

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XII¹⁾**Umsetzung von persubstituierten Isothioharnstoffen mit Isocyanaten***Ernst Schaumann**, *Erwin Kausch* und *Jean-Paul Imbert*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und*Gunadi Adiwidjaja*Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 19. Juli 1977

Der Isothioharnstoff **1a** reagiert mit den Sulfonylisocyanaten **2a–c** zu den stabilen 1,4-Dipolen **3a–c**, die sich spektroskopisch sowie durch Protonierung zu den Harnstoffen **7** charakterisieren lassen. An einem Beispiel (**3b**) wurde die Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die höher substituierten Isothioharnstoffe **1b–g** setzen sich mit **2a, b** in einer [2 + 2]-Cycloreversion zu den Isocyanaten **5** und den *N*-Sulfonylisothioharnstoffen **6** um. Mit (Thio)Benzoylisocyanat (**2d, e**) entstehen nach dem gleichen Reaktionsprinzip *N*-(Thio)Benzoylisothioharnstoffe **8**.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XII¹⁾**Reaction of Persubstituted Isothioureas with Isocyanates**

The isothiourea **1a** reacts with the sulfonyl isocyanates **2a–c** to give the stable 1,4-dipoles **3a–c**, which can be characterized spectroscopically as well as by protonation to yield the ureas **7**. For one example (**3b**) the molecular structure is elucidated by an *X*-ray structural analysis. The isothioureas **1b–g** with bulkier substituents react with **2a, b** in a [2 + 2]-cycloreversion to give the isocyanates **5** and the *N*-sulfonylisothioureas **6**. Using (thio)benzoyl isocyanates (**2d, e**) the same type of reaction leads to the *N*-(thio)benzoylisothioureas **8**.

Die bei der Reaktion von Iso(thio)cyanaten mit persubstituierten CN-Doppelbindungssystemen häufig beobachtete²⁾ Bildung von 1,3,5-Triazin-Derivaten läßt sich als 1,4-dipolare Cycloaddition an einen intermediären Dipol verstehen³⁾. Die vermuteten Zwischenstufen können aus den Umsetzungen cyclischer CN-Doppelbindungskomponenten in einigen Fällen isoliert und durch

¹⁾ XI. Mittel.: E. Schaumann und H. Mrotzek, Chem. Ber. 111, 661 (1978).²⁾ H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York und London 1967. — Neuere Literaturzusammenstellung geben K. Seckinger, Helv. Chim. Acta 56, 776 (1973), und Lit.^{4a)}.³⁾ R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968).

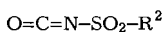
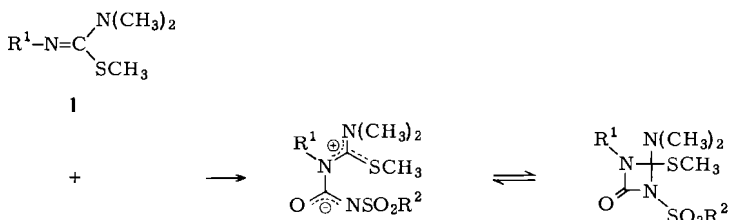
Reaktionen sowie Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert werden⁴⁾. Dabei zeigen die gemessenen Bindungslängen, daß die positive Ladung im Kationenteil der erhaltenen Dipole außer durch Dialkylamino-Gruppen auch durch Delokalisation über ein benachbartes Schwefelatom stabilisiert wird^{4b-d, f)}.

Für einen aus acyclischen Isothioharnstoffen **1** und Heterocumulenen zu formulieren den Dipol (z. B. **3**) ist somit eine gewisse Stabilität zu erwarten und läßt es aussichtsreich erscheinen, die Cycloaddition dieser Verbindungsklasse mit Heterocumulenen auf die Bildung dipolarer Produkte zu prüfen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die dabei mit Isocyanaten erhaltenen Ergebnisse.

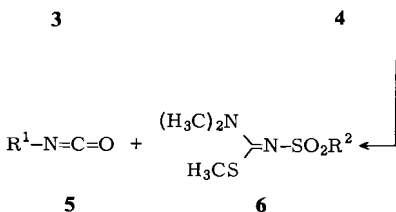
Bildung von 1:1-Addukten

Die Umsetzung des *N,N,N',S*-Tetramethylisothioharnstoffs (**1a**) mit den Sulfonylisocyanaten **2a–c** in Ether bei -20°C (-70°C für **2c**) führt augenblicklich zur Abscheidung farbloser kristalliner 1:1-Addukte, die unter Feuchtigkeitsausschluß auch bei Raumtempe-

Formelschema 1



1,5	R ¹
a	CH ₃
b	(CH ₃) ₂ CH
c	(CH ₃) ₃ C
d	(CH ₃) ₃ CCH ₂
e	C ₆ H ₅ CH ₂
f	C ₆ H ₅
g	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄



2,3,6	R ¹	R ²
a	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
b	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O
c	CH ₃	Cl

