

Zur Darstellung und Chlorierung von Carbonyl-diisothiocyanat

Rolf Bunnenberg, Johannes C. Jochims* und Helmut Härle

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

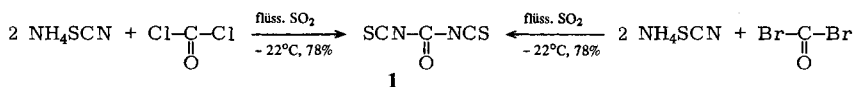
Eingegangen am 4. März 1982

Carbonyl-diisothiocyanat (**1**) wird nach einer verbesserten Methode dargestellt. Als stabile Lagerform von **1** wird das Hydrochlorid **3** empfohlen. Je nach Reaktionsbedingungen läßt sich **1** zu den Acylisocyanidchloriden **5** oder **8** chlorieren. Verbindung **5** reagiert mit Aminen zu den Triazinen **9a–c** bzw. zu den Ammelinen **11a, b**, zu den Guanidinen **12** und **16a** oder zu den Acylcarbodiimiden **14** und **15**. Mit Natriumphenolat bildet **5** den Dialkylidenharnstoff **17**, mit Thiolaten die Dithiokohlensäurederivate **18a–c**. Verbindung **8** setzt sich mit Thiophenolat zu **19** und mit *tert*-Butylamin zum Carbamoylcarbodiimid **20** um.

About the Preparation and Chlorination of Carbonyl Diisothiocyanate

An improved preparation of carbonyl diisothiocyanate (**1**) is described. Compound **1** can be stored in form of its stable hydrochloride **3**. Depending on the reaction conditions chlorination of **1** leads to the acyl isocyanide dichlorides **5** or **8**. Compound **5** reacts with amines to give: the triazines **9a–c**, the ammelines **11a, b**, the guanidines **12** and **16a**, or the acylcarbodiimides **14** and **15**. With sodium phenolate **5** forms the dialkylidene urea **17**, and with thiolates the derivatives **18a–c** of dithiocarbonic acid. Compound **8** reacts with thiophenolate to give **19** and with *tert*-butylamine to yield the carbamoylcarbodiimide **20**.

In einer früheren Arbeit¹⁾ beschrieben wir die Umsetzung von Phosgen mit Ammoniumrhodanid in Tetrahydrofuran zu Carbonyl-diisothiocyanat (**1**). In besserer Ausbeute, reiner und damit haltbarer erhält man **1** in flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Darstellung großer Mengen von **1**. In ähnlich guten Ausbeuten gewinnt man **1** auch durch Umsetzen von Carbonyl-dibromid mit Ammoniumrhodanid.



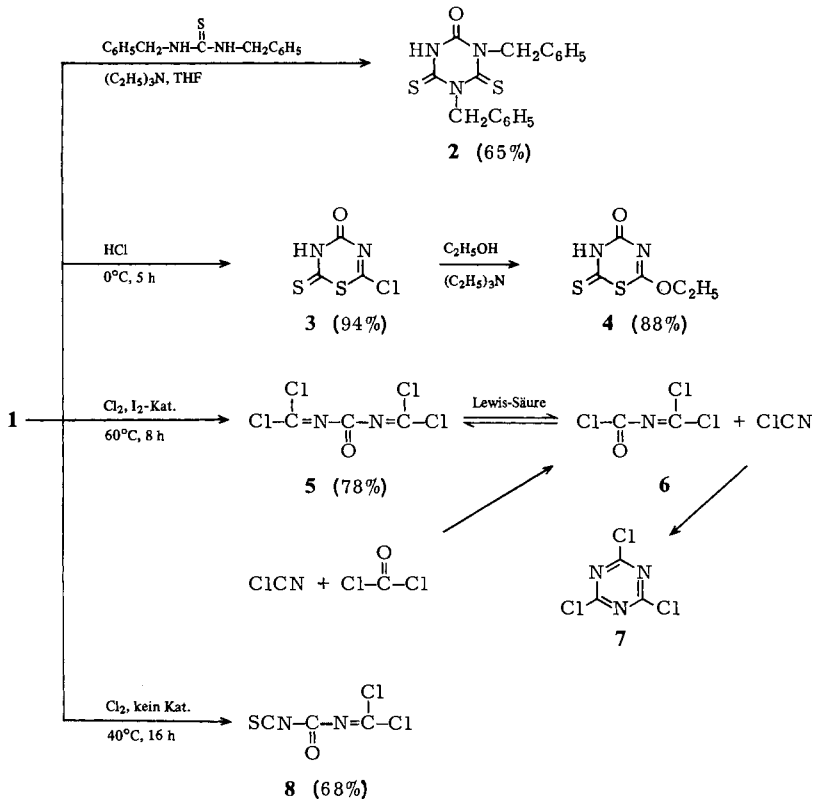
Auf die Vorteile von flüssigem Schwefeldioxid für Umsetzungen von Ammoniumrhodanid wiesen wir bereits in anderem Zusammenhang hin^{2–4)}.

Carbonyl-diisothiocyanat (**1**) reagiert mit 1,3-Dibenzylthioharnstoff zum Triazin **2**. Mit unsubstituiertem Thioharnstoff oder Harnstoff verläuft die Reaktion nicht einheitlich.

