

Chem. Ber. 119, 3737–3748 (1986)

Über Acylcarbodiimide, V<sup>1)</sup>

## Herstellung von (*N*-Alkylbenzimidoyl)- und (*N*-Arylbenzimidoyl)carbodiimiden; ihre Umlagerung zu Aminochinazolinen und Dihydro-1,3,5-triazinen

Joachim Goerdeler\* und Wolfgang Eggers<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. Juli 1986

Aus Imidoylthioharnstoffen **1** wurden unmittelbar oder über Iminothiadiazoline **2** die Imidoylcarbodiimide **3** hergestellt. Viele von diesen sind zu Umlagerungen in Aminochinazoline **5** oder Dihydrotriazine **6** befähigt. Letztere Reaktion wurde genauer untersucht und mechanistisch gedeutet. — Einige Dihydrotriazine **6** reagieren thermisch unter Abspaltung von primärem Amin zu den Pyrimidinen **7**.

Acylcarbodiimides, V<sup>1)</sup>**Preparation of (*N*-Alkylbenzimidoyl)- and (*N*-Arylbenzimidoyl)carbodiimides; their Rearrangement to Aminoquinazolines and Dihydro-1,3,5-triazines**

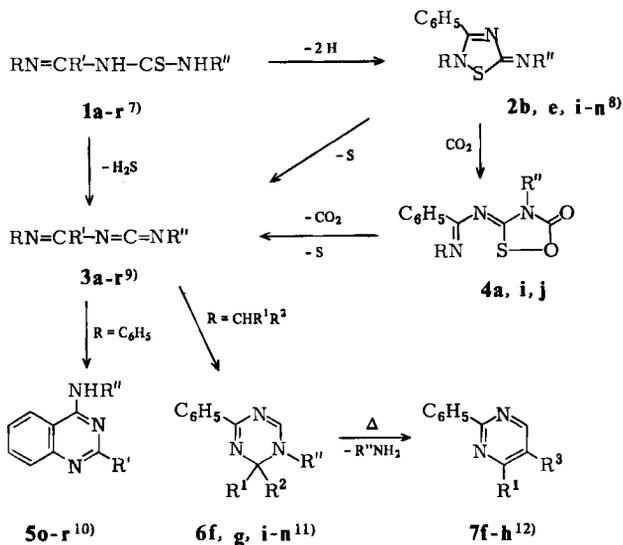
From imidoylthioureas **1** the imidoylcarbodiimides **3** were prepared directly or via iminothiadiazolines **2**. Many of them can be rearranged to aminoquinazolines **5** or to dihydrotriazines **6**. The latter reaction was investigated in more detail and explained mechanistically. — Some dihydrotriazines **6** react thermally with elimination of primary amine to give the pyrimidines **7**.

Angeregt durch die Beobachtung von spontanen Isomerisierungen mancher Imidoylketenimine<sup>3)</sup>, die auf sigmatropen 1,5-H-Verschiebungen beruhen, haben wir eine Anzahl ähnlich gebauter Carbodiimide mit *N*-Alkylimidoyl-Gruppen hergestellt und ihre Umlagerungsfähigkeit untersucht. — Eine andere (elektrocyclische) Isomerisierung, die in einem Fall schon beschrieben war<sup>4)</sup>, wurde an einigen Carbodiimiden mit *N*-Phenylimidoyl-Gruppen geprüft.

### Synthese und allgemeine Eigenschaften der Imidoylcarbodiimide

Die Herstellung dieser Verbindungen stützte sich auf frühere Arbeiten: Imidoylthioharnstoffe **1**, aus Imidoyl-isothiocyanaten und Aminen gewonnen<sup>5)</sup>, wurden entweder direkt mittels Cyanurchlorid<sup>4)</sup> oder über Iminothiadiazoline **2**<sup>6)</sup> und S-Extrusion in die Carbodiimide **3** übergeführt.

Die direkte Methode ist im allgemeinen vorzuziehen, weil sie schneller zum Ziel führt und weil die Reindarstellung instabiler Carbodiimide **3** leichter ist. Die in-



1, 2, 3, 4, 5	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R''	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	DMPH	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

1, 2, 3, 4, 5	i	j	k	l	m	n
R	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					
R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					
R''	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	DMPH

1, 2, 3, 4, 5	o	p	q	r	
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	DMPH = 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
R''	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	

6	f	g	i	j	k	l	m	n	7	f	g	h
R''	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	DMPH	R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	R <sup>3</sup>	H	H	
R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				

direkte Methode ist dann angebracht, wenn nach der ersten Methode neben dem Carbodiimid auch mehr oder weniger Imidoyl-isothiocyanat entsteht. Diese störende Amin-Eliminierung fällt bei **1**,  $R = \text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ <sup>13)</sup> in folgender Reihe ab:



Ein sterischer Effekt ist unverkennbar. Erhöhte Temperatur begünstigt die Nebenreaktion; im IR-Spektrum ist sie leicht an der Bande bei ca.  $2010\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

Zur Stabilisierung unbeständiger Iminothiadiazoline **2** kann Salzbildung oder Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  zu 1:1-Addukten **4** dienen. Diese Verbindungen können zwitterionisch oder als Derivate von 1,2,4-Oxathiazolen formuliert werden, vermutlich liegt ein System mit  $\sigma$ -Delokalisation vor. Wie die freien Basen geben sie mit Phosphanen unmittelbar die gewünschten Carbodiimide.

Die charakteristischen starken IR-Banden von **3** bei  $2120\text{--}2160$  und  $1600\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$  bestätigen frühere Befunde<sup>4)</sup>. Die Verbindungen sind kristallin einige Zeit haltbar, in Lösung oder als Öle verändern sie sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Einen qualitativen Einblick gibt Tab. 1.