^{4) 4a)} D. H. Aue und D. Thomas, *J. Org. Chem.* **40**, 2356 (1975). — ^{4b)} U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link und K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2222 (1975). — ^{4c)} S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer, ebenda **59**, 2566 (1976). — ^{4d)} W. Ried, W. Merkel, S.-W. Park und M. Dräger, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 79. — ^{4e)} S.-W. Park, W. Ried und W. Schuckmann, *Angew. Chem.* **88**, 511 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 494 (1976). — ^{4f)} E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 466.

ratur stabil sind. Die Schwerlöslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln sowie die Zersetzlichkeit beim Chromatographieren an Kieselgel machen die Struktur des cyclischen Harnstoffs **4** unwahrscheinlich und deuten vielmehr auf das Vorliegen der Dipole **3**. Im Einklang hiermit weisen die IR-Spektren im Doppelbindungsbereich zwei Banden auf, die der Imonium-Struktur des Kationteils (**3a**: 1610, **3b**: 1590 cm^{-1}) bzw. der Carbonyl-Gruppe im Anionteil (**3a**: 1650, **3b**: 1660 cm^{-1}) zugeordnet werden. Für Diazetidinone **4** wäre die Carbonyl-Absorption bei ca. 1760 cm^{-1} zu erwarten⁵⁾.

Weitere Hinweise auf die Dipol-Struktur **3** geben die $^1\text{H-NMR}$ -Daten. So ist das Dimethylamino-Signal von **3b**, **c** entsprechend der Nachbarschaft einer positiven Ladung gegenüber **1a** um etwa 0.5 ppm zu tiefem Feld verschoben. Zudem ist dieses Signal für **3b**, **c** bei 20°C in zwei Resonanzen aufgespalten, wie es bei einem durch Elektronendelokalisierung im Kationteil bedingten partiellen Doppelbindungscharakter der C–N(CH₃)₂-Bindung zu erwarten ist.

Für **3b** konnten aus einer vollständigen Linienformanalyse der Dimethylamino-Signale die Aktivierungsparameter der Topomerisierung um die C–N(CH₃)₂-Bindung bestimmt werden⁶⁾. Dabei ergab sich für die Koaleszenztemperatur von 27°C eine freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von 67.0 kJ/mol und für 25°C eine Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von 56.9 ± 0.8 kJ/mol sowie eine Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von -29.7 ± 2.0 J/grad · mol. Damit liegt der ΔG^\ddagger -Wert merklich niedriger als die für persubstituierte Isothiuronium-Salze gemessenen freien Aktivierungsenthalpien von ca. 90 kJ/mol⁷⁾. Dies legt den Verdacht nahe, daß die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht durch Rotation um die partielle C–N(CH₃)₂-Doppelbindung, sondern analog zu den Dipolen aus Sulfonyliso(thio)cyanaten und Enaminen⁸⁾ über einen intermediären Ringschluß zu einem mit anderen Methoden nicht nachweisbaren Gleichgewichtsanteil von **4** gedeutet werden muß. Im Cycloaddukt **4** ist die Rotation um die C–N(CH₃)₂-Bindung dann im wesentlichen frei und der Platzwechsel der N-Methyl-Gruppen entsprechend leicht möglich. Der gemessene ΔG^\ddagger -Wert zeigt bei diesem Mechanismus die Aktivierungsbarriere für den Übergang des Dipols **3b** in **4b** an. Die mit dem Ringschluß verbundene Zunahme im Ordnungsgrad des Systems sollte sich in einer eindeutig negativen Aktivierungsentropie widerspiegeln. Der berechnete ΔS^\ddagger -Wert deutet diesen Effekt tendenziell an; die Aktivierungsentropie liegt jedoch noch innerhalb des Bereichs, der für ΔS^\ddagger -Werte bei Rotationen um partielle Doppelbindungen angegeben wird⁹⁾.

Wenn man wegen des niedrigen ΔG^\ddagger -Werts weiterhin den „Ringschluß-Rotationsmechanismus“ zur Deutung der Temperaturabhängigkeit zugrundelegt, so wird der Wert der Aktivierungsentropie nur verständlich, wenn in **3** bereits Wechselwirkungen zwischen dem positiven und dem negativen Teil stattfinden, der Dipol in Lösung also bereits in einer „U-Konformation“¹⁰⁾ vorliegt und der Übergang in **4** entsprechend keinen ausgeprägten Ordnungsgewinn mehr mit sich bringt.

⁵⁾ R. Richter, Chem. Ber. **102**, 938 (1969).

⁶⁾ J.-P. Imbert, Thèse, Université d'Aix-Marseille III 1975.

⁷⁾ G. Tóth, L. Tódy, I. Tóth und B. Rezessy, Tetrahedron **30**, 1219 (1974).

⁸⁾ E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, Tetrahedron Lett. **1974**, 209; Tetrahedron **30**, 4147 (1974).

⁹⁾ W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 3361 (1971).

¹⁰⁾ R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, Angew. Chem. **86**, 48 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 81 (1974).

Im Gegensatz zur Dimethylamino-Gruppe wird für die *N*-Methyl-Gruppe des ursprünglichen Imino-Stickstoffs von **1a** in **3b**, c nur ein Signal gefunden, wobei aus dem ¹H-NMR-Spektrum nicht entschieden werden kann, ob die Substituenten an der ursprünglichen C=N-Doppelbindung von **1a** im Dipol **3** in einer Konfiguration fixiert sind oder ob im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Rotation um diese Bindung vorliegt.

