

Zur Kenntnis von Isothiocyanaten der Thiokohlensäure-*O*-ester

Joachim Goerdeler* und Werner Kunnes¹⁾

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

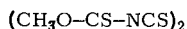
Eingegangen am 29. Oktober 1982

On Thiocarbonic-*O*-Ester Isothiocyanates

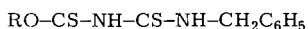
The title compounds **3** were synthesized from the corresponding carbonic chlorides under heterogeneous conditions with added pyridine and derivatized to **2, 4, 5**.

Isothiocyanate der Formel **3** können nicht, wie bereits *Cambron*²⁾ feststellte, nach üblicher Weise aus gelöstem Alkalthiocyanat und entsprechendem Thiokohlensäureester-chlorid befriedigend hergestellt werden. Diese Verbindungen (mit R = niedriger Alkylrest) erhält man jedoch in mäßiger Ausbeute, wenn die Umsetzung heterogen und in Gegenwart von wenig Pyridin ausgeführt wird (ohne Pyridin findet praktisch keine Reaktion statt). Eine IR-Analyse solcher Reaktionslösungen zeigt als Nebenprodukt Kohlenoxysulfid (Bande bei 2050 cm^{-1}), besonders beim Methyl-ester. Eine Bildung von Thiocyanaten RO-CS-SCN ließ sich auch nicht intermediär erkennen. – Die bei möglichst niedriger Temperatur (Gefahr der Fragmentierung!) frisch destillierten Isothiocyanate sind gelbe Öle mit unangenehmem Geruch und Tränenreiz. Ihre Farbe vertieft sich schnell zu rubinrot, auch bei -15°C . Die Haltbarkeit ist begrenzt, die Methylverbindung dimerisiert schnell.

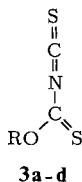
Charakteristisch ist eine starke breite IR-Bande bei ca. 1960 cm^{-1} . Kristalline Derivate **2, 4** und **5**, die z. T. auch aus nichtdestillierten Rohprodukten hergestellt wurden, zeigt das Formelschema.



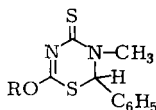
1



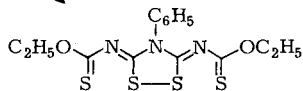
2b-d



2-4	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	C_6H_5



4a-d



5

Gibt man isoliertes **3b** zu einer Lösung von Natriumthiocyanat in Aceton, so wird die Lösung unter exothermer Reaktion rot, dann schwarz, unter Verlust der Isothiocyanat-Bande. Dieses Experiment läßt den negativen Ausfall früherer Herstellungsversuche^{2,3)} verstehen. Auch Dithiokohlensäureester-isothiocyanate⁴⁾ und – mit geringerer Geschwindigkeit – Kohlensäureester-isothiocyanate⁵⁾ reagieren mit gelöstem Alkaliisothiocyanat in unbekannter Weise.

Nur als Rohprodukt wurde **3d** durch Umsetzung des entsprechenden Chlorids mit Quecksilberthiocyanat in Tetrachlormethan gewonnen. Die Reaktionslösung enthielt die gewünschte Substanz in guter Ausbeute⁶⁾.

(Phenoxy)thiocarbonylchlorid reagiert in Aceton, Essigester oder Acetonitril bei Raumtemperatur schnell mit der äquivalenten Menge Natriumthiocyanat (Ausfallen von NaCl, nach ca. 1 Stunde keine SCN[⊖]-Bande mehr nachweisbar). Solche Lösungen enthalten jedoch nur äußerst wenig **3d** und auch nicht das isomere Thiocyanat (IR-Kontrolle)⁷⁾.

