

## Oxidation von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion\*

Von

J. Schantl

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Innsbruck, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Dezember 1973)

### *Oxidation of 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidine-5-thione*

3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidine-5-thione (**3**) is oxidized with HgO or KMnO<sub>4</sub> to 2-phenylazo-2-propyl-isothiocyanate (**5**) which is converted to O-alkyl-N-(2-phenylazo-2-propyl)-thiocarbamates (**6**) and 3-substituted 1-(2-phenylazo-2-propyl)-thioureas (**7**). The <sup>1</sup>H-NMR spectra of the thiono urethanes (**6**) reveal that at room temperature these compounds exist as a mixture of isomers *s-cis-6* and *s-trans-6* due to an increased rotational barrier about the thiocarbamide bond (C—N) resulting from its partial double bond character.

### Synthesen

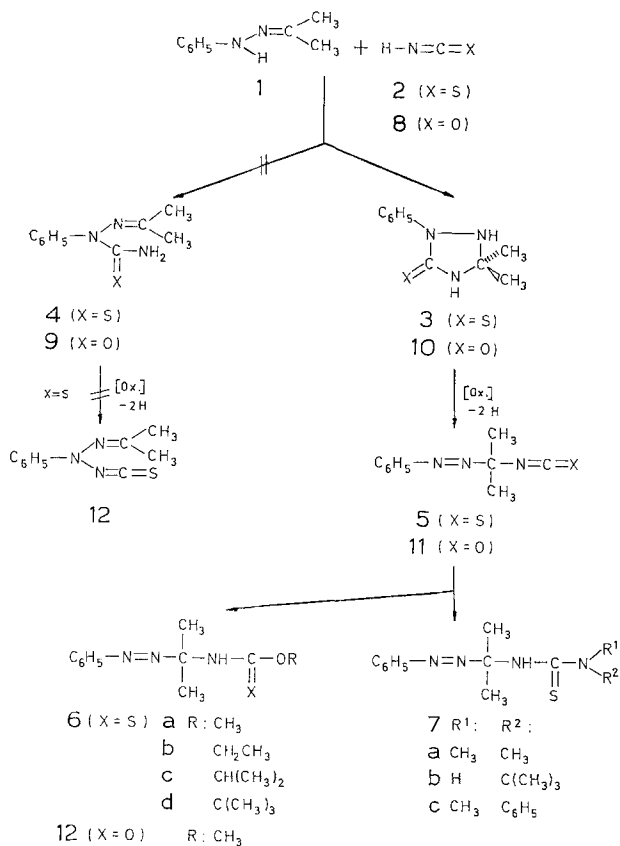
Das Reaktionsprodukt von Acetonphenylhydrazon (**1**) mit Rhodanwasserstoffsäure (**2**) (im Zuge der Umsetzung von Acetonphenylhydrazon · HCl [**1** · HCl] mit NH<sub>4</sub>NCS oder von Acetonphenylhydrazon [**1**] mit KNCS in Eisessig<sup>2</sup>) ist 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**): Dies ist das Ergebnis der Strukturuntersuchung von *Schildknecht* und *Renner*<sup>2</sup>, wonach für das Reaktionsprodukt die tautomere offenkettige Struktur, Aceton-2-phenylthiosemicarbazon (**4**), auszuschießen ist (vgl. Reaktionsschema).

Entgegen älteren Literaturangaben<sup>3</sup>, welche mehrfach übernommen worden sind<sup>4, 5</sup>, besitzt das Reaktionsprodukt von Aceton-phenylhydrazon (**1**) mit Cyansäure (**8**) nicht die Struktur des Aceton-2-phenylsemicarbazons (**9**). Vielmehr wird unter diesen Reaktionsbedingungen das Ringtautomere von **9**, 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-on (**10**) erhalten, wie *Schildknecht* und *Hatzmann*<sup>6</sup> ermittelt haben. — Demzufolge sind die Struk-

\* Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 12. Mitt. (11. Mitt.<sup>1</sup>).

turangaben für die Ausgangsverbindungen früherer Untersuchungen<sup>5, 7</sup> zu korrigieren, so daß an Stelle der offenkettigen Aceton-2-arylsemicarbazone die entsprechenden Ringtautomeren, 1-Aryl-3,3-dimethyl-1,2,4-triazolidin-5-one, zu setzen sind\*.

### Reaktionsschema



3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (3) reagiert mit Oxidationsmitteln wie HgO oder KMnO<sub>4</sub> zu 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5), einem gelben Öl, dessen Struktur durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen festgelegt ist.

\* Das offenkettige Aceton-2-phenylsemicarbazon (9) — aus Aceton und 2-Phenylsemicarbazid erhältlich<sup>6</sup> — ist auch durch Umsetzung von Acetonphenylhydrazon (1) mit Phosgen und anschließende Aminolyse zugänglich (unveröffentlichte Untersuchungen).

