

Thiocarbonyl-dithiocyanat und sein S-Oxid

Rolf Bunnenberg und Johannes C. Jochims*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

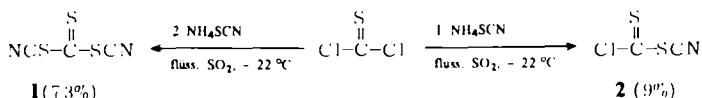
Eingegangen am 29. Juli 1980

Die Synthese von Thiocarbonyl-dithiocyanat (**1**), seines S-Oxids **11** und von Thiocarbonylchlorid-thiocyanat (**2**) wird beschrieben. **1** reagiert mit Alkoholen und Aminen zu den Verbindungen **5** und **6**. Mit Chlor setzt sich **1** zum Sulfenylchlorid **7** bzw. zum Dichlordithiocyanatomethan (**8**) um. Aus **7** konnte das Sulfenylthiocyanat **9** erhalten werden.

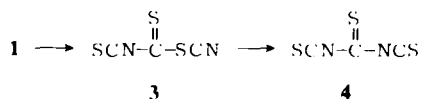
Thiocarbonyl Dithiocyanate and Its S-Oxide

The preparation of thiocarbonyl dithiocyanate (**1**), its S-oxide **11**, and thiocarbonyl chloride thiocyanate (**2**) is described. **1** reacts with alcohols and amines to give the compounds **5** and **6**. With chlorine **1** forms the sulfenyl chloride **7** and dichlorodithiocyanatomethane (**8**), resp. From **7** the sulfenyl thiocyanate **9** was prepared.

Phosgen setzt sich mit Ammoniumrhodanid zum Carbonyl-diisothiocyanat um¹⁾. Thiophosgen reagiert bei -22°C in flüssigem Schwefeldioxid mit zwei Moläquivalenten Ammoniumrhodanid zum bisher unbekanntem Thiocarbonyl-dithiocyanat (**1**). Mit einem Moläquivalent Ammoniumrhodanid erhält man neben unumgesetztem Thiophosgen und **1** etwas Thiocarbonylchlorid-thiocyanat (**2**).



Das Dithiocyanat **1** ist ein gelber Festkörper, der sich bei Versuchen der Umkristallisation oder beim Erwärmen auf Raumtemperatur autokatalytisch zersetzt. Bei -20°C ist die Verbindung jedoch einige Wochen haltbar. Nach einer Differentialthermoanalyse erleidet **1** ab 34°C und ab 39°C zwei exotherme Umlagerungen. Ab 39°C wird CS_2 abgespalten. Bei 50°C zerfällt **1** exotherm und autokatalytisch, wobei vor allem CS_2 , Schwefel und CS abgespalten werden. Im IR-Spektrum (Nujol) zeigt Verbindung **1** scharfe Thiocyanatbanden bei 2172 und 2155 cm^{-1} , in Tetrahydrofuran jedoch eine breite Isothiocyanatbande um 1950 cm^{-1} ²⁾. Offensichtlich lagert sich also **1** in Lösung und beim Erwärmen auch im Festkörper in die wenig stabilen Senföle **3** bzw. **4** um.

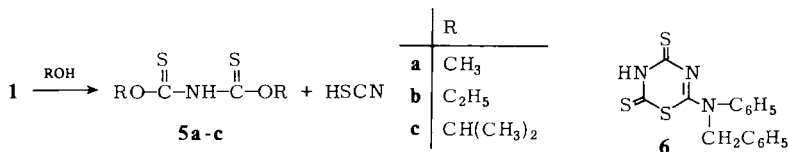


Chem. Ber. 114 (1981)

Beweisend für die Thiocyanatstruktur von **1** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum, welches außer einem Signal für den C=S-Kohlenstoff bei $\delta = 189.8$ (CD_2Cl_2 , 273 K, TMS als interner Standard) nur eine Thiocyanatresonanz bei $\delta = 106.2$, jedoch keine Isothiocyanatbande bei $\delta \approx 150$ zeigt.

