

Über Acylcarbodiimide, II¹⁾**Darstellung, Stabilität und Additionsreaktionen von Imidoylcarbodiimiden**Joachim Goerdeler* und Helmut Lohmann²⁾Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 19. November 1976

Aus Imidoyl-thioharnstoffen (**1**) wurden mit Hilfe von Cyanurchlorid/Triethylamin eine Anzahl Imidoylcarbodiimide (**2**) hergestellt und z.T. isoliert. Ihre Stabilität ist sehr stark substituentenabhängig. Sie addieren nucleophile HX-Verbindungen zu Imidoylharnstoffen, -isoharnstoffen, -isothioharnstoffen und -guanidinen (**4**, **5**). Die Cycloaddition an einige Heterocumulene liefert sechsgliedrige Ringe (**6–8**).

Acylcarbodiimides, II¹⁾**Preparation, Stability, and Addition Reactions of Imidoylcarbodiimides**

Starting from imidoyl-thioureas (**1**) and with the aid of cyanuric trichloride/triethylamine several imidoylcarbodiimides (**2**) were prepared and partly isolated. Their stability differs in a broad scale, depending on the substituents. They add nucleophilic HX-compounds to yield imidoylureas, -isoureas, and -guanidines (**4**, **5**) and form 6-membered rings (**6–8**) with some heterocumulenes by cycloaddition.

Carbodiimide mit aliphatischen und aromatischen Resten sind lange bekannt³⁾, solche mit $R-\overset{|}{C}=O$ - oder $RO-\overset{|}{C}=O$ -Resten wurden erst vor kurzem in wenigen Beispielen beschrieben⁴⁾. Im Zusammenhang mit dem Studium von Acylheterocumulenen interessierten uns Carbodiimide mit Imidoyl-, Carbamoyl- und Thioacyl-Gruppen. In dieser und folgenden Mitteilungen werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgelegt.

Herstellung und Stabilität der Imidoylcarbodiimide

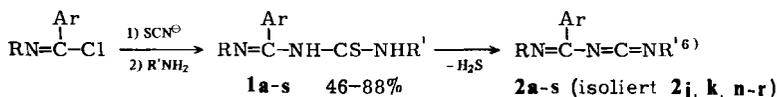
Über Imidoyl-isothiocyanate sind Imidoyl-thioharnstoffe **1** in großer Variationsbreite zugänglich⁵⁾. Wir benutzten sie u. a. zur Herstellung entsprechender Imidoylcarbodiimide **2**⁶⁾.

¹⁾ Als 1. Mittel. soll gelten: J. Goerdeler, H. Lohmann, R. Losch und S. Raddatz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2765.

²⁾ Auszug aus der Dissertation H. Lohmann, Univ. Bonn 1972.

³⁾ Übersichtsreferate: F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **67**, 107 (1967); G. Simchen in *Korte-Zymalkowski, Methodicum Chemicum*, Bd. 6, S. 778, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1974, dort auch Bibliographie (S. 793).

⁴⁾ G. Keil und P. Schlack in *Forschung in Höchst*, S. 72 (1963); R. Neidlein und E. Heukelbach, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 149; W. Lidy und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **109**, 1491 (1976). Als vermutete Zwischenverbindung: B. A. Arbuzov, N. N. Zobova und F. B. Balabanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, 1570 [*C. A.* **74**, 76350n (1971)].



1, 2	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	Ph	Ph	Ph	Ph
Ar	Ph	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Ph	Ph	Ph	Ph	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄
R'	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	Ph	t-C ₄ H ₉	DMPH	c-C ₆ H ₁₁	Ph

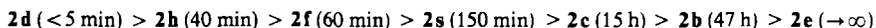
1, 2	i	j	k	l	m	n	o
R	4-O ₂ NC ₆ H ₄	DMPH	DMPH	DMPH	DMPH	DMPH	DMPH
Ar	Ph	Ph	Ph	Ph	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄
R'	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	Ph	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃

1, 2	p	q	r	s
R	DMPH	DMPH	DMPH	α-Naphthyl
Ar	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Ph
R'	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	Ph	c-C ₆ H ₁₁

DMPH = 2,6-Dimethylphenyl

Von den untersuchten Schwefelwasserstoff-Eliminierungsreagentien (HgO, AgNO₃, verschiedene Benzimidoylchloride, *N*-Acetyl-*N,N'*-diisopropylchlorformamidin⁷⁾, Triphenylphosphin/Tetrachlormethan⁸⁾, Cyanurchlorid) erwies sich das letzte, dessen Anwendung für diesen Zweck wir schon früher beschrieben haben¹⁾, hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten als das geeignetste. Auch bei 0°C und darunter findet schnelle Reaktion statt. Der Ballast an Folgeprodukten des Cyanurchlorids (das im Überschuß eingesetzt wird) störte hier nicht, weil diese unlöslich in Petrolether und fast vollständig löslich in Wasser sind. In allen Fällen konnten die Imidoylcarbodiimide durch ihre charakteristische IR-Cumulen-Bande in Lösung festgestellt werden; ihre Stabilität wechselte jedoch außerordentlich.

Von mehreren Verbindungen wurden durch Messung der zeitlichen Veränderung der Carbodiimid-Bande die Halbwertszeiten bestimmt⁹⁾. Daraus ergab sich folgende Reihe fallender Reaktivität, gemessen in der Methylenchlorid-Reaktionslösung (in Klammern Halbwertszeiten bei 0°C):



Aus dieser Reihe und einigen weiteren derartigen Messungen sind folgende Strukturabhängigkeiten ersichtlich:

⁵⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).

⁶⁾ Andere Methoden zur Herstellung von Imidoyl-carbodiimiden: J. Goerdeler, J. Haag, C. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).

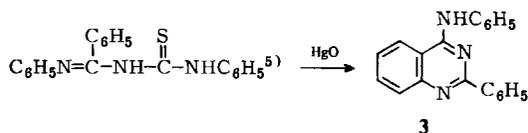
⁷⁾ K. Hartke, Chem. Ber. **99**, 3163 (1966).

