

Carbonyldiisothiocyanat

Rolf Bunnenberg und Johannes C. Jochims*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 15. Februar 1979*)

Eine billige Synthese von Carbonyldiisothiocyanat (**1**) aus Ammoniumrhodanid und Phosgen wird beschrieben. Als starkes Elektrophil reagiert **1** mit Wasser, Alkoholen, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Ammoniak und Aminen zu den 6-substituierten 2-Thioxo-1,3,5-thiadiazin-4-onen **4–7**, die mit überschüssigem Nucleophil unter Ringöffnung und Addition an die entstehende NCS-Gruppe oder unter Substitution dieser Gruppe zu den Verbindungen **9, 11, 12, 14** und **15** weiterreagieren. Die Thiadiazinone **7e, h** werden thermisch in die Dithioisocyanursäuren **10a, b** umgelagert. Einige physikalische Eigenschaften (p*K*-Werte, behinderte Rotationen u. ä.) der Verbindungen werden beschrieben.

Carbonyl Diisothiocyanate

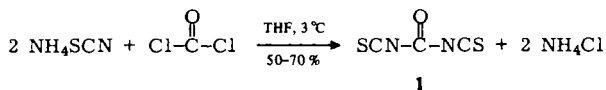
A cheap synthesis of carbonyl diisothiocyanate (**1**) from ammonium thiocyanate and phosgene is reported. As a strong electrophil **1** forms the 6-substituted 2-thioxo-1,3,5-thiadiazine-4-ones **4–7** with water, alcohols, hydrogen sulfide, mercaptanes, ammonia, and amines. With excess nucleophil the ring of the heterocycles is opened. Addition to the NCS group or substitution of this group leads to compounds **9, 11, 12, 14**, and **15**. Thermally the thiadiazinones **7e, h** rearrange to the dithioisocyanuric acids **10a, b**. Some physical properties (e. g. p*K* values, hindered rotations) of the compounds are described.

Zu den wenig untersuchten Carbonylpseudohalogeniden gehört das Carbonyldiisothiocyanat (**1**). Dixon¹⁾ versuchte, diese Verbindung durch Umsetzen von Phosgen mit verschiedenen Rhodaniden in Toluol herzustellen. Obwohl er kein reines Produkt isolieren konnte, scheint das Senfölgas **1** nach Reaktionen mit Ethanol und Aminen in Lösung vorgelegen zu haben. In einem Patent²⁾ wird die Synthese von Carbonyldiisothiocyanat (**1**) aus Trimethylsilyliisothiocyanat und Phosgen beschrieben. Wir können diese Patentvorschrift nicht reproduzieren. Auch in Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton oder Tetrahydrofuran (THF) bei verschiedenen Temperaturen, mit oder ohne Zusatz katalytischer Mengen einer Lewisäure, im Autoklaven oder im offenen Gefäß reagiert Trimethylsilylsenfölgas in unseren Händen mit Phosgen nur zu braunen Zersetzungsprodukten, denen allenfalls Spuren von **1** beigemischt sind.

Reines Carbonyldiisothiocyanat (**1**) erhielten Jäckh und Sundermeyer³⁾ durch Einleiten von Phosgen oder Carbonyldifluorid bei 400 °C in eine Salzsäuremelze aus LiCl und KCl, in der Kaliumrhodanid gelöst war. Außer dem Siedepunkt von 83 °C/16 Torr³⁾ sind bisher keine Eigenschaften von **1** bekannt geworden⁴⁾.

Wir finden nun, daß sich Carbonyldiisothiocyanat sehr leicht durch Umsetzung von Phosgen mit Ammoniumrhodanid in eiskaltem Tetrahydrofuran gewinnen läßt.

*) Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

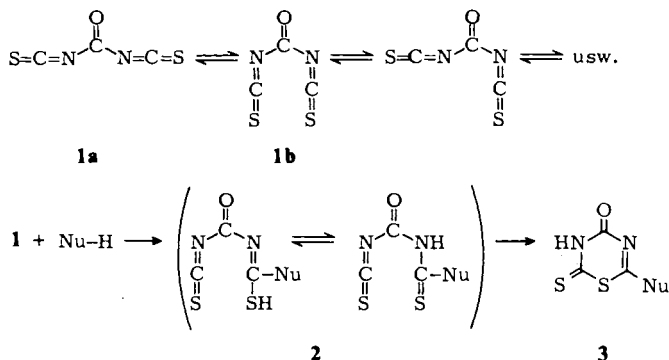


Man erhält **1** als nahezu farblose, erstickend riechende, aber nicht zu Tränen reizende, die Haut ätzende, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit der Dichte 1.47 gml^{-1} (22°C), die bei 250 K zu einem farblosen, im Tiefkühlschrank über Monate stabilen Festkörper erstarrt. Verbindung **1** ist mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar, wird allerdings in basischen Solventien wie Pyridin rasch zerstört und reagiert mit Dimethylsulfoxid explosionsartig (Vorsicht!). Je nach Reinheitsgrad zersetzt sich Carbonyldiisothiocyanat bei Raumtemperatur mehr oder weniger schnell unter Ausscheidung eines rotbraunen Festkörpers.

Carbonyldiisothiocyanat (**1**) ist ein extrem starkes Elektrophil und ein schlechtes Nucleophil. So ist die Verbindung z. B. in Trifluoressigsäure oder Essigsäure bei 22°C über Stunden stabil. Verbindung **1** reagiert nicht mit Trimethylchlorsilan. Andererseits ist es für die Darstellung von Carbonyldiisothiocyanat entscheidend, daß in keinem Augenblick ein Überschuß an Rhodanidionen in der Reaktionslösung vorliegt, mit denen **1** sofort reagiert.