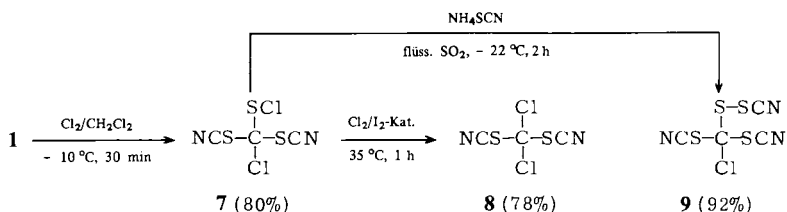
Carbonsäurechloride reagieren mit Alkalirhodaniden möglicherweise stets zunächst zu den Acylthiocyanaten, die jedoch rasch in die stabileren Isothiocyanate umlagern³⁻⁸. Die entsprechende Umlagerung von (Thioacyl)thiocyanaten scheint langsamer zu verlaufen⁹⁻¹¹.

Für eine Umlagerung in **3** oder **4** spricht auch die Umsetzung von **1** mit Alkoholen zu den bisher anscheinend unbekanntenen Imidodi(thiokohlensäure-*O*-estern) **5**.



Mit primären oder sekundären Aminen (Benzylamin, *N*-Methylanilin) reagiert **1** unter Zersetzung. Mit *N*-Benzylanilin konnte jedoch das Thiadiazin **6** gewonnen werden.

Thiocarbonyl-dithiocyanat (**1**) läßt sich bei -10°C zum Chlordithiocyanatomethan-sulphenyl-chlorid (**7**) chlorieren, einer farblosen Verbindung, die sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur schnell zersetzt, bei -20°C jedoch einige Tage haltbar ist. Das linienarme IR-Spektrum von **7** zeigt eine scharfe Thiocyanatbande bei 2160 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 264 K) eine Thiocyanatresonanz bei $\delta = 106.3$.

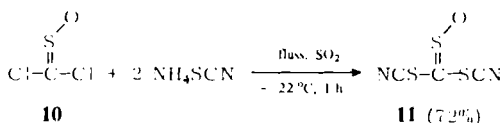


Das Sulphenyl-chlorid **7** reagiert unter energischeren Bedingungen und Iodkatalyse¹² weiter zum stabilen Dichlordithiocyanatomethan (**8**), dessen Konstitution u. a. aus dem IR-Spektrum (scharfe Thiocyanatbande bei 2165 cm^{-1}) und dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Thiocyanatbande bei $\delta = 106.3$) folgt. Mit Ammoniumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxid reagiert **7** zum Sulphenyl-thiocyanat **9**, einer bei Raumtemperatur bald zerfallenden, bei -20°C aber einige Monate haltbaren festen Verbindung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 252 K) zeigt **9** zwei Thiocyanatsignale bei $\delta = 111.1$ und 107.5 . Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Thiocyanatbande bei 2160 cm^{-1} .

Das Thiocarbonyl-chlorid-thiocyanat (**2**) ist eine dunkelrote zersetzliche Flüssigkeit, deren Konstitution sich u. a. aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Thiocyanatresonanz bei $\delta = 106.9$ (CDCl_3 , 253 K)) ergibt. Die Verbindung wurde nicht rein erhalten.

Schließlich setzten wir das von *Zwanenburg* et al.¹³⁻¹⁵ synthetisierte Thiophosgen-S-oxid (**10**) mit Ammoniumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxid um und erhielten das

Sulfinyldithiocyanatomethan (**11**). Auch diese Verbindung zerfällt bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten, ist jedoch bei -20°C einige Wochen als gelber Festkörper haltbar. Eine der Thiocyanatgruppen von **11** ist *cis*-ständig zum Sulfinylsauerstoff, die andere *trans*-ständig. Demgemäß findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 252 K) zwei Thiocyanatsignale bei $\delta = 108.2$ und 105.4 . Im IR-Spektrum beobachtet man eine scharfe Thiocyanatbande bei 2170 cm^{-1} .



