

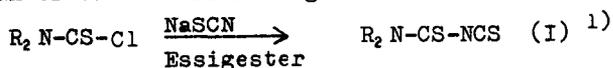
MONOMERE UND DIMERE THIOCARBAMOYL-ISOTHIOCYANATE

J.Goerdeler und H.Lüdke

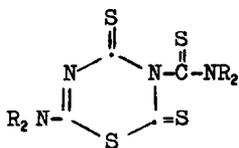
Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 12 February 1968; accepted for publication 16 February 1968)

Thiocarbamoyl-isothiocyanate (I) sind bisher nicht isoliert worden. Man erhält sie in Lösung durch Austauschreaktion:



Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben im Allgemeinen gelbe bis braune Öle, deren Isothiocyanat-Charakter sich z.B. durch die starke IR-Bande bei 1960-1995 cm^{-1} ausweist. Wir stellten auf diese Weise als Rohprodukte die Verbindungen I, R=Methyl, n-Butyl, Benzyl; Pyrrolidino, Piperidino und Morpholino her. Analysenrein wurden erhalten die Verbindungen I, R= Aethyl (Hellgelbe Nadeln, Fp 16,5^o), Isopropyl (hellgelbe Schuppen, Fp 64^o) und Cyclohexyl (hellgelbe Oktaeder, Fp 90^o). Die Verbindungen wurden zusätzlich als Aminaddukte (Dithiobiurete) charakterisiert. Bemerkenswert ist die Befähigung der meisten Verbindungen I, Dimere zu bilden. Hierbei spielen anscheinend sterische Effekte eine besondere Rolle. In Analogie zu den Dimeren der Thioacyl-isocyanate ²⁾ und Imidoyl-isothiocyanate ³⁾ und in Einklang mit den IR- und nmr-Spektren (starke Banden bei 1550 cm^{-1} ; zwei ungleiche Aethylgruppen bei II, R=C₂H₅) nehmen wir für die sattgelben Verbindungen eine Thiadiazinstruktur (II) an:



II

R ⁴⁾	Ausb.	Fp(Zers.) ⁵⁾
CH ₃ -	92%	158°
C ₂ H ₅ -	69%	165° 6)
C ₆ H ₅ CH ₂ -	73%	202°
-(CH ₂) ₅ -	61%	159°

Zur Darstellung wurden die rohen, vom Lösungsmittel befreiten Isothiocyanate mit 0,5-1 ml Essigester bei Raumtemperatur 1-2 Tage (bei R=CH₃, 20 min.) stehengelassen. Das entstandene Kristallisat befreite man mit wenig Methanol vom eventuell noch anhaftenden Oel und kristallisierte es aus Essigester um.

Recht allgemein ist auch die 1,4-Cycloaddition an Schiff'sche Basen, Diphenylketen und Isonitrile; mit Piperidinocyclohexen und Cyclohexanon-anil reagieren die Isothiocyanate unter Eliminierung von sekundärem Amin zu 1,3-Thiazin- bzw. Pyrimidin-Derivaten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

LITERATUR

- (1) In gleicher Weise stellte J.S.Davidson, J.chem.Soc. 1966, 2069 einige dieser Verbindungen in Aceton her und setzte sie in situ mit NH₃ um.
- (2) J.Goerdeler und H.Schenk, Chem.Ber. 98, 2954 (1965)
- (3) J.Goerdeler und D.Weber, Tetrahedron Letters 1964, 799
- (4) Die Verbindungen weisen stimmende N- und S-Analysen auf.
- (5) Auf der Kofler-Heizbank 3 sec nach dem Aufstreuen.
- (6) Mol.-Gewicht massenspektrometrisch bestimmt.