

2-Keto-isothiocyanate

Johannes C. Jochims* und Ahmed Abu-Taha

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
D-7750 Konstanz, Postfach 7733

Eingegangen am 11. April 1975

5-Hydroxythiazolidin-2-thione (**1**) reagieren mit Dicyclohexylcarbodiimid oder Acetanhydrid zu 2-Keto-isothiocyanaten (**3**), die, falls in 1-Stellung ein enolisierbares H-Atom sitzt, zu den 4-Oxazolinen-2-thionen **5** cyclisieren. Trialkyl- oder arylsubstituierte 2-Keto-isothiocyanate (**3d–f**) sind reaktive Ausgangsprodukte zahlreicher neuartiger Heterocyclen. Mit NH_3 oder primären Aminen erhält man 4-Hydroxyimidazolidin-2-thione (**11**), die beim Versuch der Acetylierung der OH-Gruppe Wasser exocyclisch (**12**) oder endocyclisch zum 3-Imidazolin-2-thion **14** abspalten oder überhaupt nicht reagieren (**19**). 2-Keto-isothiocyanate reagieren mit Hydrazin zu cyclischen Thiosemicarbazonen (**20**), mit substituierten Hydrazinen zu 1-Amino-5-hydroxyimidazolidin-2-thionen (**21**, **23**) oder 1,2,4-Triazinderivaten (**24**). Alkohole reagieren schon bei 22°C unter Anlagerung an die Carbonylgruppe und Cyclisierung zu den 5-Alkoxyoxazolidin-2-thionen **27** bzw. **28**. 2-Keto-isothiocyanate und 5-Hydroxythiazolidin-2-thione reagieren mit CH_3MgJ zu 4,4,5,5-tetrasubstituierten Oxazolidin-2-thionen (**32**, **35**), die Triphenylverbindung **3f** außerdem zum offenkettigen Thioamid **36**.

2-Keto-isothiocyanates

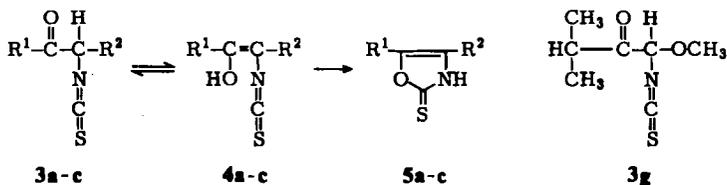
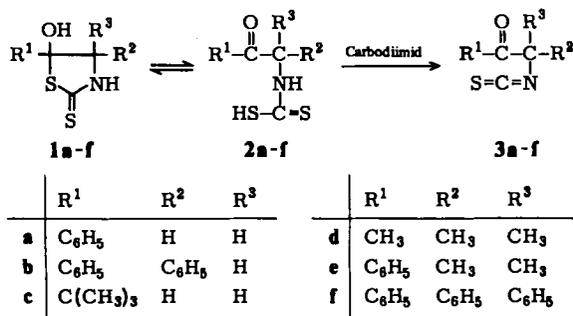
5-Hydroxythiazolidine-2-thiones (**1**) react with dicyclohexylcarbodiimide or acetic anhydride to give 2-keto-isothiocyanates (**3**), which cyclize to the 4-oxazoline-2-thiones **5** if an enolizable H atom is attached at the 1-position. Trialkyl or aryl substituted 2-keto-isothiocyanates (**3d–f**) are reactive starting materials for the synthesis of many new heterocyclic compounds. Reaction with ammonia or primary amines yields 4-hydroxyimidazolidine-2-thiones (**11**) which on attempts to acetylate the hydroxyl group split off water either exocyclically to give compound **12** or endocyclically to form the 3-imidazoline-2-thione **14** or do not react at all. Hydrazine reacts with 2-keto-isothiocyanates to give cyclic thiosemicarbazones (**20**), substituted hydrazines to yield 1-amino-5-hydroxyimidazolidine-2-thiones (**21**, **23**) or 1,2,4-triazines (**24**). Alcohols add to the carbonyl group at temperatures as low as 22°C with cyclization to 5-alkoxyoxazolidine-2-thiones **27** or **28**. The reaction of 2-keto-isothiocyanates and 5-hydroxythiazolidine-2-thiones with CH_3MgJ gives 4,4,5,5-tetrasubstituted oxazolidine-2-thiones (**32**, **35**); with the triphenyl compound **3f** the reaction also yields the acyclic thioamide **36**.

Dithiocarbamidsäuren $\text{R}-\text{NH}-\text{CS}-\text{SH}$ reagieren mit Carbodiimiden unter milden Bedingungen zu Isothiocyanaten^{1,2}. 5-Hydroxythiazolidin-2-thione verhalten sich wie

¹) J. C. Jochims und A. Seeliger, *Angew. Chem.* **79**, 151 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 174 (1967).

²) J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **101**, 1746 (1968).

intramolekular stabilisierte Dithiocarbamidsäuren³⁻⁵⁾. In Lösung stellt sich rasch ein Gleichgewicht zwischen Ring- und offenkettiger Form ein. 5-Hydroxythiazolidin-2-thione sollten demnach über die offenkettige Form 2 mit Carbodiimiden reagieren können.



Rührt man die trisubstituierten 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **1d-f** mit einem Mol-äquivalent Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) bei Raumtemperatur, so scheidet sich alsbald Dicyclohexylthioharnstoff ab, und aus der Lösung lassen sich praktisch quantitativ die 2-Keto-isothiocyanate **3d-f** isolieren.

Während Acyl-isothiocyanate („1-Keto-isothiocyanate“)⁶⁾ und 3-Keto-isothiocyanate⁷⁻¹⁰⁾ seit langem bekannt sind, scheinen 2-Keto-isothiocyanate bisher kaum¹¹⁾ beschrieben worden zu sein. Der Grund hierfür wird verständlich, wenn man erfährt, daß die 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **1a-c**, bei denen C-4 ein H-Atom trägt, mit DCC ausschließlich zu den 4-Oxazolin-2-thionen **5a-c** reagieren.

