

Carbonyl-isocyanat-isothiocyant

Rolf Bunnenberg und Johannes C. Jochims*

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

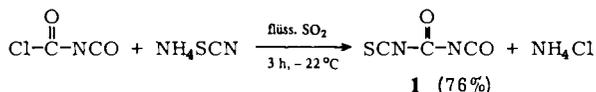
Eingegangen am 13. Oktober 1980

Es wird eine Synthese von Carbonyl-isocyanat-isothiocyant (**1**) beschrieben. **1** reagiert mit H_2O , H_2S oder HCl zu den Thiadiazinen **3**, **6** und **14**. Mit einem Moläquivalent Alkohol erhält man die Isothiocyanate **7**, die mit weiterem Alkohol bzw. mit Aminen zu den Verbindungen **8** – **10** reagieren. Mit einem Moläquivalent Amin reagiert **1** zu den Carbamoyl-isothiocyanten **11**, aus denen mit weiterem Amin die Verbindungen **12** und **13** gebildet werden. **1** läßt sich zum Carbonyl-isocyanat-isocyaniddichlorid (**18**) chlorieren. Die partielle Hydrolyse von **18** führt zu Carbamoyl-isocyaniddichlorid (**19**), welches mit aliphatischen Aminen zu den stabilen Carbamoyl-carbodiimiden **16** reagiert. Mit Alkoholen reagiert **18** zu den (Dichlormethylen)allophanensäureestern **20**.

Carbonyl Isocyanate Isothiocyanate

A synthesis of carbonyl isocyanate isothiocyant (**1**) is described. **1** reacts with H_2O , H_2S , or HCl to give the thiadiazines **3**, **6**, and **14**, resp. With one mol equivalent of alcohol the isothiocyants **7** are obtained which form with further alcohol or amines compounds **8** – **10**. With one mol equivalent of amine **1** gives the carbamoyl isothiocyants **11** which form compounds **12** and **13** with further amine. Compound **1** can be chlorinated to carbonyl isocyanate isocyanide dichloride (**18**). Partial hydrolysis of **18** leads to carbamoyl isocyanide dichloride (**19**) yielding with aliphatic amines the stable carbamoyl carbodiimides **16**. With alcohols **18** reacts to give the (dichloromethylene)allophanic esters **20**.

Das bisher unbekannte Carbonyl-isocyanat-isothiocyant (**1**) wird durch Umsetzen von Carbonyl-chlorid-isocyanat¹⁻³⁾ mit einem Moläquivalent Ammoniumrhodanid in getrocknetem flüssigem Schwefeldioxid erhalten. Während der Reaktion müssen die Rhodanid-Ionen immer im Unterschuß sein, da diese mit schon gebildetem **1** reagieren.



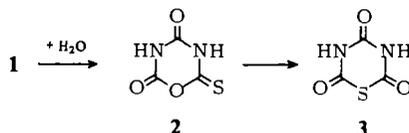
Flüssiges Schwefeldioxid ist als Medium für Umsetzungen von Ammoniumrhodanid mit aktiven Halogeniden zu empfehlen, denn 100 g SO_2 lösen bei 0°C 46,8 g Ammoniumrhodanid, aber z. B. nur 0,009 g Ammoniumchlorid⁴⁾. Das Ammoniumhalogenid fällt also aus und kann abfiltriert werden. Niedrig siedende Isothiocyanate wie **1** (Sdp. $32 - 33^\circ\text{C}/13$ Torr) lassen sich von organischen Lösemitteln wie Tetrahydrofuran nur schwierig abtrennen. Flüssiges SO_2 kann dagegen bei tiefen Temperaturen abdestilliert werden. Auch empfindliche Acylpseudohalogenide sind in dem aprotischen, nicht basischen und infolge seiner hohen Verdampfungswärme (25 kJmol^{-1}) leicht zu handhabenden Lösemittel Schwefeldioxid relativ stabil.

Das Carbonylpseudohalogenid **1** ist eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit vom Schmp. -36°C , die bei -80°C monatelang haltbar ist, sich jedoch bei Raumtemperatur und langsamer auch bei -18°C unter Ausscheidung gelbroter Feststoffe zersetzt. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, reagiert sehr heftig mit Dimethylsulfoxid und wird von basischen Solventien zersetzt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 233 K) zeigt **1** Resonanzen für den Isocyanatkohlenstoff bei $\delta = 130.6$, für die Isothiocyanatgruppe bei 151.9 und für CO bei 143.5. Im IR-Spektrum (CCl_4) findet sich eine scharfe Isocyanatbande bei 2248, eine breite NCS-Valenzschwingung bei 1948 und eine Carbonylbande bei 1736 cm^{-1} .

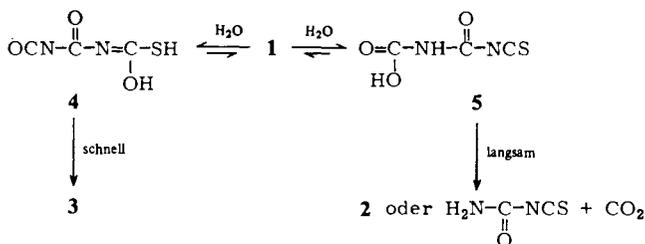
Carbonyl-isocyanat-isothiocyanat (**1**) ist ein starkes bifunktionelles Elektrophil und ein schlechtes Nucleophil. Es liegt in seiner Reaktionsfreudigkeit zwischen dem noch reaktiveren Carbonyl-diisocyanat $\text{OCN}-\text{CO}-\text{NCO}$ ⁵⁻¹²⁾ und dem reaktionsträgeren Carbonyl-diisothiocyanat $\text{SCN}-\text{CO}-\text{NCS}$ ¹³⁾.