Es gibt bisher nur wenige Untersuchungen über Thiocarbonyl-pseudohalogenide. *Lieber et al.*¹⁶⁾ untersuchten Umsetzungen von Thiophosgen mit Azid-Ionen. Patentierte¹⁷⁾ sind Synthesen von Fluor- und Chlorthiocarbonylcyanid. *Haus et al.*^{12,18,19)} schließlich stellten Thiocarbonyl-fluorid-isothiocyanat her.

Herrn *S. Herzberger* danken wir für präparative Hilfe, Herrn Prof. Dr. *G. Huttner* für Meßzeiten am ^{13}C -NMR-Spektrometer und, zusammen mit Frau *R. Naserke*, für die Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. *W. Pfeleiderer* und Frau *M. Bischler* danken wir für die UV-Spektren und Herrn Prof. Dr. *J. Felsche* und Herrn *G. Wildermuth* für die Differentialthermoanalyse. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer, ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker FHX-90- und WH-80-Spektrometer, stets Tetramethylsilan interner Standard. - IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. UV-Spektren: Cary-Spektrometer Modell 118. - Massenspektren: Massenspektrometer CH-7, Varian. - Differentialthermoanalyse: Gerät STA 429 der Firma Netzsch. Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von $50-70^{\circ}\text{C}$. Schmelzpunkte: unkorrigiert. Glasfilternutschen: Porenweite G4.

Thiocarbonyl-dithiocyanat (1): Zu 46 g (400 mmol) frisch destilliertem Thiophosgen in 100 ml flüss. SO_2 gibt man bei -22°C innerhalb von 20 min in vier Portionen eine Lösung von 67 g (880 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in 200 ml flüss. SO_2 . Es wird 5 h bei -22°C gerührt und rasch über eine 1-l-Glasfilternutsche (G4) abgesaugt. Der Rückstand wird viermal mit je 100 ml siedendem CCl_4 übergossen. Man saugt jeweils ab und fängt das Filtrat in einer auf -78°C gekühlten Vorlage auf. Die ausfallenden Kristalle werden sofort abfiltriert und unter 0°C gekühlt. Die Mutterlaugen jeder Kristallisation werden für die nächste Extraktion mitverwendet. Man erhält 47 g (73%) gelbes Pulver, welches unterhalb 0°C getrocknet wird. Die Verbindung kann nicht unzersetzt umkristallisiert werden und verändert sich auch bei -20°C innerhalb einiger Monate. Im Schmelzpunktrohr färbt sich **1** ab 35°C dunkel, schmilzt kurz bei 50°C und verpufft dann plötzlich. - IR (Nujol): -SCN $2172, 2155, \text{C}=\text{S}$ 1104 cm^{-1} . - IR (THF): -NCS 1950 cm^{-1} . - UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 307\text{ nm}$ ($\epsilon = 5.9 \cdot 10^3$), 273 nm ($10.1 \cdot 10^3$). - MS: M^+ $m/e = 160, \text{SCSCN}^+$ $102, \text{CS}_2^+$ $76, \text{CNCS}^+$ $70, \text{NCS}^+$ $58, \text{CS}^+$ $44, \text{S}$ $32, \text{S}_2$ 64 . - ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 273 K): -SCN $\delta = 106.2, \text{C}=\text{S}$ 189.8 .