Aryl- und alkyl-substituierte 2-Keto-senfole, die in 1-Stellung ein H-Atom tragen, sind nach unseren Untersuchungen auch bei tiefen Temperaturen nicht existent, sondern reagieren rasch und irreversibel über die Enolform **4** zu den stabilen 4-Oxazolin-2-thionen **5** weiter¹²⁾.

³⁾ J. C. Jochims, *Angew. Chem.* **78**, 980 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 964 (1966).

⁴⁾ J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **108**, 2320 (1975).

⁵⁾ J. C. Jochims und A. Abu-Taha, *Chem. Ber.* **109**, 139 (1976), vorstehend.

⁶⁾ Übersicht: E. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Vol. VI, Chemical Publ. Comp., Inc., New York 1966.

⁷⁾ S. Gabriel und T. Posner, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **27**, 1037 (1894).

⁸⁾ R. A. Mathes, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1747 (1953).

⁹⁾ O. S. Bhanot, N. K. Raihan und K. S. Narang, *Indian J. Chem.* **2**(6), 238 (1964) [*C. A.* **61**, 8306^f (1964)].

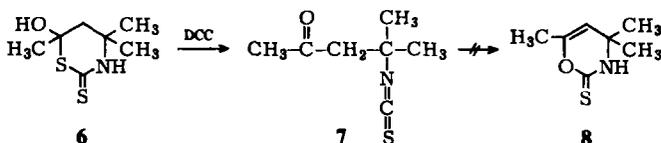
¹⁰⁾ B. V. Unkovskii, L. A. Ignatova, M. M. Donskaya und M. G. Zaitseva, *Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. i. Tekhn. Khim.* **1965**, 202 [*C. A.* **64**, 9719^a (1966)].

¹¹⁾ E. Zbiral und H. Hengstberger, *Monatsh. Chem.* **99**, 412 (1968).

¹²⁾ Die Patentvorschrift *Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG.* (Erf. A. Amann, H. Koenig und P. Thieme) zur Darstellung von Verbindung **3a** ist anzuzweifeln. D. B. P. 2 114 097 (5. Okt. 1972) [*C. A.* **78**, 4237^e (1973)].

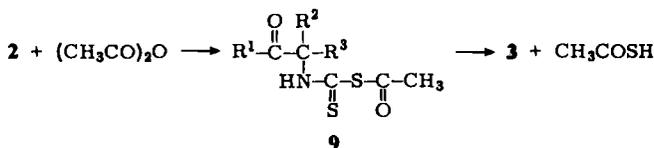
Im Gegensatz dazu liegt nach Zbiral das unseres Wissens einzige bekannte, aminationartige 2-Keto-isothiocyanat **3g** in der offenkettigen Form vor¹¹⁾.

Die Verbindungen **5** erhält man auch schon durch bloßes Erwärmen der Lösungen von **1a–c**. 4-Oxazolin-2-thione wurden von anderen Autoren^{13,14)} ausschließlich bei der Umsetzung von 2-Aminoketonen mit CS₂ bei höheren Temperaturen erhalten. Der Mechanismus dieser Reaktion wird nunmehr verständlich: Das zunächst gebildete 5-Hydroxythiazolidin-2-thion **1** spaltet über die offenkettige Dithiocarbaminsäure **2** thermisch H₂S zum 2-Keto-senföl **3** ab, welches über die Enolform **4** zum 4-Oxazolin-2-thion cyclisiert.



Das 6-Hydroxyperhydro-1,3-thiazin-2-thion **6** reagiert ebenfalls mit DCC. Hier erhält man jedoch das schon bekannte^{7–10)} Isothiocyanat **7**. Enolisierung und Cyclisierung zu **8** finden nicht statt, offensichtlich, weil die zusätzliche Aktivierung eines zur Carbonylgruppe benachbarten H-Atoms durch die elektronegative Isothiocyanatogruppe fehlt.

Während die Hydroxygruppe von 5-Hydroxythiazolidin-2-thionen, die sich von 2-Aminoaldehyden ableiten (R¹ = H), glatt mit Acetanhydrid acetyliert wird^{3,4)}, gelang die Acetylierung bei keiner der Verbindungen **1** (R¹ ≠ H). Aus **1a–c** bilden sich vielmehr wiederum praktisch quantitativ die Oxazoline **5a–c**, und aus den trisubstituierten Verbindungen **1d–f** ausschließlich die entsprechenden Senföle **3**, die sich jedoch in dieser Reaktion schlecht isolieren lassen und die daher nur spektroskopisch (Protonenresonanz und IR; im IR-Spektrum ist die breite Bande bei 2100 cm⁻¹ für die –N=C=S-Gruppe charakteristisch) nachgewiesen wurden. Acetanhydrid (und analog Acetylchlorid und Methylisocyanat) reagiert also schneller mit der offenkettigen Form **2** als mit der OH-Gruppe in **1**. Die intermediär gebildeten gemischten Anhydride **9** der Dithiocarbaminsäuren mit Essigsäure zerfallen zu den Senfölen **3**, die, falls R³ = H, zu den Oxazolin-**5** weiterreagieren.



Die Labilität von Verbindungen der Art **9** ist bekannt^{15,16)}.

Die 2-Keto-isothiocyanate **3d–f** sind thermisch sehr stabile, unzersetzt destillierbare oder kristallisierbare Verbindungen, die durch Trifluoressigsäure erst nach stundenlangem Kochen verändert werden. Die Trimethylverbindung **3d** zersetzt sich im UV-

¹³⁾ G. Kjellin und J. Sandström, Acta Chem. Scand. **23**, 2879 (1969).

