

Über Imidoyl-isothiocyanate, III¹⁾

Joachim Goerdeler*, Fateh M. Panshiri²⁾ und Werner Vollrath³⁾

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

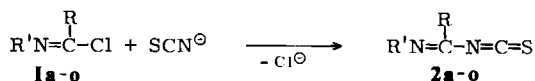
Eingegangen am 11. März 1975

Imidoyl-isothiocyanate **2**, die sich von der Pivalinsäure, Trichloressigsäure, Brenztraubensäure sowie von Kohlensäure-estern und -thioestern ableiten, wurden aus den Imidoylchloriden **1** hergestellt und als Aminaddukte **5**, z. T. auch als Dimere **3**, charakterisiert.

Imidoyl Isothiocyanates, III¹⁾

Imidoyl isothiocyanates **2**, derived from pivalic acid, trichloroacetic acid, pyruvic acid, and esters of carbonic and thiocarbonic acid were synthesized from the imidoyl chlorides **1** and characterized as imidoyl thioureas **5** and, in part, as dimers **3**.

Imidoylchloride aromatischer Carbonsäuren lassen sich mit anorganischen Thiocyanaten in entsprechende Imidoyl-isothiocyanate überführen¹⁾. Das gilt grundsätzlich auch für Imidoylchloride anderer Carbonsäuren und der Kohlensäure^{4,5)}, wie die folgende Umsetzungsreihe zeigt:



| | a | b | c | d | e | f | g | h |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| R | (CH ₃) ₃ C | (CH ₃) ₃ C | (CH ₃) ₃ C | Cl ₃ C | Cl ₃ C | Cl ₃ C | Cl ₃ C | CH ₃ CO |
| R' | c-C ₆ H ₁₁ | C ₆ H ₅ | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ | CH ₃ | C ₂ H ₅ | c-C ₆ H ₁₁ | C ₆ H ₅ | i-C ₃ H ₇ |
| | i | j ^{x)} | k ^{x)} | l ^{x)} | m ^{xx)} | n ^{xx)} | o ^{xx)} | |
| R | CH ₃ CO | CH ₃ O | C ₂ H ₅ O | C ₆ H ₅ O | i-C ₃ H ₇ S | Mesityl-S | Mesityl-S | |
| R' | n-C ₄ H ₉ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | i-C ₃ H ₇ | i-C ₃ H ₇ | c-C ₆ H ₁₁ | |

x) Nur als Rohprodukt erhalten.

xx) Nur in Lösung hergestellt.

¹⁾ II. Mitteil.: J. Goerdeler und G. Weber, Chem. Ber. 101, 3475 (1968).

²⁾ Auszug aus der Dissertation F. M. Panshiri, Univ. Bonn 1974.

³⁾ Auszug aus der Diplomarbeit W. Vollrath, Univ. Bonn 1971.

⁴⁾ Verbindungen des Typs RN=C(NR₂)-N=C=S wurden von W. Ried und W. Merkel, Tetrahedron Lett. 1969, 4421, sowie G. Barnikow und W. Abraham, Z. Chem. 10, 197 (1970); W. Abraham und C. Barnikow, Tetrahedron 29, 691 (1973), hergestellt.

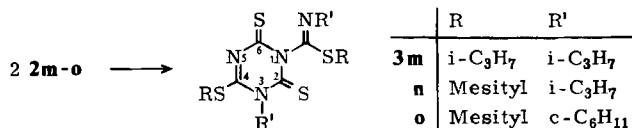
⁵⁾ Verbindungen des Typs RN=C(SR)-N=C=S wurden von Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. E. Kühle und G. Zumach, D.B.P. 1936128 (28. Jan. 1971) [C. A. 74, 87458e (1971)] aus RS-SCN + RN≡C hergestellt.