Man muß daher die Lösung von Ammoniumrhodanid langsam und unter gutem Rühren zur Phosgenlösung tropfen, und nicht umgekehrt. Bei genauer Beachtung der im experimentellen Teil angegebenen Vorschrift lassen sich im Labormaßstab innerhalb von vier Stunden problemlos 40 g reines Carbonyldiisothiocyanat (**1**) herstellen. Mit dem in THF schwer löslichen Kaliumrhodanid konnte unter gleichen Umständen keine Umsetzung erzielt werden. Umsetzungen von KSCN oder NH_4SCN in Aceton oder Acetonitril oder von Tetraethylammoniumrhodanid in Dichlormethan mit Phosgen ergaben nur Zersetzungsprodukte. Schließlich mißlangene Versuche zur Darstellung des vielleicht ^{5,6} unbekanntes Chlorcarbonylisothiocyanats durch Reaktion von Phosgen mit einem Moläquivalent Ammoniumrhodanid in THF. Man erhält nur **1** in schlechter Ausbeute. Offensichtlich reagiert zunächst entstehendes Chlorcarbonylisothiocyanat mit weiteren Rhodanidionen schneller als das im Überschuß vorhandene Phosgen ³.

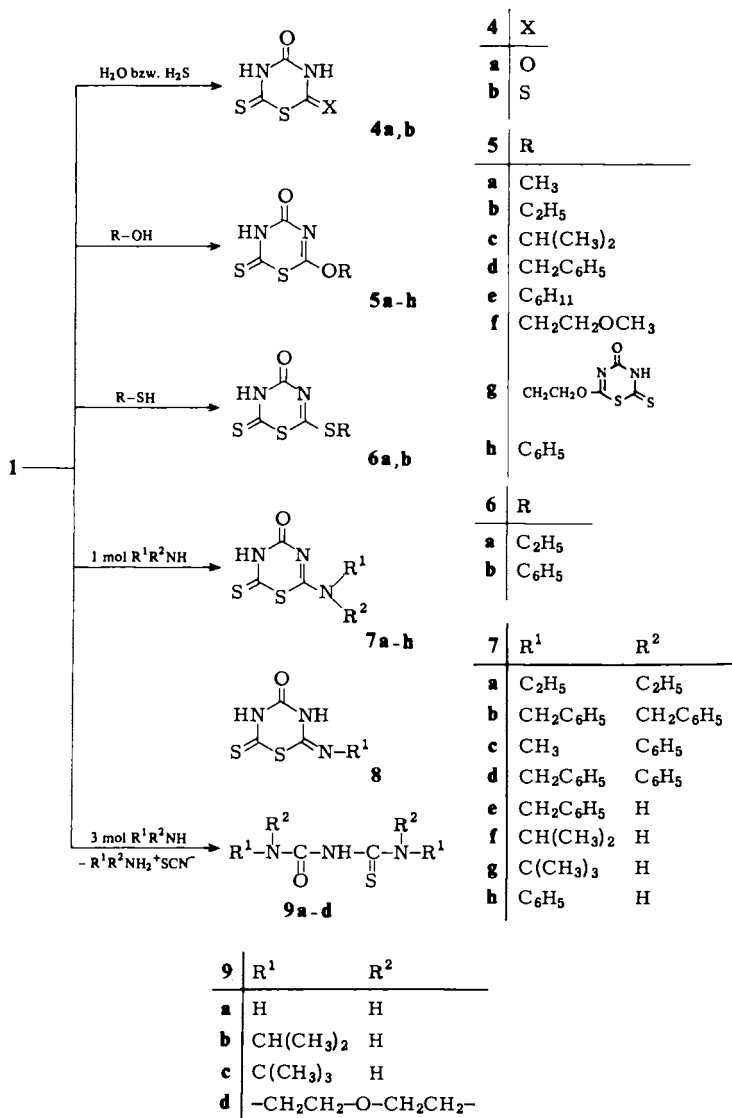
Die spektroskopischen Daten (UV, IR, ^{13}C -NMR) von **1** sind im experimentellen Teil angegeben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Methylenchlorid ist bis -100°C temperaturunabhängig und zeigt nur ein Signal für die Isothiocyanat-C-Atome ($\delta = 152.4$). Die Verbindung liegt also entweder in einer bevorzugten Konformation mit C_{2v} -Symmetrie



(1a, 1b) oder in einem noch bei 173 K raschem dynamischen Gleichgewicht mehrerer Konformationen vor.

Mit Nucleophilen Nu – H reagiert Carbonyldiisothiocyanat (1) unter Addition an eine der C=S-Doppelbindungen zu 2. Schneller als eine intermolekulare Addition eines zweiten Moleküls Nu – H an die andere NCS-Gruppe erfolgt die intramolekulare Addition der gebildeten SH-Gruppe: man erhält die bisher unbekanntenen Thiadiazine 3, die meist als schwerlösliche Verbindungen aus der Reaktionslösung ausfallen.

Carbonyldiisocyanat addiert dagegen zwei Moleküle Nu – H an die beiden NCO-Gruppen^{7,8)}.



Mit Wasser reagiert Carbonyldisensäure **1** zum gelben Thiadiazin **4a**, dessen Konstitution sich aus dem ^{13}C -Spektrum ergibt. Die Verbindung ist stärker sauer als Essigsäure. UV-spektroskopisch bestimmt man in Methanol/Wasser bei 25°C $\text{p}K_{\text{a}1} = 4.11 \pm 0.08$ und $\text{p}K_{\text{a}2} = 8.73 \pm 0.17$. Die Änderung des UV-Spektrums von **4a** mit dem pH-Wert der Lösung ist reversibel. Mit H_2S reagiert **1** zu Verbindung **4b** mit den Aciditätskonstanten $\text{p}K_{\text{a}1} = 4.05 \pm 0.05$ und 7.77 ± 0.05 .