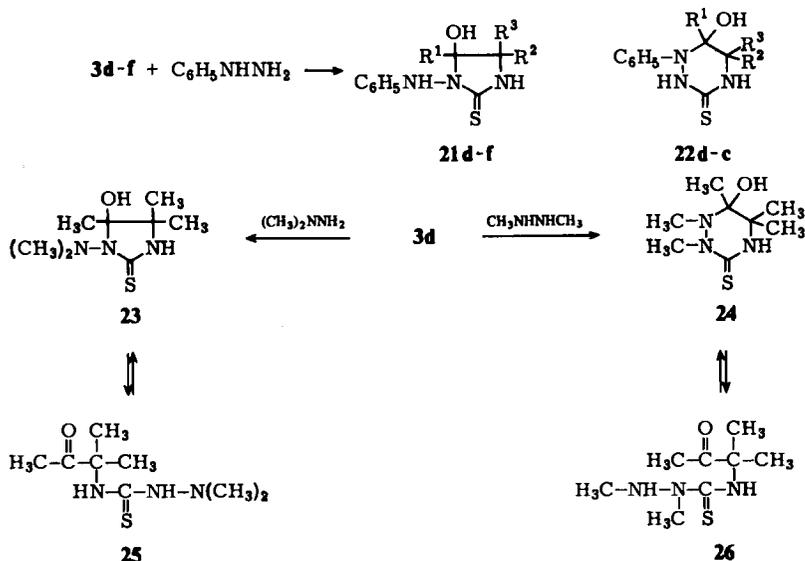
¹⁴⁾ E. D. Sych, Zh. N. Belaya und O. V. Moreiko, Khim. Geterotsykl. Soedin, Sb. 2: Kislorsoderzhashchie Geterotsikly **1970**, 282 [C. A. **76**, 140606⁷ (1972)].

¹⁵⁾ J. v. Braun, Ber. Deut. Chem. Ges. **36**, 3520 (1903).

¹⁶⁾ K. Bodendorf, J. Prakt. Chem. **126**, 233 (1930).

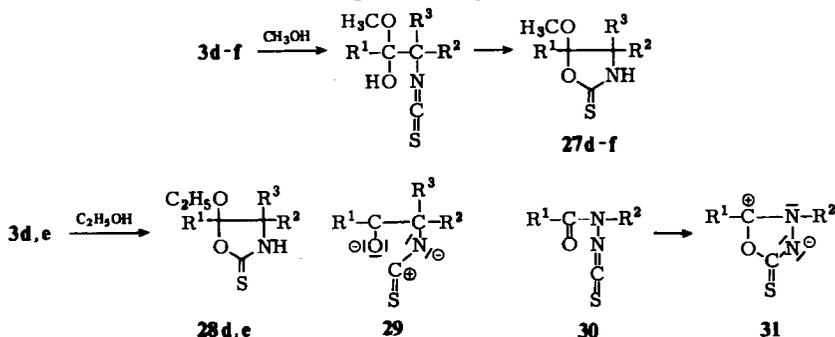
nach mehrstündigem Erhitzen in Pyridin/Acetanhydrid zu **18** reagiert. Die OH-Gruppe bleibt unacetyliert. Die Triphenylverbindung **19** schließlich verändert sich in Acetanhydrid/Pyridin auch nach langem Kochen nicht.

2-Keto-senföle reagieren mit Hydrazin zu den cyclischen Thiosemicarbazonen **20**. Mit Phenylhydrazin werden die 5-Hydroxy-1-(phenylamino)imidazolidin-2-thione **21** gebildet. Allerdings kann die isomere Sechsringstruktur **22** nicht ausgeschlossen werden. Daß beide Ringsysteme leicht gebildet werden, zeigt die Reaktion von **3d** mit 1,1- und 1,2-Dimethylhydrazin zu den Verbindungen **23** und **24**.



Beide Verbindungen zeigen als Festkörper im IR-Spektrum keine Carbonylbande. In Lösungen stellt sich jedoch rasch ein Gleichgewicht zwischen Ring- und offenkettigen Formen (**25** und **26**) ein. So zeigen Lösungen von **23** und **24** in CH_2Cl_2 im IR-Spektrum eine starke $C=O$ -Bande bei 1705 cm^{-1} . Nach den NMR-Spektren liegen die Tautomeren in etwa gleichen Mengen vor.

Während Amine primär an der Isothiocyanatogruppe angreifen, reagieren 2-Keto-isothiocyanate mit Alkoholen schneller an der Ketogruppe unter Cyclisierung zu den offensichtlich unbekannteren acetalartigen 5-Alkoxyoxazolidin-2-thionen **27**.



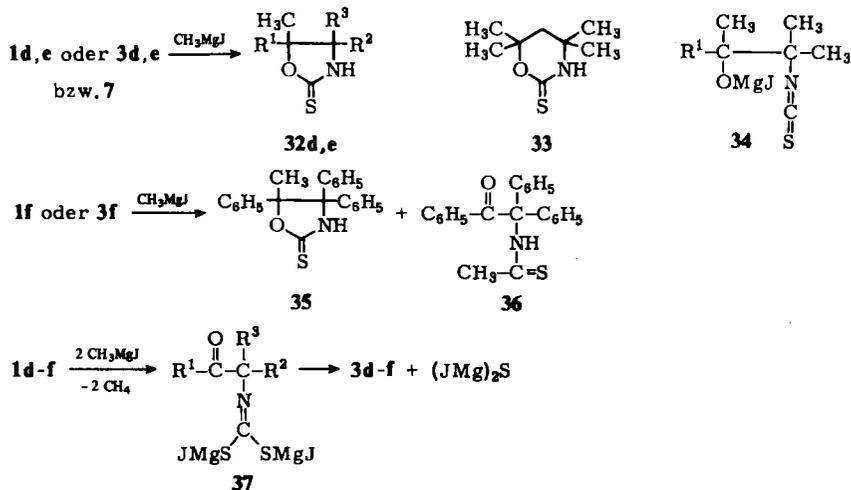
Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur, wobei sterische Hinderung eine wichtige Rolle spielt. So reagiert **3d** mit Methanol oder Äthanol innerhalb von drei Tagen bei 22°C quantitativ zu **27d** bzw. **28d**. Die Reaktion der Triphenylverbindung **3f** mit Methanol war jedoch nach 8 Wochen noch nicht komplett, und mit Äthanol fand innerhalb von 2 Monaten überhaupt keine Reaktion statt.

Das 3-Keto-senföl **7** reagierte mit Methanol auch nach Zugabe von Triäthylamin nicht. Die Elektrophilie der Ketogruppe wird also nur durch eine vicinale N=C=S-Gruppierung erhöht (Grenzstruktur **29**). Bekanntlich²⁴⁻²⁶ liegen *N*-Acyl-*N*-isothiocyanatoamine nicht offenkettig (**30**), sondern mesoionisch cyclisch vor (**31**).

