

Über Acylcarbodiimide, III<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen von (Thiocarbamoyl)carbodiimiden

Joachim Goerdeler\* und Rainer Losch<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 19. März 1979

Aus 1,1,5-trisubstituierten Dithiobiureten (**1**) wurden mit Cyanurchlorid/Triethylamin eine Reihe von (Thiocarbamoyl)carbodiimiden (**2**) hergestellt und z. T. isoliert. Das Verfahren ist auf 1,1-Dialkyl-5-aryl-dithiobiurete nur begrenzt anwendungsfähig. Carbodiimide **2** ohne sperrigen Rest R' neigen zur Dimerisierung; mehrere Dimere **4** wurden isoliert und in der Konstitution geklärt. Addition von Wasser, Alkoholen und Aminen lieferte die entsprechenden (Thiocarbamoyl)harnstoffe (**5**), -isoharnstoffe (**7**) und -guanidine (**6**). Cycloaddition von verschiedenartigen Acylisothiocyanaten und von Benzoylisocyanat führten zu den 1,3,5-Thiadiazinen **8** und **9**.

### Acylcarbodiimides, III<sup>1)</sup>

#### Preparation and Reactions of (Thiocarbamoyl)carbodiimides

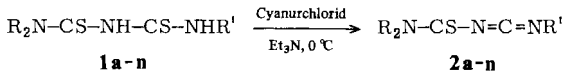
Starting from 1,1,5-trisubstituted dithiobiuretes (**1**) and with the aid of cyanuric trichloride/triethylamine several (thiocarbamoyl)carbodiimides (**2**) were prepared and partly isolated. This procedure can be used only in special cases for the preparation of 1,1-dialkyl-5-aryl-dithiobiuretes. Carbodiimides without a bulky substituent (R') are prone to dimerization. Several dimers **4** were isolated, the structure of them was elucidated. Addition of water, alcohols, and amines afforded the thiocarbamoylureas **5**, isoureas **7** and guanidines **6**, cycloaddition of different acyl isothiocyanates and of benzoyl isocyanate gave the 1,3,5-thiadiazines **8** and **9**.

Frühere Versuche von Goerdeler und Brüning<sup>3)</sup> hatten gezeigt, daß einige (Thiocarbamoyl)carbodiimide (**2**, R' = Cyclohexyl und *tert*-Butyl) mittels Quecksilberoxid aus Dithiobiureten (**1**) in Lösung hergestellt werden können. Erforderlich waren Reaktionszeiten von 10–20 Stunden; Isolierung der Carbodiimide gelang nicht. Im System Cyanurchlorid/Triethylamin wurde dann ein wesentlich aktiveres H<sub>2</sub>S-Eliminierungsreagens gefunden<sup>4,5)</sup>. Seine Anwendung führte zu den hier beschriebenen Ergebnissen.

### Monomere (Thiocarbamoyl)carbodiimide

Für das Verfahren wurden 1,1,5-trisubstituierte Dithiobiurete **1** benötigt; sie sind aus Thiocarbamoylisothiocyanaten breit zugänglich<sup>6)</sup>. In vielen Fällen bilden sie mit dem Reagens unter milden Bedingungen die gewünschten Carbodiimide **2**.

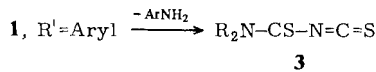
Keine Ausnahme beobachtete man bei R' = Alkyl. Bei R' = Aryl trat jedoch als Nebenreaktion oder ausschließlich Amin-Eliminierung zu **3** ein. Der Anteil der beiden entstehenden Heterocumulene **2** und **3** ist von sterischen und elektronischen Einflüssen abhängig, wie Tab. 1 zeigt.



1,2	a <sup>7)</sup>	b <sup>8)</sup>	c	d <sup>7)</sup>	e	f <sup>7)</sup>	g <sup>7)</sup>	h <sup>7)</sup>
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

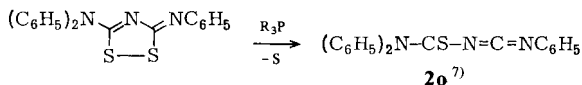
1,2	i <sup>7)</sup>	j	k <sup>7)</sup>	l <sup>7)</sup>	m <sup>7)</sup>	n
R	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>



Tab. 1. Ausbeute<sup>9)</sup> an (Thiocarbamoyl)carbodiimid **2** und -isothiocyanat **3** in % bei der Reaktion (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N-CS-NH-CS-NHR' → **2** + **3**

R'	2	3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ca. 10	75 <sup>10)</sup>
2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	25
2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	78	0
2-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	30
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	30
3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ca. 5	70
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	75

Der Dualismus der Eliminierungsreaktion wurde bei einfachen Thioharnstoffen mit ähnlichen Substituenteneinflüssen schon früher festgestellt<sup>11,12)</sup>. Da in allen Fällen Basen im Reaktionsansatz vorhanden waren, ist vielleicht eine vorgelagerte Deprotonierung zu  $\text{>N}-\text{CS}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{Ar}$  für die Amin-Eliminierung entscheidend; darauf deutet auch die Änderung des Verhältnisses zu Gunsten des Carbodiimids bei Verwendung von Pyridin anstatt Triethylamin (Tab. 1). – Diese Einschränkung der Carbodiimid-Synthese läßt sich durch das Schwefel-Extrusions-Verfahren<sup>13)</sup> überwinden, z. B. bei der Bildung von **2o**.