Die Oxidation von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**) zum Isothiocyanat **5** erfolgt in völliger Analogie zu jener der entsprechenden O-Verbindung<sup>5</sup>: 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-on (**10**) reagiert mit HgO<sup>5</sup> und anderen Oxidationsmitteln<sup>4, 5</sup> leicht zum gelben Isocyanat **11**. — Vermutlich wird die Oxidation von **3** (bzw. **8**) primär durch den Angriff des Oxidans an einem der beiden N-Atome in 2- oder 4-Stellung unter Ausbildung einer intermediären N—Metall-Bindung eingeleitet (an welchem N-Atom dies erfolgt, ist nicht entschieden). Unter 1,4-Eliminierung des reduzierten Metalliganden und des H-Atoms am anderen N-Atom entstehen unter Ringöffnung die neuen Funktionen: Phenylazo sowie —N=C=X in **5** (X = S) bzw. **11** (X = O).

Durch Umsetzung des Isothiocyanates **5** mit aliph. Alkoholen unter Na-Alkoholat-Katalyse werden die gelben, kristallinen N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-alkylester (**6**) erhalten: Mit prim. und sek. Alkoholen erfolgt die Reaktion in guter Ausbeute, mit t-Butylalkohol wird der N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-t-butylester (**6 d**) nur in geringer Ausbeute neben einer Reihe von Nebenprodukten erhalten, über deren Struktur und Entstehung in einer gesonderten Arbeit berichtet werden soll. — Wird 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**) mit J<sub>2</sub> in Methanol/Na-Methylat oxidiert, so wird als Endprodukt N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-methylester (**6 a**) gebildet. Als Zwischenprodukt vor der Bildung des Thionurethans **6 a** kann im Verlauf der Reaktion das Isothiocyanat **5** nachgewiesen werden.

In den von *Blackstock* und *Happer*<sup>8</sup> beschriebenen Reaktionen von Aceton-2-phenylthiosemicarbazon (**4**) mit J<sub>2</sub> zu einem Isothiocyanat **12** mit Triazanstruktur und dessen Umsetzung mit Alkoholen und Aminen zu entsprechenden Thionurethanen und Thioharnstoffen mit Triazanstruktur dürften die Strukturen der Ausgangsverbindung und der Produkte in Zweifel zu ziehen sein: Nach vorliegenden Erfahrungen\* ist in der Reihe der O-Verbindungen nur das cyclotautomere 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-on (**10**), nicht aber das offenkettige Aceton-2-phenylsemicarbazon (**9**) einer direkten, leicht erfolgenden Oxidierbarkeit zum Isocyanat **11** zugänglich. Mit großer Wahrscheinlichkeit dürfte es sich daher bei der oben erwähnten Umsetzung um die Reaktion von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**) zu 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**) und in weiterer Folge zu Thionurethanen **6** bzw. Thioharnstoffen **7** handeln, wie dies schon früher vermutet worden ist<sup>5</sup>.

### Spektren

Das IR-Spektrum von 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**) zeigt die trivialen Charakteristika der funktionellen Gruppen dieser Verbindung. Das UV-Spektrum von **5** besteht aus zwei Banden, welche auf Grund ihrer  $\epsilon$ -Werte sowie ihrer lösungsmittelbedingten Lagen

\* Unveröffentlichte Untersuchungen.

als  $\pi-\pi^*$ - und  $n-\pi^*$ -Übergänge des Phenylazo-Chromophors zu bezeichnen sind. Gegenüber der entsprechenden O-Verbindung, 2-Phenylazo-2-propyl-isocyanat (**11**)<sup>5</sup>, ist die  $n-\pi^*$ -Bande unter vergleichbaren Aufnahmebedingungen deutlich bathochrom verschoben, was auf eine verstärkte Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale der Phenylazo- und Isothiocyanatfunktionen in **5** hinweist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** zeigt das zu erwartende Singlett der sechs äquivalenten Protonen der geminalen Methylgruppen.

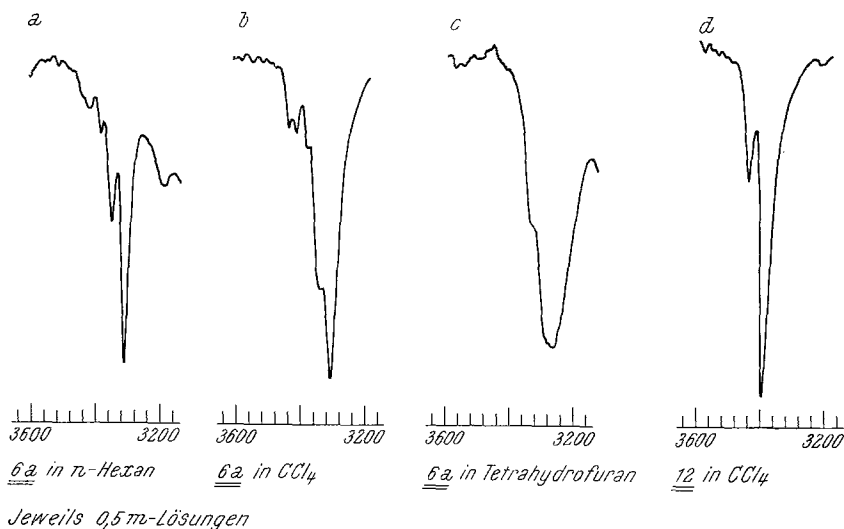
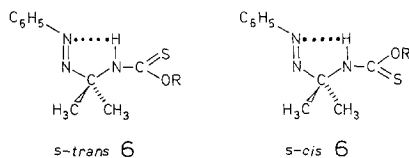