Carbonyldisensäure (**1**) addiert Alkohole zu den Thiadiazinen **5** und Mercaptane zu den Heterocyclen **6**. Wohl aus sterischen Gründen erfolgt mit *tert*-Butylalkohol und wegen der hemmenden Acidität mit Glycolsäure keine Umsetzung. Das relativ saure Phenol reagiert auch nach tagelangem Kochen mit **1** nur unvollständig. Mit Thiophenol setzt sich das Senföhl **1** dagegen glatt zu **6b** um.

Verbindung **5a** schmilzt bei 135°C unter Zersetzung. Nach einer Differentialthermoanalyse mit angekoppelter Massenspektrometrie zerfällt das Molekül bei dieser Temperatur exotherm in die Massen 43 (HNCO), 76 (CS_2) und 57 (CH_3OCN).

Verbindung **5b** wurde schon von Dixon erhalten¹⁾, der für das Molekül allerdings eine falsche Konstitution annahm.

Mit stöchiometrischen Mengen sekundärer und primärer Amine reagiert Carbonyldiisothiocyanat (**1**) zu den Heterocyclen **7**. Wir können bisher nicht unterscheiden, ob die Reaktionsprodukte mit primären Aminen (**7e–h**) in der Acyliminform **7** oder in der tautomeren und möglicherweise wegen der Amidmesomerie stabileren Form **8** vorliegen.

Die Verbindungen **7a, b** zeigen behinderte Rotation um die exocyclische C–N-Bindung. Für die Dibenzylverbindung **7b** findet man mittels dynamischer $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Beobachtung der Koaleszenz der CH_2 -Signale ($\Delta\nu = 31$ Hz) für die Rotationsschwelle eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger = 68 \pm 1$ kJmol $^{-1}$ ($[\text{D}_2]$ Dioxan bei 323 K). Werte ähnlicher Größenordnung sind für andere cyclische Isoharnstoffe bekannt⁹⁾.

Die Thiadiazine **5–7** sind recht reaktionsfreudig. **7f** zersetzt sich beispielsweise beim Erwärmen in Xylol oder Eisessig und langsam schon bei 25°C in Dimethylsulfoxid. Das stabilere Benzylderivat **7e** lagert sich dagegen in siedendem Xylol oder siedendem Eisessig, vermutlich über die offenkettige tautomere Form, in das isomere *s*-Triazin **10a** um, und die Phenylverbindung **7h** entsprechend in **10b**. Monoester der Dithioisocyanursäure scheinen bisher kaum bekannt zu sein¹⁰⁾.

Mit Nucleophilen erleiden die Thiadiazine **5–7** unter milden Bedingungen Ringöffnungen. Offensichtlich ist der Ringschluß $2 \rightleftharpoons 3$ umkehrbar. Mit der schwachen Base Anilin reagieren **7e, h** schon bei 22°C unter Addition an die Isothiocyanatgruppe der Kettentautomeren zu den 1,7-disubstituierten Dithiotriureten **11a, b**. Mit den stärker basischen aliphatischen Aminen findet jedoch bereits in der Kälte Substitution von HSCN statt, und man erhält 1,5-disubstituierte Monothiobiurete (**12b, 9a–d**), eine ebenfalls nur wenig bekannte Substanzklasse.

So erhält man aus **1** durch Zugabe von einem Moläquivalent Benzylamin zunächst Verbindung **7e**, welche mit einem Moläquivalent Anilin zum Dithiotriuret **11a** weiterreagiert. Gibt man die Basen in umgekehrter Reihenfolge zu, so erhält man über das Zwischenprodukt **7h** das Thiobiuret **12b**.