Nähere Aufschlüsse über die Elektronenverteilung in **3b** liefert die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Im N(1s)-Spektrum treten bei 397.6 und 399.7 eV zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:2 auf. Die gefundenen Werte deuten auf das Vorliegen eines schwach negativierten und zweier positivierter Stickstoffatome und liegen in derselben Größenordnung wie bei 1,4-Dipolen aus Vinylidendiaminen und Iso(thio)cyanaten¹¹⁾. Der für das Schwefelatom der Methylthiogruppe aus dem S(2p)-Spektrum erhaltene Wert von 163.7 eV dokumentiert eine Positivierung auch dieses Atoms und damit die Beteiligung des Thioester-Schwefels an der Mesomeriestabilisierung des Kationteils von **3**.

Röntgenstrukturanalyse von **3b**

Als endgültiger Strukturbeweis und zur Klärung der Konformation des Moleküls wurde am Beispiel von **3b** eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis belegt die Dipol-Formulierung **3b** (Abb.). Kation- (N2–C2(S2)–N3) und Anionteil (N1–C1(N2)–O4) sind planar (maximale Standardabweichung von der besten Ebene 1.7 bzw. 0.5 pm) und gegeneinander um 72° verdreht. Im Kristall liegt damit die oben für die Lösung vermutete U-Konfiguration nicht vor. Der Ringschluß zu **4** erscheint jedoch dadurch begünstigt, daß die potentiellen Ringatome N1 und C2 zueinander orientiert sind (Abstand 261.4 pm) und **3b** damit in einer hinsichtlich des Ringschlusses cisoiden Konfor-

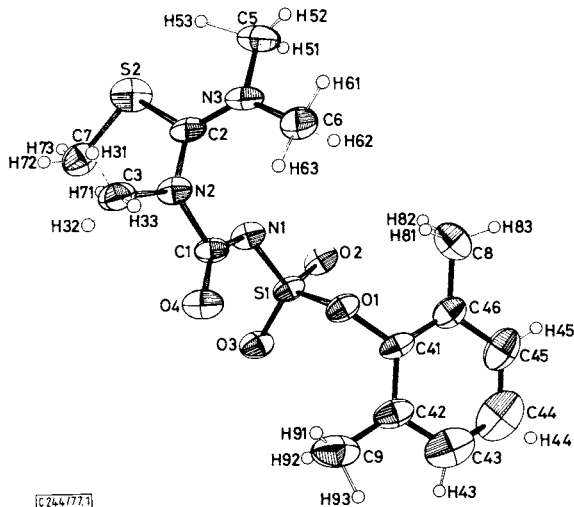


Abb.: Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide von **3b**

¹¹⁾ E. Schaumann und S. Sieveking, Liebigs Ann. Chem. 1976, 2284.

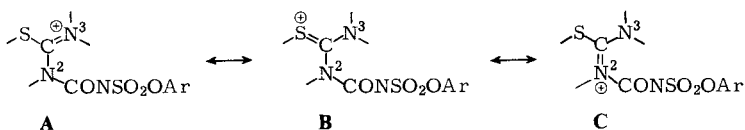
mation vorliegt, während ein früher von uns beschriebener Dipol aus einem Enamin und Benzolsulfonylisothiocyanat eine *trans*-Anordnung bevorzugt¹²⁾.

Für den Kationteil folgt aus dem kurzen C2–N3-Abstand (Tab. 1) der Imonium-Charakter dieser Bindung; die positive Ladung ist somit entsprechend der Grenzformel A im wesentlichen am N3-Atom konzentriert.

Tab. 1. Atomabstände und Bindungswinkel in **3b** (ohne Wasserstoffatome)

Abstand	Länge (pm)	Winkel	Grad	Winkel	Grad
S1–O1	162,5(1)	<u>1. an S</u>		<u>4. an O</u>	
S1–O2	143,4(2)				
S1–O3	142,2(2)	N1–S1–O1	101,1(1)	N1–C1–N2	110,6(2)
S1–N1	157,6(2)	O1–S1–O2	106,6(1)	N1–C1–O4	131,7(2)
S2–C2	172,9(2)	N1–S1–O2	107,7(1)	N2–C1–O4	117,7(2)
S2–C7	176,9(3)	O1–S1–O3	107,9(1)	S2–C2–N2	120,8(2)
C1–O4	121,3(2)	N1–S1–O3	115,8(1)	S2–C2–N3	119,3(2)
C1–N1	135,0(3)	O2–S1–O3	116,3(1)	N2–C2–N3	119,8(2)
C1–N2	142,4(3)	C2–S2–C7	103,0(1)	O1–C41–C42	118,2(2)
C2–N2	135,2(3)			O1–C41–C46	117,9(2)
C2–N3	129,5(3)	<u>2. an O</u>		C42–C41–C45	123,7(2)
C3–N2	145,4(3)			C41–C42–C43	116,0(3)
C41–O1	141,3(3)	S1–O1–C41	118,4(1)	C41–C42–C5	122,4(3)
C41–C42	131,0(3)			C43–C42–C5	121,5(3)
C41–C46	136,1(3)	<u>3. an N</u>		C42–C43–C44	121,7(4)
C42–C43	141,3(5)			C43–C44–C45	121,0(4)
C42–C9	143,5(5)	C1–N1–S1	118,8(1)	C44–C43–C46	120,2(4)
C43–C44	131,7(6)	C1–N2–C2	120,9(2)	C41–C46–C45	117,4(3)
C44–C45	137,8(6)	C1–N2–C3	119,2(2)	C41–C46–C1	121,8(3)
C45–C46	139,4(4)	C2–N2–C3	119,9(2)	C45–C46–C1	120,6(3)
C46–C8	147,4(4)	C2–N3–C5	120,2(2)		
C5–N3	147,3(4)	C2–N3–C6	122,1(2)		
C6–N3	147,1(3)	C5–N3–C6	117,7(3)		