Abb. 1.  $\nu$  NH von **6 a** (Abb. *a*—*c*) und  $\nu$  NH von **12** (Abb. *d*)

Bemerkenswert sind die Spektren der N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-alkylester (**6**):

Den *IR-Spektren* von **6** ist eine NH-Funktion zu entnehmen; die tautomere En-thiol-Form liegt somit in **6** nicht vor. Es besteht jedoch eine starke Neigung der NH-Funktion zur Ausbildung von H-Brückenbindungen: Wie am Beispiel von **6 a** untersucht worden ist, sind in



unpolaren Lösungsmitteln (n-Hexan, CCl<sub>4</sub>, Abb. 1*a* und 1*b*) zwei N—H-Streckschwingungen ( $\nu$  NH) vorhanden, die beide aufgespalten sind,

entsprechend dem Vorliegen zweier isomerer Formen (und zwar der Konformationsisomeren *s-cis-6 a* und *s-trans-6 a*, s. unten): Das wenig intensive Dublett bei höheren Wellenzahlen wird den unassozierten Formen, das intensive Dublett bei niedrigen Wellenzahlen wird auf Grund der konzentrationsunabhängigen Lage und Intensität den beiden Rotationsisomeren mit intramolekularer H-Brückenbindung zur Azofunktion zugeordnet (vgl. UV-Spektren). Mit zunehmender Protonenakzeptorfähigkeit (Basizität) des Lösungsmittels (*THF*, Abb. 1c, oder

Tabelle 1. Daten der UV-Spektren von **5**, **6** und **7**:  $\nu_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ )

	Lsgm.	$\pi-\pi^*$		$n-\pi^*$	
<b>5</b>	n-Hexan	267	(4,08)	404	(2,25)
	Äthanol	269	(4,09)	398	(2,29)
<b>6 a</b>	n-Hexan	251	(4,29)	388	(2,25)
	Äthanol	247	(4,31)	400	(2,31)
	<i>THF</i>	251	(4,25)	404	(2,23)
<b>6 b</b>	n-Hexan	253	(4,20)	389	(2,23)
	Äthanol	251	(4,27)	400	(2,27)
<b>6 c</b>	n-Hexan	254	(4,31)	390	(2,23)
	Äthanol	253	(4,28)	399	(2,25)
<b>6 d</b>	n-Hexan	260	(4,30)	393	(2,21)
	Äthanol	259	(4,32)	400	(2,24)
<b>7 a</b>	n-Hexan	265	(4,31)	{400}	
	Äthanol	256	(4,30)	406	(2,39)
<b>7 b</b>	n-Hexan	257	(4,38)	{390}	
	Äthanol	252	(4,29)	397	(2,45)
<b>7 c</b>	n-Hexan	264	(4,37)	390	(2,25)
	Äthanol	257	(4,33)	388	(2,29)

{ } bedeutet Schulter.

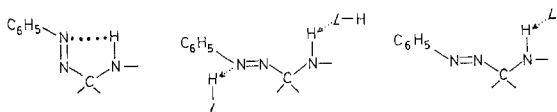
Pyridin) wird die intramolekulare H-Brückenbindung in **6 a** durch eine intermolekulare ersetzt: Die nunmehr einzige, breite  $\nu$  NH-Bande wandert zu niedrigeren Wellenzahlen entsprechend einem intermolekularen Charakter der Assoziation zunehmender Stärke.

Im Vergleich zu **6 a** zeigt das IR-Spektrum des O-Analogen N-(2-Phenylazo-2-propyl)-carbamidsäure-O-methylester (**12**)<sup>5</sup> in CCl<sub>4</sub> keine Aufspaltung der beiden, auch hier auftretenden  $\nu$  NH-Absorptionen (monomer und intramolekulare H-Brückenbindung, vgl. Abb. 1d): In Urethanen ist die Rotationsbarriere um die Carbamid-N~C-Bindung geringer als in entsprechenden S-Analogen<sup>9</sup>.

Bei allen Thionurethanen tritt eine wenig intensive Bande bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  auf, welche der  $\nu\text{N}=\text{N}$  zugeordnet wird. — Die sehr intensive Bande um  $1490\text{ cm}^{-1}$  dürfte einer Amid-II-Bande im Thionurethanteil von **6** entsprechen. Sie ist mit einer N—H-Schwingung gekoppelt, wie durch Deuterierung (bei **6 a**) gefunden wird.