Carbonyldisenfö (1) kann sich bei seinen Reaktionen also ähnlich verhalten wie man es für das bisher nicht zugängliche Chlorcarbonylsenfö erwarten sollte. Die cyclischen Zwischenprodukte 5–7 brauchen nicht isoliert zu werden (Beispiele 9a–d). Sie könnten sich jedoch als preiswerte reaktive Monomere (z. B. 5g) zur Herstellung von Polymeren durch Umsetzung mit mehrwertigen Alkoholen oder Aminen erweisen. Hieran wird zur Zeit gearbeitet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. Pfeleiderer und Frau M. Bischler danken wir für die Bestimmung der pK-Werte und die Aufnahmen der UV-Spektren, Herrn G. Wildermuth für die Differentialthermoanalysen, Herrn Prof. Dr. G. Huttner für Meßzeiten am ^{13}C -NMR-Spektrometer und Herrn S. Herzberger für präparative Hilfen.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-JNM-100-Spektrometer, die ^{13}C -NMR-Spektren mit einem Bruker FHX-90 oder einem Bruker WH-80-Spektrometer aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Shimadzu IR-400-Gerät, die UV-Spektren mit einem Cary-Spektrometer Modell 118, die Massenspektren mit einem Massenspektrometer CH-7 der Firma Varian und die Differentialthermoanalysen mit einem Gerät STA 429 der Firma Netsch. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard der δ -Skala (ppm). Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Carbonyldiisothiocyanat (1): Zu einer Lösung von 50.0 g (0.50 ml) durch konz. Schwefelsäure geleitetem, kondensiertem Phosgen in 100 g absol. Tetrahydrofuran (THF) tropft man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 76.1 g (1.0 mol) trockenem Ammoniumrhodanid in 550 ml absol. THF. Es wird rasch durch eine 1-l-Glasfilternutsche (G4, Schott & Gen.) abgesaugt und der Rückstand mit 50 ml absol. THF gewaschen. Das Filtrat wird bei 30°C Badtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 13 Torr eingengt und der rote, ölige Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 36.0 g (51%) rosafarbenes Öl vom Sdp. 25–30°C/0.05 Torr, das nach nochmaliger Fraktionierung über eine 25-cm-Kolonnen nahezu farblos mit Schmp. –23 bis –24°C erhalten wird. Bei kleineren Ansätzen betragen die Ausbeuten bis zu 70%. Die Verbindung ist in Trifluoressigsäure oder Essigsäure bei 22°C über mehrere Stunden stabil. Mit Dimethylsulfoxid reagiert 1 explosionsartig (**Vorsicht!**). In reinem Zustand polymerisiert 1 bei 22°C langsam, ist jedoch bei –80°C monatelang haltbar. – ^{13}C -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) bei 173 K: CS δ = 152.4, CO 142.7. – IR (CCl_4): NCS 1911 cm^{-1} (vs), 1981 (m), CO 1730 (s), 1232 (s), 1198 (Schulter). – UV (Hexan): λ_{max} = 225 nm (ϵ = $5.27 \cdot 10^4$), 283 ($9.5 \cdot 10^3$). Dichte (298 K): 1.4674 gml^{-1} . – MS: M^+ m/e 144, OCNCS $^+$ 86, NCS $^+$ 58, CS $^+$ 44.

5,6-Dihydro-6-thioxo-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (4a): Zu 1.44 g (10 mmol) 1 in 20 ml absol. THF tropft man bei 22°C eine Lösung von 0.36 g (20 mmol) Wasser in 20 ml absol. THF. Nach 12 h bei 22°C wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Dioxan gelöst. Mit Pentan werden 1.45 g (90%) gelbes Pulver vom Schmp. 189°C (Zers.) ausgefällt. – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): NCON δ 148.7, NCOS 162.7, NCSS 192.1. – UV (CH_3OH): λ_{max} = 293 nm (ϵ = $1.49 \cdot 10^4$), 245 ($5.03 \cdot 10^3$), 232 ($5.68 \cdot 10^2$). – $\text{p}K_{\text{a}1}$ = 4.11 ± 0.08 , $\text{p}K_{\text{a}2}$ = 8.73 ± 0.17 (in Wasser/ CH_3OH (9:1) bei 25°C).

$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (162.2) Ber. C 22.22 H 1.23 N 17.28 S 39.51

Gef. C 22.44 H 1.31 N 17.54 S 39.72 Molmasse 162 (MS)

2,3,5,6-Tetrahydro-2,6-dithioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (4b): In eine Lösung von 1.44 g (10 mmol) 1 in 20 ml absol. THF wird ca. 3 h über CaCl_2 getrocknetes H_2S geleitet, bis das IR-

Spektrum keine Isothiocyanatbande mehr zeigt. Es wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Dioxan unter Erwärmen gelöst und **4** durch langsame Zugabe von Pentan ausgefällt. Ausb. 1.60 g (90%) gelbes Pulver vom Schmp. 203 °C (Zers.). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): CO δ = 146.1, CS 193.0. – IR (KBr): CO 1690 cm⁻¹. – pK_{a1} = 4.05 ± 0.05, pK_{a2} = 7.77 ± 0.05 (in Wasser/Methanol (9:1) bei 25 °C). – UV (CH₃OH): λ_{max} = 306 nm (ε = 2.02 · 10⁴), 255 (Schulter) (6.69 · 10³), 221 (1.30 · 10⁴).

C₃H₂N₂OS₃ (178.3) Ber. C 20.21 H 1.13 N 15.72

Gef. C 20.19 H 1.22 N 15.57 Molmasse 178 (MS)

2,3-Dihydro-6-methoxy-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5a): Zu 50.0 g (1.56 mol) absol. Methanol in 500 ml absol. Ether tropft man bei 22 °C eine Lösung von 35.0 g (0.24 mol) **1** in 100 ml absol. Ether. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und in THF gelöst. Mit Benzin werden 37.6 g (89%) gelbe Kristalle vom Schmp. 135 °C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 4.14, NH 12.08. – IR (KBr): C=O 1690 cm⁻¹, C=N 1580.

C₄H₄N₂O₂S₂ (176.2) Ber. C 27.26 H 2.29 N 15.90

Gef. C 27.51 H 2.33 N 15.84 Molmasse 176 (MS)

*6-Ethoxy-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5b)*¹⁾: Darstellung wie für **5a** beschrieben aus 0.50 g (3.5 mmol) **1** und 0.64 g (14 mmol) absol. Ethanol. Ausb. 0.60 g (90%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 144 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.39 (t, J = 7 Hz), CH₂ 4.64 (q, J = 7 Hz), NH 12.08. – IR (KBr): C=O 1690 cm⁻¹, C=N 1580. Ein pK-Wert ließ sich wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung in wäßrigen Lösungen nicht bestimmen.

C₅H₆N₂O₂S₂ (190.3) Ber. C 31.56 H 3.18 N 14.72

Gef. C 31.68 H 3.08 N 14.77 Molmasse 190 (MS)

2,3-Dihydro-6-isopropoxy-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5c): Darstellung analog der von **5a** aus 1.2 g (20 mmol) absol. Isopropylalkohol und 0.60 g (4.0 mmol) **1**. Das Rohprodukt wird in wenig absol. Ether gelöst und mit Benzin ausgefällt. Man erhält 0.80 g (93%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 148 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.43 (d, J = 8 Hz), CH 5.64 (m, J = 8 Hz), NH 12.08. – IR (KBr): C=O 1710 cm⁻¹, C=N 1590.