Tab. 1. Instabilität von Lösungen der Imidoylcarbodiimide  $\text{RN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--N}=\text{C}=\text{NR}''$  in Chloroform ( $c = 3\text{ mmol}/25\text{ ml}$ )

	R	R''	Temp. (°C)	Carbodiimid- Bande verschwunden nach
<b>3a</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	-6	2 h
<b>b</b>	$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	Sieden	7 h
<b>c</b>	$\text{CH}_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Sieden	> 3 d
<b>d</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	-10	2.5 h
<b>e</b>	$\text{CH}_3$	$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	Sieden	10 h
<b>f</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Sieden	50 h
<b>g</b>	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Sieden	2 h
<b>h</b>	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Sieden	4 h
<b>i</b>	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	Sieden	20 min
<b>j</b>	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Sieden	30 min
<b>k</b>	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	Sieden	1 h
<b>l</b>	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Sieden	5 h
<b>m</b>	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Sieden	15 min

Einige Carbodiimide **3**, vorzugsweise solche mit  $R = \text{CH}_3$ , bilden beim Stehenlassen in Lösung oder bereits bei der Herstellung Dimere, deren Konstitution nicht geklärt ist.

### Umlagerung in Chinazoline

Carbodiimide **3** mit  $R = \text{Phenyl}$  isomerisieren in Lösung allmählich zu den Aminochinazolinen **5**. Eine Verfolgung der Umsetzung in siedendem Chloroform

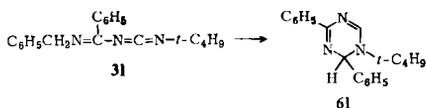
(14.5 mmol **3** in 50 ml) bis zum Verschwinden der Carbodiimidbande ergab folgende Zeiten: **3o**: 2 h, **3q**: 2.5 h, **3r**: 3.5 h, **3p**: 36 h.

Die Umsetzungen verlaufen fast quantitativ. Die farblosen oder gelben, kristallinen Verbindungen **5** sind charakterisiert durch starke IR-Banden bei 3455–3440 und 1570–1565  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ). Die zahlreich bekannten Aminochinazoline wurden, mit einer Ausnahme<sup>4)</sup>, bisher auf anderen Wegen gewonnen.

### Umlagerung in Dihydrotriazine

Die Reaktion **3**→**6** ist für Carbodiimide mit der Imidoylgruppe  $\text{>C=N-CH}_2\text{R}^1$  oder  $\text{>C=N-CHR}^1\text{R}^2$  charakteristisch, Ausnahmen haben wir nicht beobachtet. Dagegen ließ sie sich nicht bei **3** mit der Gruppe  $\text{>C=N-CH}_3$  nachweisen. Die Umlagerung verläuft nach 1. Ordnung (Tab. 2).

Tab. 2. Daten der Reaktion



Aktivierungsenthalpie  $H^\ddagger = 78.2 \pm 3.8 \text{ KJ/mol}$   
 Aktivierungsentropie  $S^\ddagger = 83.1 \pm 6.5 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$   
 Lösungsmittelabhängigkeit ( $k_1 \cdot 10^4/\text{s}$ , 61 °C): DMF 5.2,  
 Acetonitril 2.0, Chloroform 1.7, Heptan 0.8

Die Konstitutionsabhängigkeit der Umlagerung beim Verbindungstyp  $\text{RN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}=\text{C}=\text{N}-t\text{-C}_4\text{H}_9$  ergab folgende Werte für  $k_1 \cdot 10^4/\text{s}$  in siedendem Chloroform: R =  $\text{C}_2\text{H}_5$  0.2;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  1.7;  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  2.5;  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  4.4. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Verbindungen **3**, R =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , läßt Tab. 1 erkennen; der Lösungsmiteleinfluß ist gering (Tab. 2).

Ein signifikanter Einfluß von basischen Katalysatoren (Triethylamin, Tributylphosphan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) oder von 4-Toluolsulfonsäure wurde nicht beobachtet.

Zum Reaktionsmechanismus nehmen wir an, daß aus **3** in einer sigmatropen 1,5-H-Verschiebung zunächst das Trien **A** entsteht, das sich electrocyclic schnell zum Triazin **6** umlagert; **A** wurde in keinem Fall spektroskopisch beobachtet oder isoliert.

Eine entsprechende Reaktionsfolge nahmen Fuks, Merenyi und Viehe<sup>14)</sup> bei der Umlagerung eines Amidino-allens und Goerdeler, Lindner und Zander<sup>3)</sup> bei der Umlagerung von Imidoylketenimininen an. Auch die thermische Reaktion von bestimmten Iminoacetidinonen wurde über die 1,5-H-Verschiebung intermediärer Amidinoketene gedeutet<sup>15)</sup>.

Die genannten Arbeiten zusammen mit der vorliegenden zeigen, daß die behandelte Umlagerung offenbar eine Reaktion nicht weniger Imidoyl-(hetero)-allene mit geeigneten Alkylsubstituenten ist<sup>16)</sup>. Sie bietet einen Weg zur Gewinnung von teilhydrierten 6-gliedrigen N-Heterocyclen.

## Eigenschaften der Dihydrotriazine

Die Verbindungen **6** sind farblose Flüssigkeiten oder Festsubstanzen variabler Haltbarkeit. Charakteristisch sind sehr starke IR-Banden bei  $1625-1610\text{ cm}^{-1}$ . Für die angegebene Konstitution und gegen Formel A sprechen:

- 1) Das Vorhandensein eines  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atoms (als C-2 gedeutet), das gegenüber dem Ausgangsmaterial ein H-Atom verloren hat.
- 2) Die Chiralität von **6k**, angezeigt durch die Verdopplung des Methyl-Signals der Isopropylgruppe ( $^{13}\text{C-NMR}$ ; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur schwach angedeutet).
- 3) Die schwache Transannular-Kopplung von 2- und 6-H.
- 4) Die Verschiedenheit der beiden  $\text{CH}_3$ -Signale ( $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ ) sowie aller sechs  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale des Benzolkerns der 2,6-Dimethylphenylgruppe von **6n** (Tab. 4) (behinderte Rotation).