Formelschema 2



Auch der S2–C2-Abstand ist jedoch gegenüber einer CS-Einfachbindung (182 pm¹³⁾) verkürzt und belegt die bereits oben aus den ESCA-Daten gefolgerte Positivierung des S2-Atoms (Grenzformel **B**). Der C2–N2-Abstand ist gegenüber der C2–N3-Bindung merklich länger, so daß der durch **C** wiedergegebene Beitrag des N2-Atoms zur Delokalisierung der positiven Ladung relativ gering ist. Entsprechend dürfte in Lösung die Rotation um die C2–N2-Bindung schnell sein und zu dem im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten einzelnen Signal für die Protonen an C3 führen.

Das negativ geladene Strukturelement von **3b** verdient besonderes Interesse, weil bisher nur Röntgenstrukturanalysen von 1,4-Dipolen mit einem Thioamid-^{4c, d, f, 12)} oder Amidin-Anion^{4b)} bekannt geworden sind. Der C1–O4-Bindungsabstand liegt in der Größen-

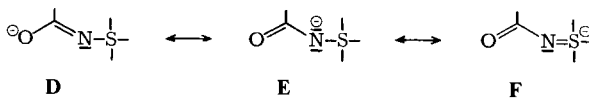
¹²⁾ E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking und W. Walter, *Angew. Chem.* **87**, 486 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 493 (1975).

¹³⁾ L. E. Sutton (Herausgeber), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement, The Chemical Society, London 1965.

ordnung der C=O-Bindung von Aldehyden und Ketonen¹³⁾ und läßt daher darauf schließen, daß nicht das O4-Atom (Formel **D**), sondern N1-Atom und Sulfonyl-Gruppe für die Stabilisierung der negativen Ladung von entscheidender Bedeutung sind (Formeln **E**, **F**). Dies dokumentiert sich in einem C1–N1-Abstand, der zwischen den für die C2–N2- und die C2–N3-Bindung bestimmten Werten liegt und entsprechend auf einen partiellen Doppelbindungscharakter mit negativiertem N1-Atom deutet, und vor allem im sehr kurzen S1–N1-Abstand, für den im Bereich der Sulfonamid-Derivate bisher ein Wert von 163 pm als untere Grenze galt¹²⁾.

Aus der Anordnung der Moleküle im Kristall wird keine signifikante intermolekulare Ladungsstabilisierung erkennbar.

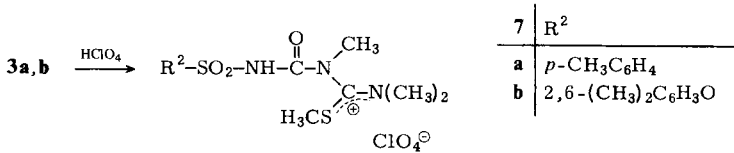
Formelschema 3



Reaktionsverhalten der Dipole 3

Ein chemischer Hinweis auf die Dipolstruktur **3** ist die für **3a**, **b** bei Zusatz von Perchlorsäure glatt verlaufende Protonierung zu den Harnstoffen **7**.

Formelschema 4



Da in **7** der Kationenteil der Dipole **3** praktisch unverändert vorliegt, unterscheiden sich die ¹H-NMR-Spektren der beiden Substanzklassen nur unwesentlich (Tab. 3). Im IR-Spektrum fällt die mit 1715 (**7a**) bzw. 1740 cm⁻¹ (**7b**) relativ hohe Lage der Carbonyl-Schwingung auf, die im Elektronenzug der Sulfonyl-Gruppe begründet ist¹¹⁾. Die CN-Doppelbindungsbande verändert sich in **7** relativ zu **3** dagegen nur geringfügig (Tab. 3).

Die Thermolyse der Dipole **3a**, **b** führt in guten Ausbeuten zu den „Austauschprodukten“ Methylisocyanat (**5a**) und den Isothioharnstoffen **6**. Diese über einen intermediären Ringschluß zu **4a**, **b** verlaufende [2+2]-Cycloreversion belegt die Harnstoff-Struktur der in Substanz nicht faßbaren Cycloaddukte **4**; denn die isomeren 2-Imino-1,3-oxazetidine, die Produkte einer Cycloaddition von **1a** an die C=O-Doppelbindung in **2**, würden als Spaltprodukte Carbodiimide und ein Thiourethan ergeben.