⁸⁾ Siehe hierzu Lit.⁶⁾

⁹⁾ Im allgemeinen wurde gute Übereinstimmung mit einer Reaktion erster Ordnung festgestellt, Ausnahmen: **2a, b, i**.

1. R = Alkyl (Methyl, Isopropyl) wirkt besonders destabilisierend. Dabei handelt es sich um *Isomerisierungs-* und *Dimerisierungs-*Vorgänge, über die an anderer Stelle berichtet werden wird¹⁰⁾.

2. Verbindungen mit R = Phenyl tendieren, soweit aus einem Beispiel geschlossen werden kann, zur *Isomerisierung* in Chinazolin-Derivate:



Derartige Isomerisierungen sind z.B. von Imidoyl-isothiocyanaten bekannt⁵⁾.

3. Der Rest R = 2,6-Dimethylphenyl stabilisiert sehr stark; Carbodiimide mit diesem Strukturelement konnten, unabhängig von R', isoliert werden.

4. Aliphatische Reste R', insbesondere sperrige, stabilisieren besser als der Phenylrest in dieser Position. Das hängt wahrscheinlich mit geringerer Elektrophilie und höherer Abschirmung der Cumulengruppe zusammen.

Die Variation des Arylrestes Ar ließ bisher keine klaren Zusammenhänge erkennen. Verbindungen mit einem aliphatischen Rest an dieser Stelle sind bisher unbekannt.

Physikalische Eigenschaften

Die isolierten Imidoylcarbodiimide 2 dieser Arbeit sind schwachgelbe bis goldgelbe kristalline Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten und unbegrenzter Haltbarkeit.

Die *IR-Spektren* zeigen als charakteristisches Merkmal eine sehr intensive Cumulene-Bande im Bereich von 2135–2160 cm⁻¹ (CHCl₃). Hier besteht kein Unterschied zu

Tab. 1. IR-, ¹H-NMR- und UV-Spektren isolierter Imidoylcarbodiimide

Verb.	IR (CHCl ₃ ; cm ⁻¹) -N=C=N- >C=N-		¹ H-NMR (CDCl ₃ ; τ) (R)	UV (λ _{max} , nm) (lg ε) obere Reihe: n-Heptan unt. Reihe: Methylenchlorid	
2j	2135	1615	8.99 s, 9 H	245 (4.46) 258 (4.30)	ca. 335 (ca. 2.90) ^{a)}
k	2130	1615	6.9–7.4 m, 1 H 8.3–9.2 m, 10 H	246 (4.47) 263 (4.30)	ca. 335 (ca. 2.83)
n	2145	1620	7.0–7.3 m, 1 H 8.2–9.2 m, 10 H	252 (4.49) 272 (4.35)	332 (2.85)
o	2140	1610	7.47 s, 3 H	268 (4.40)	342 (2.78)
p	2160	1610	8.98 s, 9 H	270 (4.39) 271 (4.41)	353 (2.61) ^{b)}
q	2150–2155	1615–1620	6.9–7.2 m, 1 H 8.3–9.2 m, 10 H	269 (4.47) 258 (4.33)	347 (2.76) ^{b)}
r	2150	1620		270 (4.51) 257 (4.42)	ca. 360 (ca. 3.10) ^{b)}

^{a)} Schwache Schulter.

^{b)} Schwaches Maximum.

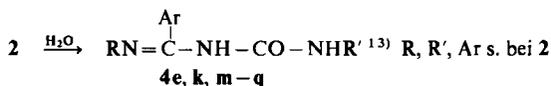
¹⁰⁾ Diplomarbeit W. Eggers, Univ. Bonn 1976.

Alkylcarbodiimiden³⁾ und Benzoyl-*tert*-butylcarbodiimid⁴⁾. (Dagegen besitzen Diarylcarbodiimide jeweils zwei Banden in diesem Bereich¹¹⁾.) Eine weitere charakteristische Bande mittlerer Intensität bei 1610–1620 cm⁻¹ wird als Imin-Bande gedeutet. – Die ¹H-NMR-Spektren zeigen keine Besonderheiten; die beiden Methylgruppen der 2,6-Dimethylphenyl-Gruppe geben stets ein scharfes Singulett bei $\tau = 7.87\text{--}7.90$ (CDCl₃).

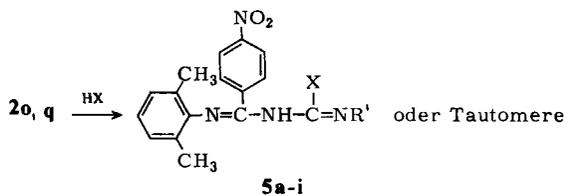
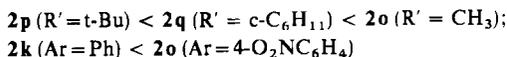
Die UV-Spektren lassen eine Hauptbande bei 245–270 nm (n-Heptan) erkennen, abhängig von R und auch vom Lösungsmittel, und eine Nebenbande geringer Intensität (oft nur als Schulter) bei 332–360 nm. Sie ist in Methylenchlorid nicht erkennbar, vermutlich wegen hypsochromer Verschiebung (n → π^* -Übergang einer Imingruppe). Einzelheiten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Additionsreaktionen

Die Carbodiimide **2** addieren Wasser sehr langsam zu **4**, die Reaktion wird beschleunigt durch OH⁻- und besonders H₃O⁺-Ionen (zum Vergleich: Dicyclohexylcarbodiimid bleibt in Wasser/Aceton mit oder ohne Zusatz von OH-Ionen über viele Tage unverändert, reagiert aber sehr schnell mit verdünnten Säuren¹²⁾).



In systematischen Versuchen wurden folgende Reihen wachsender Additions-geschwindigkeit festgestellt:



5	a	b	c	d	e	f	g ¹⁴⁾	h	i ¹⁵⁾
R'	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃
X	OC ₂ H ₅	OC ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₆ H ₅	SC ₂ H ₅	SC ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁ NH	c-C ₆ H ₁₁ NH	PhNH

¹¹⁾ G. D. Meakins und R. J. Moss, J. Chem. Soc. 1957, 993.