Mit Wasser reagiert **1** zum Thiadiazin **3**, dessen Konstitution u. a. aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$) folgt (nur zwei Signale bei $\delta = 162.5$ und 149.6).



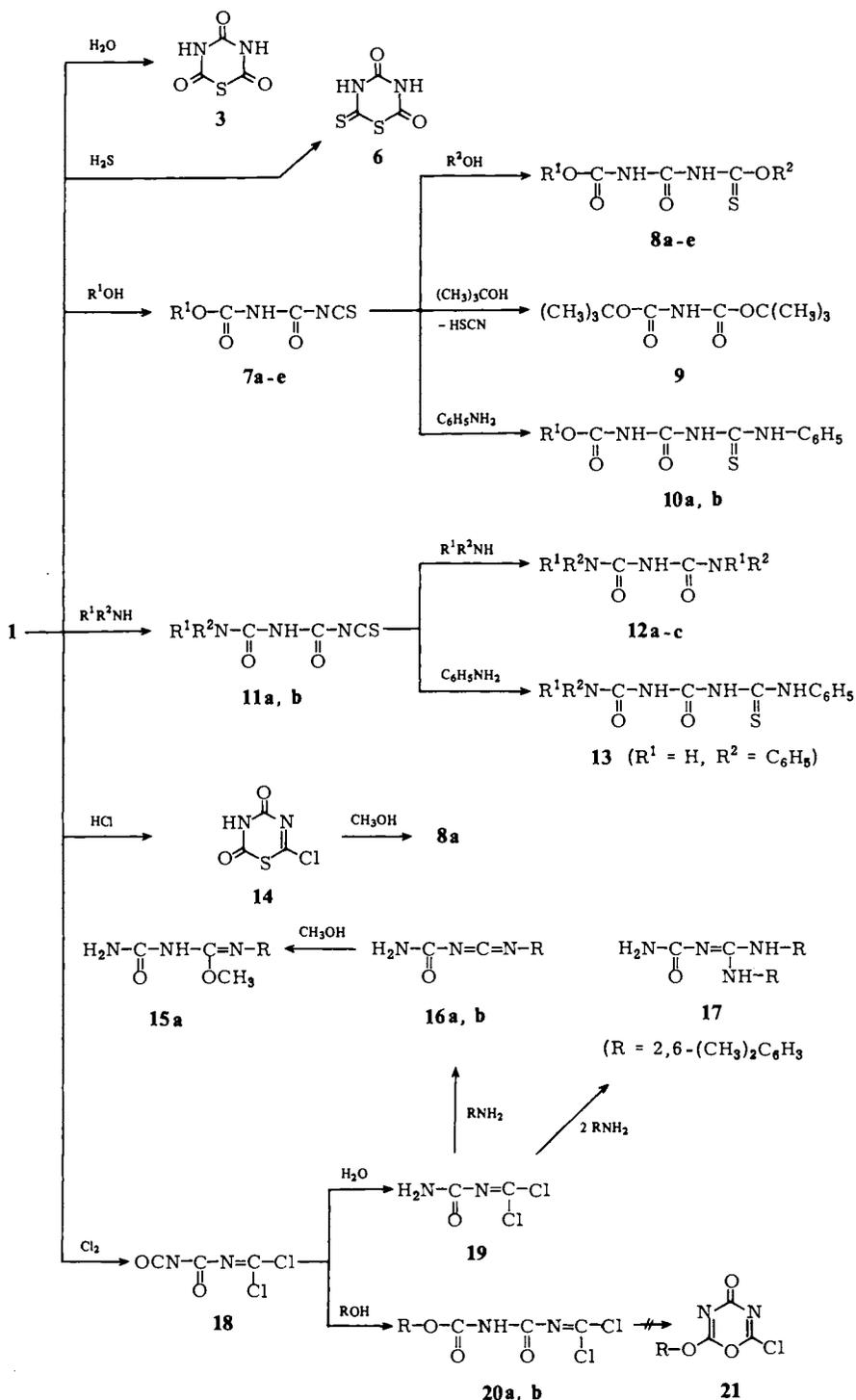
Die Bildung von **3** ist unerwartet, da die Isocyanatgruppe im allgemeinen schneller mit Nucleophilen reagiert als die Isothiocyanatgruppe. Möglicherweise reagiert **1** mit Wasser zunächst zum Oxadiazin **2**, welches eine rasche Dimroth-Umlagerung zu **3** erleidet. Ein Zwischenprodukt **2** konnte allerdings auch bei -78°C nicht nachgewiesen werden.

Denkbar sind aber auch konkurrierende Gleichgewichtsreaktionen des Wassers mit den beiden funktionellen Gruppen von **1**, wobei die entstehende Thiocarbamidsäure **4** schneller zu **3** weiterreagiert als die Carbamidsäure **5** zu **2** oder unter CO_2 -Abspaltung zu anderen Folgeprodukten.



Mit Schwefelwasserstoff reagiert **1** zum Thiadiazin **6**, das wir auch durch Addition von Wasser an Carbonyl-diisothiocyanat erhielten¹³⁾.

Mit einem Moläquivalent Alkohol reagiert **1** selektiv an der Isocyanatgruppe zu den festen, bei Raumtemperatur zersetzlichen *N*-(Isothiocyanatcarbonyl)carbamidsäureestern **7**. Zweiwertige Alkohole wie 1,2-Propandiol oder Hydrochinon setzen sich mit zwei Moläquivalenten **1** zu den zweiwertigen Acyl-isothiocyanaten **7d, e** um, die als Monomere für Polymerisationen, z. B. mit Diaminen, interessant sein könnten.