In einem anderen Zusammenhang wird hierzu Ausführlicheres mitgeteilt werden.

Der Erfolg der Eliminierungsreaktion **1** → **2** ist am Auftreten einer charakteristischen IR-Bande im Bereich von 2150–2170 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) ersichtlich. Nur Carbodiimide **2** mit sperrigem Rest R' sind unter Normalbedingungen als blaßgelbe Kristalle isolierbar. Sie können bei –20°C Monate lang gelagert werden, verändern sich aber bei Raumtemperatur unter Braunfärbung (**2b, c, e**). – Neben der sehr starken Cumulenbande weisen die Verbindungen u. a. eine ziemlich starke IR-Bande im Bereich von

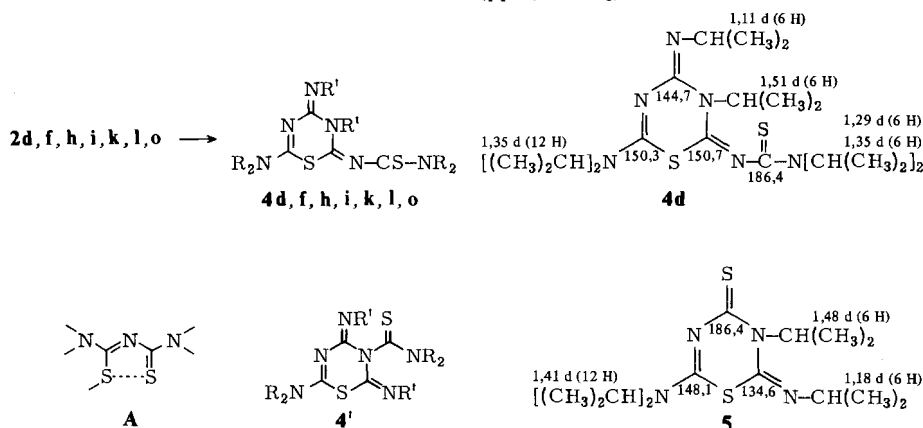
1470–1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) auf, die vermutlich mit der  $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppe zusammenhängt. In den Protonenresonanz-Spektren ergibt die  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe bei  $35^\circ\text{C}$  zwei getrennte, scharfe Signale für die beiden R. Die Elektronenspektren der Verbindungen in Dioxan zeigen zwei starke Maxima bei ca. 250 und 290 nm; eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ließ sich nicht feststellen.

### Dimere (Thiocarbamoyl)carbodiimide

Die Instabilität vieler (Thiocarbamoyl)carbodiimide beruht wesentlich auf ihrer leichten Dimerisierung zu **4**.

Die angegebenen Formeln werden durch die Spektren bewiesen. Alle Verbindungen **4** besitzen eine sehr starke IR-Bande bei  $1580\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\text{C}=\text{N}$  exocyclisch). Eine weitere starke Bande bei  $1540\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  ist nur bei einigen deutlich, besonders in KBr, vermutlich wegen Überlagerung durch die Hauptbande ( $\text{C}=\text{N}$  endocyclisch). Unsere Zuordnung der NMR-Signale ist aus den Formeln zu ersehen. Hilfreich war ein Vergleich mit der bekannten Verbindung **5**<sup>6</sup>.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **4d** und **5**  
(ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

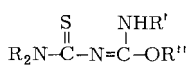
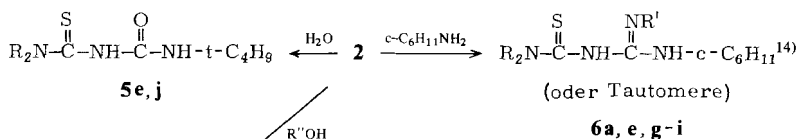


Die fünf verschiedenen  $\text{CH}_3$ -Signale von **4d** schließen symmetrische Konstitutionen aus (4- oder 8-gliedrige Ringe). Die ebenfalls denkbare Formel **4'** halten wir wegen der erheblichen Verschiedenheit der beiden  $\text{R}'$ -Signale ( $\delta = 1.11$  bzw.  $1.51$ ) für weniger wahrscheinlich. Das Massenspektrum von **4h** ( $\text{R} = \text{c-Hexyl}$ ,  $\text{R}' = \text{Ethyl}$ ) gibt nächst dem starken Molekül-Peak (586) weitere Peaks bei 553 ( $\text{M} - \text{SH}$ ) und 521 (Basis-Peak!  $\text{M} - \text{S}_2\text{H}$ ). Letzterer entspricht einem Fragment-Ion  $\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_6^+$ , wie hochauflösende Massenspektrometrie bestätigte. Der Austritt von zwei Schwefelatomen läßt auf räumliche Nähe dieser Atome im Molekül schließen. Diese ist bei Formel **4** besser als bei **4'** vorhanden. Vielleicht besteht in den Molekülen sogar vorgegeben eine gewisse bindende Beziehung zwischen den S-Atomen im Sinne der punktierten Linie (Formel **A**).

Die Verbindungen **4** sind bei Raumtemperatur stabil, schmelzen jedoch unter Zersetzung. Eine Rückspaltung in die Komponenten wurde hierbei nicht festgestellt. Sie geben positiven Feigl-Test und sind gegen Hydrolyse weitgehend beständig.

## Addukte protischer Nucleophile

Die (Thiocarbamoyl)carbodiimide reagieren erwartungsgemäß mit Wasser, Alkoholen und Aminen zu entsprechenden Harnstoffen (**5**), Isoharnstoffen (**7**) und Guanidinen (**6**).