Die *UV-Spektren* (Tab. 1) der Thionurethane **6** weisen zwei Absorptionsmaxima auf: Die kurzwellige Bande **6** hat einen gegenüber der entsprechenden Absorption des Isothiocyanates **5** stark erhöhten Extinktionswert und ist unsymmetrisch (zu größeren Wellenlängen flacher abfallend); sie dürfte aus einer Überlagerung der  $\pi-\pi^*$ -Anregung der Phenylazogruppe und dem Chromophor des Thionurethanteiles<sup>10</sup> resultieren. (Der für den  $n-\pi^*$ -Übergang der Phenylazogruppe nachstehend diskutierte umgekehrte Lösungsmittelverschiebungseffekt ist beim  $\pi-\pi^*$ -Übergang zwar ebenfalls in entsprechender Weise, jedoch wenig ausgeprägt erkennbar.)

Die langwellige Absorption wird dem  $n-\pi^*$ -Übergang der Phenylazogruppe zugeordnet: Lage und  $\varepsilon$ -Wert stimmen mit jenen im Isothiocyanat **5** überein; jedoch besteht ein augenfälliger Unterschied bezüglich der Lösungsmittelverschiebung dieser Bande: Während im Isothiocyanat **5** die für eine  $n-\pi^*$ -Anregung zu erwartende hypsochrome Verschiebung beim Übergang von apolarem zu polarem Lösungsmittel zu beobachten ist, wird im Gegensatz dazu das langwellige Absorptionsmaximum der Thionurethane **6** in Äthanol bathochrom gegenüber n-Hexan als Lösungsmittel verschoben. Dies wird damit erklärt, daß die im *unpolaren* Lösungsmittel (n-Hexan) bestehende *intramolekulare* H-Brückenbindung zwischen Thiocarbamid-NH-Funktion und der Azogruppe beim Übergang zu einem *polaren, protischen* Lösungsmittel (Äthanol) durch intermolekulare H-Brückenbindungen



intramolekulare  
H-Brückenbindung

intermolekulare H-Brückenbindungen

$L-H$ : protisches  
Lösungsmittel

$L'$ : aprotisches, polares  
Lösungsmittel

ersetzt wird (Solvens und Thionurethane **6** fungieren beide als H-Akzeptoren und H-Donoren). Hingegen dürfte — wie am Beispiel **6 a** gefunden wird — im *aprotischen* jedoch *polaren* („basischen“, als H-Akzeptor-befähigten) Lösungsmittel Tetrahydrofuran lediglich eine Art von *intermolekularer* H-Brückenbindung bestehen, und zwar

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-alkylester **6 a-c**: δ/TMS [ppm]

R	Lösungsm. <sup>a</sup>	°C	NH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OR	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s-trans/s-cis <sup>b</sup>
<b>6 a</b>	CH <sub>3</sub>	41 <sup>c</sup> -- 20	8,05 (breit)	7,25--7,85	3,93	1,79	
			8,35/8,24		3,94/3,82	1,69/1,91	55/45
<b>6 b</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	26 -- 20	8,18 (breit)	6,90--7,20	3,73	1,38/1,90	60/40
			8,33 (asym.)	7,50--7,70	3,71	1,37/1,90	61/39
<b>6 c</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42 <sup>c</sup> -- 17	8,00	7,25--7,80	4,43	1,78	
			8,45/8,28		4,43/4,33	1,71/1,94	65/35
<b>6 c</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	42 <sup>c</sup> -- 17	7,88	7,25--7,85	5,46	1,75	
			8,38/8,15		5,42/---	1,27/1,32	1,68/1,93
<b>6 c</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26	8,11	6,90--7,20	5,70/---	1,41/1,93	75/25
			10	8,22	7,40--7,60	1,03/---	1,41/1,93
<b>6 c</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	8,22	6,90--7,20	5,68/---	1,41/1,95	75/25
					7,40--7,65		

<sup>a</sup> Jeweils 10proz. Lösungen.

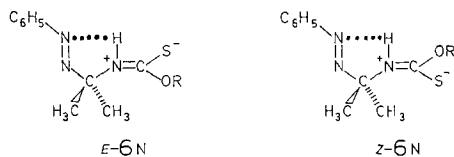
<sup>b</sup> Ermittelt aus den Integralstufenhöhen der geminalen Methylsignale; Zuordnung in Analogie zu Lit. <sup>13</sup>.

<sup>c</sup> Koaleszenztemperatur.

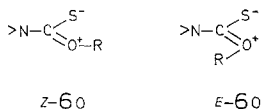
zwischen dem Lösungsmittel als H-Akzeptor und dem Thiocarbamid-H-Atom von **6** als H-Donor. Im letztgenannten Fall sind die n-Elektronen an den N-Atomen der Phenylazogruppe praktisch an keiner H-Brückenbindung beteiligt, die Elektronenanregung entspricht jener des nicht solvatisierten Isothiocyanates **5** (vgl. Tab. 1).

Ähnliche Lösungsmittelleffekte werden z. B. bei Steroiden mit geminalen Phenylazo-hydroperoxid-Funktionen gefunden und auf intra- bzw. intermolekulare H-Brückenbindungen zurückgeführt<sup>11</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) der eingehender untersuchten Verbindungen **6 a—c** zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten: Bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur werden je zwei Protonensignale für die NH-, RO- und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß den geometrisch isomeren, zwitterionischen Grenzstrukturen *E*-**6 N** und *Z*-**6 N** (mit Thiocarbamid-C=N<sup>+</sup>-Doppelbindung) großes Gewicht bei der Mesomerie dieser Thionurethane **6** beizumessen ist. Bei tiefen Temperaturen ist daher die Rotation um die Thiocarbamid-C~N-Bindung eingefroren, so daß die Protonensignale der beiden Isomeren *s-trans*- und *s-cis*-**6** nebeneinander erscheinen.