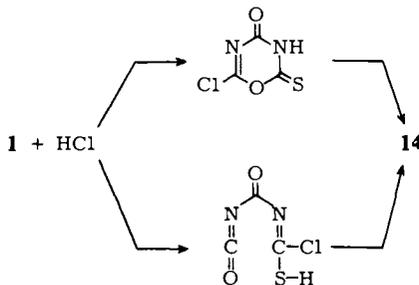
7	R ¹	8	R ¹	R ²	10	R ¹	
a	C ₂ H ₅	a	CH ₃	CH ₃	a	C ₂ H ₅	
b	C(CH ₃) ₃	b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	b	C(CH ₃) ₃	
c	c-C ₆ H ₁₁	c	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁			
d	$-\text{CH}_2-\text{CHO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NCS}$	d	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	11	R ¹	R ²
e	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NCS}$	e	C ₂ H ₅	CH ₃	a	CH ₂ C ₆ H ₅	H
					b	C ₆ H ₅	H
12	R ¹	R ²	15, 16	R	20	R	
a	CH ₂ C ₆ H ₅	H	a	1-Adamantyl	a	C ₂ H ₅	
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	b	C(CH ₃) ₃	b	C(CH ₃) ₃	
c	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -						

Die Carbamoyl-isothiocyanate¹⁴⁾ **7** addieren ein weiteres Moläquivalent Alkohol an die Isothiocyanatgruppe zu den 4-(Alkoxythiocarbonyl)allophanensäure-estern **8**, eine anscheinend bisher unbekannte Substanzklasse. Im Falle R¹ = R² erhält man **8** auch direkt aus **1** mit überschüssigem Alkohol. *tert*-Butylalkohol reagiert mit **7b** nur langsam unter Substitution der Isothiocyanatgruppe zu Imidodikohlensäure-di-*tert*-butylester (**9**). Mit einem Moläquivalent Anilin erhält man aus den Isothiocyanaten **7** 5-Alkoxycarbonyl-1-phenyl-2-thiobiurete **10**.

Carbonyl-isocyanat-isothiocyanat (**1**) addiert Amine primär an die Isocyanatgruppe. Mit einem Moläquivalent Amin erhält man die isolierbaren Allophanoyl-isothiocyanate **11**, die mit einem weiteren Moläquivalent Amin unter Substitution der Isothiocyanatgruppe zu den Biureten **12** reagieren. Eine Ausnahme macht das weniger basische Anilin, welches sich an die Isothiocyanatgruppe zum 1-Phenyl-2-thiotriuret **13** addiert.

Leitet man in eine etherische Lösung von **1** bei 0°C trockenes HCl-Gas ein, so fällt das bei Raumtemperatur stabile Thiadiazin **14** aus.

Es ist unklar, ob sich der Chlorwasserstoff primär an die Isocyanatgruppe von **1** unter Ring-schluß zu einem Oxadiazin anlagert, welches dann zu **14** isomerisiert, oder ob sich das HCl elektrophil an die CS-Doppelbindung von **1** addiert.



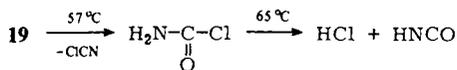
Die Konstitution von **14** ergibt sich u. a. aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]Tetrahydrofuran, 311 K), welches zwei Carbonylresonanzen bei δ = 161.1 und 153.0, aber

kein C=S-Signal aufweist. **14** reagiert mit Nucleophilen ähnlich wie die Ausgangsverbindung **1**. Mit Methanol wird z. B. der Harnstoff **8a** gebildet. Das HCl-Addukt **14** kann also als stabile Lagerform der Verbindung **1** verwendet werden.

1 läßt sich weiterhin mit flüssigem Chlor durch Iod katalysiert¹⁵ zu Carbonyl-isocyanat-isocyaniddichlorid (**18**) umsetzen. Die Chlorierung gelingt nur bei Abwesenheit von Eisensalzen und muß daher in einem vollständig mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven durchgeführt werden. **18** ist eine unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur über Monate haltbare Flüssigkeit, welche im IR-Spektrum (Film) eine Isocyanat-Valenzschwingung bei 2240 cm^{-1} zeigt und im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 233 K) Resonanzen für C=O bei $\delta = 150.7$, für N=CCl₂ bei 137.2 und für NCO bei 130.9 aufweist.

Setzt man **18** mit einem Moläquivalent Wasser um, so decarboxyliert die primär entstehende Carbamidsäure, und man erhält den bisher unbekanntenen (Dichlormethylen)-harnstoff (**19**), der sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zersetzt, bei -18°C aber einige Tage haltbar ist.

Nach einer Differentialthermoanalyse spaltet **19** bei 57°C endotherm Chlorcyan und bei 65°C exotherm HCl und HNCO ab. Der Zerfall verläuft vermutlich über das bekannte Carbamid-säurechlorid¹⁶.



Die Konstitution von **19** ergibt sich auch aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 253 K), welches nur zwei Resonanzen bei $\delta = 157.8$ (C=O) und 131.6 (N=CCl₂) aufweist.

19 reagiert mit aliphatischen primären Aminen zu den Carbamoylcarbodiimiden **16**, mit 2,6-Dimethylanilin jedoch zum Carbamoylguanidin **17**^{17,18}. Die am Amidende unsubstituierten Carbodiimide **16** sind feste, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen, die im IR-Spektrum (KBr) scharfe N=C=N-Banden bei 2160 bzw. 2140 und Amidbanden um 1650 cm^{-1} zeigen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 273 K) findet man für **16b** die N=C=N-Resonanz bei $\delta = 128.6$ und das Carbonylsignal bei 160.5. **16a** addiert Methanol in Gegenwart von Natriummethylat zum Isoharnstoff **15a**. Am Amidstickstoff substituierte Carbamoylcarbodiimide wurden neuerdings von Goerdeler et al.^{19,20} synthetisiert.

