

Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, IX<sup>1)</sup>**1:1-, 2:1- und 3:1-Addukte aus der Umsetzung von Isothiocyanaten mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin**

Ernst Schaumann\*, Erwin Kausch und Wolfgang Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 19. Mai 1976

Die aktivierten Isothiocyanate **2a, b** reagieren mit dem Azirin **1** unter Öffnung der 1,3-Bindung zu den Dipolen **5**, die sich durch Hydrolyse, Protonierung und Methylierung zu **6–8** charakterisieren lassen. Im Falle der sterisch gehinderten Alkylisothiocyanate **2f–i** tritt Ringöffnung von **5** zu Carbodiimiden **10** ein. **10f–i** hydrolysieren über **5** zu den Thioharnstoffen **11**, die für **11f, g** leicht zu den 2-Thiohydantoinen **12** cyclisieren. Cycloadditionsreaktionen mit **10f** führen zu den Heterocyclen **14, 15** und **17**. Die Alkylisothiocyanate **2c–e** bilden mit **1** je nach den Reaktionsbedingungen die 3:1-Addukte **14** oder die dipolaren 2:1-Addukte **21**. Die Hydrolyse von **21e** führt über das ringoffene Produkt **25** zum Thiazolinon **26**.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, IX<sup>1)</sup>**1:1-, 2:1-, and 3:1-Adducts from the Reaction of Isothiocyanates with 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirine**

Treatment of the azirine **1** with the activated isothiocyanates **2a, b** leads to 1,3-cleavage of the ring and formation of the dipoles **5**, which can be characterized by hydrolysis, protonation and methylation to give **6–8**. In the reaction of **1** with the sterically hindered alkyl isothiocyanates **2f–i** the ring of **5** is split to form the carbodiimides **10**. **10f–i** hydrolyze *via* **5** to give the thioureas **11**, from which **11f, g** easily cyclize to yield the 2-thiohydantoin **12**. Cycloaddition reactions of **10f** lead to the heterocycles **14, 15**, and **17**. The alkyl isothiocyanates **2c–e** react with **1**, depending on the reaction conditions, to give the 3:1-adducts **14** or the dipolar 2:1-adducts **21**. The hydrolysis of **21e** leads to the thiazolinone **26** with the acyclic product **25** as intermediate.

Die Kombination einer Amidin-Funktion mit einem gespannten kleinen Ring macht die 3-Dialkylamino-2H-azirine zu hochreaktiven Verbindungen, die mit Elektrophilen und Nucleophilen leicht Ringöffnungsreaktionen eingehen<sup>2)</sup>. In der Umsetzung mit Heterokumulenen lassen sich die beobachteten Reaktionen über zunächst gebildete und in einigen Fällen isolierbare dipolare Zwischenstufen verstehen<sup>3)</sup>. Wir berichten jetzt über Untersuchungen zur Struktur der aus dem Azirin und Isothiocyanaten entstehenden dipolaren Verbindungen und über Folgereaktionen der Primäraddukte.

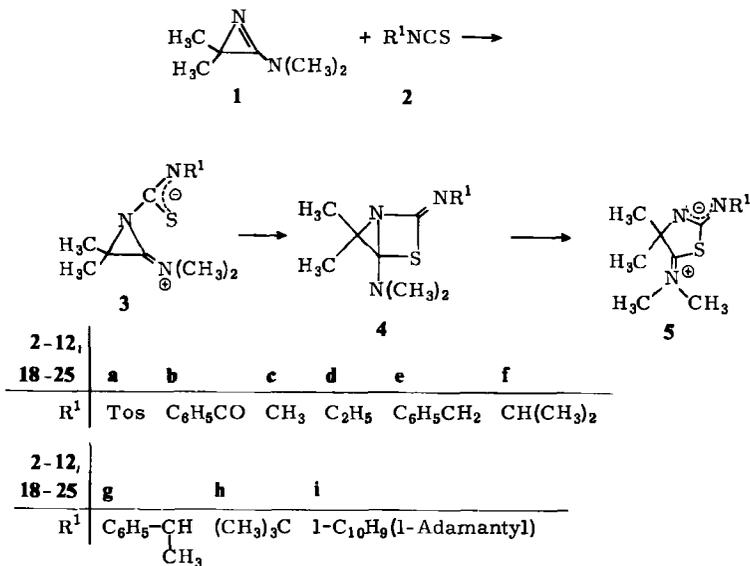
<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1977, im Druck.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> P. Vittorelli, H. Heimgartner und H. Schmid sowie P. Hoet und L. Ghosez, Tetrahedron **30**, 3737 (1974). — <sup>2b)</sup> E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. **108**, 2500 (1975). — <sup>2c)</sup> L. Ghosez, persönliche Mitteil.

<sup>3)</sup> E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3574 (1974).

### Reaktion von 1 mit den aktivierten Isothiocyanaten 2a, b

Die Umsetzung der besonders reaktiven Isothiocyanate **2a, b** mit dem 3-Dimethyl-amino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) führt bereits bei tiefen Temperaturen (ca.  $-30^{\circ}\text{C}$ ) zu 1:1-Addukten<sup>3)</sup>. Eine im IR-Spektrum bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  auftretende Imonium-Bande und die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete magnetische Nichtäquivalenz der N-Methyl-Gruppen weisen die Produkte als Dipole aus, wobei jedoch eine eindeutige Entscheidung zwischen den Valenztautomeren **3** und **5** nicht möglich ist. In Analogie zu den 1,4-Dipolen aus **2** und Imidokohlensäurederivaten<sup>4)</sup> oder CC-Doppelbindungssystemen<sup>5)</sup> bevorzugen wir die Formulierung **3**<sup>3)</sup>.



Eine kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Produkts aus **1** und **2b** belegt jedoch für den Feststoff die Konstitution **5b**<sup>6)</sup>. In Lösung scheint ebenfalls keine Valenztautomerie von **5** mit **3** und **4** vorzuliegen, wie spektroskopische Untersuchungen für **5b** zeigten<sup>6)</sup>. Auch Umsetzungen mit **5** führen zu einheitlichen Produkten und geben keinen Hinweis auf **3** oder **4**. So lassen sich **5a, b** durch saure Hydrolyse und die Reaktion mit wasserfreier Perchlorsäure in **6** und **7** umwandeln, wobei in beiden Fällen Protonierung des basischeren endocyclischen N-Atoms angenommen wird. Ein **6** entsprechendes Produkt ist für die Hydrolyse des Dipols **5** aus **1** und *p*-Nitrophenylisothiocyanat von uns bereits beschrieben<sup>3)</sup>.