Zwitterionische Grenzstrukturen **6 O** (mit C=O<sup>+</sup>-Doppelbindung) sind zwar ebenso an der Mesomerie der Thionurethane **6** beteiligt. (Sie verursachen die gegenüber Thioamiden verminderte Rotationsbarriere um die Thiocarbamid-C~N-Bindung in Thionurethanen<sup>9</sup>.) Eine durch diese Grenzstrukturen **6 O** bedingte Rotationsisomerie wird allerdings — erwartungsgemäß — bei den angewandten Untersuchungsbedingungen nicht beobachtet.



Die Zuordnung der Protonensignale der N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbamidsäure-O-alkylester wird vorläufig in Anlehnung an Untersuchungen von *Bauman*<sup>12</sup> vorgenommen (Tab. 2).



Wie in der zitierten Arbeit<sup>12</sup> für den mit **6a** vergleichbaren N-t-Butylthiocarbamidsäure-O-methylester ermittelt worden ist, werden das C-Methyl-Protonensignal bei höherem Feld und das O-Methylsignal sowie das NH-Signal bei tieferem Feld dem *s-trans*-Isomeren zugeordnet; weiters wird festgestellt, daß dieses *s-trans*-Isomere im Isomerengemisch bevorzugt vorliegt, und dieser Befund wird durch Richtung und Größe der Lösungsmittelsverschiebung der Protonensignale in Benzol gegenüber CDCl<sub>3</sub> bestätigt (unter Anwendung des empirischen Modells von *D. H. Williams*<sup>13</sup>): Für das *s-trans*-Isomere wird eine stärkere Verschiebung zu höherem Feld für die C-Methyl- und O-Methylsignale erwartet und gefunden als in der *s-cis*-Verbindung.

Bei den N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbamidsäure-O-alkylestern **6a—c** wird daher bei analoger Zuordnung der Signale (unter Berücksichtigung der Benzolverchiebung bei **6a** und **6c** (vgl. Tab. 2) festgestellt, daß der Übergang von kleinen zu räumlich größeren O-Alkylresten (Methyl → Äthyl → i-Propyl) ein zunehmendes Überwiegen des *s-trans*-Isomeren gegenüber der *s-cis*-Verbindung zur Folge hat. Dieser Befund ist auf Grund sterischer Betrachtungen an Kalottenmodellen überraschend; in weiteren Untersuchungen soll daher überprüft werden, ob diese Zuordnung zutreffend ist.

Die Spektren der Thioharnstoffe **7** lassen erwartungsgemäß keine, auf das Vorliegen einer Rotationsisomerie bei Raumtemperatur zurückzuführende Effekte erkennen<sup>9</sup>. Wohl aber zeigen die am N'-Atom aliphatisch substituierten Thioharnstoffe **7a** und **7b** im UV-Spektrum beim n—π\*-Übergang der Phenylazogruppe den auf intramolekulare H-Brückenbindung zurückzuführenden umgekehrten Lösungsmittelsverschiebungseffekt [1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3-methyl-3-phenyl-thioharnstoff (**7c**) verhält sich diesbezüglich normal].

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* am Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt. — Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, welche in dankenswerter Weise vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt worden sind.

### Experimenteller Teil

Die Spektraldaten wurden an folgenden Geräten ermittelt: Hilger and Watts H 900 Infracan, Perkin-Elmer UV 137, JEOL C-60-HL (60 MHz). Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Schmelzpunktmikroskop Thermopan-Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.

*Vers. 1: Aceton-phenylhydrazon · HCl (1 · HCl)*

Eine Suspension von 50,4 g (0,35 Mol) Phenylhydrazin · HCl (fein verrieben) wird in 250 ml trockenem Aceton 30 Min. unter Rückfluß er-

hitzt. Nach Kaltstellen des Reaktionsgemisches werden die neu entstandenen Kristalle abfiltriert und mit trockenem Aceton gewaschen: 57,5 g (89%) Aceton-phenylhydrazon · HCl ( $1 \cdot \text{HCl}$ ); Schmp. 135—142° (Zers.).

*Vers. 2: 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (3)*

Zu einer Lösung von 57 g (0,31 Mol) Aceton-phenylhydrazon · HCl ( $1 \cdot \text{HCl}$ ) in 570 ml H<sub>2</sub>O und 50 ml Eisessig wird eine Lösung von 26 g (0,342 Mol) NH<sub>4</sub>SCN in 130 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Aus dem zunächst trüben Reaktionsgemisch scheiden sich im Verlauf von etwa 1 Stde. Kristalle ab; nach mehrstd. Kaltstellen des Ansatzes werden die Kristalle abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über KOH im Vak. getrocknet: 59,4 g (93%) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**); Schmp. 139—141°. (Die spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>2</sup>).

