

Notizen

Dimere Isothiocyanate von Kohlensäureestern und einem Thiokohlensäure-S-ester

Joachim Goerdeler* und Chuen-huei Ho

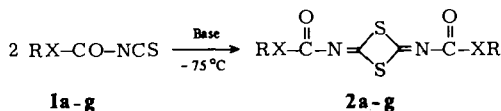
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 15. Juli 1983

Dimeric Isothiocyanates of Carbonic Esters and a Thiocarbonic S-Ester

The isothiocyanates **1** dimerize at low temperature and with a catalytic amount of base to form the crystalline dithietane derivatives **2**.

Dimere von Isothiocyanaten **1** sind bisher, von einer Kurznotiz¹⁾ abgesehen, nicht beschrieben worden. Wir fanden, daß sie sich unter speziellen Bedingungen aus **1** mit mäßiger Ausbeute bilden.

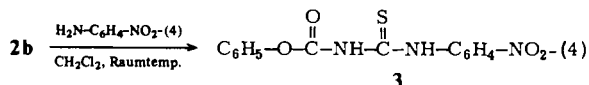


1, 2	a	b	c	d
RX	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ O	C ₆ H ₅ O	4-CH ₃ C ₆ H ₄ O	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ O
1, 2	e	f	g	
RX	4-ClC ₆ H ₄ O	1-C ₁₀ H ₇ O	4-CH ₃ C ₆ H ₄ S	

Die Dithietane **2** kristallisieren aus der Lösung im Verlauf einiger Tage. Günstige Lage und schnelle Einstellung des Gleichgewichts monomeres Isothiocyanat \rightleftharpoons dimeres Isothiocyanat, schwere Löslichkeit und gute Kristallisationstendenz sind vermutlich für das Ergebnis verantwortlich. Isothiocyanate dieser Reihe mit niederen aliphatischen Resten **R** gaben unter diesen Bedingungen keine entsprechenden Produkte.

Die bei Raumtemperatur einige Zeit beständigen Verbindungen **2** sind charakterisiert durch hohe, meist scharfe Zersetzungspunkte (dabei Geruch nach **1**) und schlechte Löslichkeit in den meisten Medien. Die Lösungen von **2** in Dichlormethan sind bei Raumtemperatur längere Zeit beständig. Fügt man aber eine katalytische Menge Triethylamin zu, so erfolgt vollständige Dissoziation zum monomeren Isothiocyanat **1**. Der Vorgang ist bereits nach einigen Minuten deutlich und nach einigen Stunden abgeschlossen (IR-Spektrum, probiert mit **2c**).

Im Sinne der Dissoziation verläuft auch die Reaktion von **2b** mit 4-Nitroanilin zum Thioharnstoff-Derivat **3**; sie erfordert mehrere Tage.



Die Dithietan-Formel wird gestützt durch den Nachweis hoher Symmetrie (bandenarme IR-Spektren, Zahl der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale), niedrige Lage der Carbonylbanden ($1685 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{X} = \text{O}$ bzw. 1645 cm^{-1} für $\text{X} = \text{S}$), Abwesenheit einer Thiongruppe (negative Feigl-Probe, kein ^{13}C -NMR-Signal $> 175 \text{ ppm}$). Die meisten dieser Merkmale stimmen mit denen der Imin-Addukte dieser Isothiocyanate, für die eine 1,3-Thiazetidin-Formel bewiesen wurde²⁾, überein.

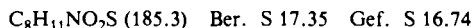
Die Verbindungen **2** schließen sich damit in ihrem Typ den dimeren Sulfonyl-isothiocyanaten³⁾ an, nicht jedoch den dimeren Carbamoyl-⁴⁾, Thiocarbamoyl-⁵⁾ und Imidoyl-isothiocyanaten⁶⁾, die sechsgliedrige Ringe enthalten.

Experimenteller Teil

Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3s nach dem Aufstreuen. – Molmassen: Dampfdruckosmometer, in Dioxan, oder massenspektroskopisch. – IR-Spektren: in Chloroform (Perkin-Elmer 021). – ^1H -NMR: in CDCl_3 (Varian A 60). – ^{13}C -NMR: in CDCl_3 (Bruker WP 60).

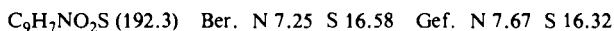
A. Monomere Kohlensäureester- bzw. Thiokohlensäureester-isothiocyanate

1) *(Cyclohexyloxy)carbonyl-isothiocyanat (1a)*: Analog der Herstellung von Ethoxycarbonyl-isothiocyanat²⁾ wurden aus 97.6 g (0.60 mmol) (Cyclohexyloxy)carbonylchlorid, 49.0 g (0.5 mol) Kaliumthiocyanat und wenig Triethylamin in Aceton 67.6 g (73 %) grünlich-gelbes Öl mit unangenehmem, leicht stechendem Geruch, Sdp. $55 - 56^\circ\text{C}/0.25 \text{ Torr}$, n_D^{25} 1.5202, erhalten. – IR: 1972 (ss), 1735 cm^{-1} (s).



