

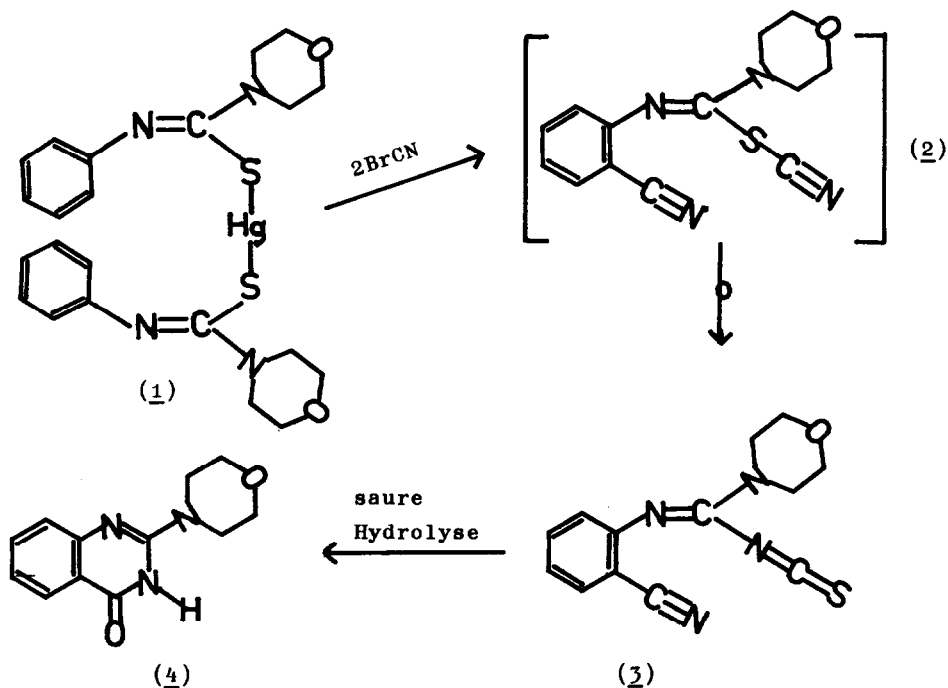
SYNTHESE EINES NEUEN
ISOTHIOCYANATOFORMAMIDINS

W. Ried und W. Merkel

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Received in Germany 19 September 1969; received in U.K. for publication 29 September 1969)

Quecksilber-bis[morpholino-phenylimino-methylmercaptid] (1) ¹⁾ reagiert mit etwa der zweieinhalbfachen Menge Bromcyan unter Spaltung einer S-Hg-Bindung und vorangehender Substitution einer Cyanogruppe in die ortho-Stellung des Phenylkerns zu Morpholino-[2-cyanphenylimino]-methylisothiocyanat (3).



Hierbei fungiert das Hg-Atom erst als Lewis-Katalysator ²⁾. Danach wird eine S-Hg-Bindung durch weitere Umsetzung mit Bromcyan gespalten, wodurch

intermediär das Thiocyanatoformamidin (2) entsteht, welches sich dann unter den Reaktionsbedingungen in siedendem abs. Dioxan in das Isothiocyanatoformamidin (3) umlagert. Das außerdem bei der Reaktion entstehende quecksilber- und bromhaltige uneinheitliche (teilweise kernsubstituiert) Spaltprodukt fällt direkt als schmierige gelbe Masse aus der Reaktionslösung aus.

Die Struktur des in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 112°C kristallisierenden Isothiocyanatoformamidins konnte durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen werden.

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) findet man bei 2120 cm^{-1} die sehr intensive und in ihrer Basis sehr breite (von $2200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) Bande der Isothiocyanat-Gruppierung, begleitet von einer relativ kleinen Bande bei 2220 cm^{-1} , die der Cyanogruppe zugeordnet werden muß. Auf die Orthosubstitution des Phenylkerns deutet besonders die starke Bande bei 760 cm^{-1} und das Fehlen einer Absorptionsbande zwischen $680\text{ und }720\text{ cm}^{-1}$ hin. Im NMR-Spektrum ³⁾ absorbieren die aliph. Protonen der Morpholinogruppe als Singulett bei 3,83- und die aromatischen Protonen zwischen 6,8- und 7,9 ppm (6). Die Integration zeigt ein Verhältnis von 8:4.

Die saure Hydrolyse von (3) schließlich führt zu 2-Morpholino-chinazolon-4 (4), so daß die Orthosubstitution des Phenylkerns auch chemisch bewiesen ist. Das Isothiocyanatoformamidin liegt bei der Isolierung fast zur Hälfte als Dimeres vor (Ausbeute an Monomerem etwa 28%), aus dem beim Erwärmen in Äther neben einer orangegelben, sehr schwer löslichen Verbindung, teilweise das Monomere zurückgebildet wird ⁴⁾. Die genaue Struktur des Dimeren, als auch der daraus entstehenden schwer löslichen Substanz, muß noch aufgeklärt werden. Das gleiche gilt für die Thioharnstoffderivate, die aus (3) bei der Reaktion mit Aminen oder Hydrazinen als 1:1 Addukte gebildet werden.

Literatur und Anmerkungen.

- 1) W.Ried, W.Merkel und R.Oxenius, Chem.Ber. 1969, im Druck
- 2) P.Karrer, Helv. 2, 482 (1919); 3, 261 (1920)
- 3) Varian S 60, CDCl_3 , TMS als innerer Standard
- 4) J.Goerdeler und D.Weber, Tetrahedron Letters, 14, 799 (1964)