Carbonyl-isocyanat-isocyaniddichlorid (**18**) reagiert mit einem Moläquivalent Alkohol an der Isocyanatgruppe zu den Isocyaniddichloriden **20**, die sich erst oberhalb ihres Schmelzpunktes zersetzen. Nach einer Differentialthermoanalyse wird dabei u. a. CO₂, Chlorcyan, Cyansäure und Chlor abgespalten. Versuche, die Verbindungen **20** zu Oxadiazinen **21** zu cyclisieren, verliefen negativ.

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 sowie Herrn G. Wildermuth für die Differentialthermoanalysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: TMS intern, Jeol-JNM-100-Spektrometer. – ^{13}C -NMR-Spektren: TMS intern, Bruker FHX-90 und WP-80-Spektrometer. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. – UV-Spektren: Cary-Spektrometer Modell 118. – Massenspektren: CH-7 der Firma Varian. Differentialthermoanalysen: Gerät STA 429 der Firma Netzsch. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Carbonyl-isocyanat-isothiocyanat (1): Alle Manipulationen werden unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Schwefeldioxid wird durch konz. Schwefelsäure und anschließend durch eine 30 cm hohe Säule Granusic A (Baker) geleitet und dann bei –196°C kondensiert. Zu 80.3 g (760 mmol) frisch destilliertem Carbonylchlorid-isocyanat^{1–3)} in 200 ml flüssigem SO_2 wird bei –22°C unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 57.9 g (760 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in 250 ml flüssigem SO_2 getropft. Man rührt 3 h bei –22°C, filtriert schnell durch eine große G4-Umkehrglasfilternutsche, destilliert das Lösungsmittel bei –22°C/13 Torr ab und destilliert den Rückstand über eine kurze Kolonne. Ausb. 73.6 g (76%) gelbliches Öl, welches nach nochmaliger Destillation Sdp. 32–33°C/13 Torr zeigt. Die leichtbewegliche, stechend riechende, extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung hat einen Schmp. –35 bis –36°C. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): NCO δ = 130.6, NCS 151.9, CO 143.5. – IR (CCl_4): NCO 2248, NCS 1948, CO 1736 cm^{-1} . – UV (Hexan): λ_{max} 262 nm (ϵ = $1.1 \cdot 10^3$). – MS: M^+ m/e = 128, M^+ – CN 102, OCNCS⁺ 86, OCNCO⁺ 70, NCS⁺ 58, NCO⁺ 44.

$\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (128.1) Ber. C 28.13 N 21.87 Gef. C 28.14 N 21.80

2H-1,3,5-Thiadiazin-2,4,6(3H,5H)-trion (3): Zu 1.28 g (10 mmol) 1 in 25 ml absol. Ether tropft man bei –70°C unter Rühren eine Lösung von 0.18 g (10 mmol) Wasser in 25 ml Ether. Man rührt 12 h bei 22°C, filtriert und fällt aus dem Filtrat mit Pentan 1.40 g (96%) farbloses Pulver, welches sich, aus 14 ml heißem Dioxan umkristallisiert, ab 160°C unter Zers. verflüchtigt. – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): NCON δ = 149.6, NCOS 162.5.

$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (146.1) Ber. C 24.66 H 1.38 N 19.17

Gef. C 24.67 H 1.22 N 19.18 Molmasse 146 (MS)

5,6-Dihydro-6-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (6)¹³⁾: In eine Lösung von 1.28 g (10 mmol) 1 in 100 ml absol. Ether wird bei 22°C 2 h getrocknetes (CaCl_2) H_2S eingeleitet. Die Lösung wird 15 h bei 22°C gehalten, i. Vak. eingedampft und der gelbe Rückstand in 8 ml Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 60 ml Pentan fallen 1.35 g (83%) gelbes Pulver vom Schmp. 189–192°C (Zers.) aus, das nach IR-, Massenspektrum und Elementaranalyse mit authentischem 6¹³⁾ identisch ist.

(Isothiocyanatocarbonyl)carbaminsäure-ethylester (7a): Zu 1.28 g (10 mmol) 1 in 50 ml absol. Benzin tropft man bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 0.46 g (10 mmol) absol. Ethanol in 25 ml absol. Benzin. Es wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit Benzin gewaschen und unter Lichtausschluß getrocknet. Ausb. 1.70 g (98%) farbloses Pulver, welches sich an der Luft innerhalb einiger Stunden und schneller beim Erwärmen unter Gelbfärbung zersetzt. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): CH_3 δ = 14.3, CH_2 63.4, CO 144.2, NCS 151.7. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 1.32 (t, J = 7.5 Hz), CH_2 4.27 (q, J = 7.5 Hz), NH 8.05. – IR (KBr): NCS 2000 cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (174.2) Ber. C 34.48 H 3.48 N 16.08

Gef. C 34.55 H 3.39 N 16.10 Molmasse 174 (MS)

(Isothiocyanatocarbonyl)carbaminsäure-tert-butylester (7b): Analog 7a aus 1.28 g (10 mmol) 1 und 0.74 g (10 mmol) tert-Butylalkohol. Ausb. 1.92 g (95%) farbloses Pulver, welches sich beim