*Vers. 3: 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5)*

a) Oxidation von **3** mit HgO:

Eine Suspension von 31,05 g (0,15 Mol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**) und 35,7 g (0,165 Mol) gelbes HgO in 250 ml Benzol wird unter magnet. Rühren und unter Verwendung eines Wasserabscheiders zum Rückfluß erhitzt. Nach 3 Stdn. wird der Reaktionsansatz auf Raumtemp. abgekühlt, die über dem dunklen Bodensatz (Hg) stehende gelbe Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 120 ml P $\ddot{A}$  (40—60°) aufgenommen; von unlöslichen Anteilen wird abfiltriert, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und das verbleibende gelbe Öl wird destilliert: Sdp.<sub>1,2</sub> 94°; 28,1 g (91%) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 58,51, H 5,40, N 20,47, S 15,62.  
Gef. C 58,20, H 5,45, N 20,73, S 15,89.

IR (flüss. Film): [cm<sup>-1</sup>] 2070 und 2000 (ss) ( $\nu \text{N}=\text{C}=\text{S}$ ); 1538 (m) ( $\nu \text{N}=\text{N}$ ); 1384 (1) und 1365 (2) ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ ).

NMR (CCl<sub>4</sub>;  $\delta/TMS$  [ppm]): 1,68 s (6 H):  $> \text{C}(\text{CH}_3)_2$   
 $\left. \begin{array}{l} 7,2 - 7,5 \text{ m (3 H)} \\ 7,5 - 7,9 \text{ m (2 H)} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_5-$

UV-Spektraldaten: Tab. 1.

b) Oxidation von **3** mit KMnO<sub>4</sub>:

Eine Lösung von 6,21 g (30 mMol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (**3**) in 300 ml Äther wird in einem 1 l-Scheidetrichter mit einer Lösung von 3,16 g (20 mMol) KMnO<sub>4</sub> in 150 ml H<sub>2</sub>O versetzt, woraufhin sofort MnO<sub>2</sub>-Abscheidung eintritt. Durch vorsichtiges Schütteln (geringe Erwärmung) werden beide Phasen gut miteinander vermischt. Nach Zugabe einer weiteren Lösung von 1,05 g KMnO<sub>4</sub> (6,6 mMol) in 50 ml H<sub>2</sub>O und anschließendem Schütteln der beiden Phasen bleibt die wäbr. MnO<sub>2</sub>-Suspension rosa gefärbt; die Ätherphase enthält kein Ausgangsmaterial mehr (DC-Prüfung: SiO<sub>2</sub>, P $\ddot{A}$ -Äther 8 : 2; **4**:  $R_f = 0$ , **5**:  $R_f = 0,59$ ). Daraufhin wird in kleinen Portionen 20proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zu-

gesetzt, bis die wäßr. Phase klar und farblos geworden ist. Die gelbe Ätherphase wird mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen verbleiben 5,95 g (97%) reines 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5).

*Vers. 4: N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-methylester (6 a)*

a) Aus 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5)

Eine Lösung von 1,025 g (5 mMol) 5 in 20 ml absol. Methanol wird mit einer Lösung von 115 mg Na (5 mMol) in 20 ml absol. Methanol versetzt und das Gemisch 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Eindampfen (40°, 15 mm) wird der Rückstand mit 30 ml H<sub>2</sub>O versetzt, die gelben Kristalle abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und anschließend getrocknet: 1,18 g (99%) N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-methylester (6 a); Schmp. nach Umkristallisation aus PÄ (40—60°): 73—75°.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS. Ber. C 55,68, H 6,37, N 17,71, S 13,52.  
Gef. C 55,85, H 6,31, N 17,77, S 14,52.

IR (20% in CCl<sub>4</sub>) [cm<sup>-1</sup>]: 3440, 3420 (ν NH monomer); 3340, 3300 (ν NH intramol. assoz.) (vgl. Abb. 1 b); 1530 (ν N=N); 1492 (ss) (Amid II).

Nach Deuterieren durch Schütteln der CCl<sub>4</sub>-Lösung mit D<sub>2</sub>O: 2570, 2550 (ν ND monomer); 2495, 2455 (ν ND intramol. assoz.); 1530 (ν N=N); 1435 (Amid II).

UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektraldaten: Tab. 1 und 2.

b) Aus 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (3) mit J<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>ONa:

Eine Suspension von 2,07 g (10 mMol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazolidin-5-thion (3) in 40 ml absol. Methanol wird mit einer Lösung von 690 mg (30 mMol) Na in 20 ml absol. Methanol versetzt. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung von 2,54 g (10 mMol) J<sub>2</sub> in 40 ml absol. Methanol zugetropft (10 Min.); J<sub>2</sub> wird sofort unter Gelbfärbung der Reaktionslösung verbraucht. Nach 30 Min. zeigt ein Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches neben N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-methylester (6 a) auch 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5). Nach Erwärmen auf dem Wasserbad (30 Min.) wird das Lösungsmittel abdestilliert (40°, 15 mm) und der Rückstand zwischen 20 ml H<sub>2</sub>O und 20 ml PÄ (40—60°) verteilt. Die gelbe PÄ-Phase wird abgetrennt und die wäßr. Phase erneut mit 20 ml PÄ extrahiert. Die vereinigten PÄ-Extrakte werden 2mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit 5 ml Pentan versetzt und zur Kristallisation gebracht: 1,88 g (79%) N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-methylester (6 a).