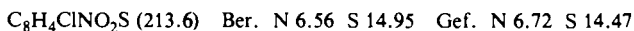
2) *Phenoxycarbonyl-isothiocyanat (1b)*: Analog **1c** wurden aus 47.0 g (0.3 mol) Phenoxycarbonylchlorid 34.2 g (76 %) gelbliches Öl, Sdp. $45 - 46^\circ\text{C}/0.07 \text{ Torr}$, n_D^{25} 1.5884, Schmp. ca. -15°C , erhalten. – IR (CH_2Cl_2): 1955 (ss), 1750 (s), 1480 (w), 1230 (s), 1190 (s), 1030 cm^{-1} (m). Die Verbindung wurde bereits auf anderem Weg hergestellt⁷⁾.

3) *(4-Methylphenoxy)carbonyl-isothiocyanat (1c)*: Zu 42.6 g (0.25 mol) (4-Methylphenoxy)carbonylchlorid in 100 ml trockenem Aceton wurde innerhalb von 3 h die Lösung von 20.6 g (0.21 mol) Kaliumthiocyanat in 200 ml trockenem Aceton getropft. Nach Stehenlassen über Nacht, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit kleiner Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 25.5 g (63 %) farbloses, bald gelblich werdendes Öl mit unangenehmem, haftendem Geruch nach Pferde-Urin, Sdp. $70^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$, Schmp. $17 - 18^\circ\text{C}$, n_D^{24} 1.5778. – IR: 1960 (ss), 1755 cm^{-1} (s). – ^{13}C -NMR: $\delta = 20.8 (\text{CH}_3)$, 120.5, 130.2 (CH-Aryl), 136.6, 148.4 (C-Aryl), 146.2 (C=N), 150.8 (C=O).



Die Toluol-Lösung der Verbindung wurde bereits beschrieben⁸⁾.

4) *(4-Chlorphenoxy)carbonyl-isothiocyanat (1e)*: Analog **1c** wurden aus 114.6 g (0.60 mol) (4-Chlorphenoxy)carbonylchlorid 68.4 g (64 %) farblose Stäbchen, Schmp. 32°C , Sdp. 82 bis $84^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$, erhalten.



5) (1-Naphthylthio)carbonyl-isothiocyanat (**1f**): Analog **1c** wurden aus 24.8 g (0.12 mol) (1-Naphthylthio)carbonylchlorid 10.5 g (46%) farblose Kristalle, Schmp. 69°C, erhalten.

$C_{12}H_7NO_2S$ (229.3) Ber. N 6.11 Gef. N 6.43

Die Isothiocyanate **1d** und **1g** waren schon beschrieben²⁾.

B. Dimere Kohlenstureester- bzw. Thiokohlenstureester-isothiocyanate (1,3-Dithietane)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 40 mmol frisch destilliertes bzw. umkristallisiertes Carbonyl-isothiocyanat **1** werden in 50 ml trockenem Aceton gelöst, auf -70°C gekühlt, mit 0.1 g Triethylamin versetzt und gut verschlossen 3 d bei -70 bis -80°C gehalten. In dieser Zeit scheidet sich das Dimere kristallin ab. Es wird isoliert, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und aus Dichlormethan/Petrolether (40-60°C) umkristallisiert. Bei Raumtemp. ist die Aceton-Suspension nur kurze Zeit beständig. Die Verbindungen lösen sich leicht in Pyridin (Verfärbung), mäßig in Chloroform und Dichlormethan, wenig bis sehr wenig in Ethanol, Essigester, Acetonitril, Dimethylsulfoxid. Sie schmelzen auf der Heizbank scharf unter schwacher Zersetzung.

6) 2,4-Bis[(cyclohexyloxycarbonyl)imino]-1,3-dithietan (**2a**): Aus 1.85 g (10 mmol) **1a** wurden 0.45 g (24%) farblose Kristalle, Schmp. 170°C (Zers.), erhalten. - IR: 1685 (s), 1570 (s), 1220 (ss), 1000 cm^{-1} (m).

$C_{16}H_{22}N_2O_4S_2$ (370.5) Ber. N 7.56 S 17.36 Gef. N 7.40 S 17.00 Molmasse 350

7) 2,4-Bis[(phenoxycarbonyl)imino]-1,3-dithietan (**2b**): Aus 7.2 g (40 mmol) **1b** wurden 2.9 g (40%) farblose Stäbchen, Schmp. 196°C (Zers.), erhalten.

