

# FORMAMIDINOYLISOTHIOCYANATE—II<sup>1</sup>

## ISOMERISIERUNG, DIMERISIERUNG UND KONDENSATIONS-REAKTIONEN VON FORMAMIDINOYLISOTHIOCYANATEN

W. ABRAHAM und G. BARNIKOW

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Received in Germany 28 July 1972; Received in the UK for publication 28 September 1972)

**Zusammenfassung**—Formamidinoylisothiocyanate isomerisieren leicht zu 3 H-Chinazolinthionen-(4). Die Dimerisierung der Formamidinoylisothiocyanate ergibt in einer 1.4-1'.2'-Cycloaddition s-Triazinderivate. Weitere Cycloadditionen mit Phenylisocyanat und Rhodanwasserstoff sind möglich.

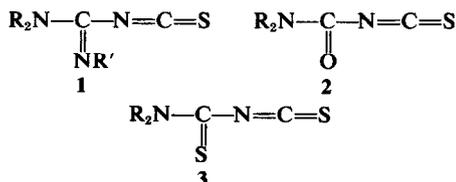
Intermolekulare Abspaltung von Rhodanwasserstoff aus Formamidinoylisothiocyanaten führt zu amidino-substituierten Chinazolinabkömmlingen.

**Abstract**—Formamidinoylisothiocyanates isomerize easy and give 3 H-chinazolinthiones-(4). The dimerization of formamidinoylisothiocyanates yields derivatives of s-triazines by 1.4-1'.2'-cycloaddition. Further cycloadditions are possible with phenylisocyanate and hydrogen thiocyanate.

Formamidinoylisothiocyanates undergo intermolecular elimination of hydrogen thiocyanate yielding derivatives of chinazolin, which are substituted with amidino-groups.

Die Entwicklung der Chemie der Isothiocyanate führte in den letzten Jahren zu einer verstärkten Untersuchung der Acylisothiocyanate.<sup>2</sup> Vergleichsweise dazu ist über imidoyl-substituierte Isothiocyanate wenig bekannt.<sup>3,4</sup> Zur besseren Charakterisierung der Substitutionsgruppen am Isothiocyanatrest schlagen wir in Analogie zur Bezeichnung Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe für die eine C-N-Doppelbindung enthaltende Gruppierung die Bezeichnung "Azacarbonyl-" vor.

Entsprechend diesem Anliegen sind Formamidinoylisothiocyanate 1 die Azaanaloga der Carbamoyl- 2 und der Thiocarbamoylisothiocyanate 3.



Formamidinoylisothiocyanate erhält man, wie schon von uns berichtet wurde,<sup>5</sup> durch doppelte Umsetzung von Chlorformamidinen mit Ammoniumrhodanid in Aceton.

Intermediäres Auftreten von isomeren Thiocyanaten konnten wir nicht feststellen, so daß wahrscheinlich ist,

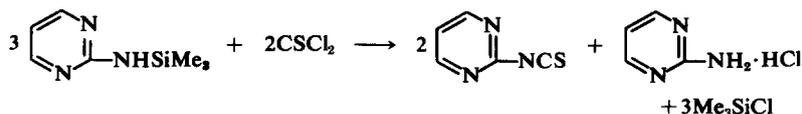
daß in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion auch primär der Angriff am Stickstoffatom des Rhodanidions erfolgt.

Analog einer bereits früher von uns erarbeiteten Methode<sup>6</sup> gelang es auch, ein cyclisches Formamidinoylisothiocyanat, das Pyrimidinylisothiocyanat-(2) zu erhalten.

Aus dem H<sup>1</sup>-NMR-Spektrum der Formamidinoylisothiocyanate 1a und 1b (Tabelle 1) geht keine Behinderung der Rotation um die C-N-Einfachbindung bei 24° hervor. Die Signale der α- und β-Protonen des Morpholins nähern sich lediglich auf 6.44 und 6.39 ppm. Offenbar wird durch die Azacarbonyl- und die Isothiocyanatgruppe die Abschirmung der α-Protonen des Morpholins verringert.

Im IR-Spektrum absorbiert die NCS-Gruppe von 1 zwischen 1990 und 2020 cm<sup>-1</sup>.

2 und 3 ergeben Banden zwischen 1975–1985 cm<sup>-1</sup> bzw. 1960–1990 cm<sup>-1</sup>.<sup>7,8</sup> Carbamoyl- und Thiocarbamoylisothiocyanate absorbieren demnach etwa im gleichen Bereich. Dabei dürften die Polarität der Carbonylgruppe und die Polarisierbarkeit der Thiocarbonylgruppe die Ursache für die im Endeffekt gleiche Auswirkung auf die NCS-Absorption sein, wenn man die Voraussetzung macht, daß zwei Grenzstrukturen beeinflusst werden können



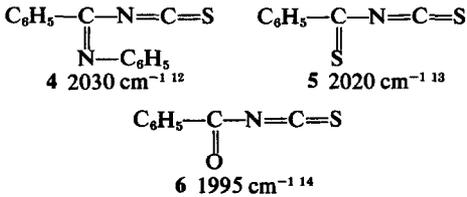
und dass es möglich ist, die Polarisierbarkeit in die Betrachtungen einzubeziehen.