C₆H₈N₂O₂S₂ (204.3) Ber. C 35.27 H 3.95 N 13.72 Gef. C 35.42 H 3.86 N 13.83

6-Benzoyloxy-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5d): Darstellung analog der von **5a** aus 1.19 g (11 mmol) absol. Benzylalkohol und 1.44 g (10 mmol) **1**. Das Rohprodukt wird in 40 ml Chloroform gelöst und mit Benzin ausgefällt. Man erhält 2.20 g (87%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₂ δ = 5.60, CH um 7.44 (m), NH 12.08. – IR (KBr): NH 3150 cm⁻¹, C=O 1690, C=N 1570.

C₁₀H₈N₂O₂S₂ (252.3) Ber. C 47.60 H 3.20 N 11.11

Gef. C 47.81 H 3.07 N 11.08 Molmasse 252 (MS)

6-Cyclohexyloxy-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5e): Analog **5a** aus 2.8 g (28 mmol) Cyclohexanol in 5 ml absol. Ether und 1.0 g (7.0 mmol) **1** in 5 ml absol. Ether. Das Rohprodukt wird in 5 ml Benzin aufgenommen und der auskristallisierende Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.5 g (88%) farblose Kristalle, die in 15 ml Di-n-butylether unter Erwärmen gelöst werden. Mit Pentan werden 1.3 g farblose Kristalle vom Schmp. 107 °C ausgefällt. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₂ δ = 1.6 (m, 10H), CH 5.46, NH 10.51. – IR (KBr): NH 3100 cm⁻¹, C=O 1720, C=N 1570.

C₉H₁₂N₂O₂S₂ (244.3) Ber. C 44.24 H 4.95 N 11.47

Gef. C 44.22 H 4.89 N 11.46 Molmasse 244 (MS)

2,3-Dihydro-6-(2-methoxyethyloxy)-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (5f): Analog **5a** aus 7.3 g (50 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether und 7.6 g (100 mmol) Glycolmonoethylether in 100 ml

absol. Ether. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird in 30 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 120 ml Benzin kristallisieren 8.1 g (72%) gelbe Kristalle vom Schmp. 85°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 3.43, CH₂ 3.74, 4.72. – IR (KBr): C=O 1690 cm⁻¹.

C₆H₈N₂O₃S₂ (220.3) Ber. C 32.71 H 3.66 N 12.72 Gef. C 33.03 H 3.63 N 12.71

2,2'-[1,2-Ethandiyldioxy]bis[5,6-dihydro-6-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on] (**5g**): Analog **5a** aus 7.3 g (50 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether und 1.6 g (25 mmol) Glycol in 100 ml absol. Ether. Das Rohprodukt wird in 65 ml THF gelöst. Mit 100 ml Benzin werden 5.0 g (55%) gelbliches Pulver vom Schmp. 137°C ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO (3: 1)): CH₂ δ = 3.58. – IR (KBr): C=O 1700 cm⁻¹.

C₈H₆N₄O₄S₄ (350.4) Ber. C 27.42 H 1.73 N 15.99
Gef. C 27.67 H 1.79 N 15.79

2,3-Dihydro-6-phenoxy-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**5h**): Zu 2.7 g (29 mmol) Phenol in 5 ml absol. Ether wird eine Lösung von 1.0 g (7.0 mmol) **1** in 5 ml absol. Ether gegeben. Es wird 5 Tage unter Rückfluß gekocht und filtriert. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst. Mit Pentan werden 0.4 g (23%) gelbe Kristalle vom Schmp. 182°C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₈]THF): NH δ = 12.64. – IR (KBr): C=O 1680 cm⁻¹, C=N 1560.

C₉H₆N₂O₂S₂ (238.3) Ber. C 45.36 H 2.54 N 11.76
Gef. C 45.33 H 2.52 N 11.82 Molmasse 238 (MS)

6-Ethylthio-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**6a**): Zu 1.44 g (10 mmol) **1** in 20 ml absol. Ether tropft man bei -70°C langsam eine Lösung von 0.62 g (10 mmol) Ethylmercaptan in 20 ml absol. Ether. Man rührt 12 h bei 22°C und filtriert 1.60 g (77%) gelbes Pulver ab. 1.00 g dieses Rohprodukts werden in 15 ml Chloroform gelöst. Mit Benzin werden 0.95 g gelbe Kristalle vom Schmp. 131°C ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.39 (t, J = 8 Hz), CH₂ 3.36 (q, J = 8 Hz), NH 12.00. – IR (KBr): C=O 1690 cm⁻¹, C=N 1520.

C₅H₆N₂OS₃ (206.3) Ber. C 29.11 H 2.93 N 13.58
Gef. C 29.22 H 2.79 N 13.68 Molmasse 206 (MS)

2,3-Dihydro-6-phenylthio-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**6b**): Analog **6a** aus 1.10 g (10 mmol) Thiophenol und 1.44 g (10 mmol) **1**. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit je 20 ml absol. Ether gewaschen. Ausb. 1.70 g (67%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 164°C. – ¹H-NMR ([D₈]THF): NH δ = 12.48. – IR (KBr): C=O 1680 cm⁻¹, C=N 1510.