**7e, h, i, n**

**7e:** R'' = CH<sub>3</sub>

**h, i, n:** R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

	R	R'		R	R'
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>i</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>e</b>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>j</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
<b>g</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>n</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>h</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			

Die relativ langsamen Reaktionen mit Wasser werden zweckmäßig basisch oder wirksamer mit Säuren katalysiert, die mit Alkohol mit Alkoholat.

Die etwas näher untersuchten Isoharnstoffe **7** liegen sehr wahrscheinlich in der gezeichneten Form als Chelate vor: im IR-Spektrum ist keine NH-Bande im Normalbereich zu finden (CHCl<sub>3</sub>), ihr NH-Signal (<sup>1</sup>H-NMR) liegt bei δ ca. 10.3 (R' = Alkyl) bzw. 11.8 (R' = Aryl) (CDCl<sub>3</sub>). – **7e** zeigt bei 35°C zwei diastereotope Isopropylgruppen. Die Isoharnstoffe **7** reagieren amphoter.

## Cycloaddukte mit Acylisothiocyanaten

Die Dimerisierungstendenz vieler (Thiocarbamoyl)carbodiimide zeigt ihre Befähigung zu Cycloadditionen. Die *isolierten* Verbindungen **2** lassen wegen ihrer sperrigen Reste nur wenig davon erkennen. Cycloaddukte **8** wurden hier jedoch mit einer Reihe verschiedenartiger Acylisothiocyanate in meist guten Ausbeuten erhalten. Die notwendigen Reaktionszeiten betragen bei Raumtemperatur einige Stunden bis Wochen.

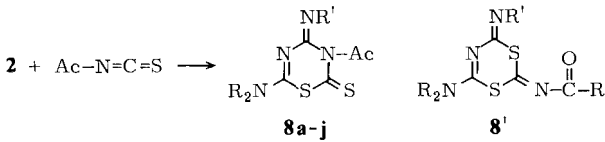
Methyl- und Phenylisothiocyanat gaben unter vergleichbaren Bedingungen keine Addukte. Lage der Carbonylbande (s. unten), gelbe Farbe, positiver Feigl-Test und ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei δ = 192 schließen die isomere Formel **8'** aus. Interessant ist, daß die Reste der R<sub>2</sub>N-Gruppe bei 35°C NMR-spektroskopisch diastereotop sind (z. B. **8a**).

Bezeichnend für die Verbindungen sind zwei IR-Banden im Bereich von 1530–1560 (m–s, C=N) und 1450–1480 cm<sup>-1</sup> (s–ss, CHCl<sub>3</sub>). Letztere Bande ist oft komplex, sie rührt vermutlich von der  $\text{N} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{C} \end{array} = \text{S}$ -Gruppe her, sie fehlt bei Verbindung **9**. Die Carbonylbanden variieren je nach Nachbarschaft zwischen 1685–1740 cm<sup>-1</sup> (w–s).

Als Charakteristikum können ferner die Elektronenspektren herangezogen werden (Tab. 2).

Vergleichsweise wurde auch Benzoylisocyanat in die Untersuchung eingeschlossen, es reagierte mit **2e** zu **9**. Diese Verbindung ist farblos und gibt einen negativen Feigl-

Test. Ihre IR- und NMR-Daten zeigen die nahe Verwandtschaft mit den Cycloaddukten **8**.



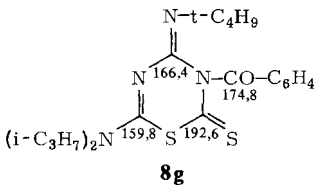
<b>8</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
R	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	DMPH	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	DMPH
Ac	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

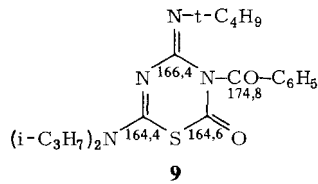
<b>8</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>
R	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Ac	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	Tos

DMPH = 2,6-Dimethylphenyl, Tos = O<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-(4)

<sup>13</sup>C-NMR-Signale von **8g** und **9** (ppm, CDCl<sub>3</sub>)



t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 59,3/29,3  
i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: 49,3/19,7 (schwach aufgespalten)



58,6/29,0  
49,1/19,5 (etwas verbreitert)

Tab. 2. UV-Spektren von Verbindungen **8** und **9** (nm, in Klammern log ε) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

<b>8a</b>	232 (4.04)	272 (4.35)	339 (3.86)
<b>b</b>	238 (4.16)	275 (4.32)	349 (4.06)
<b>d</b>	258 (4.18)	293 (4.11)	335 Sch (3.79)
<b>e</b>	262 (4.27)	284 (4.23)	345 (3.42)
<b>g</b>	255 (4.47)	Schulter	352 (3.55)
<b>h</b>	235 (4.05)	285 (4.36)	347 (3.75)
<b>i</b>	Schulter	272 (4.49)	346 (4.01)
<b>j</b>	243 (4.28)	284 (4.02)	Schulter
<b>9</b>	255 (4.45)	279 (4.16)	—

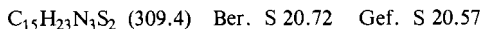
Dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für Unterstützung der Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden – falls nicht anders angegeben – 3 s nach dem Aufstreuen auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich, wo nicht anders vermerkt, auf das Rohprodukt.