Mit trockenem HCl-Gas reagiert **1** zum festen Thiadiazin **3**, welches als stabile Lagerform der thermisch labilen und hydrolyseempfindlichen Verbindung **1** empfohlen wer-

den kann. Mit Ethanol setzt sich **3** z. B. in gleicher Ausbeute zum Heterocyclus **4** um wie Carbonyl-diisothiocyanat (**1**)¹⁾.

Während Carbonyl-diisocyanat mit Carbonylverbindungen, z. B. mit Cyclohexanon⁵⁾, unter milden Bedingungen Cycloadditionen eingeht, reagiert **1** weder mit Cyclohexanon noch mit Benzaldehyd, Mesityloxid, Di-*tert*-butylcarbodiimid oder Nitrosobenzol.



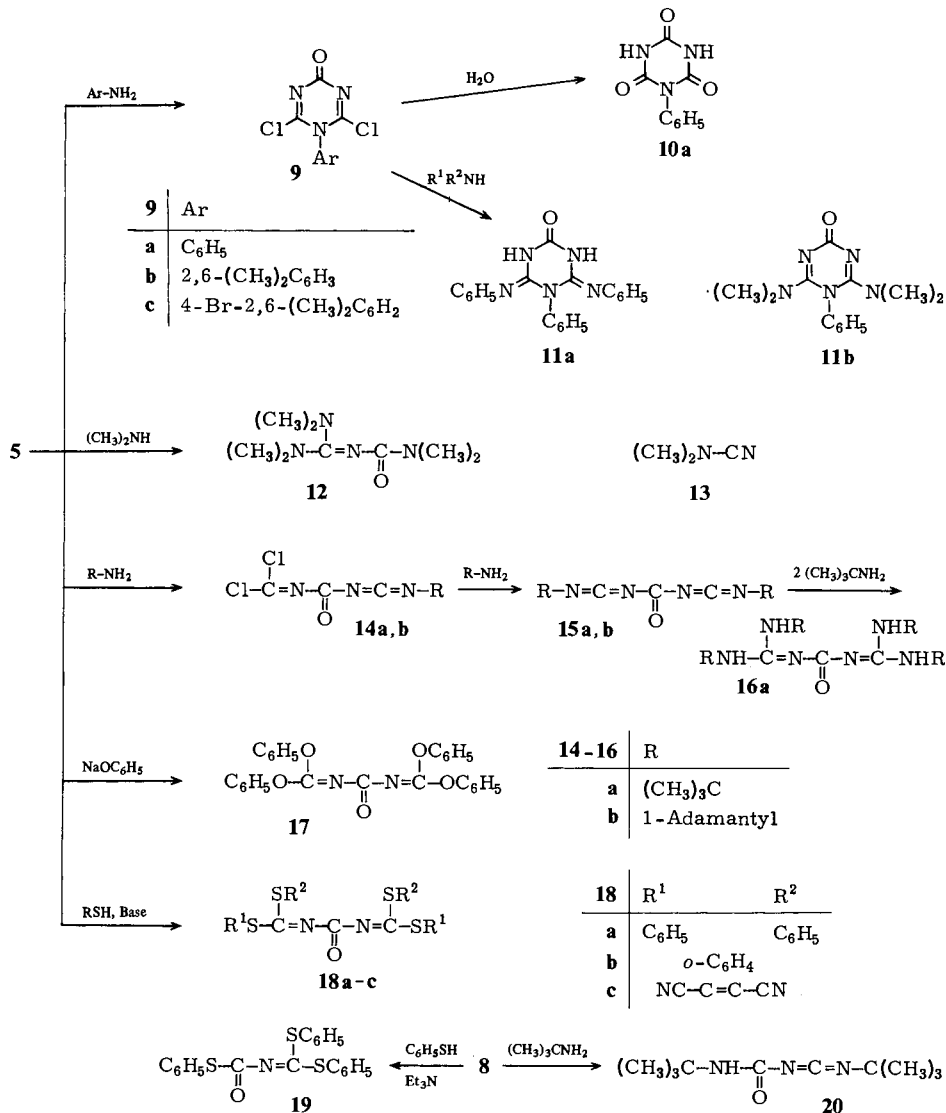
Verbindung **1** lässt sich mit reinem Chlor in Gegenwart katalytischer Mengen Iod⁶⁾ bei 60°C im mit Teflon ausgekleideten Autoklaven zum bekannten^{7,8)} Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) chlorieren. Unter gleichen Bedingungen erhält man bei Verwendung eines nicht ausgekleideten Stahlautoklaven oder bei Zusatz von Eisen(III)-chlorid oder Zinntetrachlorid ein Produktgemisch von Carbonyl-chlorid-isocyaniddichlorid (**6**) und Cyanurchlorid (**7**). In Gegenwart von Lewis-Säuren scheint **5** Chlorcyan abzuspalten, welches zu **7** trimerisiert.

Nach einem Patent^{7,8)} entsteht Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Phosgen mit Chlorcyan zu **6**.

Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) ist eine farblose, erstickend riechende, bei Raumtemperatur stabile, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, welche im $^{13}\text{C-NMR}$ -

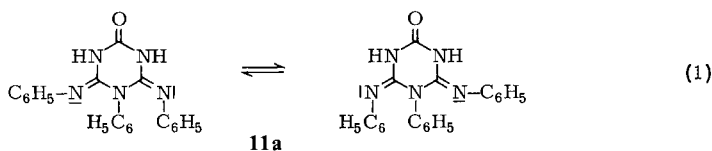
Spektrum (CDCl₃, 263 K) nur Signale bei δ = 136.9 (N=CCl₂) und 156.0 (C=O) zeigt.