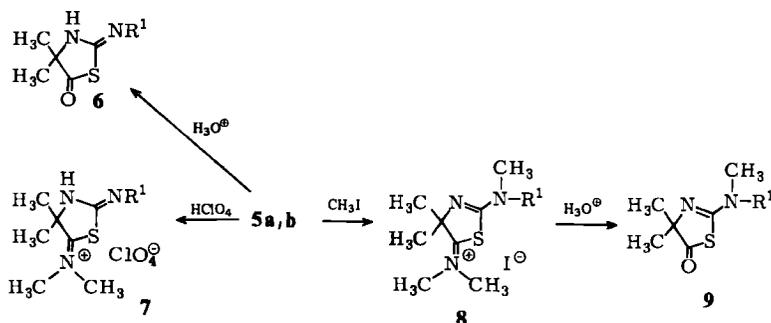
Einen weiteren chemischen Beleg für die Konstitution **5** stellt die bei Raumtemperatur schnell und in hohen Ausbeuten ablaufende Methylierung dar. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

<sup>4)</sup> E. Schaumann und E. Kausch, noch unveröffentl.

<sup>5)</sup> E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking und W. Walter, Angew. Chem. **87**, 486 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 493 (1975), und dort zitierte Literatur.

<sup>6)</sup> U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta **58**, 2222 (1975).

der Reaktionsprodukte **8** zeigen gegenüber **5** neue Signale bei  $\delta = 3.08$  (**8a**) bzw. 3.40 ppm (**8b**), die einer *N*-Methyl-Gruppe zugeordnet werden müssen. *N*-Methylierung ist aber nur für den Heterocyclus **5** zu erwarten, in dem der Schwefel in einer Isothioharnstoff-Struktur blockiert ist, während für **3** – wie bei den aus Imidokohlensäurederivaten und **2a** erhaltenen Dipolen<sup>4)</sup> – Methylierung des besonders nucleophilen Schwefels zu erwarten wäre. Mit der Formulierung des Methylierungsproduktes als **8** bevorzugen wir einen elektrophilen Angriff des Methyljodids am exocyclischen Stickstoffatom von **5**, da nur so die Konstanz der C=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **8a, b** und **9a, b** (Tab. 2) in Abhängigkeit vom Substituenten R<sup>1</sup> verständlich wird.



Die saure Hydrolyse der Methylierungsprodukte **8a, b** führt unter Erhaltung der cyclischen Struktur zu **9a, b**, die sich im IR-Spektrum durch eine Carbonyl-Bande bei 1725 bzw. 1710  $\text{cm}^{-1}$  sowie durch das Fehlen von OH- und NH-Schwingungen auszeichnen. Dies kann als weiterer Beleg dafür gelten, daß die Methylierung des dipolaren Addukts nicht aus der valenztautomeren Form **3** erfolgt; denn in diesem Fall wäre bei der Hydrolyse Öffnung des Dreirings zu erwarten, und das Produkt sollte NH- oder OH-Gruppen aufweisen.

### 1:1-Addukte aus **1** und Alkylisothiocyanaten

Aus der Umsetzung von **1** mit den sterisch anspruchsvoll substituierten Isothiocyanaten **2f, g** werden, wie ausgehend von **2a, b**, in sehr guter Ausbeute 1:1-Addukte der Komponenten isoliert, für die dipolare Strukturen aufgrund der spektroskopischen Daten und der Destillierbarkeit ausscheiden. Vielmehr weist das IR-Spektrum mit einer Bande bei 2120  $\text{cm}^{-1}$  auf ein Heterokumulensystem hin, so daß die Verbindungen als Carbodiimide **10** formuliert werden müssen. Danach ist durch die gegenüber **5a, b** verminderte elektronische Stabilisierung des Anionteils Ringöffnung eingetreten.

Im Falle von *tert*-Butyl-(**2h**) und 1-Adamantylisothiocyanat (**2i**) läuft die Reaktion mit **1** nur bei höheren Temperaturen und mit geringer Ausbeute ab. Die entstehenden Carbodiimide **10h, i** werden *in situ* hydrolysiert und in Form der Thioharnstoffe **11h, i** schichtchromatographisch isoliert. Auch **10f, g** hydrolysieren an der Luft leicht zu den entsprechenden Thioharnstoffen **11f, g**. Die Struktur **11** der Hydrolyseprodukte wird durch die Lage der *N*-Methyl-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta < 3.1$  ppm) nahegelegt; für eine *N,N*-Dimethylthioamid-Gruppe sollten die *N*-Methyl-Resonanzen oberhalb

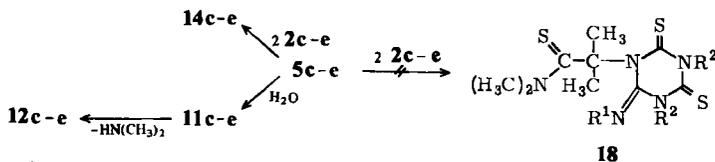


Ausgangsverbindungen für Heterocyclen-Synthesen darstellen. Diese besondere Reaktivität läßt sich wie die Hydrolyse aus einem Gleichgewicht mit dem Dipol **5** verstehen. Beispiele sind die glatt verlaufende Umsetzung von **10f** mit den sonst in Cycloadditionsreaktionen weitgehend inerten Isothiocyanaten **2c, e** zu den Iminotriazindithionen **14a, b** und die [2 + 2]-Cycloaddition mit **2a** zum Thiazetidin-Derivat **15**. Mit Methyl- (**16a**) und Phenylisocyanat (**16b**) entstehen aus **10f** die Iminotriazindione **17**.

