

s-TRIAZIN-THIONE AUS AROYL-ISOTHIOCYANATEN UND AMIDINO-VERBINDUNGEN

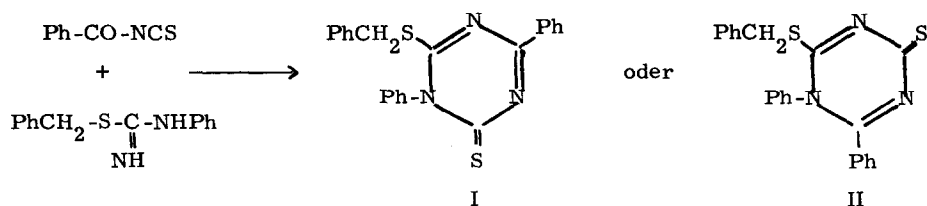
J. Goerdeler und J. Neuffer

Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Bonn

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. B. Helferich zu seinem 80. Geburtstag in Verehrung  
gewidmet.

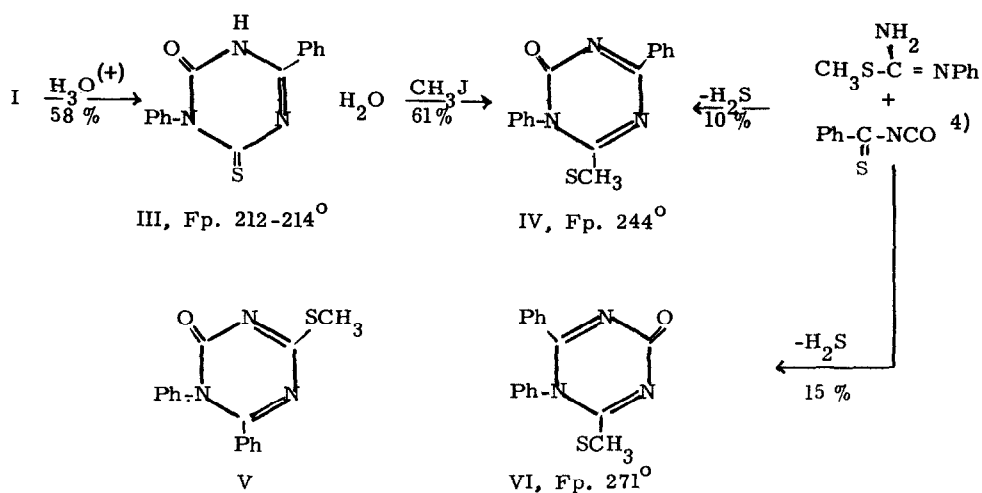
(Received 28 April 1967)

Vor längerer Zeit setzten T. B. Johnson und M. S. Elmer <sup>1)</sup> Benzoyl-isothiocyanat mit S-Benzyl-N-phenyl-isothioharnstoff zu einem Triazin um, dessen genaue Struktur unbekannt blieb:



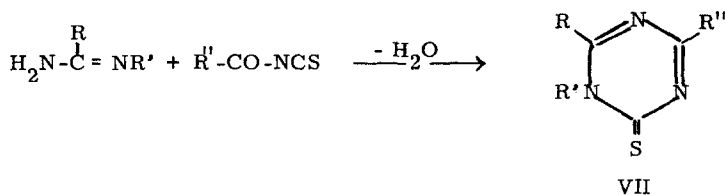
Die gleiche Problematik bot das analoge Reaktionsprodukt von S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff <sup>2)</sup>.

Angeregt von den Ergebnissen der Umsetzung von Acyl-isothiocyanaten mit Enaminen (Synthese von Pyrimidin-thionen <sup>3)</sup>), haben wir das angeführte Strukturproblem im Rahmen einer umfassenderen Arbeit aufgegriffen und eine Entscheidung im Sinne der Formel I herbeigeführt. Dies geschah folgendermaßen:



Die beiden Präparate von IV waren identisch (IR, Fp, Rf). Eine analoge Umwandlung von II über das Isomere von III hätte das Triazin V ergeben, das aus Thiobenzoylisocyanat nicht in einfacher Weise entstehen könnte.

Die von Johnson und Elmer beschriebene Reaktion ist kein Einzelfall; Verbindungen mit der Amidin-Gruppierung bilden mit Acyl-isothiocyanaten vielmehr ziemlich allgemein 1,3,5-Triazine:



Im Fall der unsubstituierten Basen ( $\text{R}' = \text{H}$ ) vereinigten wir die Komponenten meist in einem Zweiphasen-System, in anderen Fällen arbeiteten wir ähnlich wie Johnson und Elmer (Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden).

Eine Auswahl der dargestellten Verbindungen VII zeigt die folgende Zusammenstellung:

Verbindung		R''	Ausb. %	Charakteristik (Fp. mit Heizmikroskop bestimmt)
R	R'			
Ph	H	Ph	43	Orangegelbe Nadeln, Fp. 202° <sup>5)</sup> (Vor d. Schmelzen Übergang in Prismen)
Ph	H	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	Gelbe verfilzte Nadeln, Fp. 198°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	Ph	65	Gelbe Prismen, Fp. 161° (Schmelze erstarrt und schmilzt erneut bei ca. 250°)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	Blassgelbe Nadeln, Fp. 185-189° (Schmelze erstarrt und schmilzt erneut bei ca. 265°)
CH <sub>3</sub> S	H	Ph	57	Hellgelbe Nadeln, Fp. 183-186°
CH <sub>3</sub> S	H	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	Hellgelbe Nadeln, Fp. 204°
CH <sub>3</sub> S	H	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	29	Orangegelbe Kristalle, Fp. 205-207°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S	Ph	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	Gelbe Nadeln, Fp. 215°
PhCH <sub>2</sub> S	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	72	Gelbe Nadeln, Fp. 215°

## LITERATUR:

- (1) T. B. Johnson und M. S. Elmer, Am. chem. J. **30**, 178 (1903).
- (2) J. B. Douglass und F. B. Dains, J. Am. chem. Soc. **56**, 719 (1934).
- (3) Literatur bei J. Goerdeler und D. Wieland, Chem. Ber. **100**, 47 (1967).
- (4) Vgl. J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. **99**, 782 (1966).
- (5) Von C. Grundmann, H. Ulrich und A. Kreutzberger, Chem. Ber. **86**, 181 (1953) sowie H. Weidinger und J. Kranz, Chem. Ber. **96**, 2070 (1963) auf anderen Wegen dargestellt.