Erwärmen zersetzt. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): CH_3 δ = 27.8, C 83.9, CO 144.1, 149.6. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 1.52, NH 7.70. – IR (KBr): NCS 1950 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (202.2) Ber. C 41.57 H 4.99 N 13.85

Gef. C 41.58 H 5.01 N 13.99 Molmasse – $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ 129 (MS)

(*Isothiocyantocarbonyl*)*carbamidsäure-cyclohexylester* (**7c**): Analog **7a** aus 1.28 g (10 mmol) **1** und 1.00 g (10 mmol) absol. Cyclohexanol. Ausb. 2.06 g (90%) farbloses Pulver, welches sich beim Erwärmen zersetzt. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): CO δ = 144.0, 150.5, NCS 151.7. – IR (KBr): NCS 1965 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (228.3) Ber. C 47.35 H 5.30 N 12.27

Gef. C 46.95 H 5.26 N 12.42 Molmasse – NCS 170 (MS)

1,2-Bis[(*isothiocyantocarbonyl*)*carbamoyloxy*]*propan* (**7d**): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Ether tropft man bei 23 °C eine Lösung von 0.38 g (5.0 mmol) 1,2-Propandiol in 50 ml absol. Ether. Es wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände ergeben 1.50 g (90%) hellgelbes Pulver, welches nach Lösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Pentan Schmp. 93 °C (Zers.) zeigt. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): CH_3 δ = 1.29 (d, J = 7 Hz), CH_2 4.20 (m), CH 5.15 (m), NH 10.00, 10.10. – IR (KBr): NCS 1960 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (332.3) Ber. C 32.53 H 2.43 N 16.86 Gef. C 32.55 H 2.47 N 16.67

1,4-Bis[(*isothiocyantocarbonyl*)*carbamoyloxy*]*benzol* (**7e**): Analog **7d** aus 1.28 g (10 mmol) **1** und 0.55 g (5.0 mmol) Hydrochinon. Das Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst und nach Filtrieren mit Aktivkohle mit Benzin ausgefällt. Ausb. 1.50 g (82%) farbloses Pulver vom Schmp. 288 °C (Zers.). – IR (KBr): NCS 1970, CO 1800, 1770 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (366.3) Ber. C 39.34 H 1.65 N 15.30 Gef. C 39.80 H 1.63 N 15.10

4-(*Methoxy*(*thiocarbonyl*))*alophansäure-methylester* (**8a**)

a) Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 20 ml absol. Benzin tropft man unter Rühren bei 22 °C eine Lösung von 0.71 g (22 mmol) absol. Methanol in 20 ml absol. Ether. Bei 5 °C kristallisieren 1.60 g (83%) farblose Nadeln vom Schmp. 119–121 °C. Aus der eingeengten Mutterlauge läßt sich weiteres **8a** gewinnen. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 3.86, 4.12, NH 9.16, 10.94.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (192.2) Ber. C 31.24 H 4.20 N 14.58

Gef. C 31.34 H 4.16 N 14.51 Molmasse 192 (MS)

b) Zu 20 ml absol. Methanol gibt man in einer Portion 1.65 g (10 mmol) **14**. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Methylenchlorid/Pentan umgefällt. Ausb. 1.70 g (89%) farblose Nadeln, die in allen physikalischen Daten mit vorstehend beschriebenem **8a** übereinstimmen.

4-(*Ethoxy*(*thiocarbonyl*))*alophansäure-ethylester* (**8b**): Analog **8a** aus 1.28 g (10 mmol) **1** und 1.01 g (22 mmol) absol. Ethanol. Ausb. nach Aufarbeiten der Mutterlauge der ersten Kristallisation 2.00 g (91%) farbloses Pulver, nach Umkristallisieren aus Chloroform/Benzin Schmp. 136–138 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 1.33, 1.41, CH_2 4.28, 4.58, NH 8.64, 10.76.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (220.3) Ber. C 38.17 H 5.50 N 12.72

Gef. C 38.15 H 5.30 N 12.50 Molmasse 220 (MS)

4-(*Cyclohexyl*(*thiocarbonyl*))*alophansäure-cyclohexylester* (**8c**): Analog **8a** aus 1.28 g (10 mmol) **1** und 2.20 g (22 mmol) absol. Cyclohexanol. Nach 3 Monaten bei 5 °C haben sich 3.20 g (98%) farbloses Pulver vom Schmp. 121–123 °C abgeschieden. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): CH δ = 4.78 (m), 5.44 (m), NH 9.54, 11.34.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (328.4) Ber. C 54.85 H 7.37 N 8.53

Gef. C 54.77 H 7.38 N 8.59 Molmasse – H 327 (MS)

4-[Isopropoxy(thiocarbonyl)]allophansäure-isopropylester (8d): Analog **8a** aus 1.28 g (10 mmol) **1** und 1.32 g (22 mmol) absol. Isopropylalkohol. Bei 5°C kristallisieren 1.80 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 121–123°C. Aus der eingeengten Mutterlauge kristallisiert weitere Substanz. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.27 (t), 1.36 (t) (*J* = 6 Hz), CH 5.02, 5.60 (Septetts, *J* = 6 Hz), NH 9.50, 11.28.

C₉H₁₆N₂O₄S (248.3) Ber. C 43.53 H 6.50 N 11.29
Gef. C 43.32 H 6.41 N 11.12 Molmasse 248 (MS)

4-[Methoxy(thiocarbonyl)]allophansäure-ethylester (8e): Zu 1.0 g (5.7 mmol) **7a** in 25 ml absol. Ether gibt man 1.0 g (31 mmol) absol. Methanol, rührt 1 h bei 22°C und dampft i. Vak. ein. Der gelbe Rückstand wird über eine 20 cm lange Kieselgelsäule mit Ether als Laufmittel filtriert. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol/Benzin bei 5°C kristallisiert. Ausb. 1.0 g (84%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 113–114°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.27 (t, *J* = 7.5 Hz), 4.07, CH₂ 4.26 (q, *J* = 7.5 Hz), NH 9.60, 11.40.