### A. 1,1,5-Trisubstituierte Dithiobiurete (1)

Die Verbindungen wurden aus Thiocarbamoylchloriden via Thiocarbamoylisothiocyanate nach Lit.<sup>6)</sup> hergestellt. In einer Variante wurde **1a** mit besserer Ausbeute wie folgt gewonnen<sup>15)</sup>: Zu einer Lösung von 12.36 g (0.10 mol) Dimethylthiocarbamoylchlorid in 150 ml absol. Essigester gab man 8.1 g (0.10 mol) Natriumthiocyanat und beließ das Reaktionsgemisch 3 h bei 40°C. Nach Abkühlen auf 0°C wurde langsam die Lösung von 5.9 g Isopropylamin (0.10 mol) in 50 ml absol. Essigester zutropft, der Essigester i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Ausschütteln mit Wasser, Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Verdampfen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte man den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 13.5 g (66%). Analog wurde mit 69% Ausb. 5-Benzyl-1,1-diisopropylidithiobiuret in farblosen Nadelchen, Schmp. 81°C, erhalten.



**1f, k, l** waren bereits beschrieben<sup>6)</sup>.

Bemerkung: **1g, h** ergaben beim *langsamen* Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>/Ether (1 : 10) unter N<sub>2</sub> nahezu quantitativ Dicyclohexylammonium-thiocyanat.

Tab. 3. Dithiobiurete I

-dithiobiuret	Ausb. (%)	Charakteristik Zers.-P. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
				N	S
5-Isopropyl-1,1-dimethyl- <b>(1a)</b>	33	hellgelbe Nadeln 88	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (205.2)	Ber. 20.48 Gef. 20.40	31.19 31.28
5- <i>tert</i> -Butyl-1,1-dimethyl- <b>(1b)</b>	39	gelbliche Würfel 68	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (219.2)	Ber. 19.17 Gef. 19.30	
5- <i>tert</i> -Butyl-1,1-diethyl- <b>(1c)</b>	22	kurze, gelbe Nadeln 60	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (247.3)	Ber. 25.88 Gef. 9.95	26.28
1,1,5-Triisopropyl- <b>(1d)</b>	64	farblose Rauten 144	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (261.3)	Ber. 16.11 Gef. 16.30	24.51 24.49
5- <i>tert</i> -Butyl-1,1-diisopropyl- <b>(1e)</b>	59	fahlgelbe Rauten 146	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (275.3)	Ber. 23.24 Gef. 23.21	
1,1-Dicyclohexyl-5-methyl- <b>(1g)</b>	12	farblose Stäbchen 124	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (313.4)	Ber. 13.41 Gef. 13.57	
1,1-Dicyclohexyl-5-ethyl- <b>(1h)</b>	19	farblose Würfel 146	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (327.4)	Ber. 12.86 Gef. 12.63	19.55 19.84
1,1-Dicyclohexyl-5-iso- propyl- <b>(1i)</b>	73	rautenförmige farblose Plättchen 164	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (341.4)	Ber. 12.31 Gef. 12.50	18.74 18.68
5- <i>tert</i> -Butyl-1,1-dicyclo- hexyl- <b>(1j)</b>	80	farblose Säulen 150	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (355.5)	Ber. 18.00 Gef. 18.05	
1,1-Dicyclohexyl-5-(2- methylphenyl)- <b>(1m)</b>	36	gelbliche Nadeln 132	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (389.5)	Ber. 16.43 Gef. 16.42	
1,1-Dicyclohexyl-5-(2,6- dimethylphenyl)- <b>(1n)</b>	81	farblose Säulen 162	C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (403.5)	Ber. 10.41 Gef. 15.86	15.86

## B. (Thiocarbamoyl)carbodiimide

*tert*-Butyl(diethylthiocarbamoyl)carbodiimid (**2c**): Zu 2.45 g (10 mmol) **1c** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 10 g (100 mmol) Triethylamin und portionsweise im Verlauf von 30 min unter Kühlen (0°C) und Rühren aus einem gewinkelten Trockenrohr durch Hin- und Herdrehen des Rohres 3.7 g (20 mmol) Cyanurchlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgelb bis orange. Nun werden innerhalb von 15 min 150 ml Petrolether (Sdp. 40–60°C) unter Rühren zugetropft; dabei hellt sich die Lösung auf, sämtliche Nebenprodukte fallen kristallin aus. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 25 ml Petrolether aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt ist für alle Reaktionen genügend rein (alle Carbodiimide können so, wenn sie nicht vorher kristallisieren, in der Tiefkühltruhe (–20°C) innerhalb  $\frac{1}{2}$  h kristallin erhalten werden). Zur weiteren Reinigung ist Petrolether (Stehenlassen bei –20°C) geeignet. Ausb. 1.60 g (75%) leicht gelbe Säulen, Schmp. 47°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.16 t (3), 1.24 t (3), 1.49 s (9), 3.56 q (2), 3.83 q (2). – UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 253 nm (log ε 4.0). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): 2970 m, 2925 m–w, 2155 s, 1490 s, 1420 m, 1290 m, 1100 s.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S (213.3) Ber. N 19.70 S 15.00 Gef. N 19.39 S 15.13