Umsetzungen höher substituierter Isothioharnstoffe

Mit steigendem Raumbedarf oder Elektronenzug des Substituenten R¹ am Imino-Stickstoffatom von **1** nimmt die Stabilität der mit **2a**, **b** zunächst gebildeten 1,4-Dipole deutlich ab, während die Tendenz zur Cycloreversion ansteigt. So entstehen aus **1b**, **d**, **e** und **2a**, **b** in Ether bei –20 bis –30 °C farblose kristalline Verbindungen, die in diesem

Tab. 2. Physikalische Daten, Ausbeuten und Analysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Sdp. [$^{\circ}$ C/Torr] (Schmp. [$^{\circ}$ C])	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	Cl
1b	<i>N'</i> -Isopropyl- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	39/0.4	73	$C_7H_{15}N_2S$ (160.3)	Ber. 52.46 Gef. 52.63	10.06 10.06	17.48 17.63	20.00 19.29	
1c	<i>N'</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	48/0.3	51	$C_8H_{18}N_2S$ (174.3)	Ber. 55.13 Gef. 55.13	10.41 10.35	16.07 16.33	18.39 18.17	
1d	<i>N,N,S</i> -Trimethyl- <i>N'</i> -neopentylisothioharnstoff	63/0.5	48	$C_9H_{20}N_2S$ (188.3)	Ber. 57.40 Gef. 57.06	10.70 10.65	14.87 14.80	17.02 16.84	
1e	<i>N'</i> -Benzyl- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	124/0.2	71	$C_{11}H_{16}N_2S$ (208.3)	Ber. 63.42 Gef. 63.15	7.74 7.78	13.45 13.76	15.39 16.11	
1g	<i>N'</i> -(4-Methoxyphenyl)- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	(55–60)	68	$C_{11}H_{16}N_2OS$ (224.3)	Ber. 58.90 Gef. 58.85	7.19 7.22	12.49 12.43	14.29 14.14	
3a	1,1,2,3-Tetramethylisothiuronium-3-(<i>N-p</i> -tosylcarboxamidat)	(133)	93	$C_{13}H_{19}N_3O_3S_2$ (329.4)	Ber. 47.40 Gef. 47.04	5.81 5.73	12.75 12.32	19.47 18.81	
3b	1,1,2,3-Tetramethylisothiuronium-3- $[N$ -(2,6-dimethylphenoxysulfonyl)carboxamidat]	(116–120, Zers.)	92	$C_{14}H_{21}N_3O_3S_2$ (359.5)	Ber. 46.78 Gef. 46.54	5.89 5.97	11.69 11.61	17.84 17.74	
3c	1,1,2,3-Tetramethylisothiuronium- $[N$ -(chlorosulfonyl)carboxamidat]	— ^{a)}	94	$C_6H_{12}ClO_3N_3S_2$ (273.8)	Ber. 26.32 Gef. 26.23	4.42 4.74	14.35 15.11	23.42 23.53	12.95 12.83
6a	<i>N,N,S</i> -Trimethyl- <i>N'</i> -(<i>p</i> -tosyl)isothioharnstoff	(65)	91	$C_{11}H_{16}N_2O_2S_2$ (272.4)	Ber. 48.50 Gef. 48.27	5.92 6.00	10.28 10.14	23.54 23.57	
6b	<i>N'</i> -(2,6-Dimethylphenoxysulfonyl)- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	(38)	90	$C_{12}H_{18}N_2O_3S$ (302.4)	Ber. 47.66 Gef. 47.56	6.00 6.01	9.26 9.29	21.21 21.11	
7a	1,1,2,3-Tetramethyl-3-(<i>p</i> -tosylcarbamoyl)isothiuronium-perchlorat	(95–101, Zers.)	63	$[C_{13}H_{20}N_3O_3S_2]ClO_4$ (429.9)	Ber. 36.32 Gef. 36.22	4.69 4.72	9.77 9.67	14.92 15.02	8.25 8.01
7b	3-(2,6-Dimethylphenoxysulfonylcarbamoyl)-1,1,2,3-tetramethylisothiuronium-perchlorat	(128–135, Zers.)	83	$[C_{14}H_{21}N_3O_4S_2]ClO_4$ (459.9)	Ber. 36.56 Gef. 36.18	4.82 4.76	9.14 8.90	13.94 13.61	7.71 7.89
8a	<i>N'</i> -Benzoyl- <i>N,N,S</i> -trimethylisothioharnstoff	143–146/ 0.3	84	$C_{11}H_{14}N_2OS$ (222.3)	Ber. 59.43 Gef. 59.10	6.35 6.34	12.60 12.24	14.42 13.67	
8b	<i>N,N,S</i> -Trimethyl- <i>N'</i> -(thiobenzoyl)isothioharnstoff	(68)	84	$C_{11}H_{14}N_2S_2$ (238.4)	Ber. 55.43 Gef. 55.35	5.92 5.87	11.75 11.43	26.90 26.27	

