

Carben-Reaktionen, IX¹⁾

Zur Reaktion von Amidacetalen mit Heterocumulenen

Manfred Reiffen und Reinhard W. Hoffmann*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 1. April 1976

Das durch Deprotonierung des (Dimethylamino)methoxy-carbenium-Ions (10) mit NaH freigesetzte Carben 2 addierte sich an Arylisocyanat zum Hydantoin 6, an Phenylisothiocyanat zu 8. Dies legt nahe, daß auch bei der Umsetzung des Amidacetals 1 mit Heterocumulenen zu den Hydantoinen 6 bzw. 8 das Carben 2 beteiligt ist. Bei der Umsetzung von 1 mit Phenylisothiocyanat entstanden je nach Reaktionsführung die Produkte 4, 7, 8 oder 12. Für deren Bildung werden Mechanismen diskutiert, die von einer Gleichgewichtseinstellung von 1 mit dem Carben 2 ausgehen. Diese Annahme wird durch Umsetzung von 1 mit Schwefel zu 16 gestützt.

Carbene Reactions, IX¹⁾

On the Reaction of Amide Acetals with Heterocumulenes

Deprotonation of the (dimethylamino)methoxycarbenium ion (10) by NaH liberated the carbene 2, which was trapped by aryl isocyanate to give the hydantoin 6 and by phenyl isothiocyanate to yield 8. Hence, the carbene 2 is assumed to be also an intermediate in the corresponding reactions of the amide acetal 1 which lead to the hydantoins 6 and 8. The reaction of 1 with phenyl isothiocyanate yielded the products 4, 7, 8, or 12 depending on the reaction conditions. An equilibrium between 1 and the carbene 2 is suggested by the reaction of 1 with sulfur to give 16, and is the basis for mechanistic discussions.

Eingehende Untersuchungen der Arbeitsgruppe *Bredereck* zeigten, daß die Umsetzung von Amidacetalen 1 mit Arylisocyanaten die Hydantoine 6 ergibt²⁾, die mit Phenylisothiocyanat dagegen die Verbindung 4³⁾. Unsere Untersuchungen über die Umsetzung von Orthoestern mit Arylisocyanaten^{4,5)} legten nahe, daß auch bei der Reaktion von Amidacetalen mit Heterocumulenen, wie bereits von *Bredereck* u. a. erwogen⁶⁾, ein Carben 2 als entscheidende Zwischenstufe auftritt. In dieser Arbeit berichten wir über Versuche, das Auftreten von (Dimethylamino)methoxycarben (2) bei der Umsetzung von Amidacetalen mit Heterocumulenen zu sichern. Diese Versuche gaben weiteren Einblick in die bei der Amidacetal/Phenylisothiocyanat-Reaktion ablaufenden Vorgänge.

¹⁾ VIII. Mittel.: R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch und D. M. Smith, Chem. Ber. 110, 23 (1977), vorstehend.

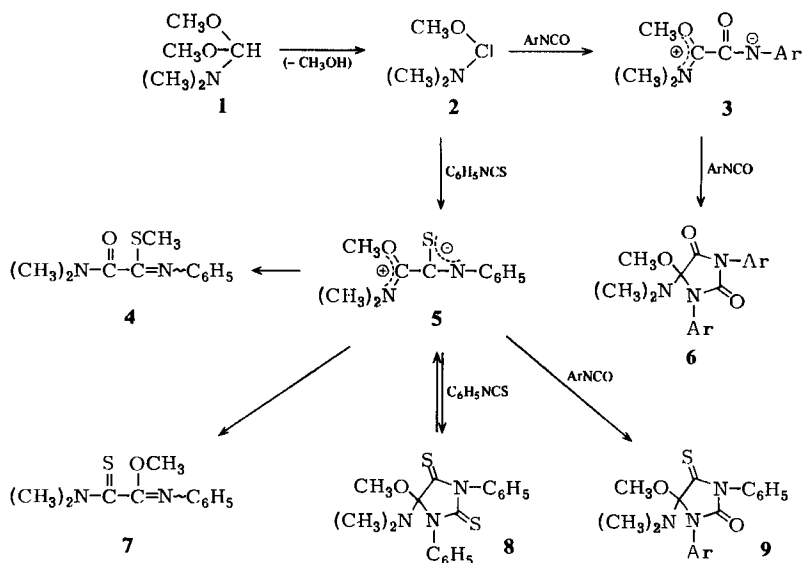
²⁾ H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknel, Chem. Ber. 103, 236 (1970).

³⁾ H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. 101, 1863 (1968).

⁴⁾ R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. 106, 2174 (1973).

⁵⁾ R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 110, 49 (1977), nachstehend.

⁶⁾ H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. 101, 1872 (1968).

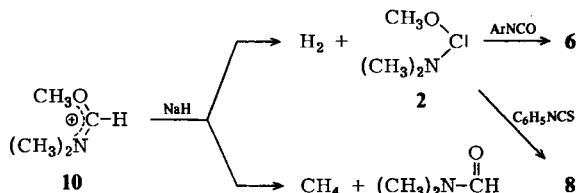


	Ar
a	<i>p</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄
b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
c	C ₆ H ₅

Wir wollten das Auftreten des Carbens 2 durch Konkurrenzversuche mit dem Abfängerpaar Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat^{1,4)} beweisen. Dabei wurden nicht nur 4 und 6 als Produkte erwartet, sondern auch das Monothiohydantoin 9, da der 1,3-Dipol 5 vor einer Umalkylierung zu 4 vom Arylisocyanat zu 9 abgefangen werden könnte. Wegen der zu erwartenden großen Selektivität des Carbens 2 setzten wir 4-Ethoxyphenylisocyanat ein, das sich weniger als Phenylisocyanat in seiner Reaktivität vom Phenylisothiocyanat unterscheidet^{1,7)}. Nach der Umsetzung von 1 mit einem 1 : 8-Isocyanat/Isouthiocyanat-Gemisch ließ sich nur 6a nachweisen, das unabhängig aus 1 und Arylisocyanat dargestellt wurde, nicht aber 4 oder 9. Erst bei der Verwendung eines 1 : 20-Gemisches zeigten sich im ¹H-NMR-Spektrum der Produktmischung Signale, die 9a zuzuordnen sind. Dieses ließ sich durch präparative Schichtchromatographie soweit anreichern, daß es durch Vergleich mit einer authentischen Probe – s. S. 40 – charakterisiert werden konnte. Aus den im Rohgemisch bestimmten relativen Intensitäten der Methoxy-signale von 6a und 9a, die im 100-MHz-NMR-Spektrum genügend getrennt waren, ließ sich die Selektivität der produktbestimmenden Zwischenstufe gegenüber 4-Ethoxyphenylisocyanat/Phenylisothiocyanat zu 10² abschätzen. Da Konkurrenzkonstanten dieser Größenordnung nur mit großen Fehlern zu bestimmen sind, wurde auf die Messung weiterer Wertepaare verzichtet.