*tert*-Butyl(diisopropylthiocarbamoyl)carbodiimid (**2e**): Analog **2c** aus 2.75 g (10 mmol) **1e**. Ausb. 1.80 g (74%), gelbliche Würfel, Schmp. 42°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.22 d (6), 1.42 d (6), 1.50 s (9), 3.75 (2) m. – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 2160 s, 1490 s, 1300 m–s.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S (241.3) Ber. N 17.41 S 13.26 Gef. N 17.56 S 13.53

*tert*-Butyl(dicyclohexylthiocarbamoyl)carbodiimid (**2j**): Analog **2c** aus 3.55 g (10 mmol) **1j**. Ausb. 2.31 g (72%), gelbgrüne Würfel, Schmp. 148°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>; CHCl<sub>3</sub>): u. a. 2155 s, 1480 s, 1175–1240 m–s.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>S (321.3) Ber. C 67.25 H 9.72 N 13.07 S 9.95  
Gef. C 67.50 H 9.90 N 13.60 S 10.03

(Dicyclohexylthiocarbamoyl)(2,6-dimethylphenyl)carbodiimid (**2n**): Analog **2c** aus 4.04 g (10 mmol) **1n**. Ausb. 2.90 g (78%), hellgelbe Nadeln, Schmp. 136°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 2170 ss, 1470 s.

C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>S (369.5) Ber. C 71.51 H 8.46 N 11.37 Gef. C 71.16 H 8.30 N 11.46

*tert*-Butyl(dimethylthiocarbamoyl)carbodiimid (**2b**)<sup>8</sup>): Analog **2c** aus 4.10 g (20 mmol) *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(dimethylthiocarbamoyl)harnstoff<sup>8</sup>). Ausb. 3.3 g (88%), schwachgelbe Säulen, Schmp. 38°C (aus *n*-Hexan). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.49 s (9), 3.22 s (3), 3.38 s (3). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 2160 s, 1520 s. – UV (nm, Dioxan): 243.6 (log ε 4.17), 297 (3.81).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (185.3) Ber. C 51.86 H 8.16 N 22.68 Gef. C 51.34 H 8.10 N 22.59

## C. Dimere Carbamoylcarbodiimide (1,3,5-Thiadiazin-2-ylidenthioharnstoffe)

*N'*-[6-(Diisopropylamino)-3-isopropyl-4-(isopropylimino)-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]-*N,N*-diisopropylthioharnstoff (**4d**): Die Lösung von **2d** (Rohprodukt aus 2.61 g (10 mmol) **1d**) in 50 ml Ligroin (Sdp. 80–110°C) wurde 3 Tage zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. reinigte man das zurückbleibende braune Öl durch Chromatographie (Kieselgel, 60 cm, Benzol), Aufnehmen des Eindampfrückstandes in Ether und Ausfällen mit Petrolether. Ausb. 1.02 g (45%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 153°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1590 ss, 1275 m–s. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, Benzol): 0.98 d (12H, *J* = 6.8 Hz), 1.10 d (6H, *J* = 7.5 Hz), 1.24 d (6H, *J* = 7.9 Hz), 1.35 d (6H, *J* = 6.2 Hz), 1.66 d (6H, *J* = 6.8 Hz).

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (454.6) Ber. N 18.49 S 14.08

Gef. N 18.50 S 14.08 Molmasse 444 (dampfdruckosmometr. in Dioxan)

*N'*-[3-Cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-6-(diisopropylamino)-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]-*N,N*-diisopropylthioharnstoff (**4f**): **2f** (Rohprodukt aus 3.01 g (10 mmol) **1f**) wurde

analog **2d** behandelt. Die Reinigung von **4f** geschah jedoch durch Extraktion des Eindampfrückstandes mit Petrolether (Sdp. 40–60°C, Soxhlet-Gerät, 36 h). Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether (1:4) wurden 1.60 g (60%) gelbliche Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.), erhalten. – IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): u. a. 1580 ss, 1550 s, 1285 s, 1225 s, 1110 m–s. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, Benzol): 1.02 d (12), 1.09 d (6), 1.28 d (6).

C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (534.7) Ber. N 15.75 S 11.97 Gef. N 15.78 S 11.88

*N,N*-Dicyclohexyl-*N'*-[6-(dicyclohexylamino)-3-ethyl-4-(ethylimino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]thioharnstoff (**4h**): Analog **4d** aus 3.27 g (10 mmol) **1h**. Ausb. 0.70 g (24%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 169°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 3.57 q (2), 4.28 q (2). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1580 ss, 1285 m–s.

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (586.8) Ber. N 14.32 S 10.91

Gef. N 14.55 S 11.07 Molmasse 586.3867 (MS)

*N,N*-Dicyclohexyl-*N'*-[3-cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]thioharnstoff (**4k**): Analog **4f** aus 3.82 g (10 mmol) **1k**. Ausb. 1.92 g (55%) hellgelbe Säulen, Schmp. 229°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1580 ss, 1275 m–s.

C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (695.0) Ber. N 12.09 S 9.21

Gef. N 12.51 S 9.05 Molmasse 758 (kryoskop. in Benzol)

*N,N*-Dicyclohexyl-*N'*-[6-(dicyclohexylamino)-3-phenyl-4-(phenylimino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]thioharnstoff (**4l**): Aus 3.76 g (10 mmol) **1l** mit Cyanurchlorid und 10 ml Pyridin (anstelle von Triethylamin) analog **4d**. Man erhielt 0.41 g (12%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 248°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): u. a. 1600 s, 1580 s, 1540 s, 1305 s.