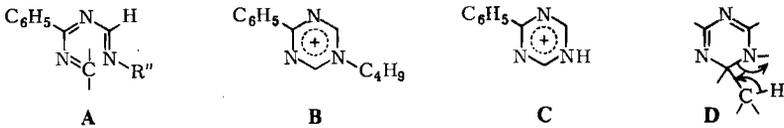
Tab. 3. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Dihydrotriazine **6**

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CHCl}_3$ )	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ )
<b>6f</b>	1602 s, 1570 s, 1520/10 m, 1400 m-s, 1375 s, 1350 m-s	1.33 d (6 Hz, 3), 1.38 s (9), 5.34 dq, (1; 6 Hz, 2-H), 7.66 d (2 Hz, 6-H) 7.2–7.5 m (3) und 8.0–8.2 m (2) (Ar)
<b>6g</b>	1615/10 ss, 1565 m, 1515 m-s, 1400/1390 m	1.52 s (9), 1.68 s (6), 7.78 s (1), 7.2–7.5 m (3), 8.0–8.3 m (2)
<b>6k</b>	1620 ss, 1570 m, 1530 s, 1440 m, 1370 s, 1235 m	1.21 d breit (6 Hz, 6), 3.40 m (1), 6.14 d (1.5 Hz, CHPh), 7.78 d (1.5 Hz, 1), 7.3–7.7 m (8), 8.0–8.3 m (2)
<b>6l</b>	1615 ss, 1572 s, 1525 m-s, 1400 s, 1375 s, 1350 m-s	1.30 s (9), 6.27 d (2 Hz, 1), 7.2–7.6 m (8), 8.00 d (2 Hz), und 8.05–8.3 m (zus. 3)
<b>6m</b>	1620 ss, 1596 m-s, 1575 m-s, 1540/30 s	6.56 d (2 Hz, 1), 8.04 d (2 Hz, 1), 6.9–7.7 m (13), 8.1–8.4 m (2)
<b>6n</b>	1620 ss, 1570 m, 1530 s, 1390 m, 1350 m-s	1.37 s (3) und 2.45 s (3) ( $\text{CH}_3$ ), 6.11 d (1 Hz, 1), 6.7–7.6 m (11), 8.0–8.3 m (2)

Tab. 4.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren einiger Dihydrotriazine **6** (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) (\* breit)

	$\text{R}^1, \text{R}^2$	C-2	Aromaten	C-6	C-4
<b>6f</b>	20.3 ( $\text{CH}_3$ ) 29.2 und 56.3 ( <i>t</i> -Bu)	63.7	127.8, 127.9, 130.0, 137.2	151.7	159.8
<b>6k</b>	21.1 und 22.4 ( $\text{CH}_3$ ) 51.6 (CH)	74.2	126.7, 127.9, 128.0, 128.9, 129.0, 130.2, 137.3, 142.8	153.4	158.1
<b>6n</b>	17.0 und 17.9 ( $\text{CH}_3$ )	76.2	127.7, 128.08*, 128.19, 128.6*, 129.1, 129.2, 130.6, 135.3, 137.0, 137.4, 138.1, 140.1	154.9	158.7

Das Massenspektrum von **6f** läßt die Spaltprodukte  $m/z = 214$  und  $158$  erkennen. Vermutlich handelt es sich um die Triazinium-Ionen **B** und **C**.



### Folgereaktionen einiger Dihydrotriazine (Bildung von Pyrimidinen)

Die Dihydrotriazine **6f, g** eliminieren beim Erwärmen *tert*-Butylamin unter Bildung der Pyrimidine **7f, g**. Der Vorgang kann unter Umständen schon bei der Umlagerung der Carbodiimide zu den Dihydrotriazinen in siedendem Chloroform beobachtet werden (**3g**). Besonders schnell reagiert **3h**, dessen Dihydrotriazin unter diesen Umständen nicht nachweisbar ist (wohl aber unter milderen Bedingungen). Gemeinsames Nebenprodukt bei der Reaktion von **6f, g** ist 2-Methyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, dessen Bildung, wie die zwei Phenylreste zeigen, auf vorangegangene Fragmentierungen deutet.

Ein vergleichbarer Übergang vom teilhydrierten 1,3,5-Triazin- zum Pyrimidinsystem wurde schon früher von *Anker* und *Cook*<sup>17)</sup> an einigen anders substituierten Verbindungen bei  $250-300^{\circ}\text{C}$  unter Eliminierung von Ammoniak beobachtet. Eindeutige Aussagen über die strukturellen Bedingungen dieser interessanten Reaktion erlaubt das insgesamt vorliegende Material (noch) nicht.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop. — Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank 3 s nach Aufstreuen der Substanz. — Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in Dichlormethan oder mit Kratos MS 30. — IR-Spektren: in  $\text{CHCl}_3$  (Perkin-Elmer 021). —  $^1\text{H-NMR}$ : in  $\text{CDCl}_3$  (Varian EM-360). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : in  $\text{CDCl}_3$  (Bruker WH 90).

