

Das dualistische Verhalten von Carbamoyl-isothiocyanaten, II<sup>1)</sup>**Bestimmung ihres Gleichgewichts mit  
Thiocarbamoyl-isocyanaten**

Joachim Goerdeler\* und Hans-Jürgen Bartsch

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

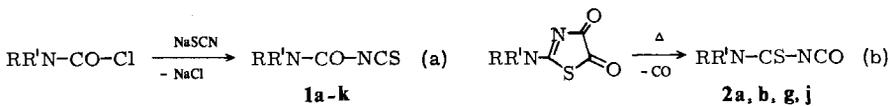
Eingegangen am 22. Juni 1984

Eine Reihe z. T. neuer Carbamoyl-isothiocyanate (1) wurde hergestellt. Das Gleichgewicht  $R_2N-CO-NCS \rightleftharpoons R_2N-CS-NCO$  wurde bei erhöhten Temperaturen nachgewiesen und die Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln und bei zwei Temperaturen IR-spektroskopisch bestimmt. Die Konstanten zeigen erhebliche Konstitutionsabhängigkeit mit überwiegend sterischen Effekten von R.

**Dualistic Behaviour of Carbamoyl Isothiocyanates, II<sup>1)</sup>****Determination of their Equilibrium with Thiocarbamoyl Isocyanates**

Various carbamoyl isothiocyanates, in part new, were prepared. The equilibrium  $R_2N-CO-NCS \rightleftharpoons R_2N-CS-NCO$  was proven at elevated temperatures, its equilibrium constants were determined at various temperatures in different solvents by IR spectroscopy. The equilibrium shows considerable dependence on the constitution, mainly on the steric effects of R.

In der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde ausgeführt, daß Carbamoyl-isothiocyanate (1) in ihren Reaktionen nicht eindeutig sind. Dieses wurde in Beziehung gebracht mit einem vermuteten Gleichgewicht zwischen ihnen und den isomeren Thiocarbamoyl-isocyanaten (2). Die vorliegende Arbeit beweist dieses und bringt quantitative Daten.



1, 2	a	b	c	d	e	f	g
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{[CH}_2\text{]}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
R'	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{[CH}_2\text{]}_2 \end{array}$

1, 2	h	i	j	k
R	$\begin{array}{c}   \\ \text{[CH}_2\text{]}_2 \\   \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R'	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{[CH}_2\text{]}_2 \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

## 1. Ausgangsverbindungen

Die Carbamoyl-isothiocyanate **1** waren außer **1c** und **i** bereits bekannt<sup>1-4</sup>, allerdings die meisten nur als Rohprodukte oder in Lösung. Für ihre Herstellung aus den Carbamoylchloriden und ihre Reinigung werden verbesserte Vorschriften angegeben. Die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion (a) (Schema) nimmt mit dem Donoreffekt (+I-Effekt) von RR' zu; sie kann durch Pyridin beschleunigt werden.

Die verwendeten Thiocarbamoyl-isocyanate **2a, b, g, j** wurden, wie bekannt<sup>5,6</sup>, durch Thermolyse entsprechender 4,5-Thiazolidione in Lösung gewonnen (Reaktion b). Hierfür ermittelte man optimale Zersetzungszeiten.

## 2. Meßmethode und Ergebnisse

Für die qualitative und quantitative Untersuchung des Gleichgewichts  $1 \rightleftharpoons 2$  im Temperaturbereich von 60–90°C wurde IR-spektroskopisch gearbeitet. Die charakteristischen starken Banden bei ca. 1980 cm<sup>-1</sup> (Verbb. **1**) bzw. ca. 2240 cm<sup>-1</sup> (Verbb. **2**) boten sich hierfür an. Günstig erwies sich – in Anbetracht der Gleichgewichtslage – die relativ größere molare Amplitude der Isocyanat-Bande.

Die Methode erlaubte große Variation der Reste R,R' sowie des Lösungsmittels.