⁷⁾ R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. **109**, 2565 (1976).

Um die produktbestimmende Zwischenstufe zu identifizieren, wurde ein alternativer Zugang zu **2** gesucht. Dazu wurde **10** in Gegenwart von *p*-Tolylisocyanat mit Natriumhydrid deprotoniert^{8,9)}. Die Bildung von Dimethylformamid (30%) einerseits und von **6b** (22%) andererseits zeigte, daß hier zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander ablaufen:



Schließlich erhielt man durch Deprotonierung von **10** in Gegenwart von Phenylisothiocyanat in siedendem THF – aber nicht bei Raumtemperatur – das erwartete Dithiohydantoin **8** (11%) neben Dimethylformamid (36%) und weiteren Produkten.

Man darf annehmen, daß bei der Deprotonierung von **10** freies (Dimethylamino)-methoxycarben (**2**) entsteht⁸⁾. Deswegen sind die Hydantoine **6** bzw. **8** als Folgeprodukte dieses Carbens anzusprechen. Ohne daß uns eine Beweisführung durch Konkurrenzversuche bisher gelungen ist, gibt doch das Auftreten von **6** bei der Umsetzung von **1** mit Arylisocyanaten²⁾ unserer Vermutung Gewicht, daß auch hierbei freies **2** die entscheidende Zwischenstufe ist.

Amidacetal und Phenylisothiocyanat

Die Isolierung von **8** bei der Deprotonierung von **10** in Gegenwart von Phenylisothiocyanat regte uns an, die Umsetzung von **1** mit Phenylisothiocyanat erneut zu überprüfen. Nach 18stdg. Erhitzen von **1** in überschüssigem Phenylisothiocyanat in Benzol auf 80°C unter kontinuierlicher destillativer Entfernung des entstehenden Methanols (= offenes System) war nicht **4** (18%), sondern das Dithiohydantoin **8** (35%) Hauptprodukt der Reaktion. Daneben gewann man 4.1% **7**, 2.1% Dimethylformamid und 2.5% *N,N,S*-Trimethyl-*N'*-phenylisothioharnstoff, während 32% des Amidacetals unumgesetzt blieben.

4 fällt laut ¹H-NMR-Spektrum als ein 1:1.2-Gemisch von Isomeren an, die sich hinsichtlich der Konfiguration an der C=N-Doppelbindung unterscheiden und mit $\Delta G^\ddagger = 16.8 \text{ kcal/mol}^{10)}$ ineinander umwandeln. Bei 120°C beobachtete man das zeitgemittelte Spektrum mit nur je einem Signal für die CH₃S- und (CH₃)₂N-Gruppe¹¹⁾.

Das Dithiohydantoin **8** entstand in noch höherer Ausbeute (55%), wenn man durch Zusatz geringer Mengen Dimethylformamid die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdrei-

⁸⁾ K. Steinbach, Dissertation, Univ. Marburg 1974.

⁹⁾ Vgl. auch T. Nakai und M. Okawara, Chem. Commun. 1970, 907; M. Begtrup, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 334; Acta Chem. Scand., Sect. B 29, 141 (1975); G. Doleschall, Tetrahedron Lett. 1975, 1889.

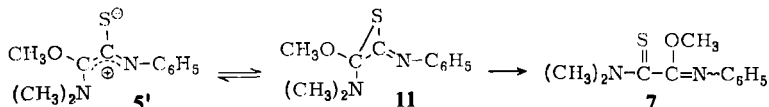
¹⁰⁾ Diese Aktivierungsschwelle liegt erwartungsgemäß zwischen der von (Phenylimido)dithio-kohlensäure-dimethylester (13.7 kcal) und (Phenylimino)malonsäure-dimethylester (18.9 kcal): F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967); H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805 (1970).

¹¹⁾ Dies wurde wohl auch in der Arbeitsgruppe Brederek festgestellt, da sich in Lit.¹²⁾ die Angaben des ¹H-NMR-Spektrums von **4** auf 100°C beziehen.

¹²⁾ S. Rebsdorf, Dissertation, Techn. Univ. Stuttgart 1967.

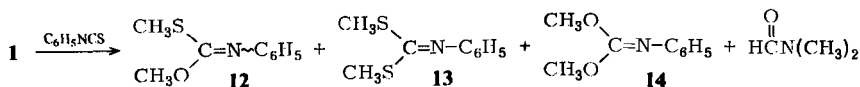
fachte und so die Erhitzungsdauer verkürzte. In der hohen thermischen Belastung des Reaktionsgutes bei der Aufarbeitung ist auch der Grund dafür zu suchen, daß die Stuttgarter Arbeitsgruppe kein **8**, sondern eine entsprechend höhere Ausbeute an **4** erhielt. Dies liegt an der Umkehrbarkeit der Cycloaddition $5 \rightarrow 8$ ¹³⁾, die aus folgenden Experimenten deutlich wurde.

Nach Erhitzen von **8** mit 4-Ethoxyphenylisocyanat auf 140°C konnte **9a** in 86proz. Ausbeute erhalten werden. Beim Erhitzen von **8** in Benzol unter Rückfluß bildete sich nach 33 h 62% **4**. Daneben entstanden 15% **7**; 5% **8** blieben unverändert. Wir sehen deswegen auch **7** als ein Folgeprodukt des 1,3-Dipols **5** an.