$\text{C}_3\text{N}_2\text{S}_3$ (160.2) Ber. C 22.49 N 17.48

Gef. C 22.33 N 17.52 Molmasse 175 (kryoskop. in Cyclohexan)

Thiocarbonyl-chlorid-thiocyanat (2): Setzt man 11.5 g (100 mmol) frisch destilliertes Thiophosgen mit 7.6 g (100 mmol) Ammoniumrhodanid, wie für **1** beschrieben, um, so enthält das

Filtrat von **1** die Verbindung **2**. Man verdampft das SO_2 bei -22°C i. Wasserstrahlvak. Der hellgelbe breiige Rückstand wird schnell unterhalb 40°C Badtemp. destilliert. Ausb. 1.2 g (9%) dunkelrote Flüssigkeit vom Sdp. $22-24^\circ\text{C}/0.1$ Torr, die sich rasch zersetzt. – IR (Film): $-\text{SCN}$ 2160, $-\text{NCS}$ 1900 cm^{-1} (Umlagerung während der Aufnahme). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 253 K): $-\text{SCN}$ $\delta = 106.9$, $\text{C}=\text{S}$ 178.7. – MS: $\text{M}^+ m/e = 137, 139, \text{SCSCN}^+ 102, \text{CICS}^+ 79, 81$.

Imidodi(thiokohlensäure-O-methylester) (5a): 4.8 g (30 mmol) **1** werden in 20 ml absol. Methanol 1 h gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei $90^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimiert. Ausb. 1.5 g (30%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. $112-114^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -Aceton): CH_3 $\delta = 4.06$, NH 11.00.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$ (165.2) Ber. C 29.08 H 4.27 N 8.48
Gef. C 29.35 H 4.16 N 8.39 Molekülmasse 165 (MS)

Imidodi(thiokohlensäure-O-ethylester) (5b): Aus 4.8 g (30 mmol) **1** analog **5a**. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.4 g (59%) gelbliche Kristalle vom Schmp. $103-105^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 $\delta = 1.35$ (t, $J = 7.5$ Hz), CH_2 4.52 (q, $J = 7.5$ Hz), NH 10.80.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}_2$ (193.3) Ber. C 37.28 H 5.74 N 7.25
Gef. C 37.32 H 5.66 N 7.18 Molekülmasse 193 (MS)

Imidodi(thiokohlensäure-O-isopropylester) (5c): Aus 4.8 g (30 mmol) **1** analog **5a**. Aus der filtrierten Reaktionslösung kristallisiert die Verbindung bei -20°C . Nach Einengen der Mutterlauge 4.1 g (62%) derbe rötlich-gelbe Prismen vom Schmp. $71-73^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.39$ (d, $J = 7$ Hz), CH 5.55 (sept., $J = 7$ Hz), NH 9.34.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (221.3) Ber. C 43.41 H 6.83 N 6.33
Gef. C 43.55 H 6.80 N 6.18 Molekülmasse 221 (MS)

6-(N-Benzylanilino)-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dithion (6): In eine eiskalte Lösung von 1.60 g (10 mmol) **1** in 120 ml absol. Ether tropft man eine Lösung von 1.83 g (10 mmol) *N*-Benzylanilin in 60 ml absol. Ether. Es wird 1 h unter Rückfluß gekocht und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit Benzin. Ausb. 2.60 g (76%) gelbes Pulver, welches in 80 ml Dichlormethan gelöst wird. Nach Filtrieren mit Aktivkohle und Zugabe von Pentan kristallisieren bei -20°C 2.00 g gelbes Pulver vom Schmp. 166°C (Zers.). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): CH_2 $\delta = 56.8$, $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ 159.9, $\text{C}=\text{S}$ 181.4, 183.0.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_3$ (343.5) Ber. C 55.94 H 3.82 N 12.24
Gef. C 56.24 H 3.73 N 12.28 Molekülmasse – HSCN 284 (MS)