Qualitativ wurde festgestellt, daß beim Erhitzen von Lösungen der Isocyanate **2** die Umlagerung in die Isothiocyanate **1** nicht vollständig ist. Umgekehrt entsteht beim Erhitzen von Lösungen der Isothiocyanate **1** eine neue IR-Bande bei ca. 2240 cm<sup>-1</sup>. Daß diese Bande tatsächlich dem korrespondierenden Isocyanat **2** zuzuschreiben ist, geht aus ihrer Form und Lage (Vergleich mit authentischem **2**) sowie aus früheren experimentellen Befunden<sup>1)</sup> hervor. Mögliche Thermolyseprodukte absorbieren an anderer Stelle (z.B. Dimethylcyanamid bei 2200 cm<sup>-1</sup> in Toluol). Die qualitativen Befunde zeigten zugleich, daß im oben genannten Temperaturbereich der Isothiocyanat-Anteil erheblich überwiegt.

Ergebnisse der *quantitativen* Untersuchungen sind in Tab. 1 wiedergegeben. Aus ihnen geht hervor, daß das Gleichgewicht in den vier überprüften Fällen sowohl von der Isocyanat- als auch der Isothiocyanat-Seite aus erreicht wird.

Zugleich erwies sich, daß die thermische Umlagerung  $1 \rightleftharpoons 2$  von irreversiblen (unbekannten) Nebenreaktionen begleitet wird, so daß die Summe der Konzentrationen von **1** und **2** nach Erreichen des Gleichgewichts kleiner ist als die Konzentration des Ausgangsstoffes (Tab. 1). Diese Nebenreaktionen zeigen sich auch an Verfärbungen der Ansätze.

Außer den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurden in die Untersuchung ferner **1c, d, k** einbezogen. Auch diese zeigten beim Erhitzen ihrer Lösungen die korrespondierende Isocyanat-Bande, doch ist bei ihnen die Gleichgewichtskonstante wesentlich kleiner ( $K \cdot 10^2 < 1$ ).

Ein Austausch des meist verwendeten Toluols gegen Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und Nitrobenzol ergab bei **1a** keine deutliche Veränderung von *K*. Offenbar spielen unterschiedliche Solvatationen von **1** und **2** keine große Rolle (aus Reaktivitätsgründen konnten keine protischen Lösungsmittel eingesetzt werden).

Der Anstieg der *K*-Werte mit wachsender Temperatur war nach Abschätzung der Energie-Inhalte von **1** und **2** und nach den qualitativen Beobachtungen zu erwarten.

Tab. 1. Bestimmungen des Gleichgewichts  $1 \rightleftharpoons 2$  (Toluol)

Verb.	Konzentration [mmol/l]	Temp. [°C]	Gleichgew. erreicht nach ca. min	Gleichgew.-Konz. Iso-cyanat <b>2</b>	Gleichgew.-Konz. Isothio-cyanat <b>1</b>	$K = \frac{[2]}{[1]} \cdot 10^2$
1a	198	80	45	11.5	141	8.2
1a	191	90	20	11.8	136	8.7
2a	95	80	38	4.5	59	7.6
2a	95	90	16	5.0	61	8.2
1b	194	80	13	6.1	146	4.2
1b	194	90	6.5	6.6	145	4.6
2b	92	80	13.5	3.2	77	4.2
2b	92	90	6.5	3.2	71	4.5
1e	221	80	38	6.6	176	3.8
1e	225	90	21	6.9	168	4.1
1f	240	90	200	29.6	145	20
1g	188	80	26	7.2	139	5.2
1g	208	90	13	8.1	145	5.6
2g	106	80	24	5.0	95	5.3
2g	109	90	13	5.0	85	5.9
1h	225	80	28	7.5	204	3.7
1h	225	90	15	8.1	200	4.1
1i	220	80	22	4.9	172	2.8
1i	220	90	11	5.2	168	3.1
1j	198	80	16	2.3	162	1.4
1j	198	90	7	2.4	153	1.6
2j	111	80	11	1.1	67	1.6
2j	91	90	5	1.0	56	1.8

Interessant ist der Einfluß der Konstitution. Unter Vernachlässigung der in ihrer Auswirkung schwer abzuschätzenden Verluste (s. oben) ergibt sich aus Tab. 1 folgende wachsende Reihe für  $K$  in Abhängigkeit von R,R'N: Diisopropylamino, Dicyclohexylamino, Diphenylamino < Methylphenylamino < Dibenzylamino < Morpholino, Diallylamino < Diethylamino < Piperidino < Dimethylamino < Pyrrolidino.