## 2:1- und 3:1-Addukte aus den Alkylisothiocyanaten **2c–e** und **1**

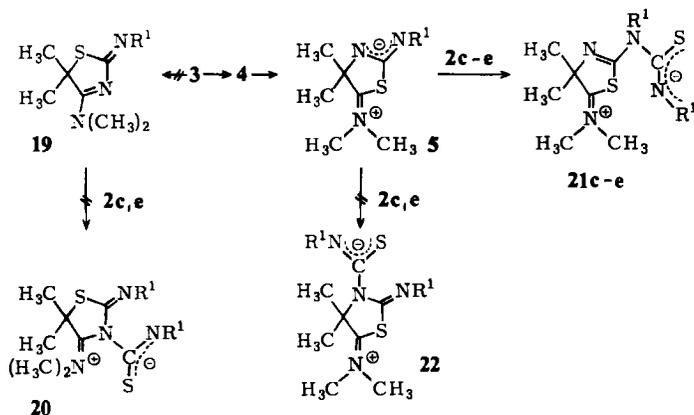
Bei der Umsetzung von **2c–e** mit **1** lassen sich im Gegensatz zu den anderen Isothiocyanaten **2** keine 1:1-Addukte fassen, sondern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen werden Produkte aus zwei oder drei Molekülen **2** und **1** erhalten.

Hauptprodukt der Reaktion bei erhöhter Temperatur sind 3:1-Addukte, die wie die Cycloadditionsprodukte aus **10f** und **2c, e** als Iminotriazindithione **14** formuliert werden. Danach sind die Dipole **5** wegen des geringeren Raumanpruchs der Substituenten hier so reaktiv, daß sie sich mit noch im Reaktionsgemisch vorhandenem **2** zum Heterocyclus umsetzen; in welchem Maße **5c–e** Ringöffnung zu **10c–e** eingehen, ist offen. Daß die Isothiocyanate mit **5** bzw. **10** im Gegensatz zur Reaktion mit **1** über die C=N-Doppelbindung reagieren, folgt einmal aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, das für **14c** in  $\text{CDCl}_3$  bei 181.1, 176.8 und 176.7 ppm Signale für drei Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome zeigt. Zum anderen würde ein Produkt, in dem **2c–e** mit **5** über die C=S-Doppelbindung reagiert haben, zu drei magnetisch nicht äquivalenten Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  führen; tatsächlich beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jedoch jeweils zwei Alkyl-Gruppen mit identischer chemischer Verschiebung, während eine zu einem Signal bei merklich tieferem Feld Veranlassung gibt (Tab. 2). Gleichzeitig scheidet damit auch die Struktur **18** für das 3:1-Addukt aus, die wie für die aus **10f** dargestellten Heterocyclen auch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist.

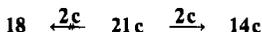


Auf die Bildung von **14c–e** über **5c–e** weisen auch die bei einer Reaktionstemperatur von 50–70°C isolierten Nebenprodukte. Es handelt sich um die Thiohydantoine **12c–e**, die bei der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsansätze, wie oben für **10f, g** angegeben, durch Hydrolyse von **5** bzw. **10** und nachfolgende Dimethylamin-Abspaltung entstehen dürften. Das freigesetzte Dimethylamin reagiert seinerseits zum Teil mit noch vorhandenem Isothiocyanat **2** zu den entsprechenden Thioharnstoffen, die ebenfalls gefunden werden.

Hauptprodukt der Reaktion von **2c–e** mit **1** bei niedrigen Temperaturen sind kristalline dipolare 2:1-Addukte. Ihre Bildung läßt sich einmal verstehen, wenn man annimmt, daß analog zur Reaktion von **1** mit Diphenylketen<sup>2c, 3)</sup> und Carbonsäurechloriden<sup>2b)</sup> Öffnung der 1,2-Bindung von **1** zu **19** eintritt, das aufgrund seiner cyclischen Amidin-Struktur ein weiteres Molekül **2c–e** zu **20** anlagern sollte<sup>3, 4)</sup>. Zum anderen kann eines

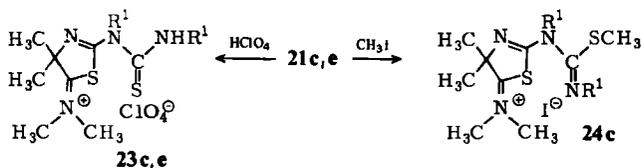


der aufgrund der gegenüber **5 a, b** geringeren Elektronendelokalisierung besonders nucleophilen Stickstoffatome von **5 c–e** ein weiteres Molekül **2 c–e** zu **21** oder **22** addieren. Ein Ausschluß des Dipols **20** und damit eine Entscheidung zugunsten des Dipols **21** gelingt durch die Folgereaktion mit **2**: beim Eintragen von **21c** in **2c** bei 80–90°C wird **14c** erhalten. Aus **20** ist diese Folgereaktion nicht möglich und aus **22** würde **18** entstehen,

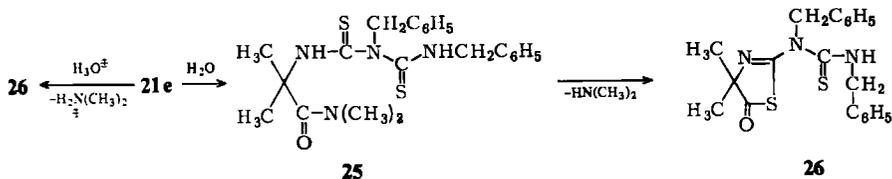


das, wie oben erwähnt, aufgrund der spektroskopischen Daten als Struktur der 3:1-Addukte nicht in Frage kommt. Die Formulierung **21** zeigt, daß entsprechend den sterischen Verhältnissen das exocyclische Stickstoffatom in **5** besonders reaktiv ist. Daraus wird auch verständlich, daß ausgehend von den sterisch gehinderten Isothiocyanaten **2f–i** Verbindungen des Typs **21** nicht erhalten werden.

**21** läßt sich wie **5** in für Dipole charakteristischen Reaktionen umwandeln. So kann man das Thioharnstoff-Anion in **21** mit Perchlorsäure zum Salz **23** protonieren, in dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die bei **21** gegenüber entsprechenden *N*-Alkyl-Signalen von Thioharnstoffen beobachtete Hochfeld-Verschiebung wieder aufgehoben ist. Die Umsetzung von **21c** mit Methyljodid führt im Gegensatz zu **5** unter *S*-Methylierung zu **24c**.