Zur Konstitution von 1, 2, 4, 5

Die Zahl der NMR-Signale von **1** beweist eine symmetrische Formel. Wir vermuten ein Dithian-Derivat, können aber ein Dithiadiazocin-Derivat (8-gliedriger Ring) nicht ganz ausschließen. Charakteristisch für die Thioharnstoffe **2** ist die verschiedene Lage der beiden NH-Signale (¹H-NMR) bei $\delta = 9.0 - 10.1$ (NH zwischen den beiden Thiocarbonyl-Gruppen) bzw. 11.2 – 13.1 (endständiges NH, Chelat). Das ¹H-NMR-Spektrum von **4b** läßt eine schwache Aufspaltung des Methylenprotonen-Quartetts der Ethoxygruppe erkennen, wahrscheinlich verursacht durch die Nähe des chiralen C-Atoms. Dieser Befund, neben anderen, stützt die angegebene Formel weit besser als eine 1,3-Thiazetidin-Formel (die bei vielen Iminaddukten von z. B. Ethoxycarbonyl-isothiocyanat festgestellt wurde⁴⁾). Das Reaktionsprodukt von **3b** mit 5-Ethoxy-3-(phenylimino)-3*H*-1,2,4-dithiazol, Verbindung **5**, schließt sich schon früher beschriebenen⁸⁾, aus „ringöffnenden Cycloadditionen“ hervorgegangenen Verbindungen an. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt die Symmetrie der Formel erkennen und stützt u. a. damit die Konstitution der Verbindungsklasse.

Experimenteller Teil

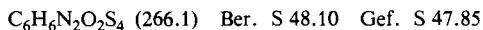
Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. – Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in Dichlormethan. – IR: Perkin-Elmer 021. – ¹H-NMR: Varian A 60. – ¹³C-NMR: Bruker WP 60.

A. Thiocarbonyl-isothiocyanate 3

Alle Reagentien und Lösungsmittel waren gut getrocknet; die Thiocarbonylchloride wurden frisch destilliert, Natriumthiocyanat pulverisiert verwendet.

1) (Methoxy)thiocarbonyl-isothiocyanat (**3a**) (in Lösung): 30.0 g (0.27 mol) (Methoxy)thiocarbonylchlorid⁹⁾ und 44.0 g (0.54 mol) Natriumthiocyanat in 270 ml CCl₄ wurden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann tropfte man 0.25 ml Pyridin hinein und erhitze noch 15 min. Das Filtrat des abgekühlten Ansatzes wurde für die weiteren Umsetzungen benutzt.

2) Dimeres **1**: Die Lösung von **3a** wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende dunkelrote Öl bei 1 Torr fraktioniert. Der bei 33 °C übergehende Anteil (3.5 g gelbes Öl) erstarrte alsbald zu rotorangefarbenen Nadeln, die aus Dichlormethan umkristallisiert wurden. Schmp. 153 °C (Zers.). – IR (CHCl₃): 2980 w, 1595 w, 1550 s, 1440 m, 1275 s, 1187 s, 1150 cm⁻¹ m-s. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.19$ s. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 59.4, 167.1, 200.5$.



3) (Ethoxy)thiocarbonyl-isothiocyanat (**3b**): 30.0 g (0.24 mol) (Ethoxy)thiocarbonylchlorid⁹⁾, 39.0 g (0.48 mol) Natriumthiocyanat, 240 ml CCl₄ und 0.25 ml Pyridin wurden 3.5 h bei Raum-

temp. gerührt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das zurückbleibende rote Öl an der Ölpumpe fraktioniert. (Bei den Destillationen ist die erhebliche Flüchtigkeit der Verbindung zu berücksichtigen.) Erhalten wurden 18.3 g (52%) gelbes Öl, Sdp. 31.5 – 33°C/0.05 Torr, n_D^{21} 1.6017. – IR (CCl₄): ca. 2050 – 1940 ss, 1370 w-m, 1270 s, 1230 s, 1040 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.42 t, 4.48 q.

C₄H₅NOS₂ (147.1) Ber. S 43.51 Gef. S 43.10

4) (*Propoxy*)thiocarbonyl-isothiocyanat (**3c**): 63.2 g (0.46 mol) (*Propoxy*)thiocarbonylchlorid⁹, 75.0 g (0.93 mol) Natriumthiocyanat, 460 ml CCl₄ und 0.25 ml Pyridin wurden analog **3b** umgesetzt. Ausb. 9.5 g (13%) gelbes Öl, Sdp. 48.5°C/0.05 Torr, n_D^{19} 1.5835.

C₅H₇NOS₂ (161.1) Ber. S 39.73 Gef. S 37.99 Molmasse 165

5) (*Phenoxy*)thiocarbonyl-isothiocyanat (**3d**) (*in Lösung*): 86.5 g (0.50 mol) (*Phenoxy*)thiocarbonylchlorid¹⁰ und 156.0 g (0.49 mol) Quecksilber(II)-thiocyanat in 1 l CCl₄ wurden unter Rühren 5 h zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte und filtrierte Lösung wurde für weitere Umsetzungen benutzt.