¹²⁾ Über die Strukturabhängigkeit der katalysierten Wasseraddition von Diarylcarbodiimiden: S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimmer, Liebigs Ann. Chem. 579, 77, 87 (1953).

¹³⁾ Die Imidoylharnstoffe **4** wurden z. T. nur beiläufig bei Versuchen zur H₂S-Eliminierung aus den Thioharnstoffen **1** gewonnen.

¹⁴⁾ Auch **2e** gab mit Cyclohexylamin ein entsprechendes Addukt (s. exp. Teil).

¹⁵⁾ Als Hydrochlorid isoliert.

Die Reihen gelten für die Reaktion mit und ohne Katalyse; besonders auffallend ist die geringere Reaktivität von **2p** im Vergleich mit **2q, o** in verdünnter Säure.

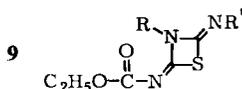
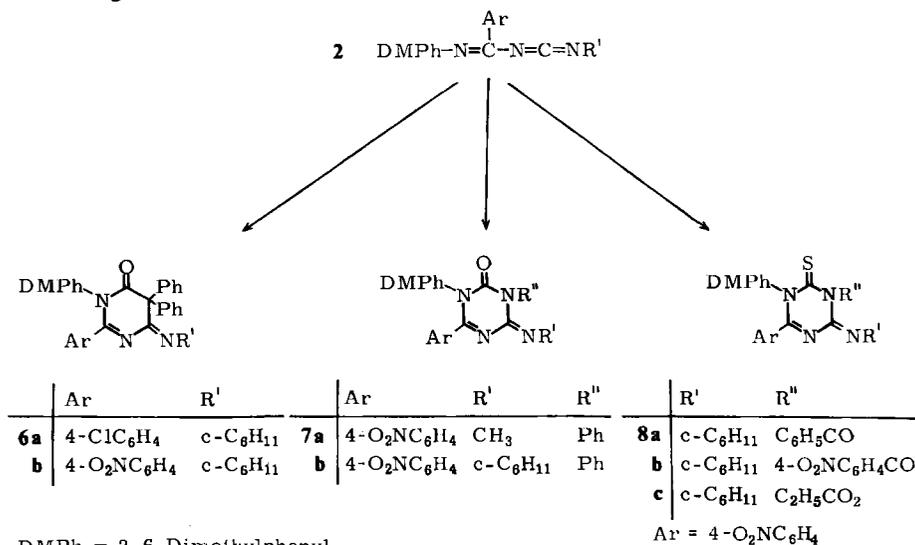
Entsprechend lassen sich andere nucleophile HX-Verbindungen zu **5** addieren.

Die Reaktion mit Ethanol mußte mit Ethylat katalysiert werden, die übrigen Additionen erfolgten ohne Zusatz bereits bei Raumtemperatur hinreichend schnell. Es sind also die gleichen Reaktionen, die auch einfache Carbodiimide eingehen, aber sie verlaufen hier schneller¹⁶⁾.

Die Carbodiimide **2** bzw. ihre Vorstufen **1** können demnach zur gezielten Herstellung von Imidoylharnstoffen, -iso(thio)harnstoffen und -guanidinen dienen. Demgegenüber sind Carbamoylierungen und Imidoylierungen von *N*-monosubstituierten Amidinen – ein anderer Zugang zu den Verbindungen **4** und **5** – grundsätzlich nicht eindeutig.

Cycloadditionen

Die stabilen Imidoylcarbodiimide **2** dieser Arbeit sind zu Cycloadditionen nur beschränkt geeignet. Mit einigen Heterocumulenen wurden 1:1-Addukte erhalten; hierbei mußten meist erheblich drastischere Reaktionsbedingungen als bei einfachen Carbodiimiden gewählt werden.



Die angegebenen Pyrimidin- (**6**) und Triazin-Strukturen (**7**, **8**) werden aus den Spektren (Tab. 2) gefolgt. Die als C=O-Bande gedeutete starke Absorption bei 1680–1690 cm⁻¹ der Keten-Addukte **6** schließt eine β-Lactam-Struktur aus (das Addukt von Diphenyl-

¹⁶⁾ So addiert z. B. Dicyclohexylcarbodiimid Phenol (unkatalysiert) merklich erst bei höheren Temperaturen (*E. Vohwinkel*, Chem. Ber. **96**, 1702 (1963)).

keten an Dicyclohexylcarbodiimid absorbiert bei 1808 cm^{-1} ¹⁷⁾). Wegen der höheren Lage dieser Bande (1715 cm^{-1}) bei den Phenylisocyanat-Addukten **7** ist die gleiche Aussage hier weniger sicher (das Addukt aus Phenylisocyanat und Diphenylcarbodiimid absorbiert bei 1730 cm^{-1} ¹⁸⁾). Doch gibt das Massenspektrum von **7a** keine Fragmente $M - \text{CH}_3\text{NCO}$ oder $M - \text{CH}_3\text{NCNC}_6\text{H}_5$, die bei einem 2 + 2-Cycloaddukt zu erwarten wären. — Die Carbonylbanden von **8a** (1700 cm^{-1}) und **8c** (1750 cm^{-1}) zeigen 1., daß die Acylisothiocyanate nicht die Tetrade O—C—N—C als Ringglied beigesteuert haben, 2., daß eine Thiazetidin-Struktur **9**, die bei den Addukten aus einfachen Carbodiimiden und aktiven Isothiocyanaten ermittelt wurde¹⁹⁾, hier unwahrscheinlich ist. (Das Thiazetidin **9**, R = Methyl, R' = *tert*-Butyl, absorbiert bei $1587 - 1653\text{ cm}^{-1}$ ¹⁹⁾.)