Hierbei wurde teils im homogenen Medium (NaSCN in Aceton), teils heterogen gearbeitet $[\text{Hg}(\text{SCN})_2 \text{ in } \text{CCl}_4]$. Nur letztere Methode lieferte bei den Verbindungen **2h, i** befriedigende Resultate. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind außerordentlich verschieden: die Chloride **1a–c** setzen sich (0°C , NaSCN, Aceton) in Sekunden, **1m–o** in Minuten, **1d–g** in Stunden um. Elektronenziehende Reste verlangsamen also erheblich. Überhaupt erscheinen deutliche Parallelen mit der Hydrolysegeschwindigkeit der Imidochloride⁶⁾; die dort bewiesene Reaktion 1. Ordnung über ein Ion $\text{RN}\equiv\text{C}^{\oplus}-\text{R}$ läuft vermutlich auch hier ab. – Recht drastische Bedingungen erforderten auch die Umsetzungen der Chloride der Kohlensäureimidester **1j–l**. Dieses ist, mindestens teilweise, auch der Grund für die starke Verunreinigung der entsprechenden Senföle (u. a. mit Phenylisocyanat).

In keinem Fall wurden intermediär Imidoyl-thiocyanate IR-spektroskopisch beobachtet. Desgleichen stellte man – anders als bei den Derivaten aromatischer Carbonsäuren¹⁾ – keine zwischenzeitlichen Verfärbungen der Ansätze fest.

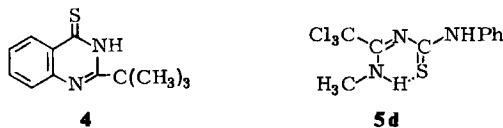
Die isolierten Senföle sind farblose bis gelbe Flüssigkeiten (**2g** ist bei Raumtemp. fest), charakterisiert durch sehr starke IR-Banden bei 1970–2020 ($\text{N}=\text{C}=\text{S}$) und starke Banden bei 1615–1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) (als Film).

Ein auffälliges Kennzeichen der aromatischen Imidoyl-isothiocyanate ist deren leichte Dimerisierung¹⁾. Bei den hier vorliegenden Verbindungen wurde diese Selbstreaktion nur bei den Derivaten des Typs $\text{RN}=\text{C}(\text{SR})-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ festgestellt⁷⁾:



Die angegebene Struktur wurde in Analogie zu l. c.¹⁾ gewählt. Der geringe Symmetriegrad der Verbindungen wird durch zwei bzw. vier verschiedene Methylsignale (je Dubletts) der Isopropyl-Gruppen der Verbindung **3n** ($\text{R}' = \text{i-Pr}$) bzw. **3m** ($\text{R} = \text{R}' = \text{i-Pr}$) belegt. Die gelben, kristallinen Verbindungen besitzen starke IR-Banden bei 1520–1530 (mit Schultern), 1455–1470 und 1430–1435 cm^{-1} (in CHCl_3). Es dürfte sich hierbei um $\text{C}=\text{N}$ -, evtl. auch $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ -Schwingungen handeln. Die Banden liegen um 5–30 cm^{-1} niedriger als bei den früher beschriebenen¹⁾ Dimeren.

Die Verbindung **2b** isomerisiert – wie andere *N*-Phenylimidoyl-isothiocyanate^{1, 8)} – beim Erhitzen zum Chinazolinthion **4**. Die gelbe, kristalline Verbindung ist in alkoholischer Natronlauge reversibel löslich (NH-Bande bei 3380, $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1560 cm^{-1} in CHCl_3).



⁶⁾ I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. **95**, 126 (1962).

⁷⁾ Dimerisierung tritt auch leicht bei Arpidino-isothiocyanaten ein (l. c.⁴⁾).

⁸⁾ H. M. Blatter und H. Lukaszewski, Tetrahedron Lett. **1964**, 855.

Die Isothiocyanate **2** wurden in den meisten Fällen durch kristalline Amin-Addukte **5** charakterisiert (s. Tab.). Mindestens einige von ihnen liegen wahrscheinlich in der Chelatform vor. Für die Verbindung **5d** z. B. wurde ein Methylsignal als Dublett ($\tau = 6.85$; $J = 5$ Hz) und die NH-Signale bei $\tau = 2.0$ und -0.1 (in Deuterioacetone) beobachtet.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Förderung der Arbeit und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung sorgfältig getrocknet und destilliert. Natriumrhodanid wurde aus Aceton umkristallisiert und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte auf der Kofler-Heizbank 3 s nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Molekülmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer in Methylenchlorid ermittelt.

1) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)pivalamid: Zu 121 g (1.0 mol) 2,6-Dimethylanilin und 79 g (1.9 mol) Pyridin in 500 ml Benzol wurden unter Rühren und Eiskühlung 120.6 g (1.0 mol) Pivaloylchlorid gegeben und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Abziehen des Benzols i. Vak. wurden die farblosen Kristalle aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 180 g (88%) farblose Nadeln, Schmp. 204°C (Zers.), leicht löslich in Benzol, Aceton, DMF; mäßig in Äthanol.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ (205.3) Ber. N 6.81 Gef. N 7.01 Mol.-Masse 192

A. Imidoylchloride 1

2) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)pivalimidoylchlorid (**1c**)⁹⁾: 104 g (0.50 mol) Phosphorpentachlorid, in 500 ml Benzol suspendiert, wurden unter Rühren mit 103 g (0.50 mol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)pivalamid versetzt und anschließend bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 4 h). Benzol und POCl_3 wurden aus der schwachgelben Reaktionslösung abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 103 g (92%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $70-72^\circ\text{C}/0.4$ Torr, n_{D}^{20} 1.5136.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClN}$ (223.7) Ber. N 6.26 Gef. N 6.03

3) 2,2,2-Trichlor-*N*-methylacetimidoylchlorid (**1d**)¹⁰⁾: 117 g (0.56 mol) Phosphorpentachlorid, in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, wurden unter Rühren mit 40 g (0.28 mol) 2,2-Dichlor-*N*-methylacetamid in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt und anschließend bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 45 h). Tetrachlorkohlenstoff und POCl_3 wurden aus der schwachgelben Reaktionslösung abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 41 g (75%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $58-60^\circ\text{C}/14$ Torr, n_{D}^{20} 1.5055.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}$ (194.9) Ber. N 7.18 Gef. N 7.37 Mol.-Masse 196

4) 2,2,2-Trichlor-*N*-phenylacetimidoylchlorid (**1g**)¹¹⁾: 94.8 g (0.40 mol) 2,2,2-Trichloracetanilid, 105 g (0.40 mol) Triphenylphosphin und 60.8 g (0.40 mol) CCl_4 wurden in 750 ml CH_2Cl_2 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung nahm während der Reaktion eine rote Färbung an. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben ein rotes Öl und eine feste Substanz zurück, die durch Filtrieren grob getrennt wurden. Die Flüssigkeit reinigte man durch Destillation i. Vak. (Vigreux-Kolonne). Sie kristallisierte nach kurzem Anreiben. Ausb. 52.5 g (52%) farblose Nadeln,

⁹⁾ Analog einer Vorschrift von F. Cramer und K. Baer, Chem. Ber. **93**, 1231 (1960).

¹⁰⁾ Analog einer Vorschrift von H. Holtschmidt, E. Degner und H. G. Schmetzer, Liebigs Ann. Chem. **701**, 107 (1967).

¹¹⁾ Ähnlich stellte J. B. Lee, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3440 (1966), Säurechloride aus Carbonsäuren her.

Schmp. 36–37°C, Sdp. 90–92°C/1 Torr, identisch mit auf anderem Weg hergestelltem Material (IR- und NMR-Spektren, Misch-Schmp.)¹²⁾.

5) *N*-(Isopropyl)chlorthioformimidsäure-isopropylester (**1m**)¹³⁾: Zu 7.8 g (0.070 mol) 2-Propan-sulfonylchlorid in 40 ml Benzol wurden bei ca. 5°C unter Rühren 4.8 g (0.07 mol) Isopropylisocyanid in 30 ml Benzol getropft, dann ließ man bei Raumtemp. rühren, bis der Geruch nach Isocyanid und die Farbe des Sulfonylchlorids verschwunden waren (ca. 2 h). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft, der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 9.9 g (78%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 74–75°C/18 Torr, n_D^{22} 1.4770.