C₆H₁₀N₂O₄S (206.2) Ber. C 34.94 H 4.89 N 13.59
Gef. C 34.96 H 4.80 N 13.78 Molmasse 206 (MS)

Imidodikohlensäure-di-tert-butylester (9): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Benzin gibt man 1.48 g (20 mmol) absol. *tert*-Butylalkohol. Die Lösung wird 3 Monate bei 5°C aufbewahrt, bis im IR-Spektrum bei 2000 cm⁻¹ keine NCS-Bande mehr zu erkennen ist. Es wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (55%) fast farblose Prismen vom Schmp. 115–117°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = CH₃ 1.45, NH 7.45.

C₁₀H₁₉NO₄ (217.3) Ber. C 55.27 H 8.81 N 6.45
Gef. C 55.29 H 8.87 N 6.59 Molmasse – Isobuten 161 (MS)

5-Phenyl-4-thiobiuret-1-carbonsäure-ethylester (10a): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Ether tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 0.46 g (10 mmol) absol. Ethanol in 25 ml absol. Ether und anschließend 0.93 g (10 mmol) Anilin in 25 ml absol. Ether. Es wird 30 min bei 23°C gerührt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand aus Chloroform/Benzin kristallisiert. Ausb. 2.4 g (90%) farbloses Pulver vom Schmp. 173°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO): CH₃ δ = 1.31 (t, *J* = 7 Hz), CH₂ 4.28 (q, *J* = 7 Hz), NH 10.80, 11.06, 12.12. – IR (KBr): Amid 1730, 1680 cm⁻¹.

C₁₁H₁₃N₃O₃S (267.3) Ber. C 49.42 H 4.90 N 15.72
Gef. C 49.68 H 4.84 N 15.60 Molmasse 267 (MS)

5-Phenyl-4-thiobiuret-1-carbonsäure-tert-butylester (10b): Zu 1.0 g (5.0 mmol) **7b** in 20 ml absol. Ether tropft man bei 22°C eine Lösung von 1.0 g (10 mmol) Anilin in 20 ml absol. Ether. Es wird filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Ausb. 1.4 g (95%) gelbes Pulver, das nach Umkristallisieren aus 18 ml Acetonitril bei 165°C (Zers.) schmilzt. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO): CH₃ δ = 1.52, NH 10.68, 10.98, 12.07. – IR (KBr): Amid 1730, 1690 cm⁻¹.

C₁₃H₁₇N₃O₃S (295.4) Ber. C 52.86 H 5.80 N 14.23
Gef. C 52.82 H 5.84 N 14.33 Molmasse 295 (MS)

4-Benzylallophanoyl-isothiocyanat (11a): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Ether tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.07 g (10 mmol) Benzylamin in 25 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei 5°C gerührt und filtriert. Ausb. 2.00 g (85%) hellgelbes, zersetliches Pulver. Beim Versuch, die Verbindung umzukristallisieren, entstand u. a. 1,5-Dibenzylbiuret (**12a**). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO): CH₂ δ = 4.37, C₆H₅ 7.34. – IR (KBr): NCS 1960 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 235, M⁺ – NCS 177, C₇H₈NCO⁺ 133, C₇H₇NCO⁺ 132, C₇H₇N⁺ 105, C₇H₆⁺ 90, HSCN 59.

4-Phenylallophanoyl-isothiocyanat (11b): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. CCl₄ tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.93 g (10 mmol) Anilin in 25 ml absol. CCl₄. Es wird 1 h gerührt,

filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände (2.20 g) werden aus 13 ml 1,2-Dichlorethan umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (66%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 122 °C. – IR (KBr): NCS 1900, CO 1680 cm⁻¹.

C₉H₇N₃O₂S (221.2) Ber. C 48.86 H 3.19 N 19.00 Gef. C 48.87 H 3.15 N 18.90

1,5-Dibenzylbiuret (12a): Zu 2.11 g (20 mmol) Benzylamin und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 25 ml absol. THF tropft man bei –70 °C unter Rühren eine Lösung von 1.28 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei 23 °C gerührt, filtriert, der Rückstand mit 50 ml THF/Ether (1:1) gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 20 ml warmem Aceton gelöst. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird filtriert. Die vereinigten Rückstände werden aus 50 ml heißem Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2.27 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 168–170 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO (3:1)): CH₂ δ = 4.34 (d, J = 6 Hz), NH 7.86 (t, J = 6 Hz), 8.82.

C₁₆H₁₇N₃O₂ (283.3) Ber. C 67.82 H 6.05 N 14.84
Gef. C 67.83 H 6.01 N 14.67 Molmasse 283 (MS)

1,1,5,5-Tetraphenylbiuret (12b): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 22 °C eine Lösung von 3.39 g (20 mmol) Diphenylamin in 100 ml absol. Ether. Es wird 14 h bei 22 °C gerührt, filtriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 3.80 g (93%) hellgelbes Pulver, welches nach Umkristallisieren aus 300 ml heißem Methanol bei 197–199 °C schmilzt. – IR (KBr): NH 3385, CO 1740 cm⁻¹.