*Vers. 5: N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-äthylester (6 b)*

2,05 g (10 mMol) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (5) werden mit einer Lösung von 230 mg (10 mMol) Na in 40 ml absol. Äthanol versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Eindampfen wird der Rückstand mit 50 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit 50 ml PÄ extrahiert. Die gelbe PÄ-Phase wird mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft; der Rückstand kristallisiert mit etwa 5 ml Pentanfraktion

im Kältebad ( $-20^{\circ}$ ): 1,9 g (76%) N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbamid-säure-O-äthylester (**6 b**); Schmp. (aus Pentan)  $30-32^{\circ}$ .

$C_{12}H_{17}N_3OS$ . Ber. C 57,35, H 6,84, N 16,69, S 12,75.  
Gef. C 57,59, H 6,70, N 16,78, S 12,31.

IR (20% in  $CCl_4$ ) [ $cm^{-1}$ ]: 3440, 3420 ( $\nu$  NH, monomer); 3340, 3300 ( $\nu$  NH, intramol. assoz.), 1529 ( $\nu$  N=N), 1490 (Amid II).

UV- und  $^1H$ -NMR-Spektraldaten: Tab. 1 und 2.

*Vers. 6: N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-isopropylester (6 c)*

2,05 g (10 mMol) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**) werden — wie in Vers. 5 beschrieben — mit einer Lösung von 230 mg (10 mMol) Na in 40 ml Isopropylalkohol umgesetzt und der Ansatz ebenso aufgearbeitet: 2,45 g (92%) N-(2-Phenylazo-2-propyl)-thiocarbaminsäure-O-isopropylester (**6 c**); Schmp. (aus *PÄ*)  $76-78^{\circ}$ .

$C_{13}H_{19}N_3OS$ . Ber. C 58,84, H 7,22, N 15,84, S 12,08.  
Gef. C 58,90, H 7,20, N 15,89, S 11,87.

IR (20% in  $CCl_4$ ) [ $cm^{-1}$ ]: 3440 ( $\nu$  NH monomer); 3340, 3300 ( $\nu$  NH intramol. assoz.); 1530 ( $\nu$  N=N); 1490 (Amid II).

UV- und  $^1H$ -NMR-Spektraldaten: Tab. 1 und 2.

*Vers. 7: N-(2-Phenylazo-2-propyl)-carbaminsäure-O-t-butylester (6 d)*

Eine Lösung von 230 mg (10 mMol) Na in 40 ml t-Butylalkohol wird mit einer Lösung von 2,05 g (10 mMol) 2-Phenylazo-2-propylisothiocyanat in 25 ml t-Butylalkohol (**5**) etwa 12 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Dann wird eingedampft ( $30^{\circ}$ , 15 mm) und der Rückstand zwischen je 50 ml  $H_2O$  und Äther verteilt; die Ätherphase wird mit  $H_2O$  neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Zugabe von 5 ml *PÄ* und Anreiben gibt ein uneinheitliches Kristallinat, das mehrmals mit sied. *PÄ* extrahiert wird, bis ein farbl., kristallines Nebenprodukt unbekannter Struktur zurückbleibt.

Die vereinigten, gelbgefärbten *PÄ*-Extrakte werden auf etwa 5 ml eingengt und chromatographiert (80 g  $SiO_2$  0,05—0,2 mm; Säule H 200 mm  $\times$   $\varnothing$  36 mm; Eluens *PÄ*-Äther 9:1). Die erste gelbe Fraktion enthält zwei gelbgefärbte Komponenten, wovon eine durch Aufnehmen des von Lösungsmitteln befreiten Rückstandes mit einigen ml Pentanfraktion leicht kristallisiert und so von der zweiten, unbekanntenen Komponente abgetrennt werden kann: 270 mg (9,6%) N-(2-Phenylazo-2-propyl)-carbaminsäure-O-t-butylester (**6 d**); Schmp. (aus Pentanfraktion)  $104-107^{\circ}$ .

$C_{14}H_{21}N_3OS$ . Ber. C 60,18, H 7,58, N 15,04, S 11,47.  
Gef. C 60,25, H 7,50, N 15,21, S 11,98.

IR (20% in  $CCl_4$ ) [ $cm^{-1}$ ]: 3430 ( $\nu$  NH, monomer); 3340 ( $\nu$  NH, intramol. assoz.); 1530 ( $\nu$  NH); 1483 (Amid II).

UV-Spektraldaten: Tab. 1.