$C_7H_{14}ClNS$ (179.5) Ber. N 7.80 Gef. N 8.35

6) *N*-(Isopropyl)chlorthioformimidsäure-mesitylester (**1n**): 18.6 g (0.10 mol) 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonylchlorid in 60 ml Benzol und 7.0 g (0.10 mol) Isopropylisocyanid in 40 ml Benzol wurden bei Raumtemp. 3 h gerührt. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand dreimal aus je 100 ml Petroläther bei tiefer Temp. (Trockeneis/Aceton) um. Ausb. 21.5 g (84%) farblose Nadeln; Schmp. –5 bis –4°C.

$C_{13}H_{18}ClNS$ (255.7) Ber. S 12.51 Gef. S 12.86

7) *N*-(Cyclohexyl)chlorthioformimidsäure-mesitylester (**1o**): Aus 3.7 g (0.020 mol) 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonylchlorid in 50 ml Benzol und 2.1 g (0.020 mol) Cyclohexylisocyanid in 30 ml Benzol wurden analog **1m** 4.8 g (82%) farblose Stäbchen (aus Petroläther), Schmp. 68–70°C, erhalten.

$C_{16}H_{22}ClNS$ (296.0) Ber. S 10.83 Gef. S 11.09 Mol.-Masse 290

B. Imidoyl-isothiocyanate 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von Natriumrhodanid in Aceton gibt man langsam unter Rühren und Eiskühlung das Imidoylchlorid **1** bzw. dessen Lösung. Dabei muß unbedingt auf Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet werden. Je nach Reaktivität des Imidoylchlorids trübt sich die Lösung mehr oder weniger schnell. Das Gemisch bleibt die angegebene Zeit bei 0°C stehen; anschließend wird es durch eine geschlossene G4-Fritte filtriert. Man verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt den Rückstand durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation. Im Fall der Verbindungen **2m–o** wurden die Reaktionslösungen nach Abfiltrieren des NaCl unmittelbar für die weiteren Umsetzungen benutzt.

8) *N*-Cyclohexylpivalimidoyl-isothiocyanat (**2a**): Aus 8.1 g (0.10 mol) NaSCN in 200 ml Aceton und 20.1 g (0.10 mol) *N*-Cyclohexylpivalimidoylchlorid (**1a**) (Reaktionsdauer ca. 30 min). Ausb. 19.2 g (86%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/0.1 Torr, n_D^{20} 1.5190.

$C_{12}H_{20}N_2S$ (224.8) Ber. N 12.49 Gef. N 12.87

9) *N*-Phenylpivalimidoyl-isothiocyanat (**2b**): Wie vorstehend mit 19.5 g (0.10 mol) *N*-Phenylpivalimidoylchlorid (**1b**). Ausb. 19.8 g (89%) gelbe Flüssigkeit; Sdp. 70–71°C/0.1 Torr, n_D^{20} 1.5739.

$C_{12}H_{14}N_2S$ (218.3) Ber. N 12.83 Gef. N 13.46

10) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)pivalimidoyl-isothiocyanat (**2c**): Analog **2a** aus 22.3 g (0.10 mol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)pivalimidoylchlorid (**1c**). Ausb. 21 g (85%) schwachgelbe Flüssigkeit, Sdp. 76°C/0.4 Torr, n_D^{20} 1.5499.

$C_{14}H_{18}N_2S$ (246.4) Ber. N 11.37 Gef. N 11.71

11) 2,2,2-Trichlor-*N*-methylacetimidoyl-isothiocyanat (**2d**): Aus 8.1 g (0.10 mol) NaSCN in 200 ml Aceton und 19.5 g (0.10 mol) 2,2,2-Trichlor-*N*-methylacetimidoylchlorid (**1d**) in 50 ml

¹²⁾ J. v. Braun, F. Jostes und W. Münch, Liebigs Ann. Chem. **453**, 143, 146 (1927).

¹³⁾ Farbenfabriken Bayer (Erf. E. Enders, E. Kühle und H. Malz), Belg. Pat. 610175 (10. Mai 1962) [C. A. **57**, 13694 b (1962)].