Chlordithiocyanatomethansulfenyl-chlorid (7): In eine Lösung von 7.0 g (44 mmol) frisch extrahiertem **1** in 150 ml Dichlormethan leitet man bei -10°C ca. 30 min trockenes Chlor ein, bis die anfangs rote Lösung gelb geworden ist. Es wird bei -5°C i. Vak. eingedampft, der Rückstand bei -22°C in 50 ml Pentan aufgenommen und rasch durch eine Glasfilternutsche filtriert. Der farblose Rückstand (6.2 g) wird schnell bei -10°C getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisieren bei -78°C weitere 2.9 g farbloses Produkt. Gesamtausb. 8.1 g (80%), die sich beim Erwärmen auf Raumtemp. autokatalytisch und exotherm zersetzen. Bei -20°C ist **7** einige Tage haltbar. – IR (Film): $-\text{SCN}$ 2160, 940 cm^{-1} (vs). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 264 K): $-\text{SCN}$ $\delta = 106.3$, CCl 86.6. – MS: $\text{M}^+ m/e = 230, 232, 234, \text{M}^+ - \text{Cl}$ 195, 197, $\text{M}^+ - \text{SCN}$ 172, 174, 176, $\text{M}^+ - \text{SCl}$ 163, 165, SCCISCN^+ 137, 139, SCSCN^+ 102.

$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_3$ (231.1) Ber. C 15.59 N 12.12 Gef. C 15.49 N 11.72

Dichlordithiocyanatomethan (8): In einem auf -78°C vorgekühlten, mit Teflon ausgekleideten Autoklaven werden 5.2 g (23 mmol) frisch bereitetes **7** mit 8.0 g (113 mmol) flüss. Chlor übergossen. Nach Zugabe weniger mg Iod wird der verschlossene Autoklav 1 h bei 35°C gerührt. Es wird auf -78°C gekühlt und bei 35°C Badtemp. i. Ölpumpenvak. eingedampft. Der Rückstand wird mehrfach mit Pentan ausgekocht. Aus den Pentanextrakten (ca. 100 ml) kristallisieren

bei -78°C 3.5 g (78%) farblose Plättchen vom Schmp. $40-42^{\circ}\text{C}$. Die unter Rückfluß siedende Verbindung reagiert nicht mit Ammonium- oder Kaliumrhodanid. – IR (KBr): $-\text{SCN}$ 2165, 820 (s), 778 (s), 750 (vs), 678 cm^{-1} (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $-\text{SCN}$ $\delta = 106.3$, CCl_2 90.0.

$\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (199.0) Ber. C 18.10 N 14.08

Gef. C 18.07 N 13.92 Molekülmasse 198, 200, 202 (MS)

Chlordithiocyanatomethansulfonyl-thiocyanat (9): Zu 2.31 g (10 mmol) **7** in 50 ml flüss. SO_2 tropft man unter Rühren bei -22°C eine Lösung von 0.76 g (10 mmol) Ammoniumrhodanid in 50 ml flüss. SO_2 . Es wird 2 h gerührt, rasch über eine offene Glasfilternutsche filtriert, das Filtrat bei -22°C Badtemp. i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei -22°C in CH_2Cl_2 gelöst. Mit Pentan lassen sich bei -22°C 2.3 g (92%) gelbe Kristalle ausfällen, die sich ab 51°C dunkel färben und bei 55°C unter Verpuffung zersetzen. Die Substanz ist bei -20°C über Monate haltbar, zerfällt jedoch bei Raumtemp. innerhalb 1 h. – IR (KBr): $-\text{SCN}$ 2160, 785 (vs), 763 (vs), 672 (vs), 660 cm^{-1} (vs). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 252 K): SSCN $\delta = 111.1$, $-\text{SCN}$ 107.5, CCl 87.5. – MS: $\text{M}^+ m/e = 253, 255$, $\text{M}^+ - \text{SCN}$ 195, 197, $\text{M}^+ - \text{SSCN}$ 163, 165, $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{SCN}$ 160, $\text{M}^+ - 2\text{SCN}$ 137, 139, $(\text{SCN})_2^+$ 116, NCSCS^+ 102, SCCl^+ 79.81.