Die Bildung von **7** hat ihren Ursprung möglicherweise darin, daß der 1,3-Dipol **5'** ein hetero-analoges Oxyallyl-System¹⁴⁾ ist, das mit dem „Allenoxid“ **11** im Gleichgewicht steht¹⁵⁾. **11** erleidet dann eine Umlagerung zu **7**, die für α -Methoxythiirane bereits früher diskutiert wurde¹⁶⁾ und generell für Oxirane mit α -ständigen nucleofugen Gruppen typisch ist¹⁷⁾. Die Umlagerung von **5** zu **7** wird von protischen Lösungsmitteln begünstigt: Nach Erhitzen von **8** in Methanol zeigten sich im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale von **7** und keine von **4**¹⁸⁾.

Die Stuttgarter Arbeitsgruppe machte weiterhin die überraschende Beobachtung³⁾, daß aus Dimethylformamid-diethylacetal und Phenylisothiocyanat ohne kontinuierliche Entfernung des gebildeten Ethanol (geschlossenes System) nicht **4**, sondern ein Imidothiokohlensäure-ester als Hauptprodukt entsteht. Beim Erhitzen von **1** mit Phenylisothiocyanat im geschlossenen System auf 80–90°C ohne Lösungsmittel erhielten wir entsprechend 72% des Imidothiokohlensäure-esters **12** neben je 5% **13** und **14** sowie geringen Mengen an **4**. **13** und **14** dürften wohl aus **12** hervorgegangen sein.



Unter der Einwirkung von etwas Zinkchlorid setzte sich **1** mit Phenylisothiocyanat in rascher Reaktion quantitativ zu **12** um.

Die unterschiedliche Arbeitsweise – offenes oder geschlossenes System – hat also entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf. Das Produktspektrum ist dabei jeweils

¹³⁾ S. Lit.¹⁾, dort weitere Literatur.

¹⁴⁾ N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 2, 25 (1969); vgl. auch N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling und W. B. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2283 (1969).

¹⁵⁾ F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. 34, 2254 (1969); H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970); S. Sarel, J. T. Klug und A. Taube, J. Org. Chem. 35, 1850 (1970).

¹⁶⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3698 (1967).

¹⁷⁾ R. N. McDonald in B. S. Thyagarajan, Mechanisms of Molecular Migrations, Bd. 3, S. 67, Interscience, New York 1971.

¹⁸⁾ Ebensovienig entstand die von Bredereck als zentrale Zwischenstufe postulierte^{3, 6)} Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{CS}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

kinetisch bedingt, denn **12** und Dimethylformamid wandelten sich im offenen System nicht unter Abspaltung von Methanol in **4** um, und umgekehrt resultierte beim Erhitzen von **4** mit Methanol im geschlossenen System kein **12**/Dimethylformamid-Gemisch.

Zum Mechanismus

Für die Umsetzung von Amidacetalen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten wurde bereits eine Vielzahl von Mechanismen diskutiert⁶⁾. Die zahlreichen Beobachtungen^{1, 4, 7, 19, 20)}, wonach die Bildung von Hydantoinen des Typs **6** bzw. **8** als charakteristische Folgereaktionen nucleophiler Carbene angesehen werden kann, verschieben das Gewicht der Argumente zu Gunsten des damals⁶⁾ verworfenen Carben-Mechanismus.

Bei der Reaktion des Amidacetals **1** mit Isocyanaten dürfte das Carben **2** aus dem Ionenpaar **18** hervorgehen, welches seinerseits durch direkten Angriff des Isocyanats auf **1** gebildet wird^{4, 5)}. Die Reaktion läuft bei 80°C in wenigen Minuten ab und wurde durch eine Erhöhung der Isocyanat-Konzentration beschleunigt. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion von **1** mit Phenylisothiocyanat um Größenordnungen langsamer.

Zudem wird dabei Methanol als solches frei, so daß hier eine Eigendissoziation des Amidacetals in **2** und Methanol die Reaktion einleiten dürfte. Eine Dissoziation von Amidacetalen zum Ionenpaar **15**²¹⁾ dokumentiert sich z. B. in einer Kommutierung von **1** mit Tris(dialkylamino)methan²²⁾ oder in einem Alkoxyaustausch²³⁾ an **1**. An diese Ionisierung schließt sich eine langsamere Protonenübertragung im Ionenpaar **15** zu **2** an, was sich durch einen H/D-Austausch von **1** in CH₃OD nachweisen läßt^{1, 2, 23, 24)}. Gegen einen Carbenmechanismus wurde seinerzeit vorgebracht, daß sich **10** nicht von Aminem deprotonieren läßt²⁴⁾ und daß eine Dissoziation des Amidacetals zu **15** und damit zu **2** in unpolaren Solventien unwahrscheinlich sei⁶⁾. Inzwischen wurde eine Freisetzung von Amino(alkoxy)carbenen aus Amidacetalen in siedendem Xylol nachgewiesen²⁵⁾.

Um zu zeigen, daß sich unter den hier angewandten Bedingungen (Benzol, 80°C) das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 15 \rightleftharpoons 2$ tatsächlich einstellt, haben wir **1** in Benzol mit Schwefel erhitzt. Dabei entstand mit 72% Ausbeute der Thiocarbaminsäureester **16**, das Abfangprodukt von **2** mit Schwefel^{26, 27)}. Es ist von präparativem Interesse, daß die Reaktion $1 \rightarrow 16$ nach Zusatz von Dimethylformamid schon in 2 h quantitativ abließ.

¹⁹⁾ A. Takamizawa, K. Hirai und S. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4027; H.-W. Wanzlick und B. Lachmann, zitiert bei H.-J. Schönherr und H.-W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **103**, 1037 (1970); M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und A. Liedhegener, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 1 (1971); J. Hocker und R. Merten, *Liebigs Ann. Chem.* **751**, 145 (1971).

²⁰⁾ H. E. Winberg und D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2776 (1965).

²¹⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961).