Aceton (Reaktionsdauer 25 h) wurden 15.8 g (72%) gelbe Flüssigkeit, Sdp. 45–46°C/0.01 Torr, n_D^{22} 1.5830, erhalten.

$C_4H_3Cl_3N_2S$ (217.5) Ber. N 12.88 S 14.71 Gef. N 12.69 S 14.67 Mol.-Masse 214

12) *N*-Äthyl-2,2,2-trichloracetimidoyl-isothiocyanat (**2e**): Aus 12.15 g (0.15 mol) NaSCN in 200 ml Aceton und 32.0 g (0.15 mol) *N*-Äthyl-2,2,2-trichloracetimidoylchlorid (**1e**) in 50 ml Aceton wurden analog **2d** 24.0 g (70%) gelbe Flüssigkeit, Sdp. 50–51°C/0.01 Torr, n_D^{22} 1.5652, erhalten.

$C_5H_3Cl_3N_2S$ (231.5) Ber. N 12.10 S 13.85 Gef. N 12.42 S 13.56 Mol.-Masse 244

13) 2,2,2-Trichlor-*N*-cyclohexylacetimidoyl-isothiocyanat (**2f**): Analog **2d** aus 26.1 g (0.10 mol) 2,2,2-Trichlor-*N*-cyclohexylacetimidoylchlorid (**1f**). Nach zweifacher Destillation erstarrte die Substanz in der Tiefkühltruhe. (Bei folgenden Versuchen erstarrte die Substanz auch undestilliert bei Zugabe von Impfkristallen.) Ausb. 22 g (78%) fast farblose Kristalle (aus Äther bei –78°C), Schmp. –3 bis –2°C, Sdp. 97–99°C/0.4 Torr, n_D^{20} 1.5570.

$C_9H_{11}Cl_3N_2S$ (285.6) Ber. N 9.88 Gef. N 9.29

14) 2,2,2-Trichlor-*N*-phenylacetimidoyl-isothiocyanat (**2g**): Aus 14.6 g (0.18 mol) NaSCN in 600 ml Aceton (Reaktionsdauer 30 h) wurden mit 46.0 g (0.18 mol) 2,2,2-Trichlor-*N*-phenylacetimidoylchlorid (**1g**) 49.5 g Rohprodukt erhalten, das mit *n*-Hexan extrahiert wurde. Nach Abdampfen des *n*-Hexans verblieb ein rotes Öl, das bei 0.05 Torr (Vigreux-Kolonnen) destilliert wurde. Ein Teil der Substanz verharzte im Kolben. Das übergegangene schwach gelbe Öl kristallisierte bei ca. 4°C und wurde aus *n*-Hexan bei –20°C umkristallisiert. Bei längerem Stehenlassen bei Raumtemp. verfärbte sich die Substanz gelbbraun und zerfloß. Ausb. 12.2 g (24%) farblose Oktaeder, Schmp. 34–35°C, Sdp. 80–82°C/0.05 Torr.

$C_9H_5Cl_3N_2S$ (279.6) Ber. N 10.02 S 11.47 Gef. N 10.45 S 11.55

15) *N*-Isopropyl-2-oxopropionimidoyl-isothiocyanat (**2h**): 32.0 g (0.10 mol) $Hg(SCN)_2$ und 10.8 g (0.070 mol) *N*-Isopropyl-2-oxopropionimidoylchlorid (**1h**) in 180 ml CCl_4 wurden 5 h bei Raumtemp. geschüttelt. Nach Filtrieren und Destillieren erhielt man 9.2 g (76%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 59–60°C/1 Torr, n_D^{20} 1.5322.

$C_7H_{10}N_2OS$ (170.2) Ber. S 18.82 Gef. S 18.50 Mol.-Masse 172

16) *N*-Butyl-2-oxopropionimidoyl-isothiocyanat (**2i**): 64.00 g (0.20 mol) $Hg(SCN)_2$ und 20.0 g (0.12 mol) *N*-Butyl-2-oxopropionimidoylchlorid (**1i**) in 230 ml CCl_4 ergaben analog **2h** 16.5 g (75%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 65–66°C/0.01 Torr, n_D^{22} 1.5310.