Die Senföle **3d,e** und **7** reagieren mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard an der Carbonylgruppe zu den tetrasubstituierten Oxazolidinen **32**, bzw. zum Perhydro-1,3-oxazin **33**. Trotz eines dreifachen Überschusses an Grignard-Reagenz findet keine Addition an der Isothiocyanatogruppe statt, obwohl Senföle bekanntlich nach Grignard reagieren^{27,28}. Es ist danach zu vermuten, daß ein Zwischenprodukt **34** nicht sehr langlebig sein kann, denn dieses sollte noch ein zweites Mol Methylmagnesiumjodid addieren können. Daß 2-Keto-senföle prinzipiell auch an der Isothiocyanatogruppe reagieren können, zeigt die Umsetzung der Triphenylverbindung **3f**, bei der die Carbonylgruppe als sterisch sehr gehindert anzunehmen ist. Läßt man **3f** mit CH₃MgJ im Verhältnis 1 : 2 reagieren, so wird das Ausgangssenföl vollständig umgesetzt, und man erhält in vergleichbaren Mengen die beiden leicht zu trennenden Verbindungen **35** und **36**.

Beide Verbindungen zeigen im NMR-Spektrum eine CH₃-Gruppe und ein NH-Proton. Im IR-Spektrum von **36** findet sich bei 1660 cm⁻¹ eine starke C=O-Bande, die bei Verbindung **35** fehlt.

Schließlich reagieren auch die 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **1** direkt mit CH₃MgJ. Bei der Reaktion werden erwartungsgemäß 2 Moläquivalente Zerewitinoff-Methan frei.



²⁴⁾ A. Ya. Lazaris, Zh. Org. Khim. 4, 1849 (1968) [C. A. 70, 19992s (1969)].

²⁵⁾ R. Grashey, M. Karamaris und M. Baumann, Tetrahedron Lett. 1970, 5087.

²⁶⁾ A. Ya. Lazaris und A. N. Egorochkin, Zh. Org. Khim. 8, 1538 (1972) [C. A. 77, 139907j (1972)].

²⁷⁾ F. Sachs und H. Loevy, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 874 (1904).

²⁸⁾ W. E. Bachmann und R. F. Cockerill, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2932 (1933).

Aus den Verbindungen **1d–f** erhält man in guten Ausbeuten die gleichen Produkte wie aus den entsprechenden 2-Keto-senfölen **3d–f**. Wir nehmen daher an, daß sich diese zunächst als Zwischenprodukt bilden.

Auf den Pseudosäurecharakter der Verbindungen **1** wurde bereits hingewiesen^{4, 5)}. Der Zerfall von **37** zum Senföl **3** wäre dem Zerfall von Schwermetallsalzen von Dithiocarbamidsäuren zu Isothiocyanaten vergleichbar²⁹⁾. Im Falle der sechsgliedrigen Pseudosäure **6** erhält man mit CH_3MgJ Gemische wenig stabiler Substanzen, deren IR-Spektrum eine $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ -Bande bei 2100 cm^{-1} zeigt. Verbindung **33** konnte nicht isoliert werden.

Die 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **1a–c** reagieren mit CH_3MgJ nicht einheitlich. Nach Aussage der Protonenresonanzspektren enthalten die entstehenden Gemische jedoch die Additionsprodukte **32a–c**. Diese Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: JEOL-JNM-MH-100 Spektrometer, Tetramethylsilan als interner Standard. – IR-Spektren (KBr-Preßlinge): IR-400-Gerät der Firma Shimadzu. – Massenspektren: CH7 Spektrometer der Firma Varian. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von $40–60^\circ\text{C}$. – Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3-Isothiocyanato-3-methyl-2-butanon (3d): Zu einer Lösung von 40,0 g 5-Hydroxy-4,4,5-trimethylthiazolidin-2-thion (**1d**)⁵⁾ in 160 ml trockenem Aceton wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 47 g (1 Moläquiv.) frisch dest. Dicyclohexylcarbodiimid in 94 ml trockenem Aceton getropft. Nach 48 h bei 22°C wird vom ausgeschiedenen Dicyclohexylthioharnstoff abgesaugt. Der Rückstand wird mit absol. Äther gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird fraktionierend destilliert: Sdp. $60–61^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, 30,1 g (93%) farbloses Öl, welches thermisch bis 220°C stabil ist, jedoch rasch mit Luftfeuchtigkeit reagiert.

¹H-NMR (CCl_4): 2CH_3 , $\delta = 1.51\text{ ppm}$, 1CH_3 , 2.30. – IR: $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 2070 (breit), $\text{C}=\text{O}$ 1720 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NOS}$ (143.2) Mol.-Masse 143 (MS)

2-Isothiocyanato-2-methylpropiophenon (3e): Darstellung analog **3d** aus 10 g 5-Hydroxy-4,4-dimethyl-5-phenylthiazolidin-2-thion (**1e**). Sdp. $136–137^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, 7,9 g (92%) farbloses Öl, welches mit Luftfeuchtigkeit reagiert.

¹H-NMR (CCl_4): 2CH_3 , $\delta = 1.70\text{ ppm}$. – IR: $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 2060 (breit), $\text{C}=\text{O}$ 1685 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$ (205.3) Mol.-Masse 205 (MS)

2-Isothiocyanato-2,2-diphenylacetophenon (3f): Darstellung analog **3d** aus 5,0 g 5-Hydroxy-4,4,5-triphenylthiazolidin-2-thion (**1f**) in 40 ml Aceton. Das feste Rohprodukt wird mit 100 ml Benzin ausgekocht. Nach dem Filtrieren kristallisieren bei -20°C 3,9 g (87%) derbe Prismen vom Schmp. 74°C .

IR: $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 2040 (breit), $\text{C}=\text{O}$ 1695 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (329.4) Ber. C 76.56 H 4.59 N 4.25 S 9.73

Gef. C 75.92 H 4.58 N 4.62 S 9.63 Mol.-Masse 329 (MS)

²⁹⁾ Übersicht: G. D. Thorn und R. A. Ludwig, The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, New York 1962.