Chloriert man **1** mit reinem Chlor ohne Zusatz von Iod bei 40°C im mit Teflon ausgekleideten Autoklaven, so reagiert nur eine Senfölguppe, und man erhält das bisher unbekannte Carbonyl-isocyanidchlorid-isothiocyanat (**8**), eine blaßgelbe, erstickend riechende, bei -18°C monatelang haltbare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 263 K) ein NCS-Signal bei 151.3, die C=O-Resonanz bei 148.1 und die N=CCl₂-Bande bei 136.3 ppm zeigt. Im IR-Spektrum findet sich eine intensive Isothiocyanatschwingung um 1950 cm⁻¹.



Verbindung **5** reagiert mit Nucleophilen oft uneinheitlich. Neben Substitution der Chloratome beobachtet man Eliminierung von Chlorcyan. Mit Anilin erhält man das feuchtigkeitsempfindliche und thermisch leicht Chlorcyan absplattende Dichlortriazinon **9**. Stabiler sind die aus 2,6-Dimethylanilinen mit **5** gebildeten Verbindungen **9b**, **c**. Mit drei Moläquivalenten Anilin reagiert **5** zum Ammelin **11a**. Mit Wasser wird **9a** zur Isocyanursäure **10a** hydrolysiert, mit Dimethylamin erhält man das Ammelinderivat **11b**.

Nach den ^{13}C -NMR-Spektren zu urteilen, enthält **11a** exocyclische C=N-Doppelbindungen. Bei 263 K in CDCl_3 zeigt **11a** zwei Carbonylresonanzen bei 145.0 und 142.1 und zwei C=N-Signale bei 153.7 und 153.5 ppm. Die entsprechenden Signale von **11b** erscheinen dagegen bei wesentlich tieferem Feld und nicht verdoppelt (CO $\delta = 164.9$, CN 162.0; CDCl_3 , 296 K). Die C=O-Signale zahlreicher gesättigter *s*-Triazinone liegen zwischen 140 und 150 ppm. Bei 263 K weist **11a** überdies zwölf verschiedene Aromatensignale auf, von denen acht paarweise bei Temperaturen oberhalb 303 K Koaleszenz zeigen. Desgleichen fallen die CO- und CN-Resonanzen bei höheren Temperaturen zusammen. **11b** zeigt keine derartige Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren. Die Multiplizität der Aromatensignale im Fall **11a** ist mit dem dynamischen Gleichgewicht (1) verträglich.



Setzt man Verbindung **5** mit überschüssigem Dimethylamin um, so erhält man unter Substitution einer Isocyaniddichlorid-Gruppe das Carbamoylguanidin **12**. Spektroskopisch läßt sich ferner die Bildung von Dimethylcyanamid (**13**) nachweisen (scharfe Nitrilbande bei 2210 cm^{-1} im IR-Spektrum (Film)), welches durch Reaktion des bei der Bildung von **12** freiwerdenden Chlorcyans mit Dimethylamin entsteht.

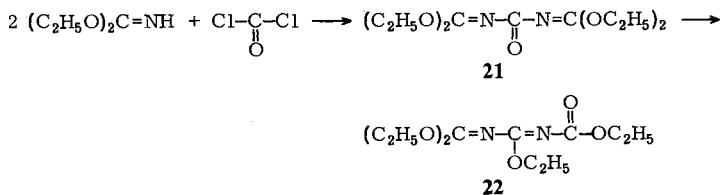
Primäre aliphatische Amine reagieren mit Isocyaniddichloriden im allgemeinen zu Guanidinen⁹. Mit Amin-hydrochloriden erhält man bei höheren Temperaturen Carbodiimide^{10,11}. Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) reagiert mit zwei Moläquivalenten *tert*-Butylamin oder 1-Aminoadamantan in Gegenwart von Triethylamin zu den Carbonylbis(carbodiimiden) **15a**, **b**. Mit einem Moläquivalent *tert*-Butylamin erhält man das Monocarbodiimid **14a**. Die Carbodiimide **14** und **15** zersetzen sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur und konnten bisher nicht völlig rein erhalten werden. Verbindungen **14a** und **15a** sind farblose Flüssigkeiten, deren spektroskopische Daten für die angegebenen Konstitutionen sprechen. So zeigt **14a** im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 233 K) ein ungewöhnlich hochfeldverschobenes Signal für den Carbodiimidkohlenstoff bei $\delta = 115.3$, die N=CCl₂-Gruppe bei 131.5 und ein Carbonylsignal bei 160.6. Im IR-Spektrum (Film) findet sich eine intensive Carbodiimidbande bei 2200 cm^{-1} . Bei den Biscarbodiimiden erscheint der Cumulenkohlenstoff im ^{13}C -NMR-Spektrum bei etwas tieferem Feld, z. B. für **15b**, einem farblosen Festkörper, bei $\delta = 123.7$ (CDCl_3 , 252 K). Verbindung **15b** zeigt im IR-Spektrum (CCl_4) eine sehr intensive Cumulenebande bei 2140 und eine Carbonylschwingung bei 1690 cm^{-1} .