Sie läßt einen sterischen Einfluß erkennen: Je sperriger die Substituenten sind, desto mehr ist das Isothiocyanat vor dem Isocyanat bevorzugt. Das hängt möglicherweise mit einer Behinderung von R,R' einerseits, der Thiocarbonyl-Gruppe andererseits in der planaren Konformation von **2** zusammen. Bei der Carbonylgruppe (oder bei kleinen Substituenten R,R') sollte dieser Effekt geringer sein.

Die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts bei 80 bzw. 90°C liegen im Bereich einiger Minuten (Ausnahme 1f; Tab. 1). Besonders schnell erfolgt der Vorgang bei **1c, d**. Zusatz von Triethylamin oder Dimethylanilin (1 ml auf 10 ml Toluol-Lösung) beschleunigt deutlich (Zeitfaktor bei **1a**, 80°C, ca. 0.3). Ein umgekehrter Effekt tritt bei Austausch von Toluol gegen Nitrobenzol ein (Zeitfaktor bei **1a**, 90°C, ca. 3).

Versuche zur Kinetik ergaben komplizierte Verhältnisse; die Ursachen hierfür sind ungeklärt.

Zum Mechanismus der Reaktion wurden anhand von Isotopen-Versuchen bei ähnlichen Verbindungen schon früher Vermutungen geäußert<sup>7)</sup>.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop. – Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen der Substanz. – Molmassen: Dampfdruckkosmometer, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . – IR-Spektren: Perkin-Elmer 238. –  $^1\text{H-NMR}$ : In  $\text{CDCl}_3$  (Varian A 60,  $35^\circ\text{C}$ ).

### A. Carbamoylchloride

Die Verbindungen wurden nach der Arbeitsvorschrift von *Goerdeler* und *Wobig*<sup>1)</sup> hergestellt. Bei kleinen Substituenten ist das Abziehen des Toluols im Vakuum-Rotationsverdampfer mit Verlusten verbunden, es empfiehlt sich Vakuumdestillation mit einer Kolonne. Vorsicht: Carbamoylchloride wirken im Tierversuch als Carcinogene!<sup>8)</sup>

*Diisopropylcarbamoylchlorid*: Aus 202 g (2.00 mol) Diisopropylamin und 280 g (ca. 2.80 mol) Phosgen wurden 138 g (85 %) farblose Plättchen, Schmp.  $60^\circ\text{C}$  (aus Ligroin), erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClNO}$  (163.7) Ber. Cl 21.67 N 8.56 Gef. Cl 21.61 N 9.17

### B. Carbamoyl-isothiocyanate 1

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zur Lösung von Natriumthiocyanat in absol. Acetonitril (bei **1h**–**k** mit Pyridinzusatz) wird unter Rühren die Lösung des Carbamoylchlorids in wenig absol. Acetonitril getropft. Anschließend erhitzt man die angegebene Zeit unter Rückfluß (Ausnahme: **1c**, **k**). Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Ether gut durchgeschüttelt (zur Entfernung von weiterem NaCl). Erneutes Filtrieren und Verdampfen des Ethers ergibt Rohprodukte, die durch möglichst schonende Destillation i. Vak. (es wurde eine Kurzweg-Destillationsapparatur benutzt, deren Heizfläche die jeweils angegebene Temperatur besaß) gereinigt werden. Einige können (auch) bei tiefer Temperatur umkristallisiert werden (**1c**, **d**, **h**, **j**, **k**). – Die Verbindungen sind bei  $-80^\circ\text{C}$  monatelang haltbar; bei Raumtemp. verfärben sich die meisten allmählich. Zur Reinheitskontrolle wird ihre Lösung mit überschüssigem Diethylamin versetzt und nach einigen min mit Salzsäure/Methylorange zurücktitriert. – **1c**, **i** wurden zusätzlich als Anilin-Addukte charakterisiert.