5-Phenyl-4-oxazolin-2-thion (5a)

a) Zu 0.50 g 5-Hydroxy-5-phenylthiazolidin-2-thion (**1a**) in 10 ml trockenem Aceton werden bei 0°C unter Rühren 0.54 g (1.1 Moläquiv.) DCC in 10 ml trockenem Aceton gegeben. Nach 4 h bei 22°C wird vom Thioharnstoff abgesaugt, das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in 50 ml Benzol + 50 ml Äther unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren 0.3 g, die nach dem ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch von **5a** und Dicyclohexylthioharnstoff darstellen. Der Rückstand des eingedampften Filtrats wird in 20 ml CHCl₃ gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Äther kristallisieren bei -20°C 0.21 g (50%) vom Schmp. 234°C (Zers.)^{13, 14, 30}.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): =CH δ = 8.48 ppm. – IR: C=C 1600 cm⁻¹.

C₉H₇NOS (177.2) Ber. C 60.99 H 3.98 N 7.90 S 18.09
Gef. C 60.83 H 3.80 N 8.08 S 18.16

b) Eine Lösung von 1.0 g **1a** in 5 ml Pyridin + 3 ml Acetanhydrid wird 2 d bei 22°C aufbewahrt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Aufnahme des Rückstands in 20 ml Wasser werden 0.80 g (95%) **5a** abgesaugt und in 15 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.6 g vom Schmp. 233°C (Zers.).

4,5-Diphenyl-4-oxazolin-2-thion (5b)

a) Analog **5a** nach Methode a) aus 0.50 g 5-Hydroxy-4,5-diphenylthiazolidin-2-thion (**1b**). Das Rohprodukt wird in 15 ml CHCl₃ gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.22 g (50%) vom Schmp. 255°C (Zers.)^{30, 31}.

IR: C=C 1595 cm⁻¹.

C₁₅H₁₁NOS (253.2) Ber. C 71.15 H 4.34 N 5.54 S 12.65
Gef. C 71.24 H 4.46 N 5.66 S 12.49

b) Analog **5a** nach Methode b). Aus 1.0 g **1b** werden nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Benzin 0.60 g (68%) vom Schmp. 254°C (Zers.) erhalten.

5-tert-Butyl-4-oxazolin-2-thion (5c)

a) Analog **5a** nach Methode a) aus 1.0 g 5-tert-Butyl-5-hydroxythiazolidin-2-thion (**1c**). Das Rohprodukt wird in 50 ml Äther gelöst. Nach Filtration und Zugabe von 80 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.50 g (61%) vom Schmp. 140°C.

¹H-NMR (CDCl₃): tert-Butyl δ = 4.13 ppm, =CH 4.66, NH 11.95. – IR: C=C 1640 cm⁻¹.

C₇H₁₁NOS (157.2) Ber. C 53.47 H 7.05 N 8.91 S 20.40
Gef. C 53.36 H 7.10 N 8.72 S 20.16

b) Analog **5a** nach Methode b). Schmp. 141°C. Ausb. fast quantitativ.

4-Isothiocyano-4-methyl-2-pentanon (7): Darstellung analog **3d** aus 15 g 6-Hydroxy-4,4,6-trimethylperhydro-1,3-thiazin-2-thion (**6**) in 120 ml trockenem Aceton. **7** zersetzt sich z. T. bei der Destillation⁷⁾. Sdp. 70–78°C/14 Torr, 9.0 g (73%) gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): 2 CH₃ δ = 1.52 ppm, 1 CH₃ 2.22, CH₂ 2.78. – IR: –N=C=S 2070 (breit), C=O 1710 cm⁻¹.

3-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-1-methyl-1-phenylthioharnstoff (10): Aus äquimolekularen Mengen Methylanilin und **3d** in Äther. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Verreiben in 10 ml

³⁰⁾ J. F. Willems und A. Vandenbergh, Bull. Soc. Chim. Belges 70, 745 (1961).

³¹⁾ R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1762 (1956).

Benzin werden 0.70 g (80%) abgesaugt und aus Äther/Benzin umkristallisiert. Ausb. 0.50 g farblose Prismen vom Schmp. 143°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2 CH_3 $\delta = 1.43$ ppm, 1 CH_3 2.23, NCH_3 3.58. — IR: $\text{C}=\text{O}$ 1700 cm^{-1} .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (250.4) Ber. C 62.36 H 7.25 N 11.19 S 12.81
 Gef. C 62.44 H 7.36 N 11.14 S 13.02

4-Hydroxy-4,5,5-trimethylimidazolidin-2-thion (11d): In eine Lösung von 1.5 g **3d** in 25 ml absol. Äther wird bei 22°C einige min trockenes NH_3 eingeleitet. Nach dem Einengen hinterbleiben 1.6 g (95%) farblose Kristalle, die aus 15 ml Tetrahydrofuran + 30 ml Benzin umkristallisiert werden. Bei -20°C kristallisieren 1.4 g vom Schmp. 168°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): Je 1 CH_3 bei $\delta = 1.04, 1.12, 1.23$ ppm, OH 5.53, NH 8.14 und 8.33. — IR: keine $\text{C}=\text{O}$ -Bande.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$ (160.2) Ber. C 44.97 H 7.55 N 17.48 S 20.01
 Gef. C 45.14 H 7.58 N 17.28 S 20.02

1-Acetoxy-4,4-dimethyl-5-methylenimidazolidin-2-thion (12): Eine Lösung von 0.50 g **11d** in 10 ml Pyridin + 2 ml Acetanhydrid wird 48 h bei 22°C gerührt. Der Rückstand der eingedampften Lösung wird in 7 ml absol. Äther aufgenommen. Nach Filtration und Zugabe von 15 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.30 g (52%) rötliche, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp. 157°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/[\text{D}_6]$ DMSO = 3:1): 2 CH_3 $\delta = 1.63$ ppm, 1 CH_3 2.71, $=\text{CH}_2$ 3.98 und 4.27, $J \approx 2$ Hz, NH 11.45.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$ (184.3) Ber. C 52.15 H 6.57 N 15.20 Gef. C 52.27 H 6.49 N 15.08