^{a)} Wegen der Labilität der Verbindung nicht bestimmt.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen. IR: Charakteristische Banden [cm^{-1}], $^1\text{H-NMR}$: δ , Kopplungskonstanten [Hz]

Nr.	Aufnahme- technik	IR	Lösungs- mittel	$^1\text{H-NMR}$
1a	Film	1610 (C=N)	CDCl_3	2.27 (s, SCH_3), 2.85 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.19 (s, NCH_3)
1b	Film	1600 (C=N)	CDCl_3	1.09 (d, CCH_3 , $J = 6.5$), 2.27 (s, SCH_3), 2.87 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.90 (sept, CH)
1c	Film	1610 (C=N)	CDCl_3	1.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.27 (s, SCH_3), 2.82 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
1d	Film	1615 (C=N)	CDCl_3	0.90 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.26 (s, SCH_3), 2.93 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.23 (s, NCH_2)
1e	Film	1605 (C=N)	CDCl_3	2.23 (s, SCH_3), 2.93 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.73 (s, CH_2), 7.25 (m, C_6H_5)
1f	Film	1600 (C=N)	CDCl_3	1.90 (s, SCH_3), 3.00 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.90 (m, C_6H_5)
1g	KBr	1570 (C=N)	CDCl_3	1.97 (s, SCH_3), 3.03 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.72 (s, OCH_3), 6.80 (m, C_6H_4)
3a	KBr	1610 (CN) 1650 (CO)	— ^{a)}	
3b	KBr	1590 (CN) 1660 (CO)	CD_3CN	2.37 (s, 2CH_3), 2.63 (s, SCH_3), 3.22 (s, NCH_3), 3.43 (breit, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.00 (m, C_6H_5)
3c	— ^{b)}		CD_3CN	2.58 (s, SCH_3), 3.00 (s, NCH_3), 3.38, 3.47 (s, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
6a	KBr	1580 (C=N)	CDCl_3	2.37 (überlagert, CH_3 und SCH_3), 3.13 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.50 (m, C_6H_4)
6b	KBr	1550 (C=N)	CDCl_3	2.33 (s, 2CH_3), 2.57 (s, SCH_3), 3.20 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.03 (m, C_6H_5)
7a	KBr	1595 (CN) 1715 (CO)	— ^{c)}	
7b	KBr	1600 (CN) 1740 (CO)	CD_3CN	2.37 (s, 2CH_3), 2.53 (s, SCH_3), 3.30, 3.37 (s, s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.37 (s, NCH_3), 7.00 (m, C_6H_5)
8a	Film	1550 (CN) 1610 (CO)	CDCl_3	2.33 (s, SCH_3), 3.13 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.37, 8.07 (m, m, C_6H_5)
8b	KBr	1565 (CN)	CDCl_3	2.45 (s, SCH_3), 3.23 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.29, 8.09 (m, m, C_6H_5)

^{a)} Nur unter Zersetzung löslich.

^{b)} Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit des Chlorsulfonylrestes konnte kein befriedigendes IR-Spektrum erhalten werden.

^{c)} Extrem schwerlöslich.

Kalilauge freigesetzt und durch Aussalzen (NaCl) und Ausschütteln mit Ether abgetrennt. Nach Trocknen (MgSO_4) und Abziehen von Lösungsmitteln wird über eine Vigreux-Kolonne (30 cm) destilliert.

Darstellung der Dipole 3a–c: 0.66 g (5.0 mmol) **1a** in 30 ml absol. Ether werden unter Rühren und Kühlen (-20 bis -30°C) tropfenweise mit 1.13 g (5.0 mmol) **2b** versetzt. Es scheidet sich momentan ein farblosler Niederschlag ab, der bei Raumtemp. abfiltriert und aus Chloroform durch Zugabe von Ether umkristallisiert wird.

Aus den Umsetzungen mit **2a** bei -20°C und **2c** bei -60 bis -70°C fallen die Dipole **3a, c** analysenrein an. Sie werden mit absol. Ether sorgfältig gewaschen und i. Ölpumpenvak. von Lösungsmittelresten befreit. **3c** muß unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert werden.

Zur Protonierung von **3a, b** werden die Dipole in wenig Acetonitril gelöst bzw. suspendiert und bei Raumtemp. mit einem geringen Überschuß Acetanhydrid/Perchlorsäure (2:1, v/v) versetzt.

Aus den klaren Lösungen fallen die Salze **7a**, **b** auf Zugabe von Ether kristallin an und lassen sich durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Ether reinigen.

Zur *Thermolyse* der 1,4-Dipole **3a**, **b** werden sie in einer Destillationsapparatur mit gekühlter Vorlage (Trockeneis/Methanol) unter Stickstoff langsam bis zum Schmelzen erhitzt und ca. 30 min bei dieser Temp. gehalten. Die gelblichen Rückstände werden aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert und so **6a**, **b** erhalten. In der Vorlage sammelt sich **5a**, das sich IR-spektroskopisch identifizieren läßt; auf die Bestimmung der Ausb. wurde wegen der Flüchtigkeit des Isocyanats verzichtet.