#### A) Imidoylthioharnstoffe (**1**)

Die Verbindungen **1a**<sup>18)</sup>, **b**<sup>5)</sup>, **d**<sup>19)</sup>, **o**<sup>20)</sup>, **p**<sup>4)</sup>, **r**<sup>4)</sup> sind bereits beschrieben.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 16,2 g (0,20 mol) Natriumthiocyanat in 200 ml Aceton werden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und unter Rühren zuerst 0,20 mol Imidoylchlorid schnell, dann 0,20 mol Amin langsam getropft (Innentemp.  $-5^{\circ}\text{C}$ ). Danach wird unter ständigem Rühren und Kühlen durch Zugabe von wenig Wasser der Imidoylthioharnstoff **1** zur Kristallisation gebracht (eventuell Reiben mit Glasstab). Nach beginnender Kristallisation wird allmählich weiteres Wasser zugesetzt, bis das Kochsalz in Lösung gegangen ist. Das ausgefallene **1** wird abfiltriert, mit Ethanol/Wasser, dann Ethanol gewaschen und — falls erforderlich — umkristallisiert (aus Ethanol, falls nicht anders angegeben). Die Verbindungen **1** sind gut löslich in Dichlormethan, mäßig in Ethanol, Trichlormethan und Aceton, unlöslich in Wasser und Petrolether.

*N-Methyl-N'-(N-methylbenzimidoyl)thioharnstoff (1a)*<sup>18)</sup>: Aus 15,4 g (0,10 mol) *N*-Methylbenzimidoylchlorid und 10 g (0,10 mol) 30proz. wäßriger Methylamin-Lösung erhielt man 12,0 g (58%) farblose Prismen (aus Dichlormethan/Ether), Schmp.  $150^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$  (207,3) Ber. N 20,27 S 15,47 Gef. N 20,02 S 15,51

*N*-Isopropyl-*N'*-(*N*-methylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1b**)<sup>5</sup>: Schmp. 130°C (Zers.); in Lit.<sup>9</sup> irrtümlich 159°C (Zers.) angegeben. — IR: 3380 w, 3345 m, 3320 m, 1640 m, 1590 s, 1500 m-s, 1480 s, 1390 m-s cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.18 d, 1.19 d, 1.32 d, (zus. 6); 2.83 s, 2.93 s, 3.01 s (zus. 3); 4.0–4.8 m (1); ca. 6.8 sehr breit, 7.56 breit, ca. 12.0 sehr breit (NH); 7.0–7.5 m (5).

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-(*N*-methylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1c**): Aus 30.7 g (0.20 mol) *N*-Methylbenzimidoylchlorid und 14.6 g (0.20 mol) *tert*-Butylamin erhielt man 34.4 g (69%) farblose Stäbchen, Schmp. 168°C (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S (249.4) Ber. S 12.86 Gef. S 12.61

*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(*N*-methylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1e**): Analog **1c** erhielt man aus 24.2 g (0.20 mol) 2,6-Dimethylanilin 29.7 g (50%) farblose Nadeln, Schmp. 161°C (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S (297.4) Ber. S 10.78 Gef. S 10.85

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-(*N*-ethylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1f**): Aus 33.5 g (0.20 mol) *N*-Ethylbenzimidoylchlorid und 14.6 g (0.20 mol) *tert*-Butylamin (Reaktionstemp. –10°C) erhielt man 37.4 g (71%) farblose Prismen (aus Ethanol/Wasser 2:1), Schmp. 146°C (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S (263.4) Ber. S 12.17 Gef. S 12.32

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-(*N*-isopropylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1g**): Analog **1f** erhielt man aus 36.5 g (0.20 mol) *N*-Isopropylbenzimidoylchlorid 37.2 g (67%) farblose Nadeln (aus Ethanol/Wasser 2:1), Schmp. 103°C (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S (277.4) Ber. S 11.56 Gef. S 11.73

*N*-*tert*-Butyl-*N'*-(cyclohexylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1h**): Aus 44.3 g (0.20 mol) *N*-Cyclohexylbenzimidoylchlorid und 14.6 g (0.20 mol) *tert*-Butylamin erhielt man 31.7 g (50%) farblose Nadeln (aus Aceton/Wasser 3:1), Schmp. 130°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S (317.5) Ber. S 10.10 Gef. S 10.00

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-methylthioharnstoff (**1i**): Aus 45.9 g (0.20 mol) *N*-Benzylbenzimidoylchlorid und 20.0 g (0.20 mol) 30proz. wäßriger Methylamin-Lösung erhielt man 50.0 g (88%) farblose Nadeln, Schmp. 134°C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S (283.4) Ber. C 67.81 H 6.05 N 14.83 Gef. C 67.57 H 6.01 N 14.88

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-ethylthioharnstoff (**1j**): Analog **1i** erhielt man aus 18.0 g (0.20 mol) 50proz. wäßriger Ethylamin-Lösung 47.9 g (81%) farblose Plättchen, Schmp. 130°C (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S (297.4) Ber. C 68.65 H 6.44 N 14.13 Gef. C 68.41 H 6.40 N 14.23

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-isopropylthioharnstoff (**1k**): Analog **1i** erhielt man aus 11.8 g (0.20 mol) Isopropylamin 54.1 g (87%) farblose Nadeln (aus Ethanol/Wasser 4:1), Schmp. 132°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S (311.5) Ber. C 69.42 H 6.80 N 13.49 Gef. C 69.25 H 6.80 N 13.62

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-*tert*-butylthioharnstoff (**1l**): Analog **1i** erhielt man aus 14.63 g (0.20 mol) *tert*-Butylamin 55.8 g (78%) farblose Stäbchen (aus Ethanol/Wasser 4:1), Schmp. 128°C (Zers.).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S (325.5) Ber. S 9.85 Gef. S 9.96

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-phenylthioharnstoff (**1m**): Analog **1i** erhielt man aus 18.63 g (0.20 mol) Anilin 56.7 g (82%) farblose Prismen (aus Ethanol/Wasser 4:1), Schmp. 95°C (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S (345.5) Ber. S 9.28 Gef. S 9.40

*N*-(*N*-Benzylbenzimidoyl)-*N'*-(2,6-dimethylphenyl)thioharnstoff (**1n**): Analog **1i** erhielt man aus 24.2 g (0.20 mol) 2,6-Dimethylanilin 59.0 g (79%) farblose Prismen (aus Ethanol), Schmp. 134°C (Zers.).