²²⁾ G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, *Chem. Ber.* **101**, 51 (1968).

²³⁾ J. M. Brown und B. D. Place, *Chem. Commun.* **1971**, 533.

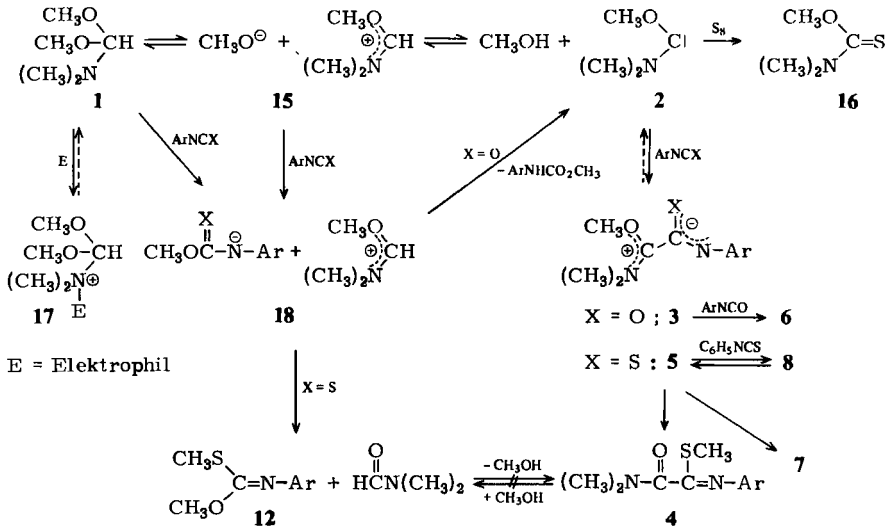
²⁴⁾ G. Simchen und W. Kantlehner, *Tetrahedron* **28**, 3535 (1972); vgl. auch J. Hocker und R. Merten, *Liebigs Ann. Chem.* **751**, 145 (1971).

²⁵⁾ G. Büchi, M. Cushman und H. Wuest, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5563 (1974).

²⁶⁾ Vgl. R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron* **21**, 891 (1965); M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.*, Sect. B **29**, 141 (1975); V. A. Gubanov, I. M. Dogopol'ski und E. B. Brettske, *Zh. Org. Khim.* **6**, 185 (1970) [*C. A.* **72**, 89693k (1970)].

²⁷⁾ Für eine Dimerisierung von **2** zum elektronenreichen Olefin und dessen nachfolgender Spaltung mit Schwefel²⁸⁾ liegen keine Hinweise vor.

²⁸⁾ R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 754 (1968).



Die Einstellung des Gleichgewichts $1 \rightleftharpoons 15 \rightleftharpoons 2$ kann durch ein Elektrophil gestört werden, das im Prinzip mit jeder Stufe des Gleichgewichtssystems zu reagieren vermag: Reaktive Elektrophile werden **1** primär am Stickstoff zu **17** angreifen. Beispiele bieten die Umsetzungen von Amidacetalen mit Keten, Benzoylchlorid⁶⁾, Benzoylnitren²⁹⁾, Acetanhydrid³⁰⁾ und auch die mit 4-Nitrophenylisothiocyanat⁶⁾. Ebenso läßt sich die Hydrolyse von Amidacetal/Isouthiocyanat-Mischungen zwanglos über **17** deuten¹²⁾.

Wird der Angriff des Elektrophils am Stickstoff reversibel, so kommt der Angriff am Sauerstoff von **1** zum Zuge, der im Falle eines Heterocumulens zum Ionenpaar **18** führt. Dieses resultiert ebenfalls, wenn aus dem Ionenpaar **15** das Methylat-Ion durch das Heterocumulen abgefangen wird. Die beiden Wege von **1** zum Ionenpaar **18** unterscheiden sich lediglich wie S_E1 - und S_E2 -Reaktionen, bezogen auf den Sauerstoff. Die Bildung von **18** dürfte wohl bei der raschen Reaktion von **1** mit Isocyanaten geschwindigkeitsbestimmend sein, vgl. Lit.⁵⁾

Im Ionenpaar **18** stehen sich je ein ambidentes Anion und Kation gegenüber. In der Phenylisothiocyanat-Reihe ist das Anion ($\text{X} = \text{S}$) stark nucleophil, so daß sich **18** unter nucleophiler Substitution zu **12** und Dimethylformamid stabilisiert. In der Isocyanat-Reihe ist in **18** das Anion ($\text{X} = \text{O}$) stärker basisch, so daß eine Deprotonierung zu **2** folgt. Ist schließlich das dem Gleichgewichtssystem $1 \rightleftharpoons 15 \rightleftharpoons 2$ zugesetzte Elektrophil nur wenig reaktiv, so kann auch die Umprotonierung $15 \rightleftharpoons 2$ noch ungestört ablaufen, so daß das Elektrophil erst beim Carben **2** in die Reaktion eingreift. Dieser Fall dürfte bei der Umsetzung von **1** mit Phenylisothiocyanat im offenen System vorliegen, bei der ja Methanol entsteht. Es ist unklar, ob bei dieser im Vergleich zur Isocyanat-Reaktion langsamen Umsetzung von **1** die Reaktion $2 \rightarrow 5$ oder die destillative Entfernung des Methanols geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Deutung der Folgereaktionen der 1,3-Dipole **3** und **5** ist jedoch unproblematisch: Während die Isocyanat-Addition an **3** unter den Reak-

²⁹⁾ H. Bredereck, G. Simchen und G. Beck, Chem. Ber. **104**, 3794 (1971).

³⁰⁾ F. W. Eastwood, K. J. Harrington, J. S. Josan und J. L. Pura, Tetrahedron Lett. **1970**, 5223.

tionsbedingungen wohl irreversibel ist, ist die Addition $5 \rightleftharpoons 8$ bei 80°C umkehrbar, so daß in unpolarem Medium die intramolekulare Substitution zu $4^{31)}$ zum Zuge kommt. Dabei wird 5 am nucleophileren Schwefel- und nicht am Stickstoff-Atom methyliert²⁰⁾. Diese Umalkylierung ist irreversibel, weil 4 beim Erhitzen in Phenylisocyanat kein $6c$ ergab. In polarem Medium dominiert die auf S. 40 diskutierte Umwandlung $5 \rightarrow 7$.