Wird eine wäßrige Suspension von **21e** einige Stunden geschüttelt, so erhält man eine farblose kristalline Verbindung, der laut Analyse und einer im IR-Spektrum bei 1610 cm<sup>-1</sup> auftretenden Carbonyl-Absorption die ringoffene Struktur **25** zukommt:



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) einer frisch hergestellten Lösung von **25** zeigt, daß allmählich eine neue Verbindung entsteht, die nach 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  zu etwa 60% vorliegt. Durch präparative Schichtchromatographie der alkalisch reagierenden Lösung wird **26** isoliert, das auch direkt durch saure Hydrolyse von **21e** erhalten werden kann. Die hier beobachtete formale 1,3-Eliminierung von Dimethylamin ähnelt der Reaktion von **11** zu **12** und ist den bei 2-Keto-isothiocyanaten gefundenen Cyclisierungen<sup>8)</sup> an die Seite zu stellen.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 und NV 14, Varian, innerer Standard Tetramethylsilan. —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 270. — IR-Spektren: Spektrometer 257, Perkin-Elmer. — UV-Spektren: Modell 137 UV, Perkin-Elmer. — Massenspektren: Gerät CH 7, Varian MAT. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heizmikroskop. Präparative Schichtchromatographie erfolgte an Kieselgel  $\text{PF}_{254}$  auf Aluminiumplatten  $20 \times 90$  cm, Schichtdicke ca. 2 mm.

Das 5-Dimethylimonio-4,4-dimethyl-2-thiazolin-2-p-toluolsulfonamid (**5a**) und das 5-Dimethylimonio-4,4-dimethyl-2-thiazolin-2-benzamid (**5b**) sind unter Zugrundelegung der valenztautomeren Struktur **3a, b** bereits beschrieben<sup>3)</sup>. Ebenso berichteten wir über die Darstellung des 5-Dimethylimonio-4,4,N,N'-tetramethyl-2-thiazolin-2-thioureids (**21c**), des N,N'-Dibenzyl-5-dimethylimonio-4,4-dimethyl-2-thiazolin-2-thioureids (**21e**) und des Folgeproduktes N,N'-Dibenzyl-N-(4,4-dimethyl-5-oxo-2-thiazolin-2-yl)thioharnstoff (**26**) in der Formulierung als Thiazolidin-Derivate **20**<sup>3)</sup>.

Ausbeuten und spektroskopische sowie physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

*Methylierungs- und Protonierungsprodukte 7a, b, 8a, b, 23c, e, 24c*: 5 mmol der Dipole **5a, b, 21c, e** werden in 10–15 ml absol. Acetonitril gelöst oder suspendiert. Nach Zugabe von 20–30 ml Methyljodid bzw. der berechneten Menge eines 2:1-Gemisches aus Acetanhydrid und wasserfreier Perchlorsäure schüttelt man kurz (ca. 5 min) und hält die entstehenden klaren Lösungen noch 1–2 h bei Raumtemp. Anschließend werden die Methylierungs- bzw. Protonierungsprodukte durch vorsichtige Zugabe von Ether kristallin ausgefällt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert.

*Hydrolyse von 5a, b, 8a, b zu 6a, b, 9a, b*: 2 mmol der Dipole **5a, b** bzw. der Methylierungsprodukte **8a, b** werden in 10 ml Wasser suspendiert und unter kräftigem Schütteln vorsichtig mit 5–10 ml konz. Salzsäure versetzt. Es entstehen klare Lösungen, aus denen **6a, b, 9a, b** meistens schon nach kurzer Zeit als farblose Kristalle anfallen, die abfiltriert und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet werden. Die Filtrate werden mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, i. Vak. auf die Hälfte eingengt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abdampfen des Lösungsmittels wird weiteres Hydrolyseprodukt erhalten. **9a, b** werden durch PSC gereinigt (Essigester/Petrolether (30– $50^\circ\text{C}$ ), 2:1) und anschließend wie auch **6a, b** aus Chloroform/Petrolether (30– $50^\circ\text{C}$ ) in der Tiefkühltruhe auskristallisiert.

*Hydrolyse des Dipols 21e*: Eine wäßrige Suspension von **21e** wird ca. 10 h geschüttelt. Das kristallin anfallende primäre Hydrolyseprodukt **25** wird abgesaugt, intensiv mit Wasser gewaschen und i. Vak. über KOH getrocknet. **25** ist analysenrein.

Eine Lösung von **25** in Chloroform wird einige h stehengelassen und dann durch PSC aufgetrennt (Essigester/Petrolether (30– $50^\circ\text{C}$ ), 1:1). Das erhaltene Produkt **26** ist identisch mit dem aus der sauren Hydrolyse (HCl) von **21e** direkt anfallenden Hydrolyseprodukt<sup>3)</sup>.

<sup>8)</sup> J. C. Jochims und A. Abu-Taha, Chem. Ber. 109, 154 (1976).