Dicyclohexylcarbodiimid zeigt für das sp-hybridisierte C-Atom eine chemische Verschiebung von $\delta = 139.9$ (CDCl₃)¹².

Setzt man **5** mit überschüssigem *tert*-Butylamin um, so erhält man das Guanidin **16a**.

Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) reagiert mit Natriumphenolat unter Substitution aller vier Chloratome zum *N,N'*-Carbonylbis(imidokohlensäure-diphenylester) (**17**).

*Bende et al.*¹³ versuchten, Carbonylbis(imidokohlensäure-diethylester) (**21**) durch Umsetzen von Imidokohlensäure-diethylester mit Phosgen darzustellen. Verbindung **21** soll sich jedoch unter den Versuchsbedingungen in den Isoharnstoff **22** umlagern.



Die Konstitution von **17** ergibt sich eindeutig aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO), welches nur eine Sorte von Phenylringen (nur vier Arylresonanzen) und nur ein weiteres Signal bei $\delta = 149.3$ zeigt (C=O oder C=N). Offensichtlich fällt bei $\delta = 151.7$ eine weitere Resonanz (C=N oder C=O) mit dem C-1-Signal der Phenylkerne zusammen. Für einen Isoharnstoff des Typs **22** sollte man ein linienreicheres Spektrum erwarten.

Carbonylbis(isocyaniddichlorid) (**5**) setzt sich mit Thiophenol bzw. 1,2-Benzoldithiol in Gegenwart von Triethylamin zu den *N,N'*-Carbonylbis(imidodithiokohlensäureestern) **18a**, **b** um und reagiert mit dem Dinatriumsalz von 1,2-Dimercapto-1,2-ethendicarbonitril^{14,15} zu der Tetracyanverbindung **18c**. Mit Alkanthiolen erhielten wir mit **5** nur schwer zu trennende Substanzgemische.

Carbonyl-isocyaniddichlorid-isothiocyanat (**8**) reagiert mit Nucleophilen meist zu Substanzgemischen. Offensichtlich wird vor den Chloratomen stets die Isothiocyanatgruppe substituiert und zum Teil Chlorcyan eliminiert. Mit Thiophenol in Gegenwart von Triethylamin erhielten wir als Ergebnis dreifacher Substitution die Verbindung **19** und mit der berechneten Menge *tert*-Butylamin das bei Raumtemperatur stabile Carbamoylcarbodiimid **20**.

Herrn *S. Herzberger* danken wir für präparative Hilfe, Herrn Prof. Dr. *G. Huttner* für Meßzeiten am ¹³C-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 der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-100- und Bruker WM-250-Spektrometer, ¹³C-NMR-Spektren: Bruker FHX-90-, WP-80- und WM-250-Spektrometer, Tetramethylsilan als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer IR-299. – UV-Spektren: Cary-Spektrometer Modell 118. – Massenspektren: Varian CH-7- und MAT-312-Spektrometer. – Benzin: Siedebereich 50–70 °C. – Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Carbonyl-diisothiocyanat (1)¹⁾: Alle Manipulationen werden unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Gasförmiges Schwefeldioxid wird durch konz. Schwefelsäure und anschließend durch eine 30 cm hohe Säule Granusic A (Baker) geleitet und bei -196°C kondensiert.

a) In 1000 ml flüss. Schwefeldioxid löst man 165 g (1.67 mol) durch konz. Schwefelsäure geleitetes und bei -78°C kondensiertes Phosgen und gibt bei -22°C unter Rühren in Portionen so langsam 228 g (3.00 mol) trockenes Ammoniumrhodanid hinzu, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Es wird 2 h bei -22°C gerührt und durch eine offene große G4-Glasfilternutsche filtriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 250 ml flüss. SO_2 gewaschen, die vereinigten Filtrate unter Feuchtigkeitsausschluß eingedampft und der Rückstand i. Vak. bei einer Badtemp. unter 60°C destilliert. Ausb. 162.5 g (75%) fast farbloses Öl vom Sdp. $27-32^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr, welches nach einer weiteren Destillation rein ist.

$\text{C}_3\text{N}_2\text{OS}_2$ (144.2) Ber. C 24.99 Gef. C 24.94 Molmasse 144 (MS)

b) Zu 9.4 g (50 mmol) Carbonyl-dibromid¹⁶⁾ in 30 ml flüss. SO_2 wird bei -22°C unter Rühren eine Lösung von 7.6 g (100 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in 200 ml flüss. SO_2 getropft. Man rührt 1 h bei -22°C , filtriert über eine offene G4-Glasfilternutsche und arbeitet wie unter a) beschrieben auf. Ausb. 5.6 g (78%).