Wie aber wird die Produktlenkung zu Gunsten von 12 einerseits und den Folgeprodukten von 5 andererseits von der An- bzw. Abwesenheit von Methanol bestimmt? Die Lage des Gleichgewichtes $15 \rightleftharpoons 2$ und damit die Stationärkonzentration des Carbens 2 hängt von der Methanolkonzentration ab. In Gegenwart von Methanol (geschlossenes System) sinkt die Carben-Konzentration und damit die Geschwindigkeit der Umsetzung von 2 mit Phenylisothiocyanat so stark ab, daß die sonst langsamere Bildung von 12 über 15 und $18^{32)}$ das Reaktionsgeschehen bestimmt³³⁾. In der Tat verlief die Umsetzung von 1 mit Phenylisothiocyanat zu 12 im geschlossenen System erheblich langsamer als die im offenen System zu 8 und 4 . Eine Erhöhung der Isothiocyanatkonzentration sollte die Nachteile der geringeren Carben-Konzentration im geschlossenen System partiell ausgleichen, so daß wiederum 5 und seine Folgeprodukte gebildet werden: Bei einem Versuch, in dem 1 mit einem 30fachen Überschuß an Phenylisothiocyanat im geschlossenen System umgesetzt wurde, entstanden in der Tat 33% 8 , während die Bildung von 12 auf 56% zurückgedrängt wurde. 10% 1 blieben nach 18stdg. Reaktionszeit noch unumgesetzt.

Der hemmende Einfluß des Methanols sollte sich vor allem bei einem schlechten, nicht aber einem guten Carbenophil bemerkbar machen. In Übereinstimmung damit unterschied sich die Geschwindigkeit der Umsetzung von 1 mit Schwefel nicht nennenswert, je nachdem ob man unter Rückfluß arbeitete oder das entstehende Methanol kontinuierlich destillativ entfernte. Die Interpretation, daß Schwefel ein besseres Carbenophil als Phenylisothiocyanat ist, wird durch einen Konkurrenzversuch gestützt, wonach aus 1 mit 2 Äquivalenten Schwefel und 10 Äquivalenten Phenylisothiocyanat im geschlossenen System nur 16 (> 90%), aber kein 12 oder 8 entstand. Daraus ergibt sich, daß gegenüber dem Carben 2 folgende Reaktivitätsabstufung besteht: Methanol > Schwefel \gg Phenylisothiocyanat.

Die hier angestellten Betrachtungen könnten auch für Reaktionen anderer Orthoester-Derivate von Bedeutung sein, so der Umsetzung von Aminalestern⁶⁾, Dimethylformamidthioacetalen³⁴⁾ oder von Dimethylaminohexahydro-1,3,5-triazindionen³⁵⁾ mit Arylisocyanaten. Abschließend sei jedoch noch einmal klargestellt, daß der jetzt vorgeschlagene Mechanismus bereits in groben Zügen von *Bredereck*^{2,3,6)} diskutiert wurde, hier also lediglich auf Grund neuerer Ergebnisse eine andere Wertung vorgenommen wurde.

³¹⁾ Vgl. auch *E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter*, Chem. Ber. **107**, 3589 (1974).

³²⁾ Die von *Bredereck*³⁾ diskutierte Bildungsweise von 12 über eine Entstehung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{CS}-\text{OCH}_3$ und dessen nachgewiesener Reaktion mit 1 zu 12 kann hier nicht zutreffend sein, da die Umsetzung von Phenylisothiocyanat mit Methanol zum Thiourethan unter den angewandten Bedingungen langsamer abläuft als die Reaktion von 1 mit Phenylisothiocyanat zu 12 im geschlossenen System.

³³⁾ Mit dieser Annahme würde auch der Befund im Einklang stehen, daß 4-Nitrophenylisothiocyanat auch im offenen System mit 1 zu 12 reagiert⁶⁾, da durch seine höhere Elektrophilie die Reaktion $15 \rightarrow 18$ relativ zu $15 \rightarrow 2$ beschleunigt wird.

³⁴⁾ *H. Bredereck, G. Simchen und H. Hoffmann*, Chem. Ber. **106**, 3725 (1973).

³⁵⁾ *H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber und A. A. Sayigh*, J. Org. Chem. **33**, 3928 (1968); *E. Dyer, T. E. Majewski und J. D. Travis*, ebenda **33**, 3931 (1968).

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Diesen Institutionen gilt unser Dank ebenso wie dem Lande Hessen für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums an M. R. Der BASF Aktiengesellschaft und den Farbenfabriken Bayer danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil³⁶⁾

1. *1,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-5-dimethylamino-5-methoxy-2,4-imidazolindion (6a)*: Zu 1.63 g (10.0 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat in 5 ml wasserfreiem Toluol tropfte man bei 80°C unter kräftigem Rühren im Laufe von 1 h 4.40 g (37.0 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal (1). Nach einer weiteren h bei 80°C zeigte das ¹H-NMR-Spektrum die Bildung von 86% **6a** und 89% 4-Ethoxycarbanilsäure-methylester an. Nach Abdestillieren der flüchtigen Komponenten i. Vak. wurde der Rückstand aus 30 ml Methanol umkristallisiert: 1.1 g (78%) **6a** als farblose Blättchen vom Schmp. 112°C. — IR (KBr): 1775, 1720, 1510, 1400, 1250, 920 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.60 (t, J = 6.8 Hz, CH₃), 7.50 (s, NCH₃), 6.55 (s, OCH₃), 5.97 (q, J = 6.8 Hz, CH₂), 2.44–3.22 (m, 8H).

C₂₂H₂₇N₃O₅ (413.5) Ber. C 63.90 H 6.58 N 10.16

Gef. C 64.07 H 6.56 N 10.08 Mol.-Masse 413 (MS)

Durch Zugabe von 20 ml tiefsiedendem Petrolether zur Mutterlauge gewann man 0.53 g (81%) 4-Ethoxycarbanilsäure-methylester vom Schmp. 96°C (Lit.²⁹⁾ 96°C).