Tab. 1. Physikalische Daten, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Analyse
6a	4,4-Dimethyl-2-( <i>p</i> -tolylsulfonylimino)thiazolidin-5-on	178 – 180	79	$C_{12}H_{14}N_2O_3S_2$ (298.4)	Ber. 48.30 Gef. 47.99	4.73 4.79	9.39 9.12	21.49 21.25	
6b	2-Benzoylimino-4,4-dimethylthiazolidin-5-on <sup>a)</sup>	105 – 110 (Zers.)	63	$[C_{12}H_{13}N_2O_2S]Cl$ (284.8)	Ber. 50.61 Gef. 50.57	4.60 4.62	9.84 9.59	11.26 11.38	12.45 (Cl) 12.31
7a	<i>N</i> -[4,4-Dimethyl-2-( <i>p</i> -tolylsulfonylimino)thiazolidin-5-yliden]dimethylammonium-perchlorat	252 – 256 (Zers.)	87	$[C_{14}H_{20}N_3O_2S_2]ClO_4$ (425.9)	Ber. 39.48 Gef. 39.43	4.73 4.73	9.87 9.72	15.06 15.21	8.33 (Cl) 8.55
7b	<i>N</i> -(2-Benzoylimino-4,4-dimethylthiazolidin-5-yliden)dimethylammonium-perchlorat	269 – 273 (Zers.)	81	$[C_{14}H_{18}N_3OS]ClO_4$ (375.8)	Ber. 44.74 Gef. 44.64	4.83 4.77	11.18 11.08	8.53 8.62	9.43 (Cl) 9.32
8a	<i>N</i> -[4,4-Dimethyl-2-( <i>N</i> -methyl- <i>p</i> -tolylsulfonylamino)-2-thiazolin-5-yliden]dimethylammonium-iodid	263 – 268 (Zers.)	83	$[C_{13}H_{21}N_3O_2S_2]I$ (467.4)	Ber. 38.55 Gef. 38.22	4.74 4.75	8.99 8.69	13.72 13.07	27.15 (I) 27.06
8b	<i>N</i> -[4,4-Dimethyl-2-( <i>N</i> -methylbenzoylamino)-2-thiazolin-5-yliden]dimethylammonium-iodid	213 – 216 (Zers.)	71	$[C_{13}H_{20}N_3OS]I$ (417.3)	Ber. 43.17 Gef. 43.21	4.83 4.73	10.07 9.93	7.68 7.69	30.41 (I) 30.35
9a	4,4-Dimethyl-2-( <i>N</i> -methyl- <i>p</i> -tolylsulfonylamino)-2-thiazolin-5-on	116 – 118	55	$C_{13}H_{16}N_2O_3S_2$ (312.4)	Ber. 49.98 Gef. 49.45	5.16 5.11	8.97 8.80	20.53 20.29	
9b	4,4-Dimethyl-2-( <i>N</i> -methylbenzoylamino)-2-thiazolin-5-on	148	53	$C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262.3)	Ber. 59.52 Gef. 59.43	5.38 5.38	10.61 10.21	12.22 12.15	
10f	[ $\alpha$ -(Dimethylthiocarbamoyl)isopropyl]isopropylcarbodiimid	(112/0.05)	87	$C_{10}H_{10}N_4S$ (213.4)	Ber. 56.30 Gef. 56.08	8.98 8.98	19.70 19.14	15.03 15.23	
10g	[ $\alpha$ -(Dimethylthiocarbamoyl)isopropyl]( $\alpha$ -phenylethyl)carbodiimid	(151/0.01)	83	$C_{15}H_{21}N_4S$ (275.4)	Ber. 65.42 Gef. 65.39	7.69 8.15	15.26 15.04	11.64 11.80	
11f	1-[ $\alpha$ -(Dimethylcarbamoyl)isopropyl]-3-isopropylthioharnstoff	150 – 160 (Zers.)	73	$C_{10}H_{21}N_3OS$ (231.4)	Ber. 51.91 Gef. 52.01	9.15 9.34	18.16 18.14	13.86 13.72	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Analyse
11g	1-[ $\alpha$ -(Dimethylcarbamoyl)isopropyl]- 3-( $\alpha$ -phenylethyl)thioharnstoff	165 – 167	61	$C_{15}H_{23}N_3OS$ (293.4)	Ber. 61.40 Gef. 61.06	7.90 7.98	14.32 14.09	10.93 10.66	
11h	1- <i>tert</i> -Butyl-3-[ $\alpha$ -(dimethylcarbamoyl)- isopropyl]thioharnstoff	180 (subl.)	23 <sup>b)</sup>	$C_{11}H_{23}N_3OS$ (245.4)	Ber. 53.84 Gef. 53.09	9.45 9.45	17.12 16.81	13.07 12.68	
11i	1-(1-Adamantyl)-3-[ $\alpha$ -(dimethyl- carbamoyl)isopropyl]thioharnstoff	162 – 166	16 <sup>b)</sup>	$C_{17}H_{29}N_3OS$ (323.5)	Ber. 63.12 Gef. 62.97	9.04 9.04	12.99 12.86	9.91 9.22	
12c	3,5,5-Trimethyl-2-thiohydantoin	140 – 142	16 <sup>b)</sup>	$C_6H_{10}N_2OS$ (158.2)	Ber. 45.55 Gef. 45.42	6.37 6.41	17.70 17.56	20.27 20.27	
12d	3-Ethyl-5,5-dimethyl-2-thiohydantoin	130	20 <sup>b)</sup>	$C_7H_{12}N_2OS$ (172.3)	Ber. 48.81 Gef. 48.68	7.02 7.05	16.26 16.13	18.61 18.47	
12e	3-Benzyl-5,5-dimethyl-2-thiohydantoin	116 – 120	19 <sup>b)</sup>	$C_{12}H_{14}N_2OS$ (234.3)	Ber. 61.51 Gef. 61.82	6.02 6.04	11.96 11.87	13.68 13.63	
12f	3-Isopropyl-5,5-dimethyl-2-thio- hydantoin	135 – 137	73	$C_8H_{14}N_2OS$ (186.3)	Ber. 51.58 Gef. 51.61	7.58 7.64	15.04 15.66	17.21 17.13	