$C_{16}H_{10}N_2O_4S_2$ (358.4) Ber. N 7.82 S 17.87 Gef. N 7.66 S 16.90 Molmasse 321

8) 2,4-Bis[(4-methylphenoxycarbonyl)imino]-1,3-dithietan (**2c**): Aus 1.95 g (10 mmol) **1c** wurden 0.42 g (22%) schwach cremefarbige Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.), erhalten. - IR (CH_2Cl_2): 1700 (m-s), 1560 (s), 1490 (m), 1210 (s), 1180 (s), 1010 cm^{-1} (w). - 1H -NMR: δ = 2.35 (s, 6H) und Ar. - ^{13}C -NMR: δ = 20.9 (CH_3), 120.5, 130.2 (CH-Aryl), 136.6, 148.4 (C-Aryl), 158.7 (C=N), 174.4 (C=O). - MS: m/e = 386 (M^+), 279, 220, 193, 91, 86 (bp), u. a.

$C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ (384.6) Ber. N 7.25 S 16.58 Gef. N 7.14 S 16.72

9) 2,4-Bis[(4-methoxyphenoxycarbonyl)imino]-1,3-dithietan (**2d**): Aus 2.1 g (10 mmol) **1d** wurden 0.75 g (36%) farblose Stäbchen, Schmp. 222°C (Zers.), erhalten. - IR (KBr): 1690 (s), 1574 cm^{-1} (s).

$C_{18}H_{14}N_2O_6S_2$ (418.4) Ber. N 6.70 S 15.31 Gef. N 6.96 S 15.31

10) 2,4-Bis[(4-chlorphenoxycarbonyl)imino]-1,3-dithietan (**2e**): Aus 4.28 g (20 mmol) **1e** wurden 0.7 g (17%) farblose Nadeln, Schmp. 242°C (Zers.), erhalten.

$C_{16}H_8Cl_2N_2O_4S_2$ (427.2) Ber. N 6.56 S 14.95 Gef. N 6.48 S 14.82

11) 2,4-Bis[(1-naphthylthio)carbonyl]imino]-1,3-dithietan (**2f**): Aus 2.3 g (10 mmol) **1f** wurden 0.48 g (21%) gelbe Nadeln, Schmp. 227°C (Zers.), erhalten.

$C_{24}H_{14}N_2O_4S_4$ (458.5) Ber. N 6.11 S 13.97 Gef. N 5.86 S 13.82

12) 2,4-Bis[(4-methylphenylthio)carbonyl]imino]-1,3-dithietan (**2g**): Aus 2.1 g (10 mmol) **1g** wurden 0.38 g (18%) hellgelbe Stäbchen, Schmp. 213°C (Zers.), erhalten. - IR: 1645 (m), 1545 (s), 1520 cm^{-1} (s).

$C_{18}H_{14}N_2O_2S_4$ (418.6) Ber. N 6.69 S 30.64 Gef. N 7.08 S 29.93

13) *N*-(4-Nitrophenyl)-*N'*-(phenoxycarbonyl)thioharnstoff (**3**): 138 mg (1.0 mmol) 4-Nitroanilin in 10 ml Dichlormethan wurden mit 179 mg (0.50 mmol) **2b** versetzt. Nach 9 d wurde das Lösungs-

mittel verdampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. (zusammen mit Produkt aus der Mutterlauge): 260 mg (82%) blaßgelbe Stäbchen, Schmp. ca. 191 °C (Zers.), leicht löslich in Aceton, schwer in Ethanol.

$C_{14}H_{11}N_3O_4S$ (317.3) Ber. C 53.00 H 3.50 N 13.25 Gef. C 52.82 H 3.43 N 13.34

Die Substanz stimmt mit einem aus **1b** und 4-Nitranilin erhaltenen Präparat überein.

¹⁾ J. Goerdeler und Chuen-huei Ho, Q. Rep. Sulfur Chem. **5**, 169 (1970).

²⁾ J. Goerdeler und Chuen-huei Ho, Chem. Ber. **116**, 1297 (1983).

³⁾ K. Dickoré und E. Kühle, Angew. Chem. **77**, 429 (1965).

⁴⁾ J. Goerdeler und D. Wobig, Liebigs Ann. Chem. **731**, 120 (1970).

⁵⁾ L. A. Spurlock und P. E. Newallis, J. Org. Chem. **33**, 2073 (1968); J. Goerdeler und H. Lüdke, Tetrahedron Lett. **1968**, 2455.

⁶⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Tetrahedron Lett. **1964**, 799.

⁷⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. B. Anders und H. Malz), D.B.P. 1215144 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 3908b (1966)].

⁸⁾ A. E. Dixon, J. Chem. Soc. **89**, 892 (1906).

[241/83]