$C_{23}H_{23}N_3S$  (373.5) Ber. C 73.96 H 6.21 N 11.25 Gef. C 73.14 H 6.21 N 11.19

*N*-Methyl-*N'*-(4-nitro-*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1q**): Aus 52.1 g (0.20 mol) 4-Nitro-*N*-phenylbenzimidoylchlorid und 20 g (0.20 mol) 30proz. wäßriger Methylamin-Lösung erhielt man 45.9 g (73%) ockerfarbene Prismen (aus Ethanol), Schmp. 157°C (Zers.).

$C_{15}H_{14}N_4O_2S$  (314.4) Ber. C 57.31 H 4.49 N 17.82 Gef. C 57.48 H 4.57 N 17.91

B) 1,2,4-Thiadiazol-5(2*H*)-imine (**2**). Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Herstellung der Hydroiodide (in Anlehnung an Lit.<sup>20</sup>): Zu 0.10 mol Imidoylthioharnstoff **1** und 7.91 g (0.10 mol) Pyridin in 100 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren 25.4 g (0.10 mol) Iod in 200 ml Ethanol bis zur Braunfärbung des Reaktionsgemisches. Man versetzt dann mit 50 ml Wasser, engt i. Vak. bis zur Hälfte ein, kühlt und isoliert das ausgefallene Hydroiodid von **2**.

b) Herstellung der freien Basen (vgl. Lit.<sup>5</sup>): 10 mmol Hydroiodid von **2** werden in 20 ml Ethanol suspendiert (bei **2b** 5 ml, bei **2k** 10 ml) und unter gutem Rühren auf einmal mit 0.40 g (10 mmol) Natriumhydroxid in 2.5 ml Wasser versetzt. Man rührt noch 1 min, filtriert schnell durch eine Glasfritte (Schott G 3), versetzt mit Wasser bis fast zur bleibenden Trübung, kühlt in Eiswasser und isoliert die kristallisierte freie Base (evtl. Kratzen mit Glasstab; Waschen mit Ethanol/Wasser). Die Präparate fallen meist analysenrein an.

*N*-Isopropyl-2-methyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2b**): Aus 3.61 g Hydroiodid<sup>5</sup> erhielt man 1.54 g (66%) farblose Plättchen (aus Ethanol/Wasser 1:10), Schmp. 109°C (Zers.). — IR: 1630 s, 1600 m, 1520 s, 1490 m, 1370 m  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.20 d (6), 2.63 sept. (1), 3.29 s (3), 7.1–7.6 m (5).

$C_{12}H_{15}N_3S$  (233.3) Ber. C 61.77 H 6.48 N 18.01 Gef. C 61.50 H 6.44 N 18.22

*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2e**): Aus 29.7 g **1e** erhielt man 26.7 g (63%) **2e** · HI in farblosen Nadeln (aus Aceton), Schmp. 138°C (Zers.). — IR: 1600/1595 m, 1560 s, 1490 m-s, 1445 m-s, 1418 s, 1380 m-s  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.32 (6), 3.78 s (3), 7.02 s (3, Ar), 7.3–7.7 m (5, Ph), 11.0 s (NH).

4.23 g hiervon ergaben 2.36 g (80%) freie Base in farblosen Nadeln (aus Ethanol/Wasser 1:1), Schmp. 112°C (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3S$  (295.4) Ber. N 14.22 S 10.85 Gef. N 14.14 S 10.60

2-Benzyl-*N*-methyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin-hydroiodid (**2i** · HI): Aus 28.3 g **1i** erhielt man 20.5 g (50%) farblose Nadeln, Schmp. 176°C (Zers.).

2-Benzyl-*N*-ethyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin-hydroiodid (**2j** · HI): Aus 29.7 g **1j** erhielt man 22.0 g (52%) farblose Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.).

2-Benzyl-*N*-isopropyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2k**): Aus 31.2 g **1k** erhielt man 38.9 g (89%) **2k** · HI in farblosen Nadeln, Schmp. 196°C (Zers.). — IR: 1580 (sh 1595) s, 1478 m, 1440 s, (sh 1430), 1400 m  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.38 d (6), um 4.4 m (1), 5.18 s (2), 6.9–7.8 m (10), 10.04 d (NH).

4.39 g Hydroiodid ergaben 2.20 g (71%) freie Base in farblosen Nadeln (aus Ethanol/Wasser 1:1), Schmp. 126°C (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3S$  (309.4) Ber. C 69.87 H 6.19 N 13.58

Gef. C 69.52 H 6.17 N 13.62 Molmasse 325

2-Benzyl-*N*-*tert*-butyl-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2l**): Aus 32.5 g **1l** erhielt man 36.1 g (80%) **2l**·HI in farblosen Plättchen, Schmp. 230°C (Zers.). 4.53 g hiervon ergaben 1.60 g (50%) freie Base in farblosen Nadeln (aus Ethanol/Wasser 2:1), Schmp. 114°C (Zers.). Die Verbindung ist in Chloroform-Lösung instabil.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S (323.5) Ber. C 70.48 H 6.54 N 12.99 Gef. C 69.70 H 6.49 N 12.80

2-Benzyl-*N*-3-diphenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2m**): Aus 34.5 g **1m** erhielt man 36.8 g (78%) **2m**·HI in farblosen Plättchen, Schmp. 178°C (Zers.). 4.73 g hiervon ergaben 2.85 g (83%) freie Base in gelben Prismen (aus Ethanol), Schmp. 155°C (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S (343.5) Ber. S 9.34 Gef. S 9.34 Molmasse 354