12g	5,5-Dimethyl-3-( $\alpha$ -phenylethyl)- 2-thiohydantoin	158 – 160	23	$C_{13}H_{16}N_2OS$ (248.4)	Ber. 62.87 Gef. 62.33	6.49 6.42	11.28 10.94	12.91 12.83	
14a	2-(1-Isopropyl-3,5-dimethyl-4,6-di- thiohexahydro-1,3,5-triazin- 2-ylidenamino)- <i>N,N</i> -dimethylthio- isobutyramid	166 – 168	51	$C_{14}H_{25}N_6S_3$ (359.6)	Ber. 46.76 Gef. 46.61	7.01 7.06	19.48 19.45	26.75 26.72	
14b	2-(3,5-Dibenzyl-1-isopropyl-4,6-di- thiohexahydro-1,3,5-triazin-2-yliden- amino)- <i>N,N</i> -dimethylthioisobutyramid	165	44	$C_{26}H_{33}N_6S_3$ (511.8)	Ber. 61.02 Gef. 60.34	6.50 6.54	13.65 13.29	18.80 18.08	
14c	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-(1,3,5-trimethyl- 4,6-dithiohexahydro-1,3,5-triazin- 2-ylidenamino)thioisobutyramid	155 – 157	23 <sup>e)</sup>	$C_{15}H_{21}N_6S_3$ (331.5)	Ber. 43.48 Gef. 43.50	6.38 6.42	21.12 21.01	29.01 29.10	
14d	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-(1,3,5-triethyl-4,6-di- thiohexahydro-1,3,5-triazin- 2-ylidenamino)thioisobutyramid	96 – 98	14 <sup>e)</sup>	$C_{15}H_{27}N_6S_3$ (373.6)	Ber. 48.22 Gef. 48.23	7.28 7.34	18.75 18.73	25.75 25.54	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Analyse N S	(X)
14e	<i>N,N</i> -Dimethyl-2-(1,3,5-tribenzyl-4,6-dithioxohexahydro-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)thioisobutyramid	73–75	16 <sup>a)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (559,8)	Ber. 64,37 Gef. 64,36	5,94 6,13	12,51 12,51	17,18 16,98		
15	2-[3-Isopropyl-4-( <i>p</i> -tolylsulfonylimino)-1,3-thiazetidin-2-ylidenamino]- <i>N,N</i> -dimethylthioisobutyramid	170–172	95	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (426,6)	Ber. 50,68 Gef. 50,70	6,14 6,18	13,13 13,10	22,55 22,44		
17a	2-(1-Isopropyl-3,5-dimethyl-4,6-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)- <i>N,N</i> -dimethylthioisobutyramid	111	69	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (327,5)	Ber. 51,35 Gef. 51,32	7,70 7,68	21,39 21,31	9,79 9,73		
17b	2-(1-Isopropyl-3,5-diphenyl-4,6-dioxohexahydro-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)- <i>N,N</i> -dimethylthioisobutyramid	173	89	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (451,6)	Ber. 63,83 Gef. 63,78	6,47 6,51	15,51 15,36	7,10 7,14		
21d	<i>N,N'</i> -Diethyl-5-dimethylimono-4,4-dimethyl-2-thiazolin-2-thioureidat	90–95 (Zers.)	38	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (286,5)	Ber. 50,31 Gef. 49,65	7,74 7,89	19,56 19,25	22,39 21,88		
23c	<i>N</i> -[2-(1,3-Dimethylthioureido)-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-yliden]dimethylammonium-perchlorat	170–174 (Zers.)	92	[C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (338,9)	Ber. 33,47 Gef. 33,44	5,34 5,34	15,61 15,57	17,87 17,82	9,88 10,02	(Cl)
23e	<i>N</i> -[2-(1,3-Dibenzylthiourido)-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-yliden]dimethylammonium-perchlorat	154–157	76	[C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub> (511,1)	Ber. 51,70 Gef. 51,69	5,33 5,32	10,96 10,94	12,55 12,39	6,94 7,01	(Cl)
24c	<i>N</i> -[4,4-Dimethyl-2-(1,2,3-trimethyl-1-isothioureido)-2-thiazolin-5-yliden]-dimethylammonium-iodid	195–199 (Zers.)	90	[C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ]I (400,3)	Ber. 33,00 Gef. 32,46	5,29 5,29	13,99 13,59	16,02 16,69	31,70 32,01	(I)
25	1,3-Dibenzyl-5-[( $\alpha$ -(dimethylcarbamoyl)-isopropyl]dithiuret	117–120	95	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>2</sub> (428,6)	Ber. 61,65 Gef. 61,76	6,58 6,62	13,07 12,90	14,96 14,76		