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (682.9) Ber. N 12.31 S 9.37 Gef. N 12.58 S 9.53

*N'*-[6-(Diphenylamino)-3-phenyl-4-(phenylimino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-yliden]-*N,N*-diphenylthioharnstoff(?) (**4o**)<sup>16</sup>: Die Lösung von 3.6 g (10 mmol) *N,N*-Diphenyl-3-(phenylimino)-3*H*-1,2,4-dithiazol-5-amin in 50 ml Dichlormethan wurde unter Rühren schnell mit der Lösung von 2.6 g (10 mmol) Triphenylphosphan in 15 ml Dichlormethan versetzt. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der Rückstand mit Methanol extrahiert und die Lösung vom ungelösten Phosphansulfid abgetrennt. Nach erneutem Verdampfen und Aufnehmen in Benzol kristallisierten nach Zugabe von Petrolether 2.1 g (64%) gelbe Prismen, Schmp. 253°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): u. a. 1620 m–s, 1585 m–s, 1540 s, 1490 s, 1460 ss, 1445 ss, 1420 s, 1390 s, 1335 s, 1270 s.

C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (658.7) Ber. C 73.00 H 4.56 N 12.70 S 9.72

Gef. C 72.20 H 4.60 N 12.38 S 9.83

Molmasse 613 (dampfdruckosmetr. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

#### D. Thiobiurete

*5-tert-Butyl-1,1-diisopropyl-2-thiobiuret* (**5e**): Die Lösung von 2.41 g (10 mmol) **2e** in 100 ml Aceton wurde mit 10 ml 5proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 2 h kristallisierten nach Zugabe von Wasser 2.5 g (95%) farblose Nadeln, Schmp. 149°C (Zers.).

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>OS (259.4) Ber. S 12.36 Gef. S 11.99

*5-tert-Butyl-1,1-dicyclohexyl-2-thiobiuret* (**5j**): Analog **5e** aus 3.21 g (10 mmol) **2j**. Ausb. 2.9 g (86%) farblose Nadeln, Schmp. 163°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>OS (339.3) Ber. N 12.39 S 9.43 Gef. N 12.43 S 9.46

#### E. (Thiocarbamoyl)guanidine

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 5 mmol Dithiobiuret werden nach B in das Carbodiimid übergeführt. Das Rohprodukt wird mit 1.0 g (10 mmol) Cyclohexylamin versetzt. Nach 10 min wird der



Petrolether i. Vak. abgedampft und der Rückstand in 25 ml Aceton aufgenommen. Nach Zugabe von Wasser kristallisiert das Guanidin aus, es wird aus Aceton/Wasser (1:1) umkristallisiert.

*N*-Cyclohexyl-*N'*-(dimethylthiocarbamoyl)-*N''*-isopropylguanidin (**6a**): Aus 1.03 g (5.0 mmol) **1a** wurden 0.90 g (66%) farblose Rauten, Schmp. 109°C (Zers.) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 3.27 s, breit (6H). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 3450, 1590.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S (270.4) Ber. N 20.72 S 11.84 Gef. N 20.69 S 11.74

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-cyclohexyl-*N''*-(diisopropylthiocarbamoyl)guanidin (**6e**): Aus 1.37 g (5.0 mmol) **1e**. Ausb. 1.2 g (71%) farblose sechseckige Plättchen, Schmp. 112°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>S (340.5) Ber. N 16.46 S 9.40  
Gef. N 16.94 S 9.28

Molmasse 343 (dampfdruckosmometr. in Methylenchlorid)

*N*-Cyclohexyl-*N'*-(dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N''*-methylguanidin (**6g**): Aus 1.56 g (5.0 mmol) **1g**. Ausb. 0.68 g (36%) farblose Plättchen, Schmp. 167°C (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>S (378.6) Ber. S 8.45 Gef. S 8.82

*N*-Cyclohexyl-*N'*-(dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N''*-ethylguanidin (**6h**): Aus 3.27 g (10 mmol) **1h**. Ausb. 3.12 g (80%) farblose, feine Nadeln, Schmp. 145°C (Zers.).

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>S (392.6) Ber. N 14.27 S 8.15 Gef. N 14.04 S 7.90

*N*-Cyclohexyl-*N'*-(dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N''*-isopropylguanidin (**6i**): Aus 3.41 g (10 mmol) **1i**. Ausb. 3.52 g (87%) farblose Würfel, Schmp. 185°C (Zers.).

C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>S (406.4) Ber. N 13.78 S 7.87 Gef. N 14.13 S 8.03

*N*-(Dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N',N''*-diethylguanidin: Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift, jedoch mit 5 ml 50proz. wäßriger Ethylamin-Lösung anstelle von Cyclohexylamin, wurden aus 3.27 g (10 mmol) **1h** 2.71 g (81%) farblose Würfel, Schmp. 154°C (Zers.), erhalten.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S (338.4) Ber. N 16.59 S 9.47 Gef. N 16.84 S 9.81

#### F. (Thiocarbamoyl)isoharnstoffe

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-(diisopropylthiocarbamoyl)-*O*-methylisoharnstoff (**7e**): Die Lösung von 2.41 g (10 mmol) **2e** in 25 ml Methanol wurde mit 5 ml 10proz. Natriummethylat-Lösung in Methanol versetzt. Nach 3 h gab man Wasser bis zur Trübung zu. Es kristallisierten 2.1 g (77%) farblose Nadeln, Schmp. 113°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 1.20 d (6), 1.37 s (9), 1.45 d (6), 3.79 s (3), ca. 10.3 (NH).