$C_8H_{12}N_2OS$ (184.2) Ber. S 17.37 Gef. S 17.37 Mol.-Masse 185

17) *N*-(Phenyl)methoxyformimidoyl-isothiocyanat (**2j**): Zu einer Suspension von 32.0 g (0.10 mol) $Hg(SCN)_2$ in 200 ml CCl_4 gab man bei Raumtemp. 11.4 g (0.070 mol) *N*-(Phenyl)methoxyformimidoylchlorid (**1j**) in 50 ml CCl_4 und 7 Tropfen Pyridin und erwärmte das Gemisch 4 h auf 50°C. Nach Abfiltrieren wurde zuerst das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, dann das gebildete Phenylisocyanat i. Hochvak. bei 50°C Badtemp. abdestilliert. Das Isothiocyanat blieb als gelbes, öliges Rohprodukt zurück. Mindestausb., berechnet aus dem Aminaddukt, 35%.

18) *N*-(Phenyl)äthoxyformimidoyl-isothiocyanat (**2k**): Analog **2j** wurde aus 32.0 g (0.10 mol) $Hg(SCN)_2$, 8.4 g (0.050 mol) *N*-(Phenyl)äthoxyformimidoylchlorid (**1k**), 200 ml CCl_4 und 7 Tropfen Pyridin **2k** als öliges Rohprodukt erhalten. Mindestausb., berechnet aus dem Aminaddukt, 45%.

19) *N*-(Phenyl)phenoxyformimidoyl-isothiocyanat (**2l**): Aus 4.5 g (14 mmol) $Hg(SCN)_2$, 2.3 g (0.010 mol) *N*-(Phenyl)phenoxyformimidoylchlorid (**1l**), 50 ml CCl_4 und 7 Tropfen Pyridin wurde nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ein gelbes, zähes Öl erhalten. Mindestausb., berechnet aus dem Aminaddukt, 38%.

20) *N*-(*Isopropyl*)isopropylthioformimidoyl-isothiocyanat (**2m**): Die Lösung von **2m** wurde aus 0.8 g (0.010 mol) NaSCN in 30 ml Aceton und 1.8 g (0.010 mol) **1m** in 30 ml Aceton bei 0°C, Reaktionsdauer ca. 10 min, hergestellt. Mindestausb., berechnet aus dem Dimeren, 50%.

21) *N*-(*Isopropyl*)mesitylthioformimidoyl-isothiocyanat (**2n**): Die Lösung von **2n** wurde aus 1.6 g (0.020 mol) NaSCN in 50 ml Aceton und 5.0 g (0.020 mol) **1n** in 50 ml Aceton bei -12°C, Reaktionsdauer ca. 15 min, hergestellt. Mindestausb., berechnet aus dem Aminaddukt, 66%.

22) *N*-(*Cyclohexyl*)mesitylthioformimidoyl-isothiocyanat (**2o**): Die Lösung von **2o** wurde aus 0.4 g (5.0 mmol) NaSCN in 25 ml Aceton und 1.5 g (5.0 mmol) **1o** in 25 ml Aceton bei -12°C, Reaktionsdauer ca. 10 min, hergestellt. Mindestausb., berechnet aus dem Aminaddukt, 75%.

C. Dimere Imidoyl-isothiocyanate (1,3,5-Triazin-2,4-dithione **3**) und Chinazolinthion **4**

23) *3,N-Diisopropyl-4-isopropylthio-2,6-thioxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-1-thiocarboximid-säure-isopropylester* (**3m**): Die filtrierte Aceton-Lösung von **2m** wurde 2½ h unter Rückfluß erhitzt, danach vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Das zurückbleibende flüssige und feste Substanzgemisch wurde auf eine Säule (25 g Kieselgel, 60 cm) gegeben und mit Benzol eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (50%) gelbe Säulen, Schmp. 100°C (Zers.); leicht löslich in Chloroform, CH₂Cl₂, Aceton, Acetonitril; mäßig in Äther; schwerlöslich in Petroläther.