Da die NCS-Gruppe in 1 deutlich höher absorbiert als die der Vergleichspartner 2 und 3,

kann man schlussfolgern, dass die  $\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ -

R(p)-Gruppierung in Bezug auf Polarität und Polarisierbarkeit zwischen der Carbonyl- und der Thiocarbonylgruppe liegt d.h. weniger polar als die Carbonylgruppe und weniger polarisierbar als die Thiocarbonylgruppe ist.

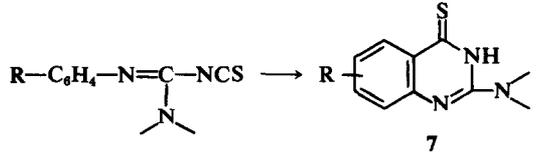
Ein ähnlicher Trend ist bei anderen Vergleichspartnern zu beobachten 4, 5, 6.



Alle dargestellten 1a-j (Tabelle 1) sind gelbe, kristalline Substanzen oder Öle, die, in reinem Zustand über Trockeneis aufbewahrt, lange haltbar sind.

Bei Zimmertemperatur und in siedenden Lösungsmitteln gehen die 1 intra- und intermolekulare Folgereaktionen ein, die ihre Handhabung erschweren.

Die hauptsächliche Ursache für die Unbeständigkeit der 1 in polaren und unpolaren siedenden Lösungsmitteln ist ähnlich wie bei den Imidoyl-isothiocyanaten<sup>15</sup> die irreversible Isomerisierung zu 3 H-Chinazolinthionen-(4) 7.

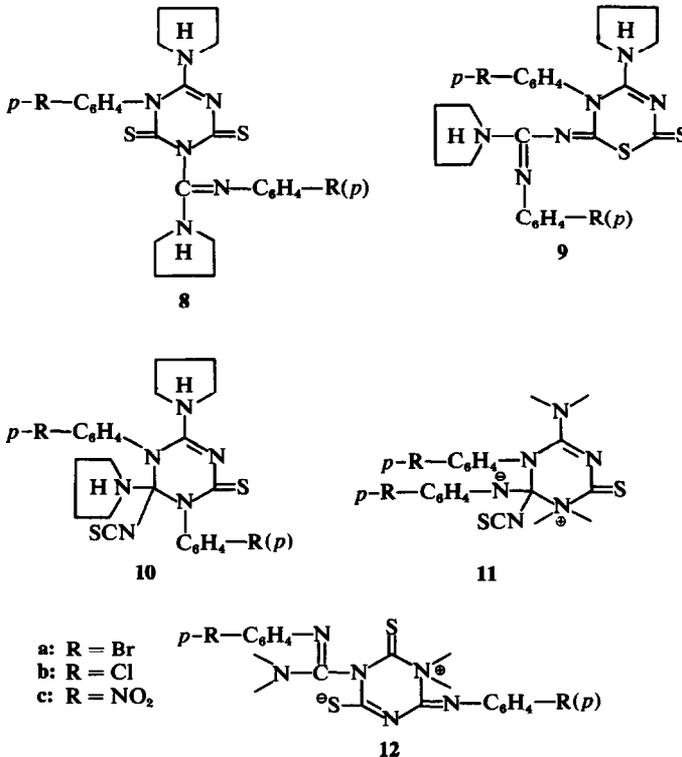


Der Reaktionstyp enthält zwei sigmatrope Wanderungen nach der Art einer Claisen- und einer Cope-Umlagerung. Beide sind nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch symmetrieerlaubt.

Die IR-Spektren von 7 weisen NH-Absorptionen zwischen 3100 und 3300  $\text{cm}^{-1}$  auf. In Chloroform wird diese Bande auf 3400  $\text{cm}^{-1}$  erhöht, so dass in festem Zustand intermolekulare Wasserstoffbrücken anzunehmen sind.

Durch die  $\alpha$ -Stellung des Protons zur Thiongruppe sind die Verbindungen 7 alkalilöslich. Die Salzbildung ist reversibel und ermöglicht die Abtrennung von Nebenprodukten.

Bei der Alkylierung von 7d (Tabelle 2) mit Äthyljodid/Natriumäthanolat in Äthanol wird



der Schwefel angegriffen. Durch saure Hydrolyse des Alkylierungsproduktes entsteht Äthylmercaptan.

Wasserstoffperoxid tauscht in alkalischer Lösung den Schwefel gegen Sauerstoff aus.

Enthalten die Formamidinoylisothiocyanate den Pyrrolidinring (1c, e, h), tritt schon bei Raumtemperatur in acetonischer Lösung Dimerisierung ein.

Ohne Berücksichtigung eines Achtringes sind für die dimeren Produkte fünf Strukturmöglichkeiten gegeben 8-12.

10 und 11 sind IR-spektroskopisch auszuschließen, da nach der Dimerisierung die charakteristische Isothiocyanatabsorption verschwunden ist.

