

Über das „2-Pyridylthiocarbonyl-isocyanat“^{1,2)}

Joachim Goerdeler* und Kumaresh Nandi

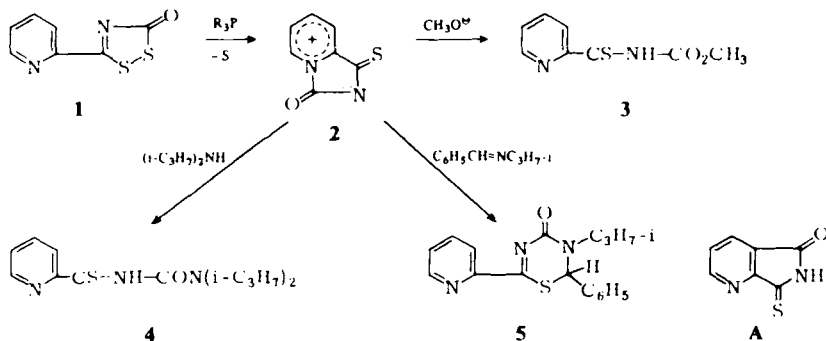
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 29. Mai 1980

On „2-Pyridylthiocarbonyl Isocyanate“^{1,2)}

Physical properties demonstrate that the title compound is a zwitterionic bicyclic species (**2**); its chemical behaviour is like an isocyanate of low activity.

In der vorangegangenen Mitteilung²⁾ wurde erwähnt, daß die Reaktion von 5-(2-Pyridyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**1**) mit Triphenylphosphan eine Verbindung ergibt, die – anders als die entsprechenden 3- und 4-Pyridyl-Derivate – keine Isocyanat-Struktur besitzt. Sie ist nach unserer Auffassung als zwitterionisches Imidazo-pyridin-Derivat **2** zu formulieren. Die grüne Verbindung schmilzt über 200°C unter Zersetzung; sie ist in den meisten Medien schwerlöslich.



Gegen die mögliche isomere Formel **A** sprechen u. a. das Fehlen einer NH-Bande (IR) und die ¹H-NMR-Signale.

Die Verbindung reagiert beim Erhitzen in Methanol unter Basenkatalyse zu **3**, in überschüssigem Diisopropylamin bzw. *N*-Benzylidenisopropylamin zu **4** bzw. **5**. Solche Reaktionen gehen auch die „richtigen“ Thioacyl-isocyanate ein, jedoch unter wesentlich milderen Bedingungen. Man kann danach **2** als ein „verkapptes“ 2-Pyridylthiocarbonyl-isocyanat auffassen und bei manchen Reaktionen einsetzen.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. – IR: Perkin-Elmer 021. – UV: Cary 17. – ¹H-NMR: Perkin-Elmer R 24. – MS: MS 9 AEI.

2,3-Dihydro-3-oxo-1-thioxo-1H-imidazo[1,5-a]pyridinium-2-id (**2**): Zu 1.96 g (10 mmol) 5-(2-Pyridyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**1**)²⁾ in 30 ml Dichlormethan wurden bei 0°C 2.62 g (10 mmol) Tri-

phenylphosphan in 30 ml Dichlormethan getropft. Die ausgefallene Substanz wurde isoliert und aus trockenem Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.42 g (88%) grüne Schuppen, Schmp. 234 – 238 °C (Zers.); gut löslich in DMSO, mäßig in Chloroform und Benzol, schwer in Essigester. Beim Lagern wird die Oberfläche braun.

$C_7H_4N_2OS$ (164.1) Ber. C 51.22 H 2.46 N 17.07

Gef. C 50.73 H 2.38 N 16.77 Molmasse 164 (MS)

(2-Pyridylthiocarbonyl)carbamidsäure-methylester (3): Zu einer Lösung von wenig Natrium in 30 ml absol. Methanol wurden 0.35 g (ca. 2 mmol) **2** gegeben. Beim Erhitzen der Suspension unter Rückfluß entstand nach ca. 15 min eine klare Lösung, die i. Vak. eingedampft wurde. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/Ligroin wurden 0.32 g (77%) karminrote Nadeln, Schmp. 86 °C, erhalten.

$C_8H_8N_2O_2S$ (196.2) Ber. C 48.98 H 4.11 N 14.28 Gef. C 49.39 H 4.13 N 14.12

N-(Diisopropylcarbamoyl)-2-pyridincarbothioamid (4): Die Suspension von 0.40 g (2.4 mmol) **2** in 10 ml trockenem Diisopropylamin und einigen Tropfen Nitrobenzol wurde bis zur Bildung einer klaren, grünen Lösung unter Rückfluß erhitzt (ca. 15 min), dann i. Vak. eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether/Ligroin wurden 0.47 g (73%) grünlich gelbe Schuppen, Schmp. 165 °C (Zers.), erhalten. Die Verbindung ist in den üblichen Medien löslich.

$C_{13}H_{19}N_3OS$ (265.3) Ber. C 58.85 H 7.22 N 15.84 Gef. C 59.78 H 7.35 N 16.06

2,3-Dihydro-3-isopropyl-2-phenyl-6-(2-pyridyl)-4*H*-1,3,5-thiadiazin-4-on (5): Die Suspension von 1.0 g (6.1 mmol) **2** in 2.0 g (ca. 14 mmol) *N*-Benzylidenisopropylamin und 0.5 ml Nitrobenzol wurde in einem Bad von 120 °C ca. 3 min erhitzt. In dieser Zeit wurde die Mischung fest. Nach dem Abkühlen digerierte man das Produkt mit 30 ml Ligroin und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 1.8 g (95%) farblose Nadeln, Schmp. 222 °C (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3OS$ (311.3) Ber. C 65.58 H 5.50 N 13.50 Gef. C 64.95 H 5.44 N 13.50

Tab.: Spektren der Verbindungen 2 – 5

	IR (cm ⁻¹) (CHCl ₃)	UV (nm, lg ε) (Dioxan)	¹ H-NMR (δ) (CDCl ₃)	
2	1765 s 1610 m 1470 m (KBr)	398 (3.9) 312 (3.8) (Acetonitril)	8.08 – 8.48 m (2) 8.68 – 9.18 m (2) (DMSO)	MS: <i>m/e</i> = 164 (M ⁺), 136, 122, 104, 88, 80
3	3250 m 1760 s 1475 ss 1430 m	ca. 500 (2.4) 308 (3.4) 273 (4.0) 254 (3.9)	3.88 s (3) 7.42 – 7.62 m (1), 7.77 – 7.98 m (1) 8.47 – 8.65 m (2), 12.03 (NH) ³⁾	
4	3250 w 1680 s 1460 m 1430 m	ca. 430 (2.4) 323 (3.8) 278 (4.0) 228 (4.0)	1.39 d (12), 4.06 sept (2) 7.41 – 7.57 m (1), 7.78 – 7.97 m (1) 8.49 – 8.54 m (1), 8.65 – 8.74 m (1) ca. 11.4 (NH) ³⁾	
5	1640 s 1555 s 1405 m – s	–	1.05 d (3), 1.38 d (3) 5.01 sept (1), 5.87 s (1) 7.22 – 7.49 m (6), 7.65 – 7.90 m (1) 8.25 – 8.37 m (1), 8.55 – 8.72 m (1)	

¹⁾ Über Thioacyl-isocyanate, XIII.

²⁾ XII. Mittell.: *J. Goerdeler* und *K. Nandi*, Chem. Ber. **114**, 549 (1981).

³⁾ Vermutlich chelatisiert.