$\text{C}_4\text{ClN}_3\text{S}_4$ (253.8) Ber. C 18.93 N 16.56 Gef. C 19.08 N 16.43

Sulfinyldithiocyanatomethan (11): Zu 10.8 g (83 mmol) frisch destilliertem Thiophosgen-S-oxid (**10**)¹⁵ in 50 ml flüss. SO_2 wird bei -22°C unter Rühren eine Lösung von 13.0 g (171 mmol) Ammoniumrhodanid in 100 ml flüss. SO_2 getropft. Es wird 1 h bei -22°C gerührt, über eine offene Glasfilternutsche filtriert, das Filtrat bei -22°C i. Vak. eingedampft, der gelbe Rückstand bei 0°C dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 verrührt und filtriert. Aus den CH_2Cl_2 -Extrakten kristallisieren bei -78°C 9.3 g gelbes Pulver und aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 1.2 g. Ausb. 10.5 g (72%) gelbes Pulver, welches sich ab 45°C dunkel färbt und bei 57°C schmilzt. Die Verbindung zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb weniger min unter Verpuffung. Aus sehr reinem **10** hergestellte Präparate sind jedoch bei -20°C einige Wochen haltbar. – IR (CHCl_3): $-\text{SCN}$ 2170, 1140 cm^{-1} (vs). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 252 K): $-\text{SCN}$ $\delta = 105.4, 108.2, \text{CSO}$ 163.8. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 323.5$ ($\epsilon = 7.35 \cdot 10^3$), 236 nm ($2.2 \cdot 10^3$). – MS: $\text{M}^+ m/e = 176$, $\text{M}^+ - \text{OCN}$ 134, $\text{M}^+ - \text{SCN}$ 118, SCSCN^+ 102, CS_2^+ 76.

$\text{C}_3\text{N}_2\text{OS}_3$ (176.2) Ber. C 20.44 N 15.90 Gef. C 20.21 N 15.78

¹⁾ R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber., im Druck.

²⁾ E. Lieber, C. N. R. Rao und J. Ramachandran, Spectrochim. Acta **13**, 296 (1959).

³⁾ A. Takamizawa, K. Mirai und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1214 (1963).

⁴⁾ C. Christophersen und A. Holm, Acta Chem. Scand. **25**, 2015 (1971).

⁵⁾ C. Christophersen, Acta Chem. Scand. **25**, 1160 (1971).

⁶⁾ C. Christophersen, Acta Chem. Scand. **25**, 1162 (1971).

⁷⁾ C. Christophersen und P. Carlsen, Tetrahedron **32**, 745 (1976).

⁸⁾ A. Haas und H. Reinke, Chem. Ber. **102**, 2718 (1969).

⁹⁾ J. Goerdeler und H. Hohage, Chem. Ber. **106**, 1487 (1973).

¹⁰⁾ J. Goerdeler und H. Lüdke, Tetrahedron Lett. **1968**, 2455.

¹¹⁾ M. Yokoyama und T. Takeshima, Tetrahedron Lett. **1980**, 635.

¹²⁾ G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).

¹³⁾ B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1969**, 4461.

¹⁴⁾ J. Silhanek und M. Zbirovski, Chem. Commun. **1968**, 878.

¹⁵⁾ L. Thijs, J. Strating und B. Zwanenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 1345 (1972).

¹⁶⁾ E. Lieber, C. B. Lawyer und J. P. Trivedi, J. Org. Chem. **26**, 1644 (1961).

¹⁷⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. S. Proskow), US-Pat. 3026304 (20. März 1962) [Chem. Abstr. **57**, 11032b (1962)].

¹⁸⁾ A. Haas und W. Klug, Angew. Chem. **79**, 978 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 940 (1967).

¹⁹⁾ G. Diderrich und A. Haas, Chem. Ber. **109**, 3432 (1976).