C₁₆H₂₈N₄S₄ (404.4) Ber. S 31.65 Gef. S 31.74 Mol.-Masse 410

24) *3,N-Diisopropyl-4-mesitylthio-2,6-thioxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-1-thiocarboximid-säure-mesitylester* (**3n**): Die filtrierte Aceton-Lösung von **2n** wurde 7½ h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen gelbe Kristalle aus, die isoliert wurden. Die Mutterlauge ergab nach Verdampfen i. Vak. und Waschen mit wenig Aceton weitere Substanz. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril betrug die Gesamtausb. 3.7 g (66%) gelbe Quader. Schmp. 200°C (Zers.), leicht löslich in Chloroform, CH₂Cl₂; mäßig in Aceton, Acetonitril; schwer in Äther, Petroläther und CCl₄.

C₂₈H₃₆N₄S₄ (556.6) Ber. S 23.00 Gef. S 22.90 Mol.-Masse 548

25) *3,N-Dicyclohexyl-4-mesitylthio-2,6-thioxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazin-1-thiocarboximid-säure-mesitylester* (**3o**): Aus der filtrierten Lösung von **2o** wurden analog **3n** 0.90 g (56%) gelbe Säulen (aus Aceton), Schmp. 218°C (Zers.), erhalten.

C₃₄H₄₄N₄S₄ (636.0) Ber. N 8.81 S 20.12 Gef. N 9.35 S 20.10 Mol.-Masse 638

26) *2-tert-Butyl-4(3H)-chinazolinthion* (**4**): 2.18 g (0.10 mol) **2b** wurden in 20 ml DMF 90 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben gelbe Kristalle, die aus Methylenchlorid umkristallisiert wurden. Ausb. 1.90 g (87%) gelbe Stäbchen, Schmp. 161–162°C (Zers.); leicht löslich in DMF, Äther, alkoholischer KOH-Lösung, Aceton; wenig löslich in CCl₄, Benzol.

C₁₂H₁₄N₂S (218.3) Ber. N 12.83 Gef. N 12.63 Mol.-Masse 196

D. *N*-Imidoylthioharnstoffe **5**

Zur Lösung des Isothiocyanats in Aceton (**2d, h, j–o**) oder Äther (**2a–c, e, f, i**) wurde die äquivalente Menge des primärenamins im gleichen Lösungsmittel zugesetzt. Die Verbindungen **5** fielen entweder bald aus oder wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen, mit Äther gewaschen und umkristallisiert (Tabelle). Mit *p*-Nitroanilin dauerte die Reaktion einige Stunden. Das Isothiocyanat **2g** gab mit *tert*-Butylamin, Anilin und *p*-Bromanilin kein kristallines Addukt.

Tab.: N-Imidoylthioharnstoffe R'N=C-NH-C(=S)-NHR'' (5)