2-Benzyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol-5(2*H*)-imin (**2n**): Aus 37.4 g **1n** erhielt man 35.5 g (71%) **2n**·HI in farblosen Nadeln, Schmp. 178°C (Zers.). 5.01 g hiervon ergaben 3.10 g (83%) freie Base in farblosen Nadeln (aus Ethanol/Wasser 1:1), Schmp. 119°C (Zers.). — IR: 1620 ss, 1580 w, 1510 s, 1485 m cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.12 s (6), 4.67 s (2), 6.7–7.6 m (13).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S (371.5) Ber. C 74.29 H 5.70 N 11.31

Gef. C 74.16 H 5.66 N 11.20 Molmasse 380

C) CO<sub>2</sub>-Addukte **4** der Thiadiazol-5(2*H*)-imine **2** (3-Imino-1,2,4-oxathiazolidin-5-one)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Aus den Hydroiodiden von **2** werden mit Natronlauge die freien Basen in Lösung wie oben beschrieben hergestellt. Nach der Zugabe von Wasser leitet man jedoch nicht deren Kristallisation ein, sondern gibt ein Stück festes CO<sub>2</sub> zu. Die nun ausfallenden, meist analysenreinen farblosen Kristalle werden nach Beendigung des Vorganges isoliert, mit Ethanol/Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Umkristallisieren ist schnelles Arbeiten erforderlich.

4-Methyl-3-[(*N*-methylbenzimidoyl)imino]-1,2,4-oxathiazolidin-5-on (**4a**): Aus 3.36 g **2a**·HI<sup>5)</sup> erhielt man 2.10 g (84%) Nadeln (aus Methanol), Schmp. 122°C (Zers.). — IR: 2320 sw, 2215 w, 1690 ss, 1560 (sh 1570) s, 1520 m-s cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.54 s (3), 3.66 s (3), 7.2–7.9 m (5).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (249.3) Ber. C 53.00 H 4.45 N 16.86 Gef. C 53.28 H 4.47 N 16.98

3-[(*N*-Benzylbenzimidoyl)imino]-4-methyl-1,2,4-oxathiazolidin-5-on (**4i**): Aus 4.09 g **2i**·HI erhielt man 2.30 g (71%) Nadeln (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 104°C (Zers.). — IR: 1690 ss, 1560 (sh 1570) s, 1505 m, 1475 m-s, 1440 m-s, 1390 m-s cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.54 s (3), 5.14 s (2), 6.7–7.7 m (10).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (325.4) Ber. C 62.75 H 4.65 N 12.91 Gef. C 62.82 H 4.66 N 13.13

3-[(*N*-Benzylbenzimidoyl)imino]-4-ethyl-1,2,4-oxathiazolidin-5-on (**4j**): Aus 4.25 g **2j**·HI erhielt man 3.00 g (88%) Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 70°C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (339.4) Ber. C 63.70 H 5.05 N 12.34

Gef. C 63.72 H 5.05 N 12.34 Molmasse 337

D) Imidoylcarbodiimide **3**. Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) Aus Imidoylthioharnstoffen **1** (in Anlehnung an Lit.<sup>4)</sup>): Zur mit Eis/Kochsalz gekühlten Suspension von 40 mmol **1** in 40.4 g Triethylamin (400 mmol) und 80 ml Dichlormethan werden unter Rühren 14.7 g (80 mmol) Cyanurchlorid in 80 ml Dichlormethan so getropft, daß die Temperatur unter 0°C bleibt (bei **1n** unter –15°C). Nach Zugabe von 600 ml Petrolether (30–50°C) werden die ausgefallenen Feststoffe abgetrennt, und der Ansatz wird i. Vak. auf ca. 30 ml (Bad < 35°C) eingengt. Man gibt 30 ml Petrolether hinzu, filtriert und

verdampft i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wird umkristallisiert oder, falls ölig, erneut mit 50 ml Petrolether aufgenommen, die Lösung abgekühlt, filtriert und i. Vak. verdampft.

b) Aus Thiadiazol-2(5H)-iminen **2** bzw. Oxathiazolidinonen **4**: 5.0 mmol **2** bzw. **4** werden unter Rühren auf einmal zur Lösung von 1.01 g (5.0 mmol) Tributylphosphan bzw. 1.31 g (5.0 mmol) Triphenylphosphan in 30 ml trockenem Chloroform gegeben. Die schnell entstandenen Carbodiimide **3** (starke IR-Bande im Bereich 2120–2150  $\text{cm}^{-1}$ ) werden in der Lösung alsbald umgesetzt. — Die Umsetzung von **2a, d** mit Tributylphosphan sollte bei  $-5$  bis  $-10^\circ\text{C}$  ausgeführt werden.

*tert*-Butyl(*N*-methylbenzimidoyl)carbodiimid (**3c**): Aus 9.96 g **1c** erhielt man nach a) 7.32 g gelbliches Öl, nach Destillation (Sdp.  $95-98^\circ\text{C}/0.01$  Torr) 3.1 g (36%) farbloses Öl. — IR: 2170–2110 ss, 1615 s, 1255/35 s 1170 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  s (9), 3.28 s (3), 7.1–7.4 m (3), 7.5–7.8 (2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (215.3) Ber. C 72.52 H 7.96 Gef. C 73.34 H 8.02

*tert*-Butyl(*N*-phenylbenzimidoyl)carbodiimid (**3p**)<sup>9)</sup>: Aus 12.46 g **1p** erhielt man nach a) 8.1 g (73%) gelbe Prismen (aus Petrolether), Schmp.  $62.5^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (277.4) Ber. C 77.95 H 6.91 N 15.15  
Gef. C 78.32 H 6.95 N 15.11 Molmasse 275

Methyl(4-nitro-*N*-phenylbenzimidoyl)carbodiimid (**3q**): Aus 12.58 g **1q** erhielt man nach a) 4.26 g (38%) gelbe Nadeln (aus Cyclohexan), Schmp.  $120^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.56$  s (3), 6.7–7.4 m (5), 8.05 s (4).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$  (280.3) Ber. C 64.28 H 4.32 N 19.99 Gef. C 64.17 H 4.33 N 20.13

Cyclohexyl(4-nitro-*N*-phenylbenzimidoyl)carbodiimid (**3r**)<sup>9)</sup>: Aus 15.3 g **1r** erhielt man nach a) 12.1 g (87%) gelbe Prismen (aus Petrolether), Schmp.  $100^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR: 2120 s, 1610 m, 1590 s, 1550 s, 1480 m, 1440 m, 1345 s, 1255 m-s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$  (348.4) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 68.81 H 5.84 N 16.08

Die Carbodiimide **3f, g, h, l, n, o** wurden nach a) als blaßgelbe, ölige Rohprodukte erhalten, **3a, b, d, e, i, j, k, m** wurden nach b) in Lösung hergestellt.