C₂₆H₂₁N₃O₂ (407.5) Ber. C 76.64 H 5.20 N 10.32
Gef. C 76.41 H 5.22 N 10.29 Molmasse 407 (MS)

Imidodikohlensäure-dimorpholid (12c): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether tropft man bei –70 °C eine Lösung von 1.73 g (20 mmol) Morpholin in 100 ml absol. Ether. Es wird 1 h gerührt, filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Ausb. nach Umkristallisieren aus 25 ml Ethanol 1.50 g (62%) farblose Nadeln vom Schmp. 205 °C. – IR (KBr): CO 1690, 1660 cm⁻¹.

C₁₀H₁₇N₃O₄ (243.3) Ber. C 49.37 H 7.04 N 17.28
Gef. C 49.15 H 7.01 N 17.33 Molmasse 243 (MS)

1,7-Diphenyl-2-thiotriuret (13): Zu 1.28 g (10 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 1.86 g (20 mmol) Anilin in 50 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei 23 °C gerührt, filtriert, der Rückstand mit Benzin gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände (3.1 g) werden aus 90 ml heißem Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.48 g (79%) farblose Nadeln vom Schmp. 176–178 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO (5:1)): NH δ = 9.36, 9.68, 11.24, 12.00.

C₁₅H₁₄N₄O₂S (314.4) Ber. C 57.31 H 4.49 N 17.83
Gef. C 57.27 H 4.48 N 17.82 Molmasse 314 (MS)

6-Chlor-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (14): In eine Lösung von 4.6 g (36 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether wird bei 0 °C trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Es wird 24 h bei 22 °C gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert. Die vereinigten Rückstände (5.7 g) werden in wenig absol. THF gelöst. Mit Benzin fallen 3.9 g (66%) farbloses Pulver vom Schmp. 140–141 °C aus. – ¹³C-NMR ([D₈]THF, 311 K): NCCIS δ = 164.8, NCOS 161.1, NCON 153.0. – IR (KBr): CO 1700, C=N 1570 cm⁻¹.

C₃HClN₂O₂S (164.6) Ber. C 21.89 H 0.61 N 17.03
Gef. C 22.20 H 0.58 N 17.02 Molmasse 164, 166 (MS)

Dichlormethylencarbamoyl-isocyanat (18): 21.5 g (168 mmol) **1** werden mit 43.0 g (607 mmol) flüssigem Chlor und ca. 10 mg Iod in einem mit Teflon ausgekleideten 50-ml-Autoklaven 4 h bei

60 °C gerührt. Nach Abkühlen wird überschüssiges Chlor bei 23 °C unter Feuchtigkeitsausschluß verdampft und der ölige Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 23.0 g (82%) gelbliches Öl vom Sdp. 38–42 °C/13 Torr, nach nochmaliger Destillation Sdp. 40–41 °C/13 Torr. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 233 K): NCO δ = 130.9, CCl₂ 137.2, NCON 150.7. – IR (Film): NCO 2240, CO 1740, C=N 1660 cm⁻¹.

C₃Cl₂N₂O₂ (167.0) Ber. C 21.58 N 16.78
Gef. C 21.58 N 16.86 Molmasse 166, 168, 170 (MS)

(Dichlormethylen)harnstoff (19): Zu 1.540 g (9.2 mmol) **18** in 25 ml absol. Ether tropft man bei 22 °C eine Lösung von 0.166 g (9.2 mmol) Wasser in 25 ml absol. Ether. Es wird 1 h bei 22 °C gerührt und i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß eingedampft. Ausb. 1.300 g (100%) farbloses Pulver, welches in 13 ml Methylenchlorid gelöst wird. Nach Filtrieren und Zugabe von 300 ml Pentan kristallisieren bei 0 °C 0.85 g zersetzbare, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 49–50 °C. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): CCl₂ δ = 131.6, CO 157.8. – IR (CCl₄): CO 1750, C=N 1650 cm⁻¹.

C₂H₂Cl₂N₂O (141.0) Ber. C 17.04 H 1.43 N 19.88
Gef. C 16.94 H 1.36 N 19.93 Molmasse 140, 142, 144 (MS)

Carbamoyl(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl)carbodiimid (16a): Zu 1.67 g (10 mmol) **18** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 22 °C eine Lösung von 0.18 g (10 mmol) Wasser in 50 ml absol. Ether. Es wird 1 h bei 22 °C gerührt und dann eine Lösung von 1.51 g (10 mmol) 1-Aminoadamantan und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Ether bei 0 °C zugetropft. Erneut wird 1 h bei 22 °C gerührt, filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 11 ml Methylenchlorid gelöst. Mit Pentan fallen 1.76 g (80%) farbloses Pulver vom Schmp. 124–126 °C aus. – IR (CCl₄): NCN 2140, CO 1700 cm⁻¹.

C₁₂H₁₇N₃O (219.3) Ber. C 65.72 H 7.82 N 19.17
Gef. C 65.28 H 8.15 N 19.23 Molmasse 219 (MS)

tert-Butylcarbamoylcarbodiimid (16b): Analog **16a** aus 1.67 g (10 mmol) **18**, 0.18 g (10 mmol) Wasser, 0.73 g (10 mmol) tert-Butylamin und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin. Das braune Rohprodukt wird mit Pentan digeriert. Aus dem Pentanextrakt kristallisieren bei 0 °C 0.90 g (64%) farblose, wachsartige Nadeln vom Schmp. 69 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 273 K): CH₃ δ = 31.3, C 58.7, NCN 128.6, CO 160.5. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.42, NH 5.60. – IR (KBr): NCN 2160, CO 1650, 1670 cm⁻¹.