| Nr. | Verbindung | R R' R'' | % Ausb. Schmp. (Zers.) Charakteristik | IR | | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse N S |
|-----|---|----------------|---|--|-----------|---|--------------------------|
| | | | | (cm ⁻¹ , CHCl ₃) Bereich | 1450-1700 | | |
| 5a | t-C ₄ H ₉ | | 94, 162-163°C | 1630 m-s | | C ₁₈ H ₃₃ N ₃ S (323.5) | Ber. 12.99 Gef. 13.19 |
| | c-C ₆ H ₁₁ | | farblose Rauten (aus Aceton) | (Sch 1600) 1500 m 1470 s | | | |
| | c-C ₆ H ₁₁ | | | | | | |
| b | t-C ₄ H ₉ | | 98, 160°C | 1640 m | | C ₁₆ H ₂₆ N ₃ S (291.4) | Ber. 10.98 Gef. 11.01 |
| | C ₆ H ₅ | | farblose Kristalle (aus Aceton) | 1640 m 1560 m 1505 s | | | |
| | t-C ₄ H ₉ | | | | | | |
| c | t-C ₄ H ₉ | | 98, 149-150°C | 1650 s | | C ₁₈ H ₂₉ N ₃ S (319.5) | Ber. 10.03 Gef. 10.21 |
| | 2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ | | farblose Plättchen (aus Aceton) | 1580 m 1560 s 1500 s | | | |
| | t-C ₄ H ₉ | | | 1450/1465 m-s | | | |
| d | CCl ₃ | | 90, 140°C | 1650 s* | | C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ N ₃ S (310.6) | Ber. 10.32 Gef. 10.32 |
| | CH ₃ | | schwache gelbe Quader (aus Methanol) | 1590 m 1530 m-s 1485 m | | | |
| | C ₆ H ₅ | | | | | | |
| e | CCl ₃ | | 80, 115°C | 1665 s | | C ₁₁ H ₁₂ Cl ₃ N ₃ S (324.7) | Ber. 9.87 Gef. 9.93 |
| | C ₂ H ₅ | | schwache gelbe Nadeln (aus Äther) | 1590 m 1500-1525 m-s | | | |
| | C ₆ H ₅ | | | | | | |
| f | CCl ₃ | | 92, 140°C | 1660 m | | C ₁₃ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ S (358.7) | Ber. 8.99 Gef. 9.12 |
| | c-C ₆ H ₁₁ | | schwache gelbe Rauten (aus Aceton) | 1605 s 1480 s | | | |
| | t-C ₄ H ₉ | | | | | | |
| h | CH ₃ CO | | 74, 163°C | 1690 s | | C ₉ H ₁₇ N ₃ OS (215.2) | Ber. 14.86 Gef. 15.11 |
| | i-C ₃ H ₇ | | schwache gelbe Säulen (aus Methanol) | 1575 ss 1530 w | | | |
| | C ₂ H ₅ | | | | | | |

Tab. (Fortsetzung)

| Nr. | Verbindung R R' R'' | % Ausb. Schmp. (Zers.) Charakteristik | IR (cm^{-1} , CHCl_3) Bereich 1450—1700 | Summenformel (Mol.-Masse) | Analyse | |
|-----|---|---|--|---|---------|-------|
| | | | | | N | S |
| i | CH_3CO $n\text{-C}_4\text{H}_9$ C_2H_5 | 95, 110°C farblose Stäbchen (aus Methanol) | 1680 s | $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (229.3) | Ber. | 13.96 |
| | | | 1570 ss | | Gef. | 14.17 |
| | | | 1520 w | | | |
| j | CH_3O C_6H_5 $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ | 35, 208°C schwache gelbe Nadeln (aus Äthanol) | 1620 *) 1605 } 1580 } 1575 } 1540 } 1480 } | $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (330.3) | Ber. | 9.69 |
| | | | | | Gef. | 9.68 |
| k | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ C_6H_5 $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ | 45, 194°C schwache gelbe Nadeln (aus Aceton) | 1625 s 1598—1605 m—s 1500 s | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (344.3) | Ber. | 9.29 |
| | | | | | Gef. | 9.22 |
| l | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ C_6H_5 $i\text{-C}_4\text{H}_9$ | 38, 162°C farblose Säulen (aus Äther) | 1615 m 1580 s 1490 s | $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (327.4) | Ber. | 9.78 |
| | | | | | Gef. | 9.77 |
| n | Mesityl-S $i\text{-C}_3\text{H}_7$ C_2H_5 | 66, 98°C farblose Plättchen (aus Äthanol) | 1610 m 1575 s 1490 s | $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_2$ (323.5) | Ber. | 12.98 |
| | | | | | Gef. | 12.45 |
| o | Mesityl-S $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ $i\text{-C}_3\text{H}_7$ | 75, 120°C farblose Stäbchen (aus Äthanol) | 1610 m 1575 s 1490 s | $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}_2$ (377.5) | Ber. | 16.95 |
| | | | | | Gef. | 16.86 |

*) In KBr.

14) Diese Formel wird zur Registrierung benutzt. Über das Vorliegen tautomerer Strukturen s. S. 3072. Anzeichen sprechen dafür, daß in manchen Fällen in Lösung Gleichgewichte existieren.

[100/75]