Umsetzung von 1b–g mit 2b: 5.0 mmol Isothioharnstoff **1** in 20–30 ml absol. Ether werden bei –20 bis –30°C unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 1.13 g (5.0 mmol) **2b** in 10 ml absol. Ether versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird noch ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei die zunächst in einigen Fällen entstandenen Niederschläge wieder in Lösung gehen. Aus den zur Hälfte eingeeengten Reaktionsansätzen scheidet sich nach Zugabe von Petrolether der neu entstandene Isothioharnstoff **6b** in farblosen Kristallen ab.

Die Umsetzung mit **2a** erfolgt analog bei 0–5°C unter Bildung von **6a**. Auf die Isolierung der Isocyanate **5** wurde in den Reaktionen von **1b–g** mit **2a**, **b** verzichtet.

Umsetzung von 1a–g mit 2d: 10 mmol **1a–g** werden ohne Lösungsmittel unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge **2d** versetzt, wobei die Temperatur 15°C nicht überschreiten sollte, und anschließend noch 1 h bei Raumtemp. gehalten. Die Isocyanate **5** können dann aus dem Reaktionsansatz durch Destillation erhalten werden: **5a**: Ausb. 78%, Sdp. 34°C (Lit.¹⁹) 43°C); **5b**: Ausb. 90%, Sdp. 67°C (Lit.²⁰) 76°C); **5c**: Ausb. 95%, Sdp. 86°C (Lit.²⁰) 84°C); **5d**: Ausb. 76%, Sdp. 110°C. – IR (Film): 2300 (sh), 2265 (NCO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 (s, CH₃), 3.06 (s, CH₂) (Lit.²¹) ohne Daten); **5e**: Ausb. 94%, Sdp. 81°C/8 Torr (Lit.²²) 86°C/12 Torr); **5f**: Ausb. 93%, Sdp. 60°C/20 Torr (Lit.¹⁹) 55°C/13 Torr); **5g**: Ausb. 90%, Sdp. 85°C/6 Torr (Lit.²³) 132°C/38.5 Torr). – Durch weitere Destillation der Reaktionsansätze i. Ölpumpenvak. wird der Isothioharnstoff **8a** als farbloses Öl isoliert.

Umsetzung von 2e mit 1a: Eine durch Pyrolyse von 2-Phenyl-2-thiazolin-4,5-dion erhaltene Lösung von **2e** (5.0 mmol) in Xylol¹⁸⁾ wird bei Raumtemp. mit 5.0 mmol **1a** versetzt und 2 h gerührt. Anschließend wird eingeeengt und schichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel Essigester/Petrolether 30–50°C 1:1). **8b** kristallisiert aus Petrolether (60–70°C) in gelben Nadeln. Parallel gebildetes **5a** wurde IR-spektroskopisch im Rohansatz nachgewiesen, jedoch nicht isoliert.

Röntgenstrukturanalyse von 3b: Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Chloroform/Ether wurden Kristalle erhalten. Die Raumgruppe $P2_1/c$ ist durch die in den Röntgenfilmaufnahmen gefundene Symmetrie und die Auslöschungen der Reflexe eindeutig bestimmt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten²⁴⁾ ergab die folgenden Werte: $a = 1479.7 \pm 0.1$ pm, $b = 793.7 \pm 0.1$ pm, $c = 1519.2 \pm 0.1$ pm, $\beta = 93.13 \pm 0.01^\circ$, $V = 1.782 \cdot 10^9$ pm³, $Z = 4$, $d_{ber} = 1.35$ g/cm³.

Die Intensitätsmessung wurde an einem Kristall der Größe $0.40 \times 0.20 \times 0.40$ mm³ mit einem Einkristalldiffraktometer (AED, Fa. Siemens) unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter Cu-K α -Strahlung ausgeführt. Die Intensitäten der Referenzreflexe gingen am Ende der

¹⁹⁾ R. C. Weast (Herausgeber), Handbook of Chemistry and Physics, 54. Aufl., CRC Press, Cleveland, Ohio 1973/74.

²⁰⁾ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Synthesen von Isocyanaten und Carbodiimiden in W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. VI, S. 211, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

²¹⁾ K. A. Jensen, A. Holm und C. Wenstrup, Acta Chem. Scand. **20**, 2107 (1966).

²²⁾ R. D. Haworth, A. H. Lamberton und D. Woodcock, J. Chem. Soc. **1947**, 182.

²³⁾ H. Vittenet, Bull. Soc. Chim. Fr. (3) **21**, 952 (1899).

²⁴⁾ J. Eck, unveröffentlichte Programme, Hamburg 1970.