2. *Konkurrenzversuch mit 4-Ethoxyphenylisocyanat und Phenylisothiocyanat*: Zu einer auf 140°C erhitzten Mischung von 1.63 g (10 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat und 27 g (0.2 mol) Phenylisothiocyanat wurde im Laufe von 1 h die Lösung von 0.185 g (1.55 mmol) **1** in 5 ml wasserfreiem Xylol getropft. Nach 30 min bei dieser Temp. wurde das Reaktionsgut i. Vak. von den flüchtigen Komponenten befreit. Der Rückstand wurde in 3 ml Chloroform aufgenommen und durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Aceton (40:1) aufgetrennt: 20 mg (3.4%) 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-dimethylamino-5-methoxy-3-phenyl-4-thioxo-2-imidazolindion (**9a**), identisch mit dem unter 5c) beschriebenen Produkt.

99 mg (18%) 1,3-Bis(4-ethoxyphenyl)imidazolindion; hellgelbe verfilzte Nadeln aus Ethanol vom Schmp. 173–173.5°C. — IR (KBr): 1745, 1515, 1410, 1260, 1045, 840 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.57 (t, J = 7.3 Hz, CH₃), 5.89 (q, J = 7.3 Hz, OCH₂), 2.98 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 2.60 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

C₁₉H₁₈N₂O₅ (354.4) Ber. C 64.40 H 5.12 N 7.91

Gef. C 64.44 H 5.15 N 7.79 Mol.-Masse 354 (MS)

75.5 mg (25%) 4-Ethoxycarbanilsäure-methylester vom Schmp. 96°C.

3. *Deprotonierung des (Dimethylamino)methoxycarbenium-methylsulfats (10, CH₃SO₄[⊖])³⁷⁾ mit Natriumhydrid*

a) *In Gegenwart von p-Tolylisocyanat*: Zu einer Suspension von 1.92 g (80 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropfte man unter Eiskühlung und Schutzgas 39.9 g (0.3 mol) frisch unter Stickstoff destilliertes p-Tolylisocyanat. Nun wurde auf 20°C temperiert und im Laufe von 1 h eine Lösung von 10.0 g (50.0 mmol) **10**, CH₃SO₄[⊖], in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid zugetropft. Nach weiteren 3 h wurde unter N₂ abgesaugt und das Filtrat vom Methylenchlorid befreit. Das überschüssige p-Tolylisocyanat und das gebildete Dimethylformamid wurden bei 10⁻³ Torr in eine gekühlte Vorlage umkondensiert und anschließend über eine 10-cm-Füll-

³⁶⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; ¹H-NMR: Varian T 60, Standard TMS intern; IR: Perkin Elmer 457; MS: Varian 711.

³⁷⁾ H. Brederick, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

körperkolonne bei 20 Torr getrennt: 19 g *p*-Tolylisocyanat und 1.1 g (30%) Dimethylformamid. Der 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-di-*p*-tolyl-2,4-imidazolidindion (**6b**) enthaltende Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert: 3.8 g (22%) farblose Kristalle vom Schmp. 156–157°C. – IR (KBr): 1780, 1725, 1510, 1400, 1360, 1240, 1205, 1145, 1120, 925, 805 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.64$ (s, CH_3), 7.61 (s, CH_3), 7.47 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.56 (s, OCH_3), 2.38–2.92 (m, 8H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89

Gef. C 67.95 H 6.41 N 11.88 Mol.-Masse 353 (MS)

b) *In Gegenwart von Phenylisothiocyanat*: Zu einer siedenden Suspension von 2.02 g (84 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem THF und 33.8 g (250 mmol) Phenylisothiocyanat tropfte man im Laufe von 2 h eine Lösung von 10.0 g (50.0 mmol) **10**, $\text{CH}_3\text{SO}_3^{\ominus}$, in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Durch Aufarbeiten wie unter a) erhielt man 1.3 g (36%) Dimethylformamid. Die restliche Substanz wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen und über 100 g Kieselgel mit Chloroform/Aceton (20:1) chromatographiert: 2.0 g (11%) 5-Dimethylamino-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindithion (**8**), aus Äthanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 105 bis 108°C. – IR (KBr): 1595, 1495, 1455, 1415, 1360, 1270, 1230, 910, 820, 745, 690, 600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.37$ –2.87 (m, 10H), 6.48 (s, OCH_3), 7.46 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}_2$ (357.5) Ber. C 60.48 H 5.36 N 11.75

Gef. C 60.37 H 5.23 N 11.67 Mol.-Masse 357 (MS)

0.50 g (5.2%) *N,N,S*-Trimethyl-*N'*-phenylisothioharnstoff, dessen Spektren mit einem Vergleichspräparat³⁸⁾ übereinstimmen.

0.58 g (6.4%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylthioharnstoff vom Schmp. 133°C aus Ethanol (Lit.³⁹⁾ 132–132.5°C).

4. Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (**1**) mit Phenylisothiocyanat im offenen System