*Dimethylcarbamoyl-isothiocyanat (1a)*<sup>1,4,9)</sup>: Aus 107.6 g (1.00 mol) Dimethylcarbamoylchlorid und 89.0 g (1.10 mol) NaSCN in 700 ml Acetonitril wurde nach 60 min Erhitzen ein gelbes Rohprodukt erhalten, das nach zweimaliger Destillation ( $35^\circ\text{C}$ ) 56 g (43 %) farbloses Öl ergab. Schmp.  $-18^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.93$  (s), 3.02 (s) (Verhältnis 1 : 1).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$  (130.2) Ber. N 21.50 S 24.61 Gef. N 21.73 S 24.74

*Diethylcarbamoyl-isothiocyanat (1b)*<sup>1,4)</sup>: Aus 135.6 g (1.00 mol) Diethylcarbamoylchlorid wurde analog **1a** (Erhitzungsdauer 30 min) ein rotes Rohprodukt erhalten, das nach dreimaliger Destillation (70, 50,  $35^\circ\text{C}$ ) 44.4 g (28 %) farbloses Öl ergab. Schmp.  $-17^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.15$  t (3), 1.19 t (3), 3.32 q (2), 3.35 q (2).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$  (158.3) Ber. S 20.25 Gef. S 20.08

*Diisopropylcarbamoyl-isothiocyanat (1c)*: Aus 40.8 g (0.25 mol) Diisopropylcarbamoylchlorid und 21.0 g (0.26 mol) NaSCN in 350 ml Acetonitril wurde nach 14 h Stehenlassen bei Raumtemp. ein hellgelbes Rohprodukt erhalten, das nach Destillation ( $35^\circ\text{C}$ ) 40.5 g (87 %) farbloses Öl, das beim Kühlen kristallisierte, ergab. Schmp.  $27^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1995 ss,  $1700\text{ cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.23$  d (6), 1.30 d (6), 3.65 sept (1), 4.13 sept (1).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$  (186.3) Ber. N 15.05 S 17.23 Gef. N 15.60 S 16.98

*N-(Diisopropylcarbamoyl)-N'-phenylthioharnstoff*: 1.86 g (10.0 mmol) **1c** in 5 ml Ether und 0.93 g (10.0 mmol) Anilin ergaben bei  $0^\circ\text{C}$  2.2 g (79 %) farblose Kristalle, Schmp.  $108^\circ\text{C}$  (Zers.).

– IR (CHCl<sub>3</sub>): 3450 m, 1650 m, 1585 m, 1535 s, 1500 ss, 1180 m-s cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.33 d (12), 3.97 sept (2), 7.2–7.95 (6), ca. 12.7 (NH).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (279.4) Ber. N 15.04 S 11.48 Gef. N 15.36 S 11.48

*Dicyclohexylcarbamoyl-isothiocyanat (1d)* wurde nach Lit.<sup>1)</sup> hergestellt.

*Diallylcarbamoyl-isothiocyanat (1e)*<sup>1)</sup>: Aus 159.6 g (1.00 mol) Diallylcarbamoylchlorid wurde analog **1a** (60 min Erhitzen) ein dunkelrotes Rohprodukt erhalten, das nach dreimaliger Destillation (70, 50, 40 °C) 93.0 g (51%) farbloses Öl ergab,  $n_D^{20} = 1.5423$ . – IR (Film): 1980 ss, 1695 s, 1395 s, 1220 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.89 s (2), 3.97 s (2), 4.90–6.10 m (6).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (182.3) Ber. S 17.60 Gef. S 17.71

*Pyrrolidinocarbonyl-isothiocyanat (1f)*<sup>1)</sup>: Aus 133.6 g (1.00 mol) Pyrrolidinocarbonylchlorid wurde analog **1a** (20 min Erhitzen) ein gelbes Rohprodukt erhalten, das nach dreimaliger Destillation (60, 2 × 50 °C) 71.0 g (45%) farbloses Öl ergab. Schmp. –9 °C,  $n_D^{18} = 1.5681$ . – IR (Film): 1985 ss, 1700 s, 1370 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.80–2.15 m, 3.20–3.65 m (Verhältnis 1:1).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (156.2) Ber. N 17.95 Gef. N 18.24