Tab. 2. Spektroskopische Daten von **6–8**

	IR-Banden (cm^{-1} , CHCl_3)		NMR-Signale (δ , ppm, CDCl_3)	UV-Maxima (Dioxan, nm, lg ϵ)	Massen- Peaks (<i>m/e</i>)
6a	1680 s	1600 s	¹ H: 0.8–2.0 m		
	1585 m	1470 w	2.17 s		
	1430 w	1340 m	7.0–7.75 m		
6b	1690 ss	1610 s	¹ H: 0.9–2.1 m	269 (3.28)	570 (M^+)
	1590 s	1580 s	2.13 s 6.9–8.2 m	365 (4.23)	542, 540
	1510 s	1340 s–ss	¹³ C: 169.4; 153.4; 152.3 u. a.		512, 376 345 u. a.
7a	1715 s	1630 s	¹ H: 2.21 s (6H)	267 (4.29)	
	1610 s	1590 s	3.18 s (3H)	ca. 285 (Sch)	
	1580 m–s	1515 m	6.9–8.0 m		
	1380 s	1360 s			
7b	1715 s	1630 s	¹ H: 1.0–1.9 m	268 (4.36)	
	1610 s	1590 s	2.22 s	ca. 280 (Sch)	
	1580 m–s	1515 m	ca. 3.9–4.0 m (flach)		
	1360 (Sh 1375) s		6.9–8.1 m		
8a	1700 m	1600 w	¹ H: 1.0–2.3 m	250 (4.48)	539 (M^+)
	1585 w	1555 ss	2.07 s ca. 4.9 m	293 (4.53)	509, 458,
	1520 m–s	1495 s	6.4–7.8 m		434, 404
	1470 s	1435 s			295 u. a.
8b	1700 m	1600 w	¹ H:	ca. 265 (Sch)	
	1585 w	1550 s	2.06 s	292 (4.59)	
	1520 m–s	1495 s			
	1470 s	1430 s			
8c	1750 m	1605 w	¹ H:	255 (4.48)	
	1590 w	1565 s	1.30 t 2.14 s	289 (4.59)	
	1510–1520 m		4.31 q		
	1470 m	1440 s	7.0–8.1 m		

¹⁷⁾ J. C. Martin, R. D. Burpitt, P. G. Gott, M. Harris und R. H. Meen, J. Org. Chem. **36**, 2205 (1971).

¹⁸⁾ W. J. Farrissey, R. J. Ricciardi und A. A. Sayigh, J. Org. Chem. **33**, 1913 (1968).

¹⁹⁾ H. Ulrich, B. Tucker und A. A. Sayigh, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3484 (1972).

Wesentlich schneller als die besprochenen Heterocumulene reagieren Toluolsulfonyl- und Chlorsulfonyl-isocyanat. Überraschend erhielt man Produkte, die formal einer Addition von HNCO an das Imidoylcarbodiimid entsprechen; sie enthalten also keine Sulfonylgruppe. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für Unterstützung des Forschungsvorhabens.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop, korrigiert. Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3s nach dem Aufstreuen. — Molmassen: Dampfdruckosmometer.

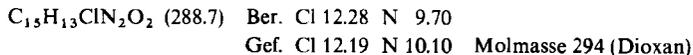
1. Imidoylchloride

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.1 mol Amid wird unter Rühren mit 1.3 mol Thionylchlorid solange auf 80–90°C erhitzt, bis eine Lösung erreicht ist; parallel dazu klingt die SO₂- und HCl-Entwicklung ab. Der Überschuß an Thionylchlorid wird i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. mit vorgeschaltetem KOH-Rohr destilliert bzw. aus Petrolether umkristallisiert. Die dargestellten Imidoylchloride sind leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Benzol.

4-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoylchlorid: Ausb. 84%, gelbes Öl. Sdp. 163°C/2 Torr, n_D^{18} 1.6167, Schmp. –32 bis –34°C.



N-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoylchlorid: Ausb. 87%, hellgelbe dünne Plättchen (Petrolether), Schmp. 94°C, Sdp. 169°C/0.2 Torr.



2. Imidoyl-thioharnstoffe 1

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu der acetonischen Lösung stöchiometrischer Mengen Imidoylchlorid und Natriumrhodanid tropft man bei 0°C unter Rühren die berechnete Menge des in Aceton gelösten Amins. Das Gemisch wird über Nacht bei 0°C gerührt, der Niederschlag über eine G4-Fritte abgetrennt und die Lösung bei 20–30°C i. Vak. zur Trockne abgedampft. Niederschlag und Trocknungsrückstand werden gleichartig, aber getrennt aufgearbeitet: Man wäscht zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser und kristallisiert nach dem Trocknen um (Tab. 3).

3. Imidoylcarbodiimide 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bei einem 0.01 molaren Ansatz wird wie folgt verfahren: Man löst 0.01 mol Imidoyl-thioharnstoff 1 und 0.1 mol Triethylamin bei Raumtemp. in ca. 80 ml Methylenchlorid. Nach Abkühlen auf 0°C setzt man unter Eiskühlung und Rühren 0.02 mol Cyanurchlorid (2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) portionsweise und zügig zu. Nach 15 min tropft man ca. 150 ml Petrolether (Sdp. 60–95°C) unter Rühren schnell ein, wobei sich ein gelber bis orangefarbener Niederschlag abscheidet. Es wird abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Vereinigte Mutterlauge und Waschflüssigkeit werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand kristallisiert man aus Petrolether um. — Außer in Petrolether sind die Imidoylcarbodiimide in allen organischen Lösungsmitteln schon bei Raumtemp. sehr gut löslich (Tab. 4).