1-Acetoxy-5-methoxy-4,4,5-trimethylimidazolidin-2-thion (13): Aus einer Lösung von 0.20 g **12** in 8 ml absol. Methanol scheiden sich nach 38 h bei 22°C und 24 h bei -20°C 0.17 g (72%) farblose Kristalle ab, die in 2 ml Aceton gelöst werden. Nach Zugabe von 5 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.12 g vom Schmp. 161°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): 2 CH_3 $\delta = 1.25$ ppm, 1 CH_3 1.36, 2.63, 3.14, NH 10.50.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (216.3) Ber. C 49.98 H 7.46 N 12.95 Gef. C 49.85 H 7.41 N 12.93

4-Hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenylimidazolidin-2-thion (11e): Darstellung analog **11d**. Aus 1.0 g **3e** werden 1.0 g (92%) farbloses **11e** erhalten, die in 8 ml Tetrahydrofuran + 20 ml Benzol gelöst werden. Nach Filtrieren und Zugabe von 40 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.80 g vom Schmp. 128°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): 1 CH_3 $\delta = 0.56$ und 1.27 ppm, OH 6.28, NH 8.44 und 8.67. — IR: keine $\text{C}=\text{O}$ -Bande.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (222.3) Ber. C 59.43 H 6.35 N 12.60 Gef. C 59.60 H 6.36 N 12.45

1-Acetyl-5,5-dimethyl-4-phenyl-3-imidazolin-2-thion (14): 0.40 g **11e** werden in 10 ml Pyridin + 3 ml Acetanhydrid 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen wird in Benzol/Äther (1:1) aufgenommen und über 15 cm Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.33 g (74%) orangefarbene Kristalle, die nach einer weiteren Umkristallisation Schmp. 129–130°C zeigen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2 CH_3 $\delta = 1.95$ ppm, 1 CH_3 2.85. — IR: kein NH oder OH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (246.3) Ber. C 63.39 H 5.73 N 11.37 Gef. C 63.58 H 5.82 N 11.15

5-Hydroxy-1,4,4,5-tetramethylimidazolidin-2-thion (15): In eine Lösung von 3.0 g **3d** in 30 ml Äther wird 10 min trockenes Methylamin eingeleitet. Es wird eingedampft, der Rückstand in 10 ml Benzin aufgenommen und abgesaugt. Man erhält 3.6 g (99%) farblose Kristalle, die in 12 ml

Tetrahydrofuran + 20 ml Benzol gelöst werden. Nach Filtration und Zugabe von 70 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 3.2 g vom Schmp. 109°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): Je 1 CH_3 bei 1.05, 1.13, 1.27 und 2.90 ppm, NH 8.27, OH 5.75. — IR: keine C=O-Bande.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (174.3) Ber. C 48.25 H 8.10 N 16.08 Gef. C 48.02 H 8.20 N 16.27

1,4,4-Trimethyl-5-methylenimidazolidin-2-thion (16): 1.0 g **15** wird in 10 ml Pyridin + 5 ml Acetanhydrid 48 h bei 22°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in 5 ml Benzol + 15 ml Äther aufgenommen. Nach Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.8 g (89%), die aus 15 ml Äther + 30 ml Benzin umkristallisiert werden. Bei -20°C kristallisieren 0.62 g farblose, feuchtigkeitsempfindliche Prismen vom Schmp. 96°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2 CH_3 $\delta = 1.47$ ppm, NCH_3 3.23, = CH_2 um 4.00, AB-Quartett, $J \approx 3$ Hz. — IR: C=C 1630 und 1670 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (156.3) Ber. C 53.81 H 7.74 N 17.93 Gef. C 53.18 H 7.67 N 17.26

5-Hydroxy-1,4,4-trimethyl-5-phenylimidazolidin-2-thion (17): Analog **15** aus 1 g **3e**. Ausb. 1.1 g (96%) farblose Kristalle, die aus 5 ml Tetrahydrofuran + 15 ml Benzol + 50 ml Benzin umkristallisiert werden. Bei -20°C kristallisieren 0.90 g vom Schmp. 204°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): Je 1 CH_3 bei $\delta = 0.58, 1.25$ und 2.87 ppm. — IR: keine C=O-Bande.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (236.3) Ber. C 60.99 H 6.82 N 11.85 Gef. C 60.11 H 7.04 N 11.90

3-Acetyl-5-hydroxy-1,4,4-trimethyl-5-phenylimidazolidin-2-thion (18): Analog **14** aus 0.50 g **17**. Das Rohprodukt wird in 20 ml Äther aufgenommen. Nach Zugabe von 80 ml Benzin kristallisieren 0.40 g (68%) vom Schmp. 160°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): Je 1 CH_3 bei $\delta = 0.85, 1.43, 2.71$ und 2.98 ppm, OH 6.93. — IR: OH 3260 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (278.4) Ber. C 60.41 H 6.52 N 10.06 Gef. C 60.53 H 6.50 N 10.15

5-Hydroxy-1-methyl-4,4,5-triphenylimidazolidin-2-thion (19): Analog **15** aus 1.0 g **3f**. Ausb. 1.0 g (92%) farblose Kristalle, die in 15 ml Äther gelöst werden. Nach Filtration und Zugabe von 25 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.80 g vom Schmp. 196°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 / $[\text{D}_6]$ DMSO = 3:1): CH_3 $\delta = 2.96$ ppm. — IR: OH 3540 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ (360.5) Ber. C 73.30 H 5.59 N 7.77 Gef. C 73.19 H 5.58 N 7.59

5,5,6-Trimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-thion (20d): Zu einer Lösung von 1.0 g **3d** in 10 ml Äther werden bei 0°C 3.5 g (10 Moläquiv.) $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ getropft. Nach 24 h bei 22°C wird i. Vak. eingedampft, in 10 ml Benzin aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 1.1 g (100%) farblose Kristalle, die in 10 ml Tetrahydrofuran + 20 ml Benzol unter Erwärmen gelöst werden. Nach Filtration und Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren 0.80 g vom Schmp. 212°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): 2 CH_3 $\delta = 1.23$ ppm, 1 CH_3 1.90, NH 8.70 und 10.83. — IR: C=N 1650 cm^{-1} (schwach).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ (157.2) Ber. C 45.83 H 7.05 N 26.72 Gef. C 45.62 H 6.94 N 26.86