a) *Ohne Katalysator*: 8.8 g (74 mmol) **1** und 13.5 g (0.10 mol) Phenylisothiocyanat wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol 18 h in einem Bad von 100–120°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde azeotrop mit Benzol über eine 50-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und in der Vorlage durch überschüssiges *p*-Tolylisocyanat gebunden. Während der Reaktionszeit wurden 600 ml Benzol überdestilliert und im Reaktionsgefäß laufend durch frisches Benzol ergänzt. Aus der Vorlage wurden 7.42 g (61%) farbloser 4-Methylcarbanilsäure-methylester vom Schmp. 99°C (Lit.⁴⁰⁾ 98.5–99.5°C) isoliert. Durch Fraktionierung des Reaktionsgutes bei 20 Torr erhielt man Benzol und unumgesetztes **1** (durch erneute Destillation unter Normaldruck 2.8 g, 32%). Bei 22°C/10⁻⁵ Torr gingen 4.2 g restliches Phenylisothiocyanat über. In der Kühlfalle befanden sich 0.11 g (2.1%) Dimethylformamid. Der Destillationsrückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die Ausb. der Produkte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit *tert*-Butylbenzol als innerem Standard wie folgt bestimmt: 35% **8**; 18% *N,N*-Dimethyl-2-methylthio-2-(phenylimino)acetamid (**4**); 4.1% 2-Methoxy-*N,N*-dimethyl-2-(phenylimino)thioacetamid (**7**); 2.5% *N,N,S*-Trimethyl-*N'*-phenylisothioharnstoff. Durch Chromatographie mit Chloroform/Aceton (20:1) über 200 g Kieselgel erhielt man folgende Fraktionen: 5.6 g **8**; 1.4 g einer Mischfraktion gleicher Teile aus **8**, **4**, **7** und *N,N,S*-Trimethyl-*N'*-phenylisothioharnstoff; 1.8 g **4**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Isomeres A: $\tau = 8.43$ (s, SCH_3), 7.70 (s, NCH_3), 7.60 (s, NCH_3), 3.39–3.96 (m, 5H); Isomeres B: $\tau = 8.25$ (s, SCH_3), 8.1 (s, NCH_3), 8.03 (s, NCH_3), 3.39–3.96 (m, 5H).

Durch erneutes Chromatographieren der Mischfraktion über 50 g Kieselgel wurden 100 mg reines **7** als blaßgelbes Öl erhalten: IR (Film): 1660, 1600, 1530, 1400, 1300, 1230, 1150, 1070, 760,

³⁸⁾ CIBA Ltd. (Erf. D. Duerr, H. Mueller und L. Ebner), Südafrikanisches Pat. 6705916 (12. 2. 1968) [C. A. 70, 47074n (1969)].

³⁹⁾ O. Billetter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 1681 (1893).

⁴⁰⁾ S. Shulman und J. Griepentrog, Microchem. J. 6, 179 (1962).

690 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 285 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.63$ (s, NCH_3), 7.59 (s, NCH_3), 6.80 (s, OCH_3), 3.38–3.95 (m, 5H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 40.0$ (NCH_3), 43.0 (NCH_3), 54.1 (OCH_3), 121.1, 123.6, 128.5, 154.4 (aromat. C), 156.2 (C=N), 188.8 ppm (C=S).

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

Gef. C 59.76 H 6.33 N 12.46 Mol.-Masse 222 (MS)

b) Mit Katalysator: 8.64 g (726 mmol) **1**, 29.4 g (0.218 mol) Phenylisothiocyanat und 10.6 g (0.145 mol) Dimethylformamid als Katalysator wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol wie unter a) umgesetzt. Die Reaktion war nach 6 h vollständig. Folgende Produktverteilung wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt: 55% **8**; 22% **7** und 23% **4**. Das Reaktionsgut wurde zunächst bei 20 Torr, dann bei 10^{-5} Torr von den flüchtigen Komponenten befreit und der Rückstand in 25 ml heißem Ethanol aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten 9.2 g (35%) **8** vom Schmp. 104–106°C aus. Der Rückstand der eingengten Mutterlauge wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen und mit Chloroform/Aceton (20 : 1) über 250 g Kieselgel chromatographiert: 0.8 g (3.0%) **8**, 2.0 g (12%) **7** und 2.1 g (13%) **4**.

5. Thermische Umwandlung des Dithiohydantoin **8**

a) In Benzol: 35.7 mg (0.1 mmol) **8** wurden in 0.2 ml Benzol 33 h auf 85°C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Hexamethyldisiloxan als internem Standard zeigten sich: 4.9% unumgesetztes **8**, 62% **4** und 15% **7**.

b) In Methanol: 715 mg (2.00 mmol) **8** wurden in 4 ml Methanol 2 h auf 85°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Methanols und Aufnehmen in Chloroform wurde folgende Produktverteilung wie unter a) bestimmt: 7.0% **8**, 51% **7** und 21% Thiocarbanilsäure-O-methylester als Folgeprodukt des aus **8** abgespaltenen Phenylisothiocyanats.

c) In 4-Ethoxyphenylisocyanat: 1.67 g (4.66 mmol) **8** und 3.80 g (23.3 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat wurden 20 min auf 140°C erhitzt. Das bei der Reaktion freigesetzte Phenylisothiocyanat sowie das überschüssige Isocyanat wurden bei 10^{-3} Torr abdestilliert und der Rückstand aus 10 ml Ethanol kristallisiert: 1.2 g (68%) gelbes 1-(4-Ethoxyphenyl)-5-dimethylamino-5-methoxy-3-phenyl-4-thioxo-2-imidazolidinon (**9a**) vom Schmp. 117–119°C. — IR (KBr): 1755, 1510, 1400, 1360, 1295, 1285, 1115, 845, 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.59$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 7.45 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.56 (s, OCH_3), 5.97 (q, $J = 7$ Hz, OCH_2), 2.33–3.17 (m, 9H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (385.5) Ber. C 62.31 H 6.01 N 10.90

Gef. C 62.18 H 6.06 N 10.88 Mol.-Masse 385 (MS)

Durch Chromatographieren der eingengten Mutterlauge mit $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (10 : 1) über 200 g neutrales Al_2O_3 (Akt.-St. II) wurden nochmals 0.32 g (18%) **9a** sowie 97 mg (9.4%) **7** erhalten.

6. Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (**1**) mit Phenylisothiocyanat im geschlossenen System

a) Im Verhältnis 1 : 1: 13.5 g (0.1 mol) Phenylisothiocyanat und 11.9 g (0.1 mol) **1** wurden 20 h in einem Bombenrohr auf 80–85°C erhitzt. Anschließend wurden 6.06 g (83%) Dimethylformamid bei 20 Torr abdestilliert und der Rückstand bei 10^{-5} Torr über eine 30-cm-Spaltröhrenkolonne fraktioniert: 0.86 g (5.2%) Phenylimidokohlensäure-dimethylester (**14**) als farbloses Öl vom Sdp. 30–35°C/ 10^{-5} Torr (Lit.⁴¹) Sdp. 123.5°C/16 Torr). 13.0 g (72%) Phenylimidothiokohlensäure-dimethylester (**12**) als schwach gelbliches Öl vom Sdp. 35–40°C/ 10^{-5} Torr (Lit.⁴²) Sdp. 133°C/17 Torr); das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmte mit Literaturangaben Lit.⁴³) überein. 1.05 g (5.3%) schwach gelbliches Öl vom Sdp. 95–100°C/ 10^{-3} Torr, aus dem durch Chromatographie an einer

⁴¹) W. R. Smith, Am. Chem. J. 16, 372 (1894).

⁴²) H. L. Wheeler und G. K. Dustin, Am. Chem. J. 24, 424 (1900).

⁴³) F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 51 (1967).

80-cm-Kieselgel-Trockensäule mit wasserfreiem Chloroform 0.56 g (2.8 %) Phenylimidodithiokohlensäure-dimethylester (13) vom Schmp. 135°C (Lit. ⁴⁴) 136°C) erhalten wurde. Im Destillationsrückstand befanden sich 3.1 g (14 %) rohes 4, welches nicht weiter gereinigt wurde.

b) *In Gegenwart von Zinkchlorid*: Eine analoge Umsetzung in 30 ml Benzol erbrachte in Gegenwart von 100–200 mg wasserfreiem Zinkchlorid bereits nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß nahezu quantitativ Dimethylformamid und 12.

c) *Im Verhältnis 1 : 30*: 446 mg (3.70 mmol) 1 und 15.0 g (111 mmol) Phenylisothiocyanat wurden wie unter a) 18 h auf 80°C erhitzt. Folgende Produktverteilung wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt: 56% 12, 56% Dimethylformamid, 33% 8 und 10% unumgesetztes 1.

7. Kontrollversuche

a) *N,N-Dimethyl-2-methylthio-2-(phenylimino)acetamid (4) und Methanol im geschlossenen System*: 55.8 mg (0.252 mmol) 4 und 8.4 mg (0.262 mmol) Methanol wurden in 0.3 ml Benzol 23 h auf 85°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum trat dabei keine Veränderung ein.

b) *Phenylimidothiokohlensäure-dimethylester (12) und Dimethylformamid im offenen System*: 1.81 g (10 mmol) 12 und 0.73 g (10 mmol) Dimethylformamid wurden in 20 ml Benzol wie unter 4. umgesetzt, wobei 150 ml Benzol abdestilliert wurden. Die Reaktionslösung zeigte laut ¹H-NMR-Spektrum keine Veränderung. Das abdestillierte Benzol enthielt kein Methanol.

c) *Thermische Stabilität von 4*: 111 mg (0.5 mmol) 4 wurden in 595 mg (5 mmol) Phenylisocyanat 7 h auf 140°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum trat keine Veränderung ein.

8. *Bestimmung des Umsatzes bei der Reaktion von Dimethylformamid-dimethylacetal (1) mit Phenylisocyanat*: 446 mg (3.70 mmol) 1 und 1.32 g (11.1 mmol) Phenylisocyanat wurden in 4 ml wasserfreiem Benzol 15 min auf 80°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung von 65% 6c an, der Rest von 1 war unumgesetzt.

Aus 446 mg (3.70 mmol) 1 und 3.97 g (33.3 mmol) Phenylisocyanat entstanden unter denselben Bedingungen 89% 6c.

9. Reaktion von 1 mit Schwefel

a) *Im offenen System*: 8.8 g (74 mmol) 1 und 2.37 g (74 mmol) Schwefel wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol wie unter 4. umgesetzt. Aus der Vorlage wurden 8.42 g (51 mmol) 4-Methylcarbanilsäure-methylester entsprechend einer Methanolausbeute von 69% isoliert. Wie unter 4. erhielt man 2.5 g (28%) 1 zurück. Bei 70°C/12 Torr (Lit. ⁴⁵) 68.2°C/10 Torr gingen 5.8 g (66%) Dimethylthiocarbaminsäure-O-methylester (16) über, dessen ¹H-NMR-Daten mit den Literaturangaben ⁴⁶) übereinstimmen.

Setzte man der Reaktionsmischung zu Beginn 5.4 g (74 mmol) Dimethylformamid zu, war die Umsetzung zu 16 bereits nach 2 h vollständig.

b) *Im geschlossenen System*: 8.8 g (74 mmol) 1 und 2.37 g (74 mmol) Schwefel wurden in 100 ml wasserfreiem Benzol 22 h am Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten wie unter a) wurden 1.9 g (22%) unumgesetztes 1 und 6.4 g (73%) 16 erhalten.

10. *Geschwindigkeit der Reaktion von Phenylisothiocyanat mit Methanol*: 0.32 g (10 mmol) Methanol und 4.06 g (30 mmol) Phenylisothiocyanat wurden 18 h im verschlossenen Rohr auf

⁴⁴) M. M. Delépine, Bull. Soc. Chim. France 27, 807 (1902).

⁴⁵) O. Billetter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1856 (1910).

⁴⁶) J. Sandström, J. Phys. Chem. 71, 2318 (1967).

80°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte im Vergleich zu dem einer authent. Probe⁴⁷⁾ die Anwesenheit von 46% Thiocarbanilsäure-O-methylester und 54% unumgesetztes Methanol.

11. *Konkurrenz von Schwefel und Phenylisothiocyanat* um **1**: 2.20 g (1.85 mmol) **1** wurden in 25 ml wasserfreiem Benzol mit 1.18 g (37 mmol) Schwefel und 25.0 g (185 mmol) Phenylisothiocyanat 7 h unter Rückfluß erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum entstand nahezu quantitativ **16**; vom Phenylisothiocyanat abgeleitete Produkte – **4**, **7**, **8** oder **12** – konnten nicht nachgewiesen werden.

⁴⁷⁾ J. Myska, M. Smazik, A. Libicky, J. Stanek und J. Zemanek, Collect. Czech. Chem. Commun. **33**, 4411 (1968).