#### E) Chinazoline **5**

*N*-Methyl-2-phenyl-4-chinazolinamin (**5o**): 3.41 g (14.5 mmol) **3o** (Rohprodukt) wurden in 50 ml Chloroform 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol/Wasser (3:2) wurden 3.15 g (92%) farblose Prismen, Schmp.  $128^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>10)</sup>  $126-127^\circ\text{C}$ ) erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (234.3) Ber. C 76.79 H 5.57 N 17.86  
Gef. C 76.63 H 5.53 N 17.92 Molmasse 234

*N*-*tert*-Butyl-2-phenyl-4-chinazolinamin (**5p**): Analog **5o** erhielt man aus 4.02 g **3p** (36 h Erhitzen) 3.50 g (87%) farblose Prismen (aus Ethanol/Wasser 3:1), Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . — IR: 3440, 1610 w, 1565 s, 1550 m-s, 1520 s  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.61$  s (9), 5.50 s (NH), 7.1–8.0 m (7), 8.4–8.8 m (2). —  $^{13}\text{C-NMR}$ : 29.0, 52.6 (*t*-Bu), 114.2 (C quart.), 120.3, 125.3, 128.3, 128.5, 129.2, 130.0, 132.2 (CH=), 139.4, 150.6 (C quart.), 159.1, 160.1 (C=N).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (277.4) Ber. C 77.95 H 6.91 N 15.15 Gef. C 77.93 H 6.89 N 15.24

*N*-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-4-chinazolinamin (**5q**): Analog **5o** erhielt man aus 4.06 g **3q** (2.5 h Erhitzen) 3.60 g (89%) gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp.  $244^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$  (280.3) Ber. C 64.28 H 4.32 N 19.99 Gef. C 63.95 H 4.43 N 20.02

*N*-Cyclohexyl-2-(4-nitrophenyl)-4-chinazolinamin (**5r**): Analog **5o** erhielt man aus 5.05 g **3r** (3.5 h Erhitzen) 4.65 g (92%) gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 192°C.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$  (348.4) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 68.65 H 5.63 N 16.13

F) 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **6**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5.0 mmol der isolierten Carbodiimide **3**, in 30 ml Chloroform gelöst, bzw. die nach D) b) hergestellten Lösungen von **3** werden bis zum Verschwinden der Carbodiimid-Bande (IR) unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand gereinigt.

1-tert-Butyl-1,2-dihydro-2-methyl-4-phenyl-1,3,5-triazin (**6f**): Aus 1.15 g **3f** erhielt man nach 50 h Erhitzen 1.00 g (87%) farblose Flüssigkeit (Rohprodukt), Sdp. 120°C/0.01 Torr.

Pikrat: Gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 188°C (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_6O_7$  (458.4) Ber. C 52.40 H 4.84 N 18.33 Gef. C 52.09 H 4.78 N 18.54

1-tert-Butyl-1,2-dihydro-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3,5-triazin (**6g**): s. unter Abschnitt G 2.

1,2-Dihydro-1-methyl-2,4-diphenyl-1,3,5-triazin (**6i**) wurde aus der Lösung von **3i** (15 min Erhitzen) mit guter Ausbeute in Lösung erhalten (Spektrenkontrolle).

1-Ethyl-1,2-dihydro-2,4-diphenyl-1,3,5-triazin (**6j**): Analog **6i** (30 min Erhitzen) in Lösung.

1,2-Dihydro-1-isopropyl-2,4-diphenyl-1,3,5-triazin (**6k**): Aus der Lösung von **3k** erhielt man nach 1 h Erhitzen 1.20 g (86%) farblose Stäbchen (aus Ethanol/Wasser 5:1), Schmp. 129°C.

$C_{18}H_{19}N_3$  (277.4) Ber. C 77.95 H 6.90 N 15.15 Gef. C 77.95 H 6.83 N 15.00

1-tert-Butyl-1,2-dihydro-2,4-diphenyl-1,3,5-triazin (**6l**): Aus 1.46 g **3l** erhielt man nach 5 h Erhitzen 1.30 g (89%) farblose Nadeln (aus Petrolether), Schmp. 162°C.

$C_{19}H_{21}N_3$  (291.4) Ber. C 78.32 H 7.26 Gef. C 78.43 H 7.19 Molmasse 295

1,2-Dihydro-1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazin (**6m**): Aus 1.56 g **3m** erhielt man nach 15 min Erhitzen 1.29 g (83%) farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 171°C.

$C_{21}H_{17}N_3$  (311.4) Ber. N 13.49 Gef. N 13.61

1-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2-dihydro-2,4-diphenyl-1,3,5-triazin (**6n**): Aus 1.70 g **3n** erhielt man nach 15 min Erhitzen 1.53 g (90%) farblose Nadeln (aus Cyclohexan), Schmp. 148°C.