C₉H₆N₂OS₃ (254.4) Ber. C 42.50 H 2.38 N 11.02
Gef. C 42.47 H 2.29 N 10.87 Molmasse 254 (MS)

6-Diethylamino-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**7a**): Zu 7.3 g (50 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 3°C unter Rühren eine Lösung von 3.5 g (48 mmol) Diethylamin in 150 ml absol. Ether. Es wird filtriert, der Rückstand in 20 ml Eiswasser suspendiert, abgesaugt und getrocknet. Aus 15 ml Dioxan kristallisieren 5.1 g (47%) gelbliches Pulver vom Schmp. 158–161°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₂ δ = 3.50 und 3.67 (q's, J = 7 Hz), CH₃ um 1.1. – IR (KBr): C=O 1650 cm⁻¹.

C₇H₁₁N₃OS₂ (217.3) Ber. C 38.69 H 5.10 N 19.34
Gef. C 38.76 H 5.14 N 19.35 Molmasse – HSCN: 158 (MS)

6-Dibenzylamino-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**7b**): Darstellung analog der von **7a** aus 1.4 g (7.0 mmol) Dibenzylamin und 1.0 g (7.0 mmol) **1**. Das Rohprodukt wird in 150 ml Chloroform gelöst und mit Pentan ausgefällt. Ausb. 2.0 g (84%) gelbe Nadeln vom

Schmp. 190 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₈]Dioxan): CH₂ δ = 4.93 und 4.62, NH 11.90. – IR (KBr): C=O 1670 cm⁻¹, C=N 1530.

C₁₇H₁₅N₃OS₂ (341.5) Ber. C 59.80 H 4.43 N 12.31 S 18.78
Gef. C 59.38 H 4.26 N 12.11 S 18.69 Molmasse – HSCN: 282 (MS)

2,3-Dihydro-6-(N-methylanilino)-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7c): Analog **7a** aus 1.18 g (11 mmol) *N*-Methylanilin in 20 ml absol. Ether und 1.44 g (10 mmol) **1** in 10 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei 22 °C gerührt und filtriert. Ausb. 2.40 g (96%) farblose Kristalle. 0.5 g dieses Rohprodukts werden in 100 ml THF gelöst und mit Benzin ausgefällt. Man erhält 0.43 g farblose Kristalle vom Schmp. 207 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): CH₃ δ = 3.43, NH 8.74. – IR (KBr): C=O 1680 cm⁻¹, C=N 1570.

C₁₀H₉N₃OS₂ (251.3) Ber. C 47.79 H 3.61 N 16.72
Gef. C 47.75 H 3.53 N 16.74 Molmasse 251 (MS)

6-(N-Benzylanilino)-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7d): Analog **7a** aus 1.5 g (8.0 mmol) *N*-Benzylanilin und 1.0 g (7.0 mmol) **1**. Das Rohprodukt wird in 15 ml Chloroform gelöst und mit Benzin ausgefällt. Man erhält 2.1 g (92%) gelbe Kristalle vom Schmp. 181 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₂ δ = 5.22, NH 10.76. – IR (KBr): C=O 1660 cm⁻¹, C=N 1530.

C₁₆H₁₃N₃OS₂ (327.4) Ber. C 58.69 H 4.00 N 12.84
Gef. C 58.72 H 4.09 N 12.61 Molmasse – HSCN: 268 (MS)

6-Benzylamino-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7e): Zu 2.88 g (20 mmol) **1** in 40 ml Benzol tropft man unter Kühlung eine Lösung von 2.14 g (20 mmol) Benzylamin in 40 ml absol. Benzol. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 4.34 g (87%), die in 200 ml warmem Dioxan gelöst werden. Mit Benzin werden 3.60 g gelbe Kristalle vom Schmp. 185–187 °C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₂ δ = 4.64. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₂ δ = 45.4, CO 153.2, C=N 162.9, C=S 190.8. – IR (KBr): C=O 1650 cm⁻¹, C=N 1560.

C₁₀H₉N₃OS₂ (251.3) Ber. C 47.79 H 3.61 N 16.72
Gef. C 47.61 H 3.56 N 16.98 Molmasse 251 (MS)

2,3-Dihydro-6-isopropylamino-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7f): Analog **7e** aus 2.88 g (20 mmol) **1** und 1.18 g (20 mmol) Isopropylamin in 40 ml absol. Benzol. Nach 1 h wird abgesaugt und der Rückstand in 32 ml Dioxan gelöst. Mit Pentan werden 2.6 g (64%) gelbes Pulver vom Schmp. 179 °C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₃ δ = 1.15 (d, *J* = 7 Hz), CH 4.28, NH 9.05, 12.70. – IR (KBr): C=O 1660 cm⁻¹, C=N 1550. – Die Verbindung zersetzt sich in warmem Eisessig, Xylol und Dimethylsulfoxid.

C₆H₉N₃OS₂ (203.3) Ber. C 35.45 H 4.46 N 20.67
Gef. C 35.30 H 4.32 N 20.81 Molmasse 203 (MS)

6-tert-Butylamino-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7g): Aus 2.88 g (20 mmol) **1** und 1.46 g (20 mmol) *tert*-Butylamin wie für **7e** beschrieben. Das Rohprodukt wird in 65 ml warmem Aceton gelöst. Mit Pentan werden 2.56 g (59%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 174 °C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₃ δ = 1.40, NH 8.70 und 12.92.