5,5-Dimethyl-6-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-thion (20e): Analog **20d** aus 1.0 g **3e**. Ausb. 1.0 g (94%) farblose Kristalle, die aus 15 ml Tetrahydrofuran + 20 ml Benzol + 60 ml Benzin umkristallisiert werden. Ausb. 0.90 g vom Schmp. 202°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): 2 CH_3 $\delta = 1.37$ ppm, NH 9.10 und 11.42.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (219.3) Ber. C 60.24 H 5.98 N 19.16 Gef. C 60.46 H 5.99 N 18.90

5-Hydroxy-4,4,5-trimethyl-1-(phenylamino)imidazolidin-2-thion (21d): Zu 1.0 g **3d** in 10 ml Äther werden 0.84 g (1.1 Moläquiv.) Phenylhydrazin in 10 ml Äther gegeben. Nach 24 h bei 22°C wird eingedampft und der farblose Rückstand in 8 ml Tetrahydrofuran + 15 ml Benzol

unter Erwärmen gelöst. Nach Filtration und Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 1.5 g (85%) vom Schmp. 118°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): Je 1 CH_3 bei $\delta = 1.22, 1.23$ und 1.25 ppm, OH 6.11, NH 8.92.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ (251.4) Ber. C 57.34 H 6.82 N 16.72 Gef. C 57.16 H 6.84 N 16.55

5-Hydroxy-4,4-dimethyl-5-phenyl-1-(phenylamino)imidazolidin-2-thion (21e): Analog 21d aus 1.0 g 3e. Ausb. 1.3 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 137°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): CH_3 $\delta = 0.70$ und 1.40 ppm, OH 7.33. – IR: OH 3550, NH 3240 und 3150 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$ (313.4) Ber. C 65.15 H 6.11 N 13.41 Gef. C 64.96 H 6.08 N 13.52

5-Hydroxy-4,4,5-triphenyl-1-(phenylamino)imidazolidin-2-thion (21f): Analog 21d aus 1.0 g 3f. Ausb. 1.1 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 149°C (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}$ (437.6) Ber. C 74.11 H 5.30 N 9.60 Gef. C 74.07 H 5.33 N 9.44

1-Dimethylamino-5-hydroxy-4,4,5-trimethylimidazolidin-2-thion (23): Analog 21d aus 0.50 g 3d und 0.32 g $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (1.5 Moläquvv.). Das Rohprodukt wird in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 15 ml Äther kristallisieren bei -20°C 0.56 g (79%) farblose Prismen vom Schmp. 163°C .

IR: Festkörper: keine C=O-Bande. Lösung in CH_2Cl_2 : C=O 1705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]$ DMSO = 3:1): Ringform: Je 1 CH_3 bei $\delta = 1.12, 1.18$ und 1.33 ppm, 2 NCH_3 3.00 und 3.06 (breit), OH 5.12, NH 7.36. Offenkettige Form: 2 CH_3 1.52, 1 CH_3 2.21, NCH_3 2.54, NH 7.60 und 8.15.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ (203.3) Ber. C 47.26 H 8.43 N 20.67 Gef. C 47.17 H 8.49 N 20.85

6-Hydroxy-1,2,5,5,6-pentamethylperhydro-1,2,4-triazin-3-thion (24): Analog 23 aus 0.50 g 3d und $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (freigesetzt aus 2 g des Hydrochlorids). Das Rohprodukt wird in 6 ml Tetrahydrofuran + 10 ml CHCl_3 gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.40 g (56%) farblose Kristalle vom Schmp. $129-130^{\circ}\text{C}$.

IR: Festkörper: keine C=O-Bande. Lösung in CH_2Cl_2 : C=O 1700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Ringform: Je 1 CH_3 bei $\delta = 1.25, 1.29, 1.37, 2.83$ und 3.50 ppm. Offenkettige Form: 2 CH_3 1.49, 1 CH_3 2.22, 2.60 (breit) und 3.50.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ (203.3) Ber. C 47.26 H 8.43 N 20.67 Gef. C 47.01 H 8.50 N 20.48

5-Methoxy-4,4,5-trimethyloxazolidin-2-thion (27d): 0.70 g 3d werden 48 h bei 22°C in 10 ml absol. Methanol stehengelassen. Der Rückstand der eingedampften Lösung wird in 5 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 18 ml Benzin kristallisieren bei -20°C 0.60 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 134°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2 CH_3 $\delta = 1.30$ ppm, 1 CH_3 1.55, OCH_3 3.48.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (175.3) Ber. C 47.98 H 7.48 N 7.99 S 18.29

Gef. C 47.82 H 7.58 N 7.99 S 18.40

5-Äthoxy-4,4,5-trimethyloxazolidin-2-thion (28d): 1.0 g 3d wird in 10 ml absol. Äthanol 3 d bei 22°C aufbewahrt. Nach Eindampfen wird der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren 1.10 g (83%) vom Schmp. 114°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2 CH_3 $\delta = 1.30$ ppm, 1 CH_3 1.53, 1 CH_3 1.20 (Triplet), CH_2 3.78 (Multipllett).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (189.3) Ber. C 50.77 H 7.99 N 7.40 S 16.94

Gef. C 50.61 H 7.94 N 7.27 S 17.40

5-Methoxy-4,4-dimethyl-5-phenyloxazolidin-2-thion (27e): Aus 1.0 g **3e** in 15 ml Methanol 3 d bei 22°C. Das Rohprodukt wird in 15 ml Äther gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.90 g (78%) farblose Prismen vom Schmp. 156°C.

¹H-NMR (CCl₄): Je 1 CH₃ bei δ = 0.84, 1.52 und 3.22 ppm.