*Piperidinocarbonyl-isothiocyanat (1g)*<sup>1)</sup>: Aus 147.6 g (1.00 mol) Piperidinocarbonylchlorid wurde analog **1a** (35 min Erhitzen) ein gelbes Rohprodukt erhalten, das nach dreimaliger Destillation (80, 2 × 50 °C) 45.0 g (26%) farbloses Öl ergab. Schmp. –8 °C,  $n_D^{21} = 1.5640$ . – IR (Film): 1990 ss, 1700 s, 1410 s, 1250 m-s, 1220 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.3–1.85 m (6), 3.3–3.7 m (4).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (170.2) Ber. N 16.48 S 18.82 Gef. N 16.47 S 19.12

*Morpholinocarbonyl-isothiocyanat (1h)*<sup>1)</sup>: Aus 149.6 g (1.00 mol) Morpholinocarbonylchlorid, 89 g NaSCN, 700 ml Acetonitril und 40 ml Pyridin wurde nach 24 h Stehenlassen bei Raumtemp. ein gelbes Rohprodukt erhalten, das nach dreimaliger Destillation (80, 70, 60 °C) 62.0 g (36%) farbloses Öl ergab. Schmp. 20 °C,  $n_D^{23} = 1.5772$ . – IR (Film): 1980 ss, 1695 s, 1400 s, 1220 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.40–3.80 m.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (172.2) Ber. N 16.29 S 18.61 Gef. N 16.05 S 18.81

*Dibenzylcarbomoyl-isothiocyanat (1i)*: Aus 129.9 g (0.50 mol) Dibenzylcarbomoylchlorid, 45 g NaSCN, 700 ml Acetonitril und 40 ml Pyridin wurde nach 20 min Erhitzen ein rotes Rohprodukt erhalten, das nach viermaliger Destillation (110, 2 × 100, 90 °C) 25.1 g (18%) farbloses Öl ergab,  $n_D^{18} = 1.6223$ . – IR (Film): 1980 ss, 1695 s, 1405 s, 1215 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.39 s (4), 7.0–7.4 m (10).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (282.4) Ber. N 9.92 S 11.35 Gef. N 9.96 S 10.75

*N-(Dibenzylcarbomoyl)-N'-phenylthioharnstoff*: 0.28 g (1.00 mmol) **1i** in 3 ml Ether und 0.090 g (1.00 mmol) Anilin ergaben nach 15 min Erwärmen unter Rückfluß 0.27 g (72%) farblose Nadeln, Schmp. 95 °C (Zers.). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3425 m, 1670 s, 1600 m-s, 1510 ss, 1150 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.75 s (4), 7.2–7.8 m (15), 8.0 (NH), 12.57 (NH).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS (375.5) Ber. N 11.19 S 8.54 Gef. N 11.08 S 8.66

*Methylphenylcarbomoyl-isothiocyanat (1j)*<sup>2)</sup>: Aus 34.0 g (0.20 mol) Methylphenylcarbomoylchlorid, 18 g NaSCN, 150 ml Acetonitril und 15 ml Pyridin wurde nach 15 min Erhitzen ein gelbes Öl erhalten, das je zweimal aus je 250 ml Ether und Petrolether bei –50 °C kristallisiert wurde. Ausb. 18.0 g (47%), farblose Schuppen, Schmp. 43 °C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1970 ss, 1680 s, 1390 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.29 s (3), 7.0–7.5 m (5).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (192.4) Ber. S 16.68 Gef. S 16.62

*Diphenylcarbomoyl-isothiocyanat (1k)*<sup>2,10)</sup>: Aus 46.3 g (0.20 mol) Diphenylcarbomoylchlorid, 18.0 g NaSCN, 200 ml Acetonitril und 20 ml Pyridin wurde nach 15 min Erhitzen ein gelbes Öl er-

halten, das aus Ether bei  $-50^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert wurde. Ausb. 34.5 g (68%), farblose Nadeln, Schmp.  $79^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>5)</sup>  $79^{\circ}\text{C}$ ). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1975 ss, 1690 s, 1490 m-s, 1330/1320 s,  $1300\text{ cm}^{-1}$  s. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.71$  s.