Tab. 3. Imidothioharnstoffe I

I	-thioharnstoff	Ansatz- Größe % Ausb.	Charakteristik Zers.-P. (°C)	Summenformel		Analyse	
				Molmasse Ber.	Gef.	N	S
a	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -(<i>N</i> -methyl- benzimidoyl)-	0.05 55	Farblose Nadelchen (Essigester) 169	$C_{15}H_{21}N_3S$ 275.4		Ber. 15.25 Gef. 15.47	11.64 11.70
b	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -(<i>N</i> -methyl- 4-nitrobenz- imidoyl)-	0.25 75	Goldgelbe Quader (Aceton/Wasser) 173	$C_{15}H_{20}N_4O_2S$ 320.4		Ber. 17.48 Gef. 17.70	10.00 10.70
c	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -(<i>N</i> -isopropyl- benzimidoyl)-	0.1 65	Farbl. kurze Stäbchen (Ethanol) 143	$C_{17}H_{25}N_3S$ 303.4	284 (CH_2Cl_2)	Ber. Gef.	10.56 10.73
d	<i>N</i> -(<i>N</i> -Isopropyl- benzimidoyl)- <i>N'</i> -phenyl-	0.1 46	Fast farblose 6-eckige Säulen (Ethanol) 150	$C_{17}H_{19}N_3S$ 297.4	307 (CH_2Cl_2)	Ber. 14.12 Gef. 14.50	10.77 10.46
e	<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -(<i>N</i> -phenyl- benzimidoyl)-	0.1 77	Farblose Nadeln (Ethanol) 169	$C_{18}H_{21}N_3S$ 311.4		Ber. 13.49 Gef. 13.76	
f	<i>N</i> -(2,6-Dimethyl- phenyl)- <i>N'</i> -(<i>N</i> - phenylbenz- imidoyl)-	0.1 78	Farbl. kurze Stäbchen (Ethanol) 169	$C_{22}H_{21}N_3S$ 359.5		Ber. 11.68 Gef. 11.44	8.92 9.05
g	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -(4-nitro- <i>N</i> -phenylbenz- imidoyl)-	0.2 67	Farbl. verfilzte Nadeln (Essigester) 214	$C_{20}H_{22}N_4O_2S$ 382.5		Ber. 14.64 Gef. 14.94	8.38 8.46
h	<i>N</i> -(4-Nitro- <i>N</i> - phenylbenz- imidoyl)- <i>N'</i> -phenyl-	0.4 73	Hellgelbe Nadeln (Essigester) 163	$C_{20}H_{16}N_4O_2S$ 376.4		Ber. 14.88 Gef. 14.59	8.51 8.62
i	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(4-nitro- phenyl)benz- imidoyl]-	0.4 74	Hellgelbe Nadelchen (Aceton) 214	$C_{20}H_{22}N_4O_2S$ 382.5		Ber. 14.64 Gef. 15.18	8.38 8.50
j	<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(2,6-di- methylphenyl)- benzimidoyl]-	0.05 84	Blaßgelbe, dicke Rhomben (Essigester) 182	$C_{20}H_{25}N_3S$ 339.5		Ber. 12.37 Gef. 12.95	9.44 9.65
k	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(2,6-di- methylphenyl)- benzimidoyl]-	0.1 83	Blaßgelbe Rhomben (Essigester) 163	$C_{22}H_{27}N_3S$ 365.5	372 (Dioxan)	Ber. 11.49 Gef. 11.48	8.77 8.93
l	<i>N</i> -[<i>N</i> -(2,6-Di- methylphenyl)- benzimidoyl]- <i>N'</i> -phenyl-	0.1 83	Hellgelbe Säulen (Ethanol) 161	$C_{22}H_{21}N_3S$ 359.5	377 (CH_2Cl_2)	Ber. 11.68 Gef. 11.91	8.92 9.23
m	<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -[4-chlor- <i>N</i> -(2,6-dimethyl- phenyl)benz- imidoyl]-	0.05 70	Fahlgelbe kleine Rechtecke (Essigester) 189	$C_{20}H_{24}ClN_3S$ 373.9		Ber. 11.23 Gef. 11.66	8.57 8.78

Tab. 3 (Fortsetzung)

I	-thioharnstoff	Ansatz- Größe % Ausb.	Charakteristik Zers.-P. (°C)	Summenformel Molmasse		Analyse	
				Ber.	Gef.	N	S
n	<i>N</i> -[4-Chlor- <i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]- <i>N'</i> -cyclohexyl-	0.05	Fahlgelbe rechteckige	$C_{22}H_{26}ClN_3S$	Ber. 10.50		
		88	Tafeln (Essigester) 196	400.0 416 (Dioxan)	Ber. 10.93 8.86 9.19		
o	<i>N</i> -[<i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]- <i>N'</i> -methyl-	0.1 67	Gelbe glänzende Schuppen (Ethanol) 214	$C_{17}H_{18}N_4O_2S$ 342 (Dioxan)	Ber. 16.36 9.54	9.36	
p	<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-	0.3 71	Gelbe pfeilförmige Stäbchen (Essigester) 179	$C_{20}H_{24}N_4O_2S$ 384.5	Ber. 14.57 8.62		
q	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-	0.05 83	Gelbe pfeilförmige Stäbchen (Essigester) 208	$C_{22}H_{26}N_4O_2S$ 410.5 406 (Dioxan)	Ber. 13.64 8.08	7.81	
r	<i>N</i> -[<i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]- <i>N'</i> -phenyl-	0.05 73	Goldgelbe kleine Quader (Essigester) 178	$C_{22}H_{20}N_4O_2S$ 404.5	Ber. 13.85 8.16	7.92	
s	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -[<i>N</i> -(1-naphthyl)benzimidoyl]-	0.1 68	Goldgelbe kurze Stäbchen (Aceton/Wasser) 190	$C_{24}H_{25}N_3S$ 387.5 357 (CH_2Cl_2)	Ber. 10.84 8.45	8.27	

4. 4-Anilino-2-phenylchinazolin (3)

a) Aus Carbodiimid: Man schüttelt 3.3 g (0.01 mol) *N*-Phenyl-*N'*-(*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff⁵⁾ in 30 ml Methylenchlorid mit 4.4 g (ca. 0.02 mol) gelbem Quecksilberoxid bei Raumtemp., gibt nach 1 h nochmals 2.2 g (ca. 0.01 mol) Quecksilberoxid zu und schüttelt 1 weitere h. Das Gemisch wird zentrifugiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Ausb. 2.0 g (68%), farblose kurze Spieße, Schmp. 152°C (aus Benzol/Petrolether); gut löslich in Dioxan, Chloroform, Methylenchlorid, Essigester und Aceton, mäßig in Benzol.

b) Aus 4-Chlor-2-phenylchinazolin²⁰⁾: 0.96 g (4.0 mmol) des Chinazolins werden mit 0.47 g (5.0 mmol) Anilin in 10 ml siedendem Aceton gelöst. Man gibt 15 ml Wasser, das 4 Tropfen konz. Salzsäure enthält, zu und kocht 40 min unter Rückfluß. Das Aceton wird i. Vak. entfernt. Nach Neutralisieren des wäbr. Rückstandes mit 2 N NH_4OH wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das farblose Produkt wird in ca. 120 ml siedendem Ethanol gelöst und in der Siedehitze bis zur einsetzenden Trübe mit Wasser versetzt (ca. 160 ml). Ausb. 0.70 g (59%); die Substanz ist mit der unter a) erhaltenen identisch (Schmp., Misch.-Schmp., IR-Spektrum).