C₁₂H₁₅NO₂S (237.3) Ber. C 60.73 H 6.37 N 5.90 Gef. C 60.68 H 6.27 N 5.93

5-Äthoxy-4,4-dimethyl-5-phenyloxazolidin-2-thion (28e): Aus 1.0 g **3e** in 15 ml absol. Äthanol innerhalb von 4 d bei 22°C. Es wird aus 15 ml Äther + 40 ml Benzin umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (74%) farblose Prismen vom Schmp. 154°C.

¹H-NMR (CCl₄): Je 1 CH₃ bei δ = 0.84, 1.16 (Triplett) und 1.52 ppm.

C₁₃H₁₇NO₂S (251.4) Ber. C 62.12 H 6.82 N 5.57 Gef. C 61.50 H 6.82 N 5.97

5-Methoxy-4,4,5-triphenyloxazolidin-2-thion (27f): 0.50 g **3f** werden 8 Wochen in 15 ml absol. Methanol bei 22°C aufbewahrt. Nach Verdampfen zeigt der Rückstand immer noch eine –N=C=S-Bande im IR-Spektrum. Es wird in 5 ml Äther gelöst. Nach Zugabe von 25 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.24 g farblose Prismen, die nach nochmaliger Umkristallisation Schmp. 149°C (Zers.) zeigen.

¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ δ = 3.35 ppm. – IR: keine C=O- oder –N=C=S-Bande.

C₂₂H₁₉NO₂S (361.5) Ber. C 73.10 H 5.30 N 3.88 Gef. C 72.78 H 5.10 N 4.28

4,4,5,5-Tetramethyloxazolidin-2-thion (32d)

a) Zu einer aus 2.97 g CH₃J und 0.51 g Mg in 35 ml absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung (3 Moläquiv.) wird 1 g **3d** in 20 ml absol. Äther unter Rühren getropft. Nach 3 h wird mit gesättigter NH₄Cl-Lösung zersetzt und mit verd. Salzsäure pH 2–3 eingestellt. Es wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird über 10 cm Kieselgel filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand in 15 ml Äther aufgenommen. Nach Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei –20°C 0.8 g vom Schmp. 146°C.

¹H-NMR (CDCl₃): Je 2 CH₃ bei δ = 1.31 und 1.42 ppm, NH 8.80. – IR: keine C=O- oder –N=C=S-Bande.

C₇H₁₃NOS (159.3) Ber. C 52.79 H 8.23 N 8.80 Gef. C 53.23 H 8.32 N 9.07

b) Analog Methode a) aus 2.0 g **1d** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran mit 6 Moläquiv. CH₃MgJ in 75 ml absol. Äther. Ausb. 1.6 g (89%) vom Schmp. 147°C. Das während der Reduktion entweichende Methan entspricht seinem Volumen nach 2 Moläquiv.

4,4,5-Trimethyl-5-phenyloxazolidin-2-thion (32e)

a) Analog **32d** aus 1.0 g **3e**. Nach Umkristallisation aus Äther/Benzin 0.75 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 116–117°C.

¹H-NMR (CDCl₃): Je 1 CH₃ bei δ = 0.88, 1.62 und 1.75 ppm.

C₁₂H₁₅NOS (221.3) Ber. C 65.12 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.40 H 6.91 N 6.50

b) Aus 2 g **1e** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran und 6 Moläquiv. CH₃MgJ in 20 ml absol. Äther + 20 ml absol. Tetrahydrofuran. Ausb. 1.6 g (87%) vom Schmp. 116–117°C.

4,4,6,6-Tetramethylperhydro-1,3-oxazin-2-thion (33): Analog **32d** aus 1.0 g **7**. Nach Lösen des Rohprodukts (0.80 g) in 8 ml CHCl₃ + 5 ml Äther und Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei –20°C 0.6 g (54%) farblose Prismen vom Schmp. 173°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): Je 2 CH₃ bei δ = 1.42 und 1.52 ppm, CH₂ 1.95, NH 8.90.

C₈H₁₅NOS (173.3) Ber. C 55.45 H 8.73 N 8.08 Gef. C 55.56 H 8.92 N 8.25

N-(2-Oxo-1,1,2-triphenyläthyl)thioacetamid (36)

a) Aus 1.5 g **3f** und 2 Moläquivv. CH_3MgI analog **32d**. Nach Zersetzen der Grignard-Lösung wird die sich zwischen der Äther- und der Wasserphase ansammelnde Substanz abgesaugt. Man erhält 0.70 g, die in 25 ml CHCl_3 gelöst werden. Nach Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.5 g (32%) farblose Prismen vom Schmp. $213-215^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1 CH_3 $\delta = 2.56$ ppm. – IR: $\text{C}=\text{O}$ 1660, NH 3320 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (345.5) Ber. C 76.49 H 5.54 N 4.05 Gef. C 75.84 H 5.58 N 3.93

b) Aus 1.0 g **1f** in 15 ml Tetrahydrofuran und 6 Moläquivv. CH_3MgI in 30 ml Äther + 15 ml Tetrahydrofuran. Das Rohprodukt (1.0 g) enthält nach dem NMR-Spektrum **35** und **36** im Verhältnis 4:1. Es wird in 30 ml Äther aufgenommen. Dabei bleiben 0.17 g **36** ungelöst. Nach Umkristallisation Schmp. 215°C (Zers.).

5-Methyl-4,4,5-triphenyloxazolidin-2-thion (35)

a) Nach Abtrennung von **36** wird die Ätherschicht (s. Darst. von **36**, Methode a)) getrocknet und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben 0.70 g (45%) farblose Nadeln, die in 15 ml CHCl_3 gelöst werden. Nach Filtration und Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.4 g vom Schmp. $220-221^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1 CH_3 $\delta = 1.71$ ppm, NH 9.01. – IR: keine $\text{C}=\text{O}$ -Bande.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (345.5) Ber. C 76.49 H 5.54 N 4.05 Gef. C 76.51 H 5.66 N 3.80

b) Nach Abtrennung von **36** (s. Darst. von **36**, Methode b)) wird der Äther verdampft. Der Rückstand (21 g) zeigt nach Umkristallisation Schmp. $220-222^\circ\text{C}$.

[158/75]