1,5-Dibenzyl-3,4,5,6-tetrahydro-4,6-dithio-1,3,5-triazin-2(1H)-on (2): Zu 2.6 g (10 mmol) 1,3-Dibenzylthioharnstoff und 1.1 g (11 mmol) absol. Triethylamin in 25 ml absol. THF tropft man eine Lösung von 2.9 g (20 mmol) **1** in 10 ml absol. THF. Es wird 1 h unter Rückfluß gekocht, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 100 ml Chloroform aufgenommen. Man schüttelt mit 1 M HCl und dreimal mit Wasser aus und extrahiert die vereinigten wäßrigen Lösungen dreimal mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 3.3 g (95%), die in 5 ml heißem Chloroform gelöst werden. Mit 20 ml Pentan fallen 2.5 g gelbes Pulver aus, die in 3 ml heißem Chloroform gelöst werden. Bei -20°C kristallisieren 2.3 g (65%) gelbliche Nadeln vom Schmp. $159-160^{\circ}\text{C}$. $-^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 $\delta = 51.6, 57.1$, C=O 144.1, C=S 174.1, 175.9.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$ (341.4) Ber. C 59.80 H 4.43 N 12.31

Gef. C 59.84 H 4.41 N 12.36 Molmasse 341 (MS)

6-Chlor-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (3): In eine Lösung von 4.32 g (30.0 mmol) **1** in 100 ml absol. Ether leitet man bei 0°C 5 h lang mit konz. H_2SO_4 getrocknetes HCl-Gas. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, abgesaugt, der gelbe Rückstand mit absol. Ether gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man löst die vereinigten Rückstände in wenig warmem Dichlormethan und fällt mit Pentan 5.10 g (94%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 115°C aus. $-^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 273 K): C=O $\delta = 150.6$, CCl 168.0, C=S 190.3.

$\text{C}_3\text{HCIN}_2\text{OS}_2$ (180.6) Ber. C 19.95 H 0.56 N 15.51

Gef. C 20.57 H 0.60 N 15.61 Molmasse 180, 182 (MS)

6-Ethoxy-2,3-dihydro-2-thioxo-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (4): Zu 1.81 g (10.0 mmol) **3** in 20 ml absol. THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin und 0.46 g (10.0 mmol) Ethanol in 20 ml THF. Es wird 1 h bei 0°C gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus 13 ml warmem Essigsäure-ethylester umkristallisiert. Man erhält 1.16 g hellgelbe Nadeln. Aus der Mutterlauge werden mit Benzin weitere 0.51 g ausgefällt. Ausb. 1.67 g (88%) vom Schmp. 144°C (Zers.), die mit der aus **1** und Ethanol hergestellten Verbindung¹⁾ identisch sind.

Carbonylbis(isocyanidchlorid) (5)^{7,8)}: In einen mit Teflon ausgekleideten 50-ml-Autoklaven gibt man bei -100°C 7.2 g (50 mmol) **1**, 50.0 g (705 mmol) flüss. Chlor und 5 mg Iod. Im verschlossenen Autoklaven wird 8 h bei 60°C gerührt. Man öffnet bei -100°C , dampft die Reak-

tionslösung bei 13 Torr unter Feuchtigkeitsausschluß ein und destilliert den Rückstand i. Vak., Ausb. 8.7 g (78%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 75–81 °C/13 Torr, nach nochmaliger Destillation farbloses Öl vom Sdp. 78–79 °C/13 Torr und der Dichte 1.714 g · cm⁻³ (22 °C). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 263 K): CCl δ = 136.9, C=O 156.0. – IR (Film): 1745 (vs), 1660 (vs), 1625 (vs), 1160 (vs), 935 (vs), 780 cm⁻¹ (s). – UV (Hexan): Keine Absorption oberhalb 220 nm.

C₃Cl₄N₂O (221.9) Ber. C 16.24 N 12.63
Gef. C 16.38 N 12.84 Molmasse 220, 222, 224, 226 (MS)

Carbonyl-isocyaniddichlorid-isothiocyanat (8): 36.0 g (0.25 mol) **1** werden mit 125.0 g (1.76 mol) flüss. Chlor ohne Zusatz von Iod wie für **5** beschrieben 16 h bei 40 °C im Autoklaven gerührt und aufgearbeitet. Ausb. 31.2 g (68%) gelbliches Öl vom Sdp. 71–75 °C/13 Torr, nach nochmaliger Destillation Sdp. 70–71 °C/13 Torr und der Dichte 1.590 g · cm⁻³ (22 °C). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 263 K): CCl δ = 136.3, CO 148.1, NCS 151.3. – IR (Film): 1950 (vs), 1740 (vs), 1640 (vs), 1210 (vs), 1000 (s), 940 cm⁻¹ (vs). – UV (Hexan): λ_{max} 270 nm (ε = 2.42 · 10³).

C₃Cl₂N₂OS (183.0) Ber. C 19.69 N 15.31
Gef. C 19.74 N 15.59 Molmasse – NCS 124, 126, 128 (MS)

4,6-Dichlor-5-phenyl-1,3,5-triazin-2(5H)-on (9a): Zu 4.44 g (20.0 mmol) **5** in 50 ml absol. THF tropft man bei 0 °C eine Lösung von 1.86 g (20.0 mmol) Anilin und 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. THF. Es wird 2 h bei 0 °C gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 4.60 g (95%) hellbraunes Pulver vom Schmp. 78–82 °C, welches sich bei Reinigungsversuchen zersetzt. – IR (KBr): CO 1710, C=N 1620 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 241/243/245, M⁺ – Cl 206/208, M⁺ – ClCN 180/182, M⁺ – ClCN – Cl 145.

4,6-Dichlor-5-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2(5H)-on (9b): Zu 4.44 g (20.0 mmol) **5** in 200 ml absol. THF tropft man bei 0 °C innerhalb 45 min eine Lösung von 2.42 g (20.0 mmol) 2,6-Dimethylanilin und 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. THF. Es wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Ausb. 5.40 g (100%) farbloses Pulver, welches nach Lösen in 35 ml CH₂Cl₂ und Ausfällen mit Pentan Schmp. 210–211 °C (Zers.) zeigt. – IR (KBr): CO 1730, C=N 1620 cm⁻¹.