B. *Benzylamin-Addukte 2* (Ausbeuten, falls nicht anders angegeben, praktisch quantitativ)

6) *N-Benzyl-N'-[(ethoxy)thiocarbonyl]thioharnstoff (2b)*: Zu 2.94 g (20.0 mmol) **3b** in 10 ml trockenem Ether wurden 2.20 g (21.0 mmol) Benzylamin in 10 ml Ether getropft. Das Ausgefällene ergab nach Umkristallisieren aus Ethanol 5.10 g farblose Nadeln, Schmp. 117°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 3335, 3135, 2970, 1555 s, 1500 ss, 1350 s, 1290 m, 1193 cm⁻¹ m-s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 t (3), 4.43 q (2), 4.89 d (2), ca. 9.6 (NH), ca. 11.6 breit (NH).

C₁₁H₁₄N₂OS₂ (254.2) Ber. N 11.02 S 25.18 Gef. N 11.39 S 24.69 Molmasse 261

7) *N-Benzyl-N'-[(propoxy)thiocarbonyl]thioharnstoff (2c)*: 1.61 g (10.0 mmol) **3c** in 10 ml Ether, mit 1.10 g (10.0 mmol) Benzylamin in 10 ml Ether analog **3b** umgesetzt, ergaben 3.70 g farblose Blättchen, Schmp. 99°C (Zers.).

C₁₂H₁₆N₂OS₂ (268.3) Ber. N 10.44 S 23.86 Gef. N 10.34 S 23.52

8) *N-Benzyl-N'-[(phenoxy)thiocarbonyl]thioharnstoff (2d)*: Eine Lösung von **3d** in CCl₄, hergestellt aus 1.72 g (10.0 mmol) (*Phenoxy*)thiocarbonylchlorid, wurde tropfenweise mit 1.30 g (12.0 mmol) Benzylamin versetzt, wobei ein Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde ohne Filtrieren zur Trockne verdampft und der Rückstand (3.2 g) in 20 ml Chloroform aufgenommen. Es wurde von 0.2 g ungelöstem Benzylamin-hydrochlorid getrennt und mit Ether versetzt. Die ausgefallene Substanz wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.60 g (86%) farblose Nadeln mit Schmp. 161 – 162°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 3345, 3150, 3000, 1550 m, 1493 s, 1480 s, 1360 m-s, 1200 m, 1140 cm⁻¹ ss. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.87 d (2), ca. 9.6 (NH), ca. 11.4 (NH).

C₁₅H₁₄N₂OS₂ (302.3) Ber. N 9.27 S 21.17 Gef. N 9.44 S 21.05

C. *Iminaddukte 4 und 5*

9) *2,3-Dihydro-6-methoxy-3-methyl-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (4a)*: Zur nach 1) frisch hergestellten Lösung von **3a** wurden 33.0 g (0.27 mol) *N-Benzylidenmethylamin* getropft. Nach kurzer Zeit fielen gelbe Kristalle aus. Nach Beendigung der Reaktion (Verschwinden der Isothiocyanat-Bande) wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Dichlormethan mit Ether gefällt. Ausb. 19.2 g (28%) zitronengelbe Blättchen mit Schmp. 155°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 3000, 2960, 1560 ss, 1470 m, 1440 m, 1420 s, 1300 s, 1225 – 1195 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.64 s (3), 3.96 s (3), 5.89 s (1), Ph.

C₁₁H₁₂N₂OS₂ (252.2) Ber. N 11.11 S 25.38 Gef. N 11.27 S 25.25 Molmasse 255

10) *6-Ethoxy-2,3-dihydro-3-methyl-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-thion (4b)*: Zu 2.0 g (14 mmol) **3b** in 10 ml Ether wurden 1.6 g (14 mmol) *N-Benzylidenmethylamin* getropft. Das Aus-

fallende wurde aus Dichlormethan/Ether gereinigt. Ausb. 3.0 g (83%) zitronengelbe Nadeln mit Schmp. 148 °C (Zers.). – IR (CHCl₃): 2955, 1555 ss, 1465 m-s, 1440 w-m, 1320 m-s, 1220 – 1200 m, 1115 cm⁻¹ m-s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 t (3), 3.61 s (3), 4.41 q (1), 4.44 q (1), 5.85 s (1), Ph. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 186.3, 158.7, 136.6, 129.2, 129.1, 125.8, 66.7, 65.0, 43.8, 14.0.