C₆H₁₁N₃O (141.2) Ber. C 51.04 H 7.85 N 29.77
Gef. C 50.91 H 7.90 N 29.70 Molmasse 141 (MS)

[Methoxy(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-ylimino)methyl]harnstoff (15a): Zu einer Lösung von 0.50 g (2.3 mmol) **16a** in 30 ml absol. Methanol gibt man eine Spatelspitze Natriummethylat und rührt 3 h bei 22 °C. Der nach Zugabe von Wasser ausfallende Festkörper wird getrocknet und in 10 ml Methanol gelöst. Es wird mit Aktivkohle filtriert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei 22 °C kristallisieren 0.50 g (87%) farbloses Pulver vom Schmp. 172 °C. – IR (KBr): CO 1670, C=N 1620 cm⁻¹.

C₁₃H₂₁N₃O₂ (251.3) Ber. C 62.12 H 8.42 N 16.72
Gef. C 62.46 H 8.40 N 16.64 Molmasse 251 (MS)

2-Carbamoyl-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)guanidin (17): Zu 1.67 g (10 mmol) **18** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 22 °C eine Lösung von 0.18 g (10 mmol) Wasser in 50 ml absol. Ether. Es wird 1 h bei 22 °C gerührt und dann bei 0 °C eine Lösung von 1.21 g (10 mmol) 2,6-Dimethylanilin und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Ether zugetropft. Anschließend wird 2 h bei 0 °C gerührt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden in wenig

Wasser suspendiert. Es wird filtriert und der getrocknete Rückstand in wenig Ethanol gelöst. Mit Wasser werden 1.00 g (65%) farbloses Pulver vom Schmp. 217–219°C ausgefällt.

$C_{18}H_{22}N_4O$ (310.4) Ber. C 69.65 H 7.15 N 18.05

Gef. C 69.47 H 7.19 N 17.86 Molmasse – 2H 308 (MS)

4-(Dichlormethylen)allopansäure-ethylester (20a): Zu 1.67 g (10 mmol) **18** in 50 ml absol. Benzin tropft man unter Rühren bei 0°C 0.46 g (10 mmol) absol. Ethanol in 50 ml absol. Benzin. Es wird 1 h bei 23°C gerührt, filtriert und der Rückstand mit Benzin gewaschen. Ausb. 1.90 g (89%) farbloses Pulver vom Schmp. 55–56°C. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): CH_3 δ = 14.2, CH_2 63.3, CCl_2 135.5, CO 150.6, 153.0. – 1H -NMR ($CDCl_3$): CH_3 δ = 1.31 (t, J = 7 Hz), CH_2 4.28 (q, J = 7 Hz), NH 8.24. – IR (KBr): CO 1750, C=N 1650 cm^{-1} .

$C_5H_6Cl_2N_2O_3$ (213.0) Ber. C 28.19 H 2.84 N 13.15

Gef. C 28.49 H 2.71 N 12.96 Molmasse 212, 214, 216 (MS)

4-(Dichlormethylen)allopansäure-tert-butylester (20b): Zu 1.67 g (10 mmol) **18** in 50 ml absol. Pentan tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.74 g (10 mmol) tert-Butylalkohol in 25 ml absol. Benzin. Es wird 2 h bei 0°C gerührt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände ergeben 2.40 g (100%) farbloses Pulver vom Schmp. 49°C, Zers. ab 58°C. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 273 K): CH_3 δ = 27.9, C 84.0, CCl_2 135.5, CO 148.9, 153.2. – 1H -NMR ($CDCl_3$): CH_3 δ = 1.50, NH 7.72.

$C_7H_{10}Cl_2N_2O_3$ (241.1) Ber. C 34.87 H 4.18 N 11.62

Gef. C 34.60 H 4.07 N 11.57 Molmasse – CH_3 225, 227, 229 (MS)

- 1) H. Hagemann, *Angew. Chem.* **89**, 789 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 743 (1977).
- 2) H. Hagemann, *Angew. Chem.* **85**, 1058 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 999 (1973).
- 3) V. A. Shokol, N. N. Kozhushko und A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 544 (1973) [*Chem. Abstr.* **79**, 42617t (1973)].
- 4) *Gmelin*, Handbuch der anorg. Chem., Syst. Nr. 9, Teil B, Lfg. 1, S. 311, 312, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1953.
- 5) E. Nachbaur, *Monatsh. Chem.* **97**, 361 (1966).
- 6) W. Verbeek und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **79**, 860 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 871 (1967).
- 7) W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* **101**, 655 (1970).
- 8) C. Jäckh und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **106**, 1752 (1973).
- 9) Bayer AG (Erf. H. Hagemann), D.O.S. 24080069 (4. September 1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 43358z (1976)].
- 10) Bayer AG (Erf. H. Hagemann), D.O.S. 2411674 (2. Oktober 1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 4508d (1976)].
- 11) H. Hagemann, H. Heitzer und D. Wendisch, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1634.
- 12) V. I. Gorbatenko und L. F. Lur'e, *Zh. Org. Khim.* **16**, 464 (1980) [*Chem. Abstr.* **93**, 25882x (1980)].
- 13) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **114**, 2075 (1981), und Lit. darin, nachstehend.
- 14) J. Goerdeler und D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **731**, 120 (1970).
- 15) G. Dahms, A. Haas und W. Klug, *Chem. Ber.* **104**, 2732 (1971).
- 16) L. Gattermann, *Liebigs Ann. Chem.* **224**, 29 (1888).
- 17) E. Kühle, *Angew. Chem.* **81**, 18 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 20 (1969).
- 18) F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **67**, 107 (1967).
- 19) J. Goerdeler und S. Raddatz, *Chem. Ber.* **113**, 1095 (1980).
- 20) J. Goerdeler und R. Losch, *Chem. Ber.* **113**, 79 (1980).

[333/80]