$C_{20}H_{15}N_3$ (297.3) Ber. N 14.13 Gef. N 13.84 Molmasse 298 (Dioxan)

²⁰⁾ Nach der Methode von J. R. Keneford, J. S. Morley, J. C. Simpson und P. H. Wright, J. Chem. Soc. 1950, 1104.

Tab. 4. Imidoylcarbodiimide 2

2	-carbodiimid	Ansatz- Größe % Ausb.	Charakteristik Schmp. (°C)	Summenformel		Analyse		
				Molmasse Ber.	Gef.	C	H	N
j	<i>tert</i> -Butyl-[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-	0.01 53	Hellgelbe verfilzte Nadelchen 39	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ 305.4		Ber. 78.65 Gef. 78.46	7.59 8.26	13.75 14.94
k	Cyclohexyl-[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-benzimidoyl]-	0.03 75	Hellgelbe kurze Stäbchen 43	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ 331.4	344.4 (Dioxan)	Ber. 79.72 Gef. 79.84	7.60 7.91	12.67 12.52
n	[4-Chlor- <i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-cyclohexyl-	0.01 85	Hellgelbe Stäbchen 60	C ₂₂ H ₂₄ ClN ₃ 364.9		Ber. 72.24 Gef. 72.36	6.61 6.74	11.48 12.29
o	[<i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]methyl-	0.05 81	Goldgelbe dünne Plättchen 110	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ 308.3	320.7 (Dioxan)	Ber. 66.22 Gef. 66.19	5.23 5.55	18.17 18.03
p	<i>tert</i> -Butyl[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-	0.01 57	Goldgelbe Stäbchen 96	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ 350.4	342 (Dioxan)	Ber. 68.55 Gef. 68.47	6.32 6.00	15.99 16.50
q	Cyclohexyl-[<i>N</i> -(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-	0.03 88	Goldgelbe Stäbchen 117	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ 376.4	370 (Dioxan)	Ber. 70.19 Gef. 70.14	6.42 6.46	14.88 14.97
r	[<i>N</i> -(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]phenyl-	0.01 77	Gelbe sechseckige Schuppen 103	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂ 370.4		Ber. Gef.		15.12 15.02

5. Imidoylharnstoffe 4

a) *Aus 2 mit wäßriger Säure*: Zur präparativen Anwendung eignet sich am besten folgende Darstellungsmethode: Man löst 3 mmol Imidoylcarbodiimid 2 in 30 ml Aceton und versetzt mit 1 ml Wasser und 2–3 Tropfen 2 N HCl. Aus der Lösung scheidet sich bald der Imidoylharnstoff ab. Man erhält die analysenreine Substanz durch Waschen mit Aceton, Wasser, Aceton.

b) *Aus 2 mit Oxalsäure*: Im Zuge der Gehaltsbestimmung roher Imidoylcarbodiimide mit überschüssiger Oxalsäure in Dioxan²¹⁾ wurden einige Imidoylharnstoffe folgendermaßen isoliert: Nach beendeter gasvolumetrischer Bestimmung wurde das Dioxan i. Vak. entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und der Überschuß an Oxalsäure mit Wasser ausgewaschen. Nach Trennung der beiden Phasen wurde das Methylenchlorid i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten hängen hier im wesentlichen vom Carbodiimid-Gehalt der Rohprodukte ab; sie decken sich i. allg. gut mit den gasvolumetrisch ermittelten Werten.

c) *Aus 1 mit wäßrigem AgNO₃*: Zu 5.0 mmol Imidoyl-thioharnstoff und 10 mmol Triethylamin in 120 ml Aceton wird eine Lösung von 10 mmol Silbernitrat in 10 ml Wasser getropft. Das

²¹⁾ Methode von F. Zetzsche und A. Fredrich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 363 (1939).

Gemisch rührt man über Nacht, befreit es von ausgefallenem Silbersulfid und entfernt das Aceton i. Vak. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert (Tab. 5).

Tab. 5. Imidoylharnstoffe 4

4	-harnstoff	Methode % Ausb.	Charakteristik Zers.-P. (°C)	Summenformel Molmasse		Analyse		
				Ber.	Gef.	C	H	N
e	<i>N-tert-Butyl-N'-(N-phenylbenzimidoyl)-</i>	c 81	Farblose Nadeln 181	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O 295.4	Ber. Gef.			14.22 13.96
				(CH ₂ Cl ₂) 312— 316				
k	<i>N-Cyclohexyl-N'-[N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-</i>	a 85	Farblose 6-eckige Plättchen 177	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O 349.4	Ber. Gef.			12.02 11.84
m	<i>N-tert-Butyl-N'-[4-chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-</i>	b 49	Schwachgelbe Rauten 210	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O 357.9	Ber. Gef.			11.74 12.43
n	<i>N-[4-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-N'-cyclohexyl-</i>	b 52	Farblose Rauten 192	C ₂₂ H ₂₆ ClN ₃ O 383.9	Ber. Gef.	68.82 69.15	6.82 7.11	10.94 11.37
				(Dioxan) 375				
o	<i>N-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-N'-methyl-</i>	a 95	Hellgelbe kurze Stäbchen 238	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₃ 326.3	Ber. Gef.			17.16 17.32
p	<i>N-tert-Butyl-N'-[N-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-</i>	a 90	Gelbe, sechseckige Plättchen 208	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₃ 368.4	Ber. Gef.			15.19 15.80
q	<i>N-Cyclohexyl-N'-[N-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-</i>	a 99	Gelbe Rauten 198	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₃ 394.5	Ber. Gef.	66.98 67.25	6.64 6.90	14.20 14.24
				(Dioxan) 416				

Die Verbindungen 4 sind bei Raumtemp. gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig bis wenig löslich in Dioxan, Benzol, Ethanol, Essigester, Aceton und Acetonitril; unlöslich in Ether und Petrolether.