C₁₂H₁₄N₂O₂S₂ (266.3) Ber. N 10.52 S 24.04 Gef. N 10.44 S 23.83

11) 2,3-Dihydro-3-methyl-2-phenyl-6-propoxy-4*H*-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**4c**): Aus 1.60 g (10.0 mmol) **3c** wurden analog **4b** 2.8 g (100%) zitronengelbe Blättchen mit Schmp. 123 °C (Zers.) erhalten. – IR (CHCl₃): 2950, 2880, 1550 ss, 1460/50 m, 1435 m, 1380 m, 1320/10 m-s, 1200 m, 1120 m, 1105 cm⁻¹ m-s.

C₁₃H₁₆N₂O₂S₂ (280.3) Ber. N 10.00 S 22.83 Gef. N 9.87 S 22.54

12) 2,3-Dihydro-3-methyl-6-phenoxy-2-phenyl-4*H*-1,3,5-thiadiazin-4-thion (**4d**): Zur Lösung von **3d**, hergestellt aus 1.72 g (10.0 mmol) (Phenoxy)thiocarbonylchlorid in 100 ml CCl₄ wie oben beschrieben, wurden 1.20 g (10 mmol) *N*-Benzylidenmethylamin getropft. Nach Aufarbeitung analog **4a** wurden 2.0 g (64%) orangegelbe Balken mit Schmp. 153 °C (Zers.) erhalten. – IR (CHCl₃): 2975, 1590 s, 1560 ss, 1480 – 65 s, 1400 m, 1320 s, 1200 s, 1140 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR: δ = 3.56 s (3), 5.97 s (1), Ph.

C₁₆H₁₄N₂O₂S₂ (314.3) Ber. N 8.91 S 20.42 Gef. N 8.62 S 19.94

13) 3,5-Bis[(ethoxythiocarbonylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin (**5**): Zur Lösung bzw. Suspension von 2.40 g (10.0 mmol) 5-Ethoxy-3-(phenylimino)-3*H*-1,2,4-dithiazol⁸⁾ in 30 ml Aceton wurden 1.50 g (10.0 mmol) **3b** getropft. Nach kurzer Zeit begann Kristallisation. Das Ganze wurde i. Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Aceton/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (quantit.) orangefarbene Nadeln mit Schmp. 217 °C (Zers.). – IR (KBr): 1430 s, 1340 m, 1245 m, 1220 s, 1155 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 t (6), 4.25 q (4), Ph.

C₁₄H₁₅N₃O₂S₄ (385.3) Ber. S 33.22 Gef. S 32.46 Molmasse 366

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *W. Kunnes*, Univ. Bonn 1974.

²⁾ *A. Cambron*, Can. J. Res. **2**, 341 (1930).

³⁾ *H. Movassaghi*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1966.

⁴⁾ *J. Goerdeler* und *H. Hohage*, Chem. Ber. **106**, 1487 (1973).

⁵⁾ *J. Goerdeler* und *Chuen-huei Ho*, Chem. Ber. **116**, 1297 (1983).

⁶⁾ *R. A. Coburn* und *B. Bhooshan*, J. Het. Chem. **12**, 187 (1975), erhielten aus dem Thiochlorid mit Bleithiocyanat in siedendem Toluol unter späterem Zusatz von Pyridin eine Lösung von **3d**, die ein Folgeprodukt mit 60% Ausb. lieferte.

⁷⁾ *E. J. Prisbe*, *J. P. H. Verheyden* und *J. G. Moffatt*, J. Org. Chem. **43**, 4774 (1978), erhielten aus einem vergleichbaren Ansatz nach frühzeitiger Zugabe eines Reaktanden mit 31% Ausb. ein Folgeprodukt von **3d**.

⁸⁾ *J. Goerdeler*, *W. Kunnes* und *F. M. Panshiri*, Chem. Ber. **109**, 848 (1976).

⁹⁾ *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. *K. Sasse*), D. B. P. 1 018 054 (1957) [Chem. Abstr. **54**, 5480a (1960)].

¹⁰⁾ *P. Reich* und *D. Martin*, Chem. Ber. **98**, 2063 (1965).