C₁₁H₉Cl₂N₃O (270.1) Ber. C 48.91 H 3.36 N 15.56
Gef. C 49.05 H 3.42 N 15.49 Molmasse 269, 271, 273 (MS)

5-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2(5H)-on (9c): Analog **9b** aus 1.11 g (5.00 mmol) **5**, 1.01 g (5.00 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin. Das Rohprodukt kristallisiert aus 25 ml absol. Dichlormethan nach Zugabe von 25 ml absol. Benzin bei –25 °C. Ausb. nach Aufarbeiten der Mutterlaugen 1.23 g (71%) bräunliche Kristalle, die sich ab 200 °C zersetzen. – ¹³C-NMR (CDCl₃): C=O δ = 154.6. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 2.20. – IR (KBr): 1740, 1720 cm⁻¹.

C₁₁H₈BrCl₂N₃O (349.0) Ber. C 37.86 H 2.31 N 12.04
Gef. C 38.04 H 2.24 N 11.80 Molmasse 347, 349, 351 (MS)

1-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (10a): Man rührt 1.7 g (7.0 mmol) **9a** in 20 ml Wasser + 50 ml Ethanol 15 h bei 22 °C. Es wird i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.0 g (70%) farbloses Pulver, das mit authentischem Material¹⁷⁾ identisch ist. – MS: M⁺ m/e = 205, C₆H₅NCO⁺ 119, C₆H₅N⁺ 91, C₆H₅⁺ 77.

3,4,5,6-Tetrahydro-5-phenyl-4,6-bis(phenylimino)-1,3,5-triazin-2(1H)-on (11a): Zu 1.55 g (7.0 mmol) **5** in 20 ml absol. Ether tropft man bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 4.47 g (48.0 mmol) Anilin in 40 ml absol. Ether. Man rührt 2 h bei 23 °C, filtriert, löst den Rückstand in 25 ml Dichlormethan, schüttelt mit 25 ml Wasser aus und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisiert aus 6 ml Dichlormethan nach Zugabe von 20 ml CCl₄ bei –20 °C. Ausb. 1.89 g und aus den

eingeeigneten Mutterlaugen weitere 0.19 g (84%) farbloses Pulver vom Schmp. 145–150°C (Zers.). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 263 K): C=N δ = 153.7, 153.5, C=O 145.0, 142.1, Phenyl 135.3, 132.8, 132.75, 130.9, 130.7, 129.7, 129.3, 128.8, 125.7, 124.0, 122.8, 121.6.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$ (355.4) Ber. C 70.97 H 4.82 N 19.71

Gef. C 70.64 H 4.80 N 19.39 Molmasse 355 (MS)

4,6-Bis(dimethylamino)-5-phenyl-1,3,5-triazin-2(5H)-on (11b): Zu 4.84 g (20.0 mmol) **9a** in 200 ml absol. THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.80 g (40.0 mmol) Dimethylamin und 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. THF. Es wird 1 h bei 22°C gerührt und filtriert. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.70 g (52%) farbloses Pulver, welches nach Umkristallisieren aus Isobutylalkohol Schmp. 283°C zeigt. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): CO δ = 164.9, C=N 162.0, CH_3 39.6. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 3.04, C_6H_5 7.43 (m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$ (259.3) Ber. C 60.21 H 6.61 N 27.01 Gef. C 59.76 H 6.58 N 27.09

1-[Bis(dimethylamino)methylen]-3,3-dimethylharnstoff (12): Zu 4.44 g (20.0 mmol) **5** in 200 ml absol. THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 3.61 g (80.0 mmol) Dimethylamin und 8.10 g (80.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. THF. Es wird 1 h bei 0°C gerührt, filtriert, der Rückstand zweimal mit je 50 ml absol. THF gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird fraktionierend destilliert. Ausb. 2.30 g (62%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 86–87°C/0.1 Torr. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): CO, C=N δ = 165.0, 163.4, $(\text{CH}_3)_4$ 39.7, $(\text{CH}_3)_2$ 36.9. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 2.81, 2.99.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (186.3) Ber. C 51.58 H 9.74 N 30.09

Gef. C 51.35 H 9.59 N 30.13 Molmasse 186 (MS)

Carbonyl-tert-butylcarbodiimid-isocyaniddichlorid (14a): Zu 2.22 g (10.0 mmol) **5** in 60 ml absol. THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.73 g (10.0 mmol) *tert*-Butylamin und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin in 60 ml absol. THF. Es wird filtriert und das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei –20°C mit Dichlormethan als Laufmittel über eine Kieselsäule (40 cm \times 2.5 cm) chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bei 0°C erhält man 1.47 g (66%) einer farblosen Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen auf Raumtemp. rasch zersetzt. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 233 K): CH_3 δ = 30.5, C 59.9, N=C=N 115.3, CCl 131.5, CO 160.6. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 1.35. – IR (Film): N=C=N 2200 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ + 2$ m/e = 223/225, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 + 1$ 207/209, $\text{M}^+ - \text{Cl}$ 186/188, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 + 2$ 166/168/170, $\text{M}^+ - \text{NCCl}_3$ 125, Cl_2CNCO^+ 124/126/128, C_4H_9^+ 57.