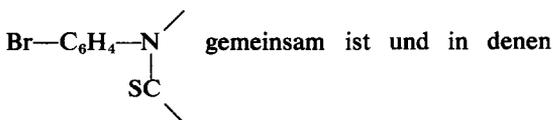
Saure Hydrolyse in Eisessig/Wasser führt zur Zerlegung des Moleküls unter Bildung von N,N'-substituiertem Guanidiniumrhodanid und acetyliertem, substituiertem Anilin. Beide Hydrolyseprodukte lassen aber noch keine Strukturzuordnung zu.

Mit Hilfe des Massenspektrums vom Dimeren mit R = Br halten wir die Bildung von 8 für gesichert. Durch das Auftreten von vier Fragmenten mit den Massenzahlen 213 und 215 sowie 106.5 und 107.5, denen wir die einfach bzw. doppelt geladenen Ionen des *p*-Bromphenylisothiocyanats zuordnen, werden 11 und 12 unwahrscheinlich gemacht, weil

diese Verbindungen einen entsprechenden Zerfall nicht ermöglichen dürften.

Über Massenspektren zu 8 analoger Verbindungen ist unseres Wissens noch nichts bekannt.

Die Identifizierung der oben erwähnten Bruchstücke wird unterstützt durch die Massenspektren der Verbindungen 13-15, denen einzig das Segment

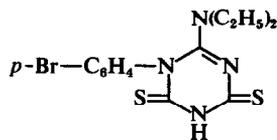


jeweils die Massenzahlen 213, 215 und 106.5; 107.5 als Schlüsselbruchstücke auftreten.

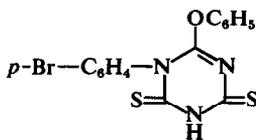
Weitere Zerfallsprodukte, die Peaks hoher Intensität ergeben, sind dem Schema zu entnehmen.

Typisch ist die Rückspaltung des Dimeren, die charakteristisch für Diels-Alder-Addukte ist (MZ 309, 311). Als 2-4-Cycloaddition gleicht die Dimerisierung formal der Diels-Alder-Reaktion. Über Synchron- oder Mehrstufenmechanismus kann anhand des vorliegenden Faktenmaterials nichts ausgesagt werden.

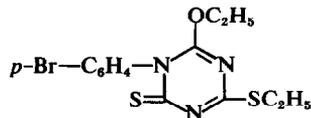
Versuche zur Anlagerung weiterer Dienophile verliefen zumeist negativ und zeigten, dass die Fähigkeit der Formamidinoylisothiocyanate zur Cycloaddition gering ist. Lediglich Phenylisocyanat und HSCN konnten addiert werden.



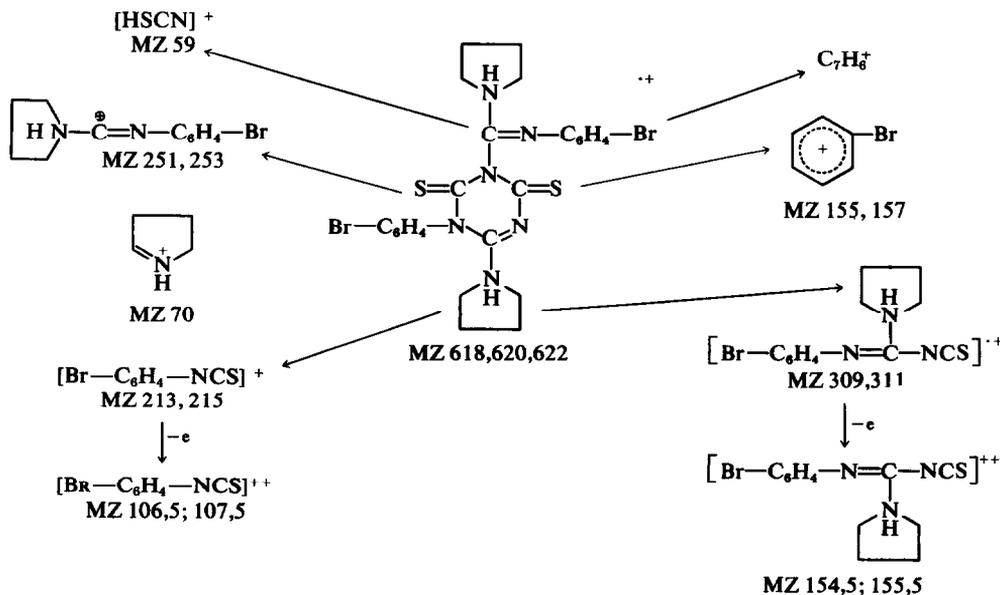
13

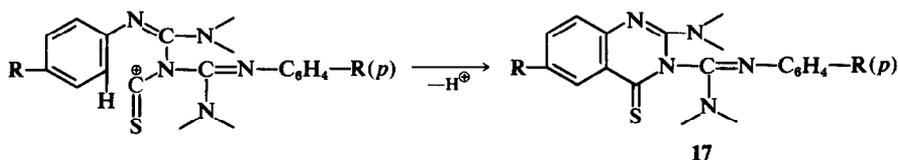