Messung sehr stark zurück. Nach der Auswertung²⁴⁾ der gemessenen Intensitäten, wobei außer den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen auch eine Absorptionskorrektur durchgeführt wurde, standen 2389 Strukturamplituden zur Verfügung.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe der Direktmethode unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN²⁵⁾. Fast alle schweren Atome ließen sich lokalisieren. Nach der Verfeinerung²⁶⁾ dieser Lagen wurden mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthesen die übrigen Atomlagen bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte dann bei einem endgültigen R -Wert von 0.07 ($R_w = 0.07$). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Atomparameter der Kristallstruktur von **3b**. Die Parameter sind bis auf die Koeffizienten U der Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Stellen des zugehörigen Parameter-Wertes. Die U -Werte sind auf den folgenden Ausdruck bezogen: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

ATOM	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
S1	2082(1)	7382(1)	8759(1)	775(8)	307(7)	646(9)	-24(6)	206(7)	-37(6)
S2	92(1)	2254(2)	9702(1)	1113(12)	701(11)	805(11)	255(8)	323(10)	-82(8)
O1	3007(2)	6948(4)	8277(2)	773(20)	389(19)	679(22)	-65(16)	206(18)	-18(17)
C1	1414(3)	4721(6)	8093(3)	752(31)	385(28)	478(31)	36(25)	118(24)	13(23)
C2	1076(4)	2533(5)	9155(4)	928(35)	206(24)	635(36)	13(25)	103(30)	-4(25)
C3	616(5)	2111(8)	7594(4)	878(41)	495(34)	668(38)	-17(31)	38(33)	-175(33)
C4	3685(4)	8708(6)	8254(4)	842(34)	402(29)	626(34)	-79(27)	240(29)	0(26)
C42	3662(4)	9296(8)	7544(4)	1064(41)	591(38)	719(40)	65(33)	418(37)	21(34)
C43	4377(8)	10475(10)	7532(8)	1541(80)	783(54)	1114(68)	168(53)	678(65)	-206(57)
C44	5023(8)	10526(13)	8163(8)	1588(78)	1125(70)	1302(83)	-209(65)	640(70)	-697(63)
C45	5043(5)	9390(11)	8850(6)	982(49)	1005(59)	1154(61)	-312(52)	303(46)	-312(46)
C46	4353(4)	8205(8)	8906(4)	870(37)	632(38)	772(40)	-130(33)	157(33)	-39(32)
C5	1889(7)	1588(10)	479(5)	1430(69)	568(47)	673(43)	-31(34)	-174(44)	124(45)
C6	2697(5)	2182(9)	9091(5)	857(41)	581(39)	341(51)	-22(38)	33(38)	107(35)
C7	-710(5)	3447(10)	9060(5)	815(42)	756(48)	976(50)	13(42)	258(38)	6(37)
C8	4397(6)	6907(11)	9610(6)	999(50)	1049(62)	1076(59)	241(50)	-72(45)	32(45)
C9	2970(7)	9162(14)	6801(6)	1400(70)	1201(75)	878(52)	327(54)	433(53)	321(62)
N1	1654(3)	5574(5)	8838(3)	862(26)	331(22)	526(23)	-8(19)	175(20)	-150(20)
N2	1047(3)	3118(5)	8298(3)	822(26)	319(23)	503(24)	10(19)	106(21)	-90(20)
N3	1844(3)	2115(5)	9544(3)	1077(33)	356(23)	400(25)	0(19)	74(24)	31(22)
O2	2350(3)	7944(4)	9631(2)	1024(25)	491(22)	712(25)	-173(19)	217(21)	-191(19)
O3	1576(2)	8546(4)	8218(3)	840(22)	421(21)	891(27)	124(19)	184(20)	95(18)
O4	1447(2)	5093(4)	7321(2)	1083(25)	470(21)	470(21)	44(17)	138(19)	-60(19)

ATOM	x	y	z	u	ATOM	x	y	z	u
H31	332(35)	1233(88)	7858(41)	0,09(2)	H63	2577(42)	2277(86)	8328(49)	0,13(2)
H32	203(51)	2625(97)	7353(56)	0,13(3)	H71	-476(39)	4351(91)	8924(43)	0,09(2)
H33	1061(50)	1660(109)	7196(52)	0,13(2)	H72	-1205(35)	3737(70)	9448(37)	0,07(2)
H43	4255(44)	11084(97)	7039(49)	0,11(2)	H73	-955(52)	2748(109)	8569(59)	0,16(3)
H44	5432(62)	11225(142)	8119(65)	0,17(3)	H81	3920(54)	6910(109)	10002(60)	0,15(3)
H45	5493(52)	9414(115)	9291(56)	0,14(3)	H82	4108(85)	5830(184)	9244(87)	0,26(3)
H51	2108(51)	2282(99)	10777(53)	0,10(2)	H83	4955(47)	6868(92)	9905(49)	0,12(2)
H52	2342(49)	998(115)	10500(54)	0,17(3)	H91	2918(64)	8124(127)	6678(66)	0,16(3)
H53	1118(95)	1001(188)	10459(88)	0,31(3)	H92	7520(54)	9655(110)	6824(55)	0,13(3)
H61	3048(33)	1344(78)	9349(35)	0,09(2)	H93	3312(56)	9769(111)	6358(61)	0,18(3)
H62	3057(40)	2995(89)	9274(44)	0,11(2)					<u>0,24(77)</u>

²⁵⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

²⁶⁾ G. Sheldrick, Programs of Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.