Carbonylbis(tert-butylcarbodiimid) (15a): Zu 4.44 g (20.0 mmol) **5** in 100 ml absol. THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.93 g (40.0 mmol) *tert*-Butylamin und 8.10 g (80.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. THF. Es wird 2 h bei 22°C gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man erhält 4.20 g (95%) hellgelbes, rasch zäh werdendes Öl. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 248 K): CH_3 δ = 31.1, C 59.2, N=C=N 122.9, CO 163.7. – ^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 δ = 1.47. – IR (Film): N=C=N 2150 cm^{-1} .

Carbonylbis[tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl]carbodiimid] (15b): Zu 1.11 g (5.0 mmol) **5** in 50 ml absol. Ether tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.51 g (10.0 mmol) 1-Aminoadamantan und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei 0°C gerührt, filtriert und das Filtrat bei 0°C i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ml absol. Pentan aufgenommen, man filtriert und verdampft das Lösungsmittel i. Vak., Ausb. 1.10 g (58%) farbloses Pulver, welches sich bei Raumtemp. bald zersetzt. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 252 K): δ = 29.3, 35.4, 44.1, 59.2, NCN 123.7, CO 163.5. – IR (CCl_4): N=C=N 2140, CO 1690 cm^{-1} .

2,2'-Carbonylbis(1,3-di-tert-butylguanidin) (16a): Zu 2.23 g (10.0 mmol) **5** in 40 ml absol. Ether tropft man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 7.31 g (100 mmol) *tert*-Butylamin in 60 ml absol. Ether. Man rührt 1 h bei -78°C , läßt langsam auf Raumtemp. aufwärmen, filtriert und wäscht den Rückstand mit wenig Ether. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Ether gelöst. Man filtriert mit Aktivkohle, dampft ein, löst den Rückstand in 5 ml Dichlormethan, engt bis zur eben beginnenden Kristallisation ein, nimmt in 5 ml Ether auf und versetzt mit 5 ml Benzin. Bei -25°C kristallisieren 2.52 g (68%) Kuben vom Schmp. $143-145^{\circ}\text{C}$ (Zers. unter erneuter Erstarrung). Aus den Mutterlaugen läßt sich weiteres **16a** gewinnen. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 213 K): CH_3 δ 1.36, 1.41. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 213 K): CH_3 δ = 29.2, C 49.5 (breit), 51.4 (breit), C=O 157.2, C=N 172.5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}$ (368.6) Ber. C 61.91 H 10.94 N 22.80

Gef. C 61.84 H 10.87 N 22.71 Molmasse 368 (MS)

N,N'-Carbonylbis(imidokohlensäure-diphenylester) (17): Zu einer Suspension von 2.32 g (20.0 mmol) Natriumphenolat in 100 ml absol. Ether tropft man bei 22°C eine Lösung von 1.11 g (5.00 mmol) **5** in 100 ml absol. Ether. Es wird 70 h bei 22°C gerührt, filtriert und der Rückstand mit 50 ml Ether und dann mit Wasser chloridfrei gewaschen. Man erhält 1.62 g (72%) farbloses Pulver, welches nach Umkristallisieren aus 11 ml Essigsäure-ethylester einen Schmp. von 146°C zeigt. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): C=O, C=N δ = 151.7, 149.3, Phenyl 151.7 (?), 129.9, 126.5, 120.8. – IR (KBr): C=O 1675, C=N 1585 cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (452.2) Ber. C 71.67 H 4.46 N 6.19

Gef. C 71.59 H 4.35 N 6.18 Molmasse – $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 359 (MS)

N,N'-Carbonylbis(imidodithiokohlensäure-diphenylester) (18a): Eine bei -78°C bereitete Lösung von 1.12 g (5.00 mmol) **5**, 2.42 g (22.0 mmol) Thiophenol und 2.23 g (22.0 mmol) Triethylamin in 150 ml absol. Ether läßt man innerhalb von 6 h auf Raumtemp. erwärmen. Es wird filtriert, der Rückstand mit Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet. Aus 15 ml heißem Essigsäure-ethylester kristallisieren 1.70 g (66%) farblose Nadeln vom Schmp. $127-129^{\circ}\text{C}$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): C=O δ = 164.3, C=N 172.5. – IR (KBr): 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_4$ (516.7) Ber. C 62.76 H 3.90 N 5.42

Gef. C 62.49 H 3.93 N 5.42 Molmasse 516 (MS)

N,N'-Carbonylbis(1,3-benzodithiol-2-imin) (18b): Zu 0.71 g (5.00 mmol) 1,2-Benzoldithiol und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Ether + 5 ml Dichlormethan tropft man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 0.56 g (2.5 mmol) **5** in 100 ml absol. Ether. Man rührt 4 h bei -78°C und weitere 48 h bei 22°C , dampft i. Vak. ein und wäscht den Rückstand mehrfach mit Wasser. Ausb. 0.86 g (95%) gelbes Pulver, nach Umkristallisieren aus siedendem Dichlormethan gelbe Nadeln vom Schmp. $270-272^{\circ}\text{C}$ (Zers., Braunfärbung ab 260°C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): C=O δ = 165.6, C=N 186.7. – IR (KBr): 1580, 1560 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_4$ (360.5) Ber. C 49.97 H 2.24 N 7.77