$C_{23}H_{21}N_3$  (339.4) Ber. C 81.38 H 6.24 N 12.38 Gef. C 81.21 H 6.15 N 12.50

G) Pyrimidine und Triazine als thermische Folgeprodukte der Dihydrotriazine **6f, g** und der Carbodiimide **3h, g**

1. 1.86 g (8.1 mmol) **6f** wurden 80 h in Dimethylformamid unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Elution mit Essigester/Petrolether 1:2). Die 1. Fraktion ergab 0.35 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin<sup>21)</sup>, die 2. 0.93 g 2-Phenylpyrimidin (**7f**)<sup>22)</sup>.

2. 2.38 g (10 mmol) **3g** in 30 ml Chloroform wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Elution mit Essigester/Petrolether 1:2 für die ersten beiden Fraktionen, dann Aceton). Die 1. Fraktion ergab 0.11 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin<sup>21)</sup>, die 2. 0.88 g 4-Methyl-2-phenylpyrimidin<sup>23)</sup> (**7g**), die 3. 0.85 g (36%) **6g** in farblosen Nadeln (aus Petrolether bei -20°C, schnelles Arbeiten erforderlich), Schmp. 67°C. Die Verbindung ist zersetzlich. 1.00 g **6g** in 30 ml Chloroform wurden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand wie oben chromatographiert. Es wurden 0.50 g **7g** und 0.14 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin<sup>21)</sup> isoliert.

3) 1.42 g (5.0 mmol) **3h** in 20 ml Chloroform wurden 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes (Ethanol/Wasser) wurden 0.88 g (84%) 5,6,7,8-Tetrahydro-2-phenylchinazolin (**7h**)<sup>24)</sup> erhalten.

#### H) Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Imidoylcarbodiimide wurden Eichkurven in den betreffenden Lösungsmitteln unter Benutzung der starken selektiven Absorption bei ca. 2030 cm<sup>-1</sup> (IR-Gerät Perkin-Elmer 237) angefertigt.

Zur Ermittlung des Struktureinflusses wurden gewogene Mengen (ca. 1 mmol) des Carbodiimids in 25 ml siedendem Chloroform erhitzt, in Zeitintervallen (einige min bis einige h) Proben entnommen, schnell deren Extinktion im IR-Gerät ermittelt und nach  $\ln c_0/c$  ausgewertet. Alle übrigen Bestimmungen geschahen analog mit Carbodiimid **3l**. Katalysatoreinfluß: Zusätze von 1 mmol Base bzw. 0.1 mmol 4-Toluolsulfonsäure. Lösungsmittel-einfluß: bei 61.0°C (Thermostat). Temperatureinfluß: in Acetonitril bei 51.0, 56.0, 66.0, 71.0°C (Thermostat). Die Umsetzungen wurden in der Regel verfolgt, bis die Ansätze weniger als 10% Carbodiimid, bezogen auf die Anfangskonzentration, enthielten.

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: J. Goerdeler und S. Raddatz, Chem. Ber. **113**, 1095 (1980).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation W. Eggers, Univ. Bonn 1980.

<sup>3)</sup> J. Goerdeler, Ch. Lindner und F. Zander, Chem. Ber. **114**, 536 (1981).

<sup>4)</sup> J. Goerdeler und H. Lohmann, Chem. Ber. **110**, 2996 (1977).

<sup>5)</sup> J. Goerdeler und W. Löbach, Chem. Ber. **112**, 517 (1979), dort auch frühere Literatur.

<sup>6)</sup> J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).

<sup>7)</sup> **1a, b, d, o, p, r** sind bekannt, Literatur im experimentellen Teil.

<sup>8)</sup> **2b** ist in Lösung bekannt<sup>5)</sup>; **2i, j** wurden nur in Lösung hergestellt.

<sup>9)</sup> **3o**<sup>6)</sup>, **p, r**<sup>4)</sup> sind in Lösung bekannt. Nur als Rohprodukte erhalten: **3g, h, l, n, o**.

<sup>10)</sup> **5o** wurde anders erhalten von K. E. Nielsen und E. B. Pedersen, Acta Chem. Scand. B **34**, 637 (1980).

<sup>11)</sup> **6i, j** wurden nicht isoliert.

<sup>12)</sup> Sämtlich bekannt, Literatur im experimentellen Teil.

<sup>13)</sup> Bei R = Aryl wurde sie nicht beobachtet (siehe auch Lit.<sup>4)</sup>).

<sup>14)</sup> R. Fuks, R. Merenyi und H. G. Viehe, Bull. Soc. Chim. Belg. **85**, 147 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 93540 u (1976)].

<sup>15)</sup> C. Metzger und J. Kurz, Chem. Ber. **108**, 233 (1975).

<sup>16)</sup> Auch bei der thermischen Reaktion von N-Isopropylbenzimidoyl-isothiocyanat wurden Folgeprodukte gefunden, die auf eine analoge Umlagerung hinweisen<sup>2)</sup>.

<sup>17)</sup> R. M. Anker und A. H. Cook, J. Chem. Soc. **1941**, 323. Zum Reaktionsmechanismus: L. S. Cook und B. J. Wakefield, Tetrahedron Lett. **1979**, 1241; in Formel **D** ist der vermutete 1. Schritt gezeichnet.

<sup>18)</sup> Dissertation J. Haag, Univ. Bonn 1973.

<sup>19)</sup> G. Barnikow und H. Ebeling, Z. Chem. **11**, 420 (1971).

<sup>20)</sup> J. Goerdeler, J. Haag und W. Löbach, Chem. Ber. **112**, 1288 (1979).

<sup>21)</sup> F. Krafft und A. v. Hansen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 803 (1889).

<sup>22)</sup> S. Gabriel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3638 (1904).

<sup>23)</sup> K. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1575 (1902).

<sup>24)</sup> P. C. Mitter und A. Bhattacharya, Quart. J. Indian Chem. Soc. **4**, 149 (1927) [Chem. Abstr. **21**, 3198 (1927)].