C. Thiocarbonyl-isocyanate 2 (in Lösung)

Die hierfür benötigten 2-Amino-2-thiazolin-4,5-dione wurden nach Lit.<sup>6)</sup> hergestellt. Zur weiteren Reinigung kristallisierte man sie aus heißem Aceton mit Ether-Zusatz um. Vor Verwendung wurden die Kristalle zerrieben und gesiebt. Zur Herstellung der Thiocarbonyl-isocyanate 2 wurde eine Suspension von jeweils 30–100 mg Thiazolindion in 2–5 ml absol. Toluol (oder anderem Lösungsmittel) im 10-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Trockenrohr (vorher alles mit trockenem  $\text{N}_2$  durchgespült) im vorgeheizten Ölbad unter dauerndem Umschwenken auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die optimale Erhitzungsdauer ist in Tab. 2 angegeben. Danach wurden die Lösungen abgeschreckt.

Tab. 2. Herstellung von 2 aus 2-Thiazolin-4,5-dionen

Verb. Nr.	Zersetzungszeit [s] des Thiazolindions	Ausb. Isocyanat [%] *)
2a	110	96
2b	85	89
2g	125	82
2j	105	81

\*) Mittels Amin-Titration bestimmt.

D. Ausführung und Auswertung der Messungen

Außer den oben beschriebenen Lösungen von 2 wurden ca. 0.2 M Lösungen der Isothiocyanate 1 unter Vermeiden von Feuchtigkeit in eine an einen Thermostaten angeschlossene IR-Küvette (Scheibenabstand 0.1 mm) bei Raumtemp. eingefüllt, dann auf die angegebene Temp. geheizt. Aufgrund eines Probespektrums wurde am Gerät die zu messende IR-Bande (ca. 1980 bei 1, ca.  $2240\text{ cm}^{-1}$  bei 2) genau eingestellt und im zeitlichen Ablauf mit Hilfe einer Drehtrommel verfolgt, bis die Amplitude der Bande konstant geworden war. Analog wurde in einem zweiten Ansatz die neu auftretende Bande der isomeren Verbindung gemessen oder (bei längeren Umlagerungszeiten) im gleichen Ansatz die Amplituden sowohl von Isocyanat- als auch Isothiocyanat-Bande (ohne Drehtrommel) bestimmt. Die Auswertung der aufgezeichneten Durchlässigkeiten erfolgte mit Hilfe von gesondert angefertigten Eichkurven. Für die Verbindungen 2, die nicht aus Thiazolindionen hergestellt worden waren, wurden mittlere Eichkurven unter Verwendung derer von 2a, b, g, j konstruiert.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: J. Goerdeler und D. Wobig, Liebigs Ann. Chem. 731, 120 (1970).

<sup>2)</sup> A. E. Dixon, J. Chem. Soc. 75, 393 (1899).

<sup>3)</sup> J. Goerdeler und D. Wobig, Angew. Chem. 79, 272 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 262 (1967).

<sup>4)</sup> L. A. Spurlock und P. E. Newallis, J. Org. Chem. 33, 2073 (1968).

<sup>5)</sup> J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 2954 (1965).

<sup>6)</sup> J. Goerdeler und K. Jonas, Chem. Ber. 99, 3572 (1966).

<sup>7)</sup> H. Schenk, Chem. Ber. 99, 1258 (1966).

<sup>8)</sup> Literatur in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E4, S. 44, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.

<sup>9)</sup> E. A. Allan, R. F. Hobson, L. W. Reeves und K. N. Shaw, J. Am. Chem. Soc. 94, 6604 (1972).

<sup>10)</sup> Auf anderem Weg hergestellt: Lit.<sup>5)</sup>