitrophenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on*: 4.55 g (0.025 mol) 4-Nitrothiobenzamid ergeben mit 3.21 g (0.025 mol) ClCOSCl und 0.050 mol Triäthylamin in je 75 ml Essigester ca. 3 g Rohprodukt; durch Lösen des Triäthylamin-hydrochlorid-Rückstandes in Wasser und Abfiltrieren des zurückbleibenden gelben Kristallpulvers werden noch weitere ca. 1 g erhalten; Gesamtausb. nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton 3.84 g (64%) gelbe Nadeln; Schmp. $184-186.5^\circ\text{C}$ (schw. Zers.) (Lit.⁷⁾ 186°C .

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (240.1) Ber. N 11.67 S 26.66 Gef. N 11.64 S 26.60 Mol.-Masse 236

9) *5-(2,4-Dimethylphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (1d)*: Aus 4.13 g (0.025 mol) 2,4-Di(methyl)thiobenzamid, 3.21 g (0.025 mol) ClCOSCl und 0.050 mol Triäthylamin in Essigester erhält man 3.84 g (69%) schwach gelbe, feine Nadeln (Äther/n-Hexan); Schmp. 83°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOS}_2$ (223.2) Ber. N 6.28 Gef. N 6.27 Mol.-Masse 233

10) *5-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (1e)*: Aus 17.92 g (0.10 mol) 2,4,6-Tri(methyl)thiobenzamid in Essigester erhält man 14.71 g (62%) derbe, beigefarbene Kristalle (Äther/n-Hexan); Schmp. 79°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}_2$ (237.2) Ber. S 26.98 N 5.91 Gef. S 26.70 N 5.68 Mol.-Masse 242

C. Thioacyl-isocyanate 2 (in Lösung)

a) Für *IR-spektroskopische Untersuchungen* wird 1.00 mmol Dithiazolon in einer mit trockenem Stickstoff belüfteten Apparatur (Tropftrichter, Trockenrohr und Rührfisch) in 10 ml absol. Chloroform gelöst und auf die jeweils angegebene Temperatur abgekühlt. 0.262 g (1.00 mmol) Triphenylphosphin in 5 ml absol. Chloroform werden unter gutem Rühren allmählich zu der Dithiazolon-Lösung hinzugefügt. Es entstehen charakteristisch gefärbte Lösungen; Proben werden bei Raumtemp. unter Stickstoffgegenstrom entnommen.

b) *Triphenylphosphinsulfid-freie Thioacyl-isocyanat-Lösungen* werden in der gleichen Apparatur hergestellt, jedoch ersetzt man CHCl_3 durch insgesamt 40 ml absol. Äther. Es scheidet sich Triphenylphosphinsulfid aus; um die Kristallisation zu vervollständigen, wird die Lösung auf -30°C oder tiefer abgekühlt und unter absoluten Bedingungen *kalt* filtriert (die Apparatur wird dabei stets mit trockenem Stickstoff belüftet).

D. 6-R-3-isopropyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-one 3

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu der nach Cb) hergestellten Thioacyl-isocyanat-Lösung werden 0.148 g (1.00 mmol) *N*-Benzylidenisopropylamin in 10 ml absol. Äther gegeben. Die Farbe verschwindet fast augenblicklich. Beim Stehenlassen um 0°C scheiden sich die kristallinen Addukte 3 aus, die bereits fast analysenrein sind.

1) *6-tert-Butyl-3-isopropyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (3a):* Aus 0.175 g (1.00 mmol) **1a** erhält man 0.265 g (91 %) feine, farblose Nadeln; Schmp. 218°C (Zers.).

$C_{16}H_{22}N_2OS$ (290.4) Ber. S 11.02 Gef. S 10.73

2) *6-Benzyl-3-isopropyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (3b):* Aus 0.209 g (1.00 mmol) **1b** erhält man 0.246 g (76 %) feine, farblose Nadeln; Schmp. 166°C.

$C_{19}H_{20}N_2OS$ (324.4) Ber. S 9.86 Gef. S 9.56

3) *3-Isopropyl-2-phenyl-6-styryl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on(3c):* Aus 0.221 g (1.00 mmol) **1c** erhält man 0.248 g (74 %) feine, beigefarbene Nadeln; Schmp. 169°C (Zers.).

$C_{20}H_{20}N_2OS$ (336.4) Ber. S 9.51 Gef. S 9.64

4) *6-(2,4-Dimethylphenyl)-3-isopropyl-2-phenyl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (3d):* Aus 0.223 g (1.00 mmol) **1d** erhält man 0.291 g (86 %) feine, beigefarbene Nadeln; Schmp. 132°C.

$C_{20}H_{22}N_2OS$ (338.4) Ber. S 9.47 Gef. S 9.53

5) *3-Isopropyl-2-phenyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (3e):* Aus 0.237 g (1.00 mmol) **1e** erhält man 0.228 g (65 %) feine, farblose Würfel; Schmp. 243°C.

$C_{21}H_{24}N_2OS$ (352.4) Ber. S 9.08 Gef. S 9.10

[99/75]