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>OS (273.4) Ber. N 15.37 S 11.71 Gef. N 15.54 S 11.91

*N*-(Dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N',O*-diethylisoharnstoff (**7h**): Nach B wurden 3.27 g (10 mmol) **1h** in **2h** übergeführt. Der Petrolether wurde i. Vak. abgedampft und der Reaktionsansatz in 10 ml 10proz. Natriummethylat-Lösung in Ethanol aufgenommen. Nach 1 h wurde mit Wasser versetzt, dabei kristallisierten 1.93 g (57%) farblose, feine Nadeln, Schmp. 98°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>OS (339.5) Ber. N 12.39 S 9.50 Gef. N 12.17 S 9.54

*N*-(Dicyclohexylthiocarbamoyl)-*O*-ethyl-*N'*-isopropylisoharnstoff (**7i**): Analog **7h** aus 3.41 g (10 mmol) **1i**. Ausb. 1.94 g (55%) farblose Würfel, Schmp. 139°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 1.21 d, 1.30 t, 4.27 q, ca. 10.3 d? (NH).

C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>OS (353.5) Ber. N 11.89 S 9.06 Gef. N 12.11 S 9.13

*N*-(Dicyclohexylthiocarbamoyl)-*N'*-(2,6-dimethylphenyl)-*O*-ethylisoharnstoff (**7n**): Analog **7h** aus 2.02 g (5.0 mmol) **1n**. Ausb. 1.2 g (58%) farblose Nadeln, Schmp. 134°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 1.19 t, 2.27 s, 4.29 q, 11.80 (NH).

C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>OS (415.6) Ber. S 7.70 Gef. S 7.95

Isoliertes **2n** ergab **7n** in 80proz. Ausbeute.

## G. Addukte von Acylisothiocyanaten

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dimethylamino)-3,4-dihydro-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-carbonsäure-ethylester (**8a**): 1.0 g (10 mmol) **2b** in 20 ml Ether wurden mit 1.20 g (10 mmol) Ethoxy-carbonyl-isothiocyanat in 5 ml Ether versetzt. Nach 2 h wurde das Ausgefallene isoliert und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (9%) gelbliche feine Nadeln, Schmp. 161 °C (Zers., Geruch nach der Isothiocyanat-Komponente). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1748 m–s, 1560s, 1465–1480ss, 1390 ss, 1200 ss. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): 1.40 t (3), 1.63 s (9), 3.09 s (3), 3.22 s (3), 4.28 q (2).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (316.3) Ber. N 17.71 S 20.24

Gef. N 18.22 S 20.13 Molmasse 316 (MS)

4-(*tert*-Butylimino)-6-(diisopropylamino)-3,4-dihydro-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-carbonsäure-ethylester (**8b**): Analog **8a** aus 2.41 g (10 mmol) **2e**, Reaktionsdauer 2 Tage. Ausb. 2.98 g (80%) gelbe Stäbchen, Schmp. 158 °C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): 1745 m–s, 1545 s, 1470 ss, 1362 s, 1265 m–s, 1205 m–s.

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (372.4) Ber. N 15.04 S 17.19

Gef. N 15.84 S 17.19

Molmasse 357 (dampfdruckosmetr. in Dioxan)

6-(Dicyclohexylamino)-4-(2,6-dimethylphenylimino)-3,4-dihydro-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-carbonsäure-ethylester (**8c**): Analog **8a** aus 3.70 g (10 mmol) **2n**, Reaktionsdauer 2 Tage. Ausb. 3.80 g (76%) gelbe Säulen, Schmp. 189 °C (Zers.).

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (500.6) Ber. N 11.19 S 12.79 Gef. N 11.20 S 12.69

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-thiocarbonsäure-*S*-butylester (**8d**): Analog **8a** aus 3.21 g (10 mmol) **2j** und 1.7 g (10 mmol) (*n*-Butylthio)carbonyl-isothiocyanat nach 2 h. Ausb. 4.1 g (83%) gelborange Quader, Schmp. 131 °C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1675–1705 w, 1535 m–s, 1450 s, 1412 s, 1380 m–s, 1355 s, 1100 m–s. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 1.68 s (9), 2.98 t (unscharf, CH<sub>2</sub>S).

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>3</sub> (496.6) Ber. N 11.28 S 19.33

Gef. N 11.99 S 19.50

Molmasse 529 (dampfdruckosmetr. in Methylenchlorid)

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-*N,N*-dimethyl-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-carboxamid (**8e**): Analog **8a** aus 1.61 g (5.0 mmol) **2j** und 0.7 g (5.5 mmol) Dimethylcarbonyl-isothiocyanat nach 8 Tagen. Ausb. 1.65 g (74%) intensiv gelbe Nadeln, Schmp. 228 °C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1685 s, 1540 s, 1460–70 s, 1400 ss, 1380 ss, 1165 m–s. – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 1.66 s (9), 2.94 s (3, unscharf), 3.06 s (3, unscharf), (ca. 2.36 und 3.68, möglicherweise >CH–N).

C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>2</sub> (451.4) Ber. N 15.51 S 14.18 Gef. N 15.94 S 14.33

6-(Dicyclohexylamino)-4-(2,6-dimethylphenylimino)-3,4-dihydro-*N,N*-dimethyl-2-thioxo-2*H*-1,3,5-thiadiazin-3-carboxamid (**8f**): Analog **8a** aus 1.84 g (5.0 mmol) **2n** und 0.70 g (5.5 mmol) Dimethylcarbonyl-isothiocyanat nach 8 Tagen. Ausb. 1.55 g (62%) gelbe Nadeln, Schmp. 224 °C (Zers.).