a) Wird als Hydrochlorid isoliert.

b) Bezogen auf 1.

c) Bezogen auf 2.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen:

IR: Charakteristische Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ], Aufnahmetechnik, wenn nicht anders angegeben, als KBr-Preßling.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$ [ppm], Kopplungskonstanten [Hz], Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben,  $\text{CDCl}_3$ ; Koaleszenztemperatur  $T_c$ , Signalaufspaltung  $\Delta\nu$ ,  $\Delta G^\ddagger$ -Werte [kcal/mol] der Rotation um die partielle C-N(CH $_3$ ) $_2$ -Doppelbindung.

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$ [ppm] in  $\text{CDCl}_3$ .

MS: 70 eV,  $m/e$  (%).

- 6a:** IR: 1730 (CO), 1580 (CN), 3100, 3190 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.58 (s, 2CH $_3$ ), 2.40 (s, CH $_3$ ), 7.43 (m, C $_6\text{H}_4$ ), 8.73 (s, breit, NH). — MS: 298 (10, M $^+$ ), 155 (32), 124 (100), 105 (19), 91 (74), 83 (62), 77 (13), 65 (17), 44 (25), 43 (14), 42 (25), 41 (20).
- 6b:** IR: 1740 (CO), 1680 (CO), 1590 (CN), 2800 (sehr breit, Imonium). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.67 (s, 2CH $_3$ ), 7.58, 8.15 (m, m, C $_6\text{H}_5$ ). — MS: 248 (3, M $^+$  - 36), 220 (46), 115 (40), 105 (100), 83 (26), 77 (56), 69 (15), 51 (21), 45 (22), 44 (14), 43 (17).
- 7a:** IR: 1090 (ClO $_4$ ), 1600 (CN, Imonium), 3200 (sehr breit, NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.72 (s, 2CH $_3$ ), 2.37 (s, CH $_3$ ), 3.53, 3.60 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.39 (m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 7b:** IR: 1100 (ClO $_4$ ), 1690 (CO), 1650 (CN, Imonium), 3280 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$  ([D $_6$ ]DMSO/CD $_3\text{CN}$  1:1): 1.73 (s, 2CH $_3$ ), 3.66, 3.77 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.61, 8.00 (m, m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 8a:** IR: 1570 (stark, CN, Imonium). —  $^1\text{H-NMR}$  (CD $_3\text{CN}$ ): 1.77 (s, 2CH $_3$ ), 2.40 (s, CH $_3$ ), 3.08 (s, NCH $_3$ ), 3.79, 3.63 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.48 (m, C $_6\text{H}_4$ ).
- 8b:** IR: 1640 (CO), 1570 (CN, Imonium). —  $^1\text{H-NMR}$  (CD $_3\text{NO}_2$ /CD $_3\text{CN}$  1:1): 1.86 (s, 2CH $_3$ ), 3.40 (s, NCH $_3$ ), 3.70, 3.83 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.47, 8.14 (m, m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 9a:** IR: 1725 (CO), 1540 (stark, CN). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.50 (s, 2CH $_3$ ), 2.47 (s, CH $_3$ ), 3.20 (s, NCH $_3$ ), 7.60 (m, C $_6\text{H}_4$ ). — MS: 312 (8, M $^+$ ), 124 (19), 97 (100), 91 (46), 84 (15), 83 (13), 71 (23), 70 (24), 65 (23), 57 (13), 56 (93), 42 (12), 41 (15).
- 9b:** IR: 1710 (CO), 1620 (CO), 1540 (stark, CN). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.45 (s, 2CH $_3$ ), 3.42 (s, NCH $_3$ ), 7.50, 8.27 (m, m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 10f:** IR (Film): 2120 (N=C=N). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.19 (d,  $J = 6.5$ , 2CH $_3$ ), 1.62 (s, 2CH $_3$ ), 3.47 (s, N(CH $_3$ ) $_2$ );  $T_c = 31^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\nu = 10$  Hz,  $\Delta G^\ddagger = 15.9$ .
- 10g:** IR (Film): 2120 (N=C=N). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.52, 4.50 (d, CH $_3$ , q, CH,  $J = 7$ ), 1.60 (s, 2CH $_3$ ), 3.37 (s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.20 (m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 11f:** IR: 1610 (CO), 3240, 3280 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (d,  $J = 6$ , 2CH $_3$ ), 1.53 (s, 2CH $_3$ ), 3.00 (breit, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 4.42 (m, CH), 5.55, 6.70 (breit, 2NH).
- 11g:** IR: 1600 (CO), 3300 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.43 (d,  $J = 7$ , CH $_3$ ), 1.47 (s, 2CH $_3$ ), 2.88 (s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.20 (m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 11h:** IR: 1590 (CO), 3310 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.45 (s, tBu), 1.66 (s, 2CH $_3$ ), 3.10 (s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 5.70, 6.63 (s, s, breit, 2NH).
- 11i:** IR: 1610 (CO), 3300 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.60 (s, 2CH $_3$ ), 1.60, 2.08 (m, m, Adamantyl), 3.03 (s, N(CH $_3$ ) $_2$ ).
- 12c:** IR: 1725 (CO), 3240 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.47 (s, 2CH $_3$ ), 3.25 (s, NCH $_3$ ), 7.53 (s, breit, NH).
- 12d:** IR: 1720 (CO), 3280 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.25, 3.38 (t, q,  $J = 7$ , NC $_2\text{H}_5$ ), 1.40 (s, 2CH $_3$ ), 7.81 (s, breit, NH).
- 12e:** IR: 1715 (CO), 3250 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.37 (2CH $_3$ ), 4.90 (s, CH $_2$ ), 7.18 (m, C $_6\text{H}_5$ ), 7.73 (s, breit, NH).
- 12f:** IR: 1710 (CO), 3260 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.43 (s, 2CH $_3$ ), 1.47, 4.83 (d, hept,  $J = 6.5$ , N-iPr), 7.60 (s, breit, NH). — MS: 186 (43, M $^+$ ), 58 (100), 43 (8), 42 (15), 41 (22).
- 12g:** IR: 1720 (CO), 3250 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.50 (s, 2CH $_3$ ), 1.79 (d,  $J = 7$ , CH $_3$ ), 5.80 (q, 1H), 7.14 (m, C $_6\text{H}_5$ ).
- 14a:** IR: 1680 (CN). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.50, 5.53 (d, hept,  $J = 7$ , N-iPr), 1.83 (s, 2CH $_3$ ), 3.05, 3.42 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 3.42 (s, NCH $_3$ ), 3.87 (s, NCH $_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : 204.2, 177.1, 176.2 (3C=S), 131.1 (C=N).
- 14b:** IR: 1680 (CN). —  $^1\text{H-NMR}$ : 1.33 (d,  $J = 6.5$ , iPr), 1.72 (s, 2CH $_3$ ), 2.40, 3.17 (s, s, N(CH $_3$ ) $_2$ ), 5.30 (s, CH $_2$ ), 6.27 (s, CH $_2$ ), 7.13 (m, C $_6\text{H}_5$ ).

Tab. 2 (Fortsetzung)

14c:	IR: 1670 (CN). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.70 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.33, 3.48 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.38 (s, NCH <sub>3</sub> ), 3.90 (s, NCH <sub>3</sub> ); T <sub>c</sub> = 62°C, Δv = 7 Hz, ΔG <sup>‡</sup> = 17.9 (o-Dichlorbenzol). — <sup>13</sup> C-NMR: 181.2, 176.8, 176.7 (3C=S), 133.1 (C=N).
14d:	IR: 1660 (CN). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.18, 4.33 (t, q, J = 7, 2NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 1.38, 4.83 (t, q, J = 7, NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 1.73 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.27, 3.42 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); T <sub>c</sub> = 62°C, Δv = 11 Hz, ΔG <sup>‡</sup> = 17.6 (o-Dichlorbenzol).
14e:	IR: 1670 (CN). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.65 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.65, 3.13 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.55 (s, 2CH <sub>2</sub> ), 6.30 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.28 (m, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); T <sub>c</sub> = 83°C, Δv = 30 Hz, ΔG <sup>‡</sup> = 18.0 (o-Dichlorbenzol).
15:	IR: 1620 (stark, CN). — <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /CD <sub>3</sub> CN 1:1): 1.37, 5.97 (d, hept, J = 6.5, iPr), 1.62 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.35 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.38, 3.58 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 7.43 (m, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ).
17a:	IR: 1650 (sehr breit). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.38, 4.67 (d, hept, J = 7, iPr), 1.71 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.15, 3.19, 3.37, 3.40 (s, s, s, s, 2NCH <sub>3</sub> , N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
17b:	IR: 1660 (sehr breit, CO, CN). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.53, 4.63 (d, hept, J = 7, iPr), 1.47 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.27, 3.32 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 7.20 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
21d:	IR: 1620 (stark, CN, Imonium). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.27, 3.54 (t, q, J = 7, NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 1.26, 4.30 (t, q, J = 7, NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 1.70 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.00 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
23c:	IR: 1080 (ClO <sub>4</sub> ), 1620 (CN, Imonium), 3350 (NH). — <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN): 1.63 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.07 (d, J = 4, NCH <sub>3</sub> ), 3.57, 3.67 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NCH <sub>3</sub> ).
23e:	IR: 1090 (ClO <sub>4</sub> ), 1620 (CN, Imonium), 3330 (NH). — <sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN): 1.60 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 3.43, 3.55 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 4.68 (d, J = 6, CH <sub>2</sub> ), 5.40 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.16 (m, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).
24c:	IR: 1605, 1630 (CN, Imonium). — <sup>1</sup> H-NMR: 1.82 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.43 (s, SCH <sub>3</sub> ), 3.27 (s, NCH <sub>3</sub> ), 3.47 (s, NCH <sub>3</sub> ), 3.83, 3.97 (s, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
25:	IR: 1610 (CO), 3200 (NH). — <sup>1</sup> H-NMR <sup>91</sup> : 1.50 (s, 2CH <sub>3</sub> ), 2.70 (s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 4.67 (s, CH <sub>2</sub> ), 5.57 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.18 (m, 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).