C₇H₁₁N₃OS₂ (217.3) Ber. C 38.69 H 5.10 N 19.34
Gef. C 38.54 H 4.99 N 19.12 Molmasse 217 (MS)

6-Anilino-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (7h): Zu 1.44 g (10 mmol) **1** in 10 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.93 g (10 mmol) Anilin in 10 ml absol. Benzol. Es werden 2.15 g (91%) gelbes Pulver abgesaugt und in 70 ml Dioxan gelöst. Aus der fil-

trierten Lösung werden mit Pentan 1.94 g gelbe Kristalle vom Schmp. 231 °C (Zers.) ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): NH δ = 13.10 und 11.05 (breit).

C₉H₇N₃OS₂ (237.3) Ber. C 45.55 H 2.97 N 17.71
Gef. C 45.64 H 2.99 N 17.82 Molmasse 237 (MS)

1-Benzyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-2,6-dithio-1,3,5-triazin-4-on (10a): a) 1.0 g (4.0 mmol) **7e** werden in 20 ml Xylol 3 h unter Rückfluß (144 °C) gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung fallen beim Abkühlen 0.80 g (80%) gelbe Nadeln aus, die nach Umkristallisation aus Aceton/Pentan Schmp. 211 °C zeigen. In siedendem Toluol erfolgt die Umlagerung langsamer. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₂ δ = 6.01, NH 13.06. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton (3:1)): CH₂ δ = 54.9, CO 143.6, CS 177.8. – IR (KBr): CO 1730 cm⁻¹.

C₁₀H₉N₃OS₂ (251.3) Ber. C 47.79 H 3.61
Gef. C 47.56 H 3.86 Molmasse 251 (MS)

b) 1.0 g (4 mmol) **7e** werden in 20 ml Eisessig 4 h unter Rückfluß gekocht. Aus der abgekühlten Lösung werden mit Benzin 0.8 g (80%) **10a** ausgefällt.

1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1-phenyl-2,6-dithio-1,3,5-triazin-4-on (10b): 1.0 g (4.2 mmol) **7h** werden in 20 ml Eisessig 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Benzin und filtriert nach 12 h 1.0 g (100%) gelbe Kristalle, die nach Lösen in 175 ml warmem Chloroform und Ausfällen mit Benzin Schmp. 230 °C (Zers.) zeigen. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): NH δ = 11.56 (2H). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): CO δ = 143.9, CS 178.1.

C₉H₇N₃OS₂ (237.3) Ber. C 45.55 H 2.97 N 17.71 Gef. C 45.87 H 2.93 N 17.72

1-Benzyl-7-phenyl-2,6-dithiotriuret (11a): 1.26 g (5.0 mmol) **7e** und 1.86 g (20 mmol) Anilin werden in 30 ml absol. Benzol 15 h bei 22 °C gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 100 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird mit Aktivkohle filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Bei 22 °C kristallisieren 1.00 g (58%) farblose Nadeln, die nach einer weiteren Kristallisation aus CHCl₃/Pentan Schmp. 159 °C zeigen. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₂ δ = 4.93 (d, J = 6 Hz), NH 9.92 (2H), 10.18, 11.58.

C₁₆H₁₆N₄OS₂ (344.5) Ber. C 55.79 H 4.68 N 16.27
Gef. C 55.60 H 4.62 N 16.25 Molmasse – H₂S: 310 (MS)

*1,7-Diphenyl-2,6-dithiotriuret (11b)*¹⁾: Zu 18.6 g (200 mmol) dest. Anilin in 70 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.9 g (20 mmol) **1** in 40 ml absol. Benzol. Es wird 12 h bei 22 °C gerührt, wobei sich der zuerst ausfallende gelbe Niederschlag von **7h** wieder auflöst und **11b** als farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Pentan gewaschen und das Rohprodukt in 250 ml Chloroform gelöst. Mit Pentan werden 5.7 g (86%) farblose Nadeln vom Schmp. 181 °C (Zers.) (Lit.¹⁾ 165–166 °C) ausgefällt.

C₁₅H₁₄N₄OS₂ (330.4) Ber. C 54.52 H 4.27 N 16.96
Gef. C 54.37 H 4.23 N 16.99 Molmasse 330 (MS)

5-Benzyl-1-phenyl-2-thiobiuret (12b): Zu 2.4 g (10 mmol) **7h** in 30 ml Chloroform gibt man eine Lösung von 1.2 g (11 mmol) Benzylamin und 1.2 g (12 mmol) Triethylamin in 30 ml CHCl₃. Es wird 1 h unter Rückfluß gekocht, mit 100 ml Chloroform verdünnt und mit 50 ml 0.1 M HCl und anschließend mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die über Na₂SO₄ getrocknete Chloroformschicht wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 5 ml CHCl₃ gelöst. Mit Pentan werden 2.0 g (69%) farblose Prismen vom Schmp. 128 °C ausgefällt. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₂ δ = 4.36 (d, J = 6 Hz), NH 10.15, 13.25. – IR (KBr): CO 1700 cm⁻¹.

C₁₅H₁₅N₃OS (285.4) Ber. C 63.13 H 5.30 N 14.73
Gef. C 62.74 H 5.31 N 14.63 Molmasse 285 (MS)

2-Thiobiuret (9a)¹⁴⁾: Zu 4.3 g (250 mmol) trockenem Ammoniak in 500 ml absol. Ether tropft man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 5.8 g (40 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether. Es wird 3 h bei 0°C gerührt und filtriert. Der Rückstand wird dreimal in je 50 ml Eiswasser aufgenommen und nach Durchrühren filtriert. Aus 110 ml heißem Wasser kristallisieren nach Filtrieren mit Aktivkohle 3.4 g (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 187°C (Lit.¹⁴⁾ 186°C). – Molmasse 119 (MS).