6. Imidoyl-isoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidine 5

N-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-O-ethyl-N'-methylisoharnstoff (5a): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** in 30 ml Methylenchlorid werden mit etwa der stöchiometrischen Menge verdünnter ethanolischer Natriumethylat-Lösung versetzt; die Reaktion erfolgt augenblicklich. Die Lösung wird 3 mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Ethanol Ausb. 0.70 g (66%) orangefelbe Nadelchen, Schmp. 95°C; gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig bis wenig löslich in Benzol und Dioxan, sehr wenig in Petrolether, Ether, Essigester und Acetonitril. Die Substanz neigt, wie alle Verbindungen 5, zu Kristallisationsverzug.

C₁₉H₂₂N₄O₃ (354.4) Ber. N 15.81 Gef. N 16.07 Molmasse 350 (CH₂Cl₂)

N-[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-*N*'-methyl-*O*-phenylisoharnstoff (**5b**): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** und 0.29 g (3 mmol) Phenol werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Verschwinden der Cumulen-Absorption wird das Lösungsmittel abgezogen. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert rasch durch; es wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.15 g (95%) orangegelbe Nadelchen; Zers.-P. 129°C; löslich in Ether und Acetonitril, gut löslich in Benzol, Dioxan und Essigester, sehr gut in Chloroform und Methylenchlorid.

$C_{23}H_{22}N_4O_3$ (402.4) Ber. N 13.92 Gef. N 14.18 Molmasse 379 (CH_2Cl_2)

N-Cyclohexyl-*N*'-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-*O*-ethylisoharnstoff (**5c**): Analog **5a** aus 1.13 g (3.0 mmol) **2q**; Ausb. 0.80 g (63%) goldgelbe Plättchen, Schmp. 117°C.

$C_{24}H_{30}N_4O_3$ (422.5) Ber. C 68.22 H 7.15 N 13.26
Gef. C 67.78 H 7.18 N 13.39 Molmasse 391 (CH_2Cl_2)

N-Cyclohexyl-*N*'-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-*O*-phenylisoharnstoff (**5d**): Analog **5b** aus 1.13 g (3.0 mmol) **2q** und 0.29 g (3.0 mmol) Phenol; Ausb. 1.3 g (92%) zitronengelbe kurze Balken, Zers.-P. 156°C.

$C_{28}H_{30}N_4O_3$ (470.5) Ber. N 11.90 Gef. N 11.96 Molmasse 433 (CH_2Cl_2)

N-Cyclohexyl-*N*'-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-*S*-ethylisothioharnstoff (**5e**): Analog **5b** aus 1.13 g (3.0 mmol) **2q** und 0.20 g (3.0 mmol) Ethanthiol; Ausb. 1.15 g (87%) kräftig gelbe, dünne Rauten. Zers.-P. 118°C; sehr gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, gut in Ether und Essigester, wenig löslich in Petrolether.

$C_{24}H_{30}N_4O_2S$ (438.6) Ber. N 12.77 S 7.31
Gef. N 13.95 S 7.21 Molmasse 428 (CH_2Cl_2)

N-[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-*N*'-methyl-*S*-phenylisothioharnstoff (**5f**): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** und 0.33 g (3.0 mmol) Thiophenol werden in 30 ml Methylenchlorid 1 h bei Raumtemp. belassen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an einer Kieselgel-Säule chromatographiert (Laufmittel Chloroform/Aceton 4:1). Nach Umkristallisation aus Ethanol Ausb. 0.70 g (56%) kräftig gelbe dünne Quader; Zers.-P. 130°C; sehr gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, gut in Benzol, Ether, Essigester und Acetonitril, wenig in Petrolether.

$C_{23}H_{22}N_4O_2S$ (418.5) Ber. N 13.38 S 7.66
Gef. N 14.01 S 7.89 Molmasse 393 (CH_2Cl_2)

1-Cyclohexyl-3-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-2-methylguanidin (**5g**): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** und 0.30 g (3.0 mmol) Cyclohexylamin werden in 20 ml Benzol bei Raumtemp. gelöst. Nach 1½ h wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Benzol/Ether umkristallisiert. Ausb. 1.15 g (94%) kräftig gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 212°C; gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig bis wenig in Dioxan, Essigester, Aceton und Benzol, unlöslich in Petrolether.

$C_{23}H_{29}N_5O_2$ (407.5) Ber. N 17.18 Gef. N 17.52 Molmasse 376 (CH_2Cl_2)

1,2-Dicyclohexyl-3-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]guanidin (**5h**): Analog **5g** aus 0.38 g (1.0 mmol) **2q** und 0.10 g (1.0 mmol) Cyclohexylamin. Reaktionszeit 4 h, Ausb. 0.37 g (78%) orange Quader (Petrolether, Sdp. 60–95°C), Schmp. 195°C, gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig bis wenig löslich in Dioxan, Aceton, Benzol, Ether und Essigester.

$C_{28}H_{37}N_5O_2$ (475.6) Ber. N 14.72 Gef. N 14.98

1-[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-4-nitrobenzimidoyl]-2-methyl-3-phenylguanidin-hydrochlorid (**5i**·HCl): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** in 30 ml Methylenchlorid werden mit 0.39 g (3.0 mmol) Anilin-hydrochlorid versetzt. In gleichem Maße, wie die Reaktion abläuft, löst sich das Hydrochlorid. Nach 3 h ist

die Umsetzung beendet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.45 g (34%) gelbgraues, mikrokristallines Pulver. Zers.-P. 203°C; gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Ethanol, mäßig in Dioxan, unlöslich in Benzol.