Gef. C 49.67 H 2.16 N 7.71 Molmasse 360 (MS)

2,2'-[Carbonylbis(imino)](1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril) (18c): In eine Suspension von 1.02 g (5.50 mmol) des Dinatriumsalzes von 1,2-Dimercapto-1,2-ethendicarbonitril^{14,15} tropft man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 0.57 g (2.60 mmol) **5** in 50 ml absol. Ether. Man rührt 24 h bei 22°C , filtriert, rührt den Rückstand in 30 ml Wasser, saugt ab und wäscht nacheinander mit 10 ml Wasser, 30 ml Ethanol und 50 ml Ether. Aus 40 ml warmem Dimethylformamid kristallisieren nach Zugabe von 50 ml Ether bei -25°C 0.45 g und aus den eingeeengten Mutterlaugen weitere 0.26 g (72%) schwach bräunliche Plättchen vom Schmp. 245°C (Zers., Braunfärbung ab

215 °C). $-^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_2\text{O}]\text{DMF}$): $\text{C}=\text{N}$ δ = 185.2, $\text{C}=\text{O}$ 165.7, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ (?) 110.2. – IR (KBr): $\text{C}\equiv\text{N}$ 2220 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{N}_6\text{OS}_4$ (360.4) Ber. C 36.65 N 23.32

Gef. C 36.87 N 22.93 Molmasse 360 (MS)

N-(Phenylthiocarbonyl)imidodithiokohlensäure-diphenylester (**19**): Zu 1.83 g (10.0 mmol) **8** in 40 ml absol. Ether tropft man bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 3.31 g (30.0 mmol) Thiophenol und 3.03 g (30.0 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Ether. Man rührt 2 h bei 0 °C, filtriert und wäscht den Rückstand mit etwas Ether. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der rotbraune ölige Rückstand über Kieselgel (15 cm \times 3 cm) mit Toluol/Benzin (3:1) chromatographiert. Aus der ersten Zone erhält man nach Eindampfen 2.09 g (55%) gelbes Öl, welches aus 2 ml Toluol nach Zugabe von 7 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.74 g (46%) gelboranges Pulver vom Schmp. 99–101 °C. – $-^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ δ = 174.2, 176.4. – IR (KBr): 1650, 1660 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NOS}_3$ (381.5) Ber. C 62.96 H 3.96 N 3.67

Gef. C 62.66 H 3.99 N 3.80 Molmasse – SC_6H_5 272 (MS)

tert-Butyl(*tert*-butylcarbomoyl)carbodiimid (**20**): Zu 1.83 g (10.0 mmol) **8** in 40 ml absol. Ether tropft man bei –78 °C unter Rühren eine Lösung von 1.46 g (20.0 mmol) *tert*-Butylamin und 3.03 g (30.0 mmol) Triethylamin in 60 ml absol. Ether. Man erwärmt auf –30 °C, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht den Rückstand mit etwas kaltem Ether, dampft das Filtrat i. Vak. ein und chromatographiert den orangebraunen Rückstand mit Ether/Benzin (3:1) über eine kleine (3 cm) Kieselgelsäule. Das Eluat wird mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Man löst den öligen Rückstand in 10 ml Benzin und engt auf 2 ml ein. Bei –20 °C kristallisieren 0.74 g (38%) farblose Kuben, die nach Sublimation bei 50 °C/13 Torr Schmp. 77–79 °C zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.30, 1.41, NH 4.90. – $-^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 273 K): CH_3 δ = 28.5, 31.4, C 50.8, 58.5, $\text{C}=\text{N}$ 131.2, $\text{C}=\text{O}$ 156.9. – IR (KBr): NCN 2150, CO 1660, NH 3350 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (197.3) Ber. C 60.88 H 9.71 N 21.30

Gef. C 60.71 H 9.79 N 21.23 Molmasse 197 (MS)

- 1) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 1132 (1981).
- 2) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 1746 (1981).
- 3) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 2064 (1981).
- 4) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 2075 (1981).
- 5) H. Hagemann, H. Heitzer und D. Wendisch, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1634.
- 6) G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).
- 7) Bayer AG (Erf. H. Hagemann), D.O.S. 1900 542 (7. Januar 1969) [Chem. Abstr. **73**, 109 314p (1970)].
- 8) Bayer AG (Erf. H. Hagemann), D.O.S. 1668 011 (30. August 1967) [Chem. Abstr. **72**, 42 858c (1970)].
- 9) H. Ulrich, The Chemistry of Imidoyl Halides, S. 43 ff., Plenum Press, New York 1968.
- 10) E. Kühle, Angew. Chem. **81**, 18 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 20 (1969).
- 11) R. Neidlein, W. Haussmann und E. Heukelbach, Chem. Ber. **99**, 1252 (1966).
- 12) F. A. L. Anet und I. Yavari, Org. Magn. Reson. **8**, 327 (1976).
- 13) Z. Bende, I. Bitter und Z. Csürös, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **93**, 85 (1977).
- 14) G. Bähr und G. Schleitner, Chem. Ber. **90**, 438 (1957).
- 15) E. Ciganek und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **33**, 541 (1968).
- 16) B. A. Phillips, G. Fodor, J. Gal, F. Letourneau und J. J. Ryan, Tetrahedron **29**, 3309 (1973).
- 17) B. Rathke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1065, 1070 (1887).

[62/82]