1,5-Diisopropyl-2-thiobiuret (9b): Zu 2.88 g (20 mmol) **1** in 40 ml absol. Benzol gibt man eine Lösung von 11.80 g (200 mmol) Isopropylamin in 70 ml absol. Benzol. Es wird mit 1 M HCl bis zur bleibenden sauren Reaktion ausgeschüttelt, die organische Phase über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Bei –20°C kristallisieren aus Benzin 3.20 g (79%) farblose Prismen vom Schmp. 57°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.15 und 1.24, CH 3.90 und 4.50, NH 6.35, 8.85, 10.36.

C₈H₁₇N₃OS (203.3) Ber. C 47.26 H 8.43 N 20.67
Gef. C 47.34 H 8.69 N 20.25 Molmasse 203 (MS)

1,5-Di-tert-butyl-2-thiobiuret (9c): Zu 29.2 g (400 mmol) *tert*-Butylamin in 100 ml absol. Benzol tropft man eine Lösung von 5.8 g (40 mmol) **1** in 80 ml absol. Benzol. Nach 12 h wird eingedampft und der Rückstand mit 100 ml Benzin ausgekocht. Von *tert*-Butylammoniumrhodanid wird noch heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren 5.9 g (63%) farblose Nadeln vom Schmp. 143°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.33 und 1.55, NH 6.26, 9.78 und 10.66.

C₁₀H₂₁N₃OS (231.4) Ber. C 51.91 H 9.15 N 18.16
Gef. C 52.16 H 8.95 N 18.18 Molmasse 231 (MS)

(Morpholinothiocabonyl)(morpholinocarbonyl)imid (9d): Zu 2.5 g (29 mmol) Morpholin in 10 ml absol. Ether tropft man bei 22°C langsam eine Lösung von 1.0 g (7.0 mmol) **1** in 5 ml absol. Ether. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, filtriert, der Rückstand in 5 ml Aceton aufgenommen, abgesaugt, nochmals in 5 ml Aceton aufgenommen und abgesaugt. Ausb. 1.4 g (78%) farbloses Pulver, welches nach Umkristallisieren aus warmem Aceton/Pentan Schmp. 175°C zeigt. – IR (KBr): Amid 1680 und 1650 cm⁻¹.

C₁₀H₁₇N₃O₃S (259.3) Ber. C 46.31 H 6.61 N 16.21
Gef. C 46.14 H 6.40 N 16.20 Molmasse 259 (MS)

4,4-Dibenzylthioallophansäure-O-methylester (14): Zu 1.8 g (10 mmol) **5a** in 30 ml absol. THF tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.0 g (10 mmol) Dibenzylamin und 1.1 g (11 mmol) Triethylamin in 30 ml absol. THF. Man rührt 1 h bei 22°C, verdampft das Lösungsmittel i. Vak., verreibt den Rückstand in 50 ml Eiswasser, dem ein Tropfen Pril zugesetzt ist, und filtriert. Diese Wäsche wird dreimal wiederholt, bis das Filtrat durch FeCl₃ nicht mehr rot gefärbt wird. Ausb. 2.8 g (87%) farbloses Pulver, nach Umkristallisieren aus CHCl₃/Pentan Schmp. 111°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₂ δ = 3.94, CH₂ 4.49, NH 11.14.

C₁₇H₁₈N₂O₂S (314.4) Ber. C 64.94 H 5.77 N 8.91
Gef. C 65.08 H 5.91 N 8.90 Molmasse 314 (MS)

(Methoxythiocarbonyl)carbamidsäure-methylester (15)¹¹⁾: 1.2 g (6.8 mmol) **5a** werden in 20 ml absol. Methanol 8 h unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 0.05 Torr sublimiert. Ausb. 0.7 g (69%) wachsartige Kristalle vom Schmp. 46°C (Lit.¹¹⁾ 46°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 3.76, 4.11, NH 8.68. – IR (KBr): CO 1170 cm⁻¹.

C₄H₇NO₃S (149.2) Ber. C 32.21 H 4.73 N 9.39
Gef. C 32.40 H 4.58 N 9.29 Molmasse 149 (MS)

- 1) *A. E. Dixon*, *J. Chem. Soc.* **83**, 84 (1903).
- 2) *Bayer AG* (Erf. *B. Anders* und *H. Malz*), D.B.P. 1215144 (28.4.1966) [Chem. Abstr. **65**, 3908b (1966)].
- 3) *C. Jäckh* und *W. Sundermeyer*, *Chem. Ber.* **106**, 1752 (1973).
- 4) Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Sundermeyer* für die Überlassung eines IR-Spektrums von Carbonyldiisothiocyanat.
- 5) *H. P. Kaufmann* und *K. Lühje*, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **293/65**, 150 (1960).
- 6) *E. Kühle*, *Angew. Chem.* **81**, 18 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 20 (1969).
- 7) *E. Nachbaur*, *Monatsh. Chem.* **97**, 361 (1966).
- 8) *H. Hagemann*, *H. Heitzer* und *D. Wendisch*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1634.
- 9) *H. J. Jakobsen* und *A. Senning*, *Chem. Commun.* **1968**, 1245.
- 10) *E. M. Smolin* und *L. Rapoport* in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger), s-Triazines and Derivatives*, Interscience Publ. INC, New York 1959.
- 11) *R. E. Doran*, *J. Chem. Soc.* **79**, 906 (1901).
- 12) *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, *Chem. Ber.* **98**, 2954 (1965).
- 13) *J. Goerdeler* und *K. Nandi*, *Chem. Ber.* **108**, 3066 (1975), und darin zitierte Literatur.
- 14) *O. Hecht*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 749 (1892).

[47/79]