C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>2</sub> (499.6) Ber. S 12.81 Gef. S 12.65

3-Benzoyl-4-(*tert*-butylimino)-6-(diisopropylamino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-thion (**8g**): Analog **8a** aus 1.2 g (5.0 mmol) **2e** und 0.82 g (5.0 mmol) Benzoylisothiocyanat nach 8 Tagen. Ausb. 1.6 g (79%) lange gelbe Nadeln, Schmp. 208 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 0.76 d (unscharf) und 1.20 d (unscharf), zusammen 12H.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> (404.5) Ber. N 13.85 S 15.79

Gef. N 13.48 S 15.56 Molmasse 404 (MS)

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-3-(4-methoxybenzoyl)-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-thion (**8h**): Analog **8a** aus 1.6 g (5.0 mmol) **2j** und 1.0 g (5.0 mmol) 4-Methoxybenzoyl-isothiocyanat nach 3 Tagen. Ausb. 1.7 g (66%) gelborange Rauten, Schmp. 215°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1695 m, 1590 s, 1540 s, 1450 – 70 ss, 1360 s, 1240 s, 1150 s.

C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (514.6) Ber. N 10.89 S 12.44

Gef. N 11.29 S 12.65

Molmasse 477 (dampfdruckosmometr. in Methylenchlorid)

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-3-(4-nitrobenzoyl)-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-thion (**8i**): Analog **8a** aus 1.6 g (5.0 mmol) **2j** und 1.1 g (5.0 mmol) 4-Nitrobenzoyl-isothiocyanat nach 6 Tagen. Ausb. 1.75 g (65%) gelbe Prismen, Schmp. 210°C (Zers., bei 182°C dunkel werdend). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1710 w – m, 1600 w, 1530 s, 1455 ss, 1420 s, 1380 s, 1360 s, 1340 s.

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (529.6) Ber. N 13.23 S 12.08

Gef. N 13.59 S 11.86

Molmasse 506 (dampfdruckosmometr. in Methylenchlorid)

4-(*tert*-Butylimino)-6-(dicyclohexylamino)-3,4-dihydro-3-(4-methylphenylsulfonyl)-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-thion (**8j**): Analog **8a**, aber in 25 ml Methylenchlorid statt in Ether, aus 3.21 g (10 mmol) **2j** und 4.0 g (20 mmol) Tosyl-isothiocyanat nach 4 Wochen. Ausb. 1.3 g (22%) gelbe Säulen, Schmp. 201°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1560 ss, 1470 m, 1330 m, 1150 m, 1085 m.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (534.8) Ber. N 10.47 S 17.95 Gef. N 11.12 S 18.11

#### H. Addukt von Benzoylisocyanat

3-Benzoyl-4-(*tert*-butylimino)-6-(diisopropylamino)-3,4-dihydro-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-on (**9**): Analog **8a** aus 2.4 g (10 mmol) **2e** und 3.1 g (20 mmol) Benzoylisocyanat nach 14 Tagen. Ausb. 1.9 g (49%) farblose Prismen, Schmp. 156°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, CHCl<sub>3</sub>): u. a. 1700 s, 1650 s, 1520 s, (Sch 1545). – <sup>1</sup>H-NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>): u. a. 0.7 – 1.3 Berg (12H), 1.45 s (9H), >CH ca. 4 (flach).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (388.5) Ber. N 14.42 S 8.24 Gef. N 14.53 S 8.27

## Literatur

- 1) II. Mitteil.: J. Goerdeler und H. Lohmann, Chem. Ber. **110**, 2996 (1977).
- 2) Auszug aus der Dissertation R. Losch, Univ. Bonn 1972.
- 3) Dissertation K. Brüning, Univ. Bonn 1969.
- 4) Dissertation H. Lohmann, Univ. Bonn 1972.
- 5) J. Goerdeler, H. Lohmann, R. Losch und S. Raddatz, Tetrahedron Lett. **1971**, 2765.
- 6) J. Goerdeler und H. Lüdke, Chem. Ber. **103**, 3393 (1970); J. E. Oliver, S. C. Chang, R. T. Brown und A. B. Bořkovec, J. Med. Chem. **14**, 772 (1971).
- 7) Nur in Lösung erhalten.
- 8) **2b** ist analog auch aus dem entsprechenden Monothiobiuret gut zugänglich (s. exp. Teil und S. Raddatz, Dissertation, Univ. Bonn 1973).
- 9) IR-spektroskopisch mit Hilfe von Eichkurven ermittelt (Cumulenbande).
- 10) Mit Pyridin anstelle von Triethylamin: 50% **2** und 30% **3**.
- 11) F. Zetsche und W. Neger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 467 (1940).
- 12) S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimmer, Liebigs Ann. Chem. **579**, 77 (1953).
- 13) J. Goerdeler, J. Haag, C. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).
- 14) Verbindungen **6** lassen sich, wie K. Brüning<sup>3)</sup> zeigte, auch beim Schütteln einer Lösung von **1** und dem Amin mit HgO erhalten.
- 15) Dissertation H. W. Linden, Univ. Bonn 1977.
- 16) Konstitution wegen des abweichenden Musters der IR-Banden fraglich.

[96/79]