*Vers. 8: 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3,3-dimethyl-thioharnstoff (7 a)*

In eine Lösung von 2,05 g (10 mMol) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat **5** in 50 ml *PÄ* wird langsam Dimethylamin eingeleitet (1,08 g, 24 mMol). Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, welches beim Anreiben kri-

stallisiert: 2,0 g (80%) 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3,3-dimethyl-thioharnstoff (**7 a**); Schmp. (aus *P*Ä) 70—72°.

$C_{12}H_{18}N_4S$ . Ber. C 57,56, H 7,25, N 22,38, S 12,81.  
Gef. C 57,82, H 7,16, N 22,35, S 12,93.

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3260 ( $\nu$  NH), 1515 (s) (Amid II).

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ;  $\delta/TMS$  [ppm]): 1,90 s (6 H):  $(CH_3)_2C<$ ; 3,35 s (6 H):  $(CH_3)_2N-$ ; 7,2—7,8 m (6 H):  $C_6H_5 + NH$  (1H gegen D austauschbar).

UV: Tab. 1.

*Vers. 9: 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3-t-butyl-thioharnstoff (7 b)*

Zu 700 mg (3,4 mMol) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**) werden 250 mg (3,4 mMol) *t*-Butylamin zugegeben. Nach Stehen über Nacht ist das Reaktionsgemisch durchkristallisiert, es wird mit 5 ml *P*Ä aufgenommen, die Kristalle schmelzen (aus *P*Ä) bei 85—87°. 870 mg (92%) 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3-*t*-butyl-thioharnstoff (**7 b**).

$C_{14}H_{22}N_4S$ . Ber. C 60,40, H 7,97, N 20,12, S 11,52.  
Gef. C 60,74, H 7,78, N 20,28, S 11,72.

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3300, 3230 ( $\nu$  NH,  $\nu$  N'H); 1560 (s), 1518 (s) (Amid II, N' und N); 1530 ( $\nu$  N=N).

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ;  $\delta/TMS$  [ppm]): 1,50 s (9 H):  $(CH_3)_3C-$ ; 1,78 s (6 H):  $(CH_3)_2C<$ ; 7,00 s (breit H): NH (gegen D austauschbar); 7,18 s (breit H): NH (gegen D austauschbar); 7,3—7,8 m (5 H):  $C_6H_5-$ .

UV: Tab. 1.

*Vers. 10: 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3-methyl-3-phenyl-thioharnstoff (7 c)*

Ein Gemisch aus 1,03 g (5 mMol) 2-Phenylazo-2-propyl-isothiocyanat (**5**) und 0,54 g (5 mMol) *N*-Methylanilin wird 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml *P*Ä angerieben: 0,78 g (50%) 1-(2'-Phenylazo-2'-propyl)-3-methyl-3-phenyl-thioharnstoff (**7 c**); Schmp. (aus *P*Ä, 60—80°) 104—106°.

$C_{17}H_{20}N_4S$ . Ber. C 65,36, H 6,45, N 17,93, S 10,27.  
Gef. C 65,28, H 6,37, N 18,15, S 10,19.

IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]: 3250 ( $\nu$  NH), 1505 (s) (Amid II), 1530 ( $\nu$  N=N).

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ;  $\delta/TMS$  [ppm]): 1,92 s (6 H):  $(CH_3)_2C<$ ; 3,53 s (3 H):  $CH_3N<$ ; 7,21 m (10 H):  $2 \times C_6H_5-$ ; 7,61 m (breit, H): NH (gegen D austauschbar).

UV: Tab. 1.

## Literatur

- <sup>1</sup> J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 322 (1974).
- <sup>2</sup> H. Schildknecht und G. Renner, Ann. Chem. **761**, 189 (1972).
- <sup>3</sup> R. C. Goodwin und J. R. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2827 (1924).
- <sup>4</sup> H. Schildknecht und G. Hatzmann, Angew. Chem. **80**, 287 (1968).
- <sup>5</sup> J. Schantl, Mh. Chem. **100**, 1479 (1969).
- <sup>6</sup> H. Schildknecht und G. Hatzmann, Ann. Chem. **724**, 226 (1969).
- <sup>7</sup> J. Schantl, Mh. Chem. **101**, 568 (1970).
- <sup>8</sup> D. J. Blackstock und D. A. R. Happer, Chem. Comm. **1968**, 63.
- <sup>9</sup> H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); dort weitere Lit.

<sup>10</sup> a) *E. S. Stern* und *C. J. Timmons*, *Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 56 (London: Arnold. 1970); b) *M. J. Janssen*, *Rec. Trav. chim. Pays-bas* **79**, 454, 464 (1960).

<sup>11</sup> *J. Buckingham* und *R. D. Guthrie*, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 1939.

<sup>12</sup> *R. A. Bauman*, *J. Org. Chem.* **32**, 4129 (1967); vgl. *Tetrahedron Letters* **1971**, 419.

<sup>13</sup> *J. Ronayne* und *D. H. Williams*, *Chem. Comm.* **1966**, 712; *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 540.

*Dr. J. Schantl*  
*Institut für Organische*  
*und Pharmazeutische Chemie*  
*Universität Innsbruck*  
*Innrain 52a*  
*A-6020 Innsbruck*  
*Österreich*