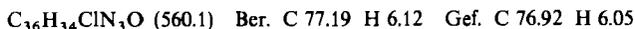


2-*tert*-Butyl-1-cyclohexyl-3-(*N*-phenylbenzimidoyl)-guanidin: 3.1 g (10 mmol) **1e** werden in 50 ml Methylenchlorid mit 4.4 g (20 mmol) gelbem Quecksilberoxid unter Zusatz von Magnesiumsulfat 2 h Raumtemp. geschüttelt. Die Mischung wird zentrifugiert, die Lösung mit 1.0 g (10 mmol) Cyclohexylamin versetzt und über Nacht verschlossen aufbewahrt. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierte man den festen gelben Rückstand aus Petrolether (Sdp. 60–95°C) um; Ausb. 2.5 g (66%) hellgelbe Nadeln, Zers.-P. 125°C; gut löslich in Benzol, Chloroform, Methylenchlorid, Essigester und Aceton, mäßig in Dioxan und Ethanol.



7. Cycloaddukte

2-(4-Chlorphenyl)-6-(cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-5,5-diphenyl-5,6-dihydro-4(3H)-pyrimidinon (**6a**)²²⁾: 1.5 g (4.1 mmol) **2n** und 1.0 g (5.1 mmol) Diphenylketen werden in 30 ml Methylenchlorid stehengelassen. Nach 3 h werden weitere 4 Tropfen Diphenylketen zugesetzt. Nach Verschwinden der Carbodiimid-Bande (ca. 24 h) wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand in 30 ml Ethanol gelöst. Nach 14 d werden die ausgefallenen Kristalle isoliert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.74 g (33%) farblose Kristalle, Schmp. 167°C, gut löslich in Benzol, mäßig in Aceton, Dioxan.



6-(Cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-5,5-diphenyl-5,6-dihydro-4(3H)-pyrimidinon (**6b**): 3.77 g (10 mmol) **2q** und 2.5 g (13 mmol) Diphenylketen werden in 80 ml Methylenchlorid gelöst. Nach 24 h zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausb. 4.85 g (90%) hellorange Stäbchen, Schmp. 181°C, gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig bis wenig löslich in Benzol, Dioxan und Aceton, sehr wenig löslich in Ethanol und Essigester.



3-(2,6-Dimethylphenyl)-6-(methylimino)-4-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-3,6-dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-on (**7a**): 0.93 g (3.0 mmol) **2o** und 0.37 g (3.0 mmol) Phenylisocyanat werden 15 min auf 100–110°C erhitzt. Beim Abkühlen der Schmelze bildet sich eine glasartige Masse, die nur langsam kristallisiert. Die zerkleinerte, mit Ether gewaschene Substanz wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (69%) hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 266°C (schwache Zers.). Die Verbindung ist sehr gut löslich in Chloroform, gut in Dioxan und Aceton, mäßig löslich in Ethylacetat und Acetonitril.



6-(Cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-3,6-dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-on (**7b**): Aus 1.13 g (3.0 mmol) **2q** analog **7a**, Reaktionszeit 2 h; Ausb. 1.16 g (78%) hellgelbe kleine Stäbchen (aus Benzol/Petrolether Sdp. 60–95°C 1:10). Die Substanz schmilzt zunächst bei 197°C, die nach dem Abkühlen erhaltene Festsubstanz erneut bei 210°C.



1-Benzoyl-6-(cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-3,6-dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-thion (**8a**): 1.13 g (3.0 mmol) **2q** und 0.49 g (3.0 mmol) Benzoylisothiocyanat werden

²²⁾ Von W. Eggers hergestellt.

bis zum Verschwinden der Cumulen-Banden (IR) (ca. 3 Wochen) in 30 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, die gelbe Festsubstanz in wenig Chloroform aufgenommen und über eine Kieselgel-Säule (50 g, „Woelm“, 0.063–0.1 mm; Eluierungsmittel Benzol) gereinigt. Ausb. 0.95 g (59%) kanariengelbe, sehr feine, kurze Stäbchen (Benzol), Schmp. 230°C (schwache Zers.). Gut löslich in Dioxan und Methylenchlorid, löslich in Essigester, Aceton und Acetonitril, sehr wenig löslich in Ether und Ethanol.

$C_{30}H_{29}N_5O_3S$ (539.7) Ber. N 12.97 S 5.94 Gef. N 12.90 S 6.22

6-(Cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-1-(4-nitrobenzoyl)-4-(4-nitrophenyl)-3,6-dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-thion (**8b**): 1.13 g (3.0 mmol) **2q** und 0.63 g (3.0 mmol) 4-Nitrobenzoylisothiocyanat werden bis zum Verschwinden der Cumulen-Banden (ca. 15 d) in 30 ml Methylenchlorid unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Gemisch mehrerer Substanzen über eine Kieselgel-Säule (350 g, „Woelm“, 0.063–0.1 mm) mit Benzol/Aceton (10:1) als Fließmittel aufgetrennt. Die ersten Fraktionen enthalten die gewünschte Substanz. Ausb. 1.0 g (57%) orangefarbene Lanzen (Benzol/Ether), Zers.-P. 253°C; gut bis sehr gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid, wenig löslich in Dioxan, Essigester und Acetonitril, unlöslich in Ether und Ethanol.

$C_{30}H_{28}N_6O_3S$ (584.7) Ber. N 14.37 S 5.48 Gef. N 14.15 S 5.59 Molmasse 599.1 (Dioxan)

6-(Cyclohexylimino)-3-(2,6-dimethylphenyl)-1-(ethoxycarbonyl)-4-(4-nitrophenyl)-3,6-dihydro-1,3,5-triazin-2(1H)-thion (**8c**): 1.13 g (3.0 mmol) **2q** und 0.40 g (3.0 mmol) Ethoxycarbonylisothiocyanat werden in 30 ml Benzol 10 Tage unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und reinigt an einer Kieselgel-Säule (150 g, „Woelm“, 0.063–0.1 mm; Laufmittel Benzol/Aceton 10:1); Ausb. 1.1 g (72%) gelbe feinkristalline Substanz (Benzol), Zers.-P. 98°C; sehr gut löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Essigester und Aceton, sehr wenig in Petrolether, Ether und Ethanol.

$C_{26}H_{29}N_5O_4S$ (507.6) Ber. N 13.79 S 6.31 Gef. N 14.04 S 5.99

[491/76]