<sup>91</sup> Im Gemisch neben 26.

Carbodiimide **10f, g**, Thioharnstoff **11g**, Thiohydantoine **12f, g**: 2.24 g (20 mmol) des Azirins **1** werden mit der äquimolaren Menge Isopropyl- (**2f**) bzw. α-Phenylethylsenföf (**2g**) zwei d auf 50°C erhitzt. Anschließend werden die gelben Reaktionsgemische i. Vak. destilliert, wobei zuerst wenig unumgesetztes **2** und dann bei höheren Temperaturen die Carbodiimide **10f, g** übergehen.

Zur Hydrolyse von **10f, g** werden diese in 50proz. wäbr. Aceton zwei d bei Raumtemp. gehalten. Anschließend wird vom Lösungsmittel befreit und **12f** aus siedendem n-Heptan umkristallisiert. Das bei der Hydrolyse von **10g** anfallende Gemisch aus dem Thioharnstoff **11g** und dem Thiohydantoin **12g** wird durch PSC (Essigester/Petrolether (60–70°C), 3:1) aufgetrennt.

Thioharnstoffe **11h, i**: 0.56 g (5.0 mmol) Azirin **1** werden mit 10 mmol tert-Butyl- (**2h**) bzw. 1-Adamantylisothiocyanat (**2i**) in 20 ml absol. Toluol 2 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende, dunkel gefärbte Gemisch in Aceton/Wasser (1:1) mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird abdestilliert, in Chloroform aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird mit PSC aufgetrennt (Essigester/Petrolether (30–50°C), 1:1). Bei den Fraktionen mit den niedrigsten R<sub>F</sub>-Werten handelt es sich um die Thioharnstoffe **11h, i**, die durch Umkristallisieren aus siedendem n-Heptan oder Chloroform/Petrolether gereinigt werden.

Unabhängige Synthese von **11f, h**: 130 mg (1.0 mmol) **13**<sup>91</sup> (Schmp. 44–46°C) in 20 ml absol. Ether wurden mit überschüssigem **2f** über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Der auskristallisierte Thioharnstoff **11f** (169 mg, 73%) war in den spektroskopischen Daten (Tab. 2) iden-

<sup>91</sup> P. Hoet, Dissertation, Univ. Catholique de Louvain 1975.

tisch mit **11f**, das aus **10f** beim Stehenlassen an der Luft entstanden war. Schmp. der authentischen Probe 150–160°C (Zers.). Nach 2 h in siedendem Aceton/Wasser (3 : 7 v/v) hatte sich **11f** in **12f** umgewandelt (90%, Tab. 1, 2). Schmp. 135–137°C (Misch-Schmp. mit direkt aus **10f** erhaltenem **12f** ohne Depression).

Entsprechend wurde aus **2h** und **13 11h** dargestellt, das mit **11h** aus **10h** in allen Eigenschaften übereinstimmte (Tab. 1, 2).

**Triazinthione 14a, b**: 0.21 g (1.0 mmol) des Carbodiimids **10f** werden mit 2 mmol Methyl-**(2c)** bzw. Benzylsenföl (**2e**) gut vermischt und etwa 20 h bei 50–60°C gehalten. Nach dem Abkühlen kristallisiert **14a** aus dem Reaktionsgemisch aus, während **14b** durch PSC abgetrennt wird (Essigester/Petrolether (60–70°C), 1 : 1). **14a, b** fallen aus Chloroform auf Zugabe von wenig Petrolether in der Tiefkühltruhe in großen blaßgelben Kristallen an.

**Thiazetidin 15**: 0.21 g (1.0 mmol) **10f** in 20 ml absol. Ether werden unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit 0.21 g (1.0 mmol) Tosylisothiocyanat (**2a**) in 10 ml absol. Ether versetzt. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert. Aus einer Lösung in Acetonitril fällt **15** auf Zugabe von Ether in der Tiefkühltruhe in farblosen Nadeln an.

**Triazinone 17a, b**: Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen **10f** und **16a** bzw. **b** entstehen **17a, b** in exothermer Reaktion. Reinigung durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether.

**Dipol 21d**: Ein Gemisch aus 0.56 g (5.0 mmol) **1** und 0.87 g (10 mmol) **2d** wird über Nacht bei 15–20°C gehalten. Das entstandene gelbe Öl wird in Acetonitril aufgenommen und hieraus **21d** durch vorsichtige Zugabe von Ether in gelben Blättchen ausgefällt.

**Umsetzung von 1 mit 2c–e bei erhöhter Temperatur. Darstellung von 12c–e, 14c–e**: 10 mmol der Senföle **2c–e** werden bei 50–70°C mit 0.56 g (5.0 mmol) **1** versetzt und bei dieser Temperatur im Falle von **2d** und **2e** ca. 2–3 h und bei der Umsetzung mit **2c** ca. 1 h gehalten. (Die Umsetzung mit **2d, e** kann auch bei 30°C über Nacht erfolgen.) Anschließend werden die gelben bis braunen Reaktionsgemische durch PSC getrennt (Essigester/Petrolether (60–70°C), 1 : 1).

Nach steigenden  $R_f$ -Werten geordnet werden jeweils die folgenden Verbindungen isoliert:

- Die aus Dimethylamin und **2c–e** entstandenen Thioharnstoffe, die an Hand ihrer Spektren oder durch Vergleich ihrer Schmelzpunkte mit Literaturwerten identifiziert wurden.
- Die Thiohydantoine **12c–e**, die aus wenig Chloroform durch Zugabe von Petrolether oder aus siedendem n-Hexan umkristallisiert wurden.
- Die Triazinthione **14c–e**, die aus Chloroform/Petrolether in der Tiefkühltruhe in großen Kristallen anfallen.

**14c** kann auch durch Eintragen von 0.25 g (1.0 mmol) **21c** in 0.73 g (10 mmol) Methylsenföl (**2c**) bei 80°C nach 1 h erhalten werden. Durch schichtchromatographische Trennung des Ansatzes (Essigester/Petrolether (60–70°C), 1 : 1) werden 0.24 g (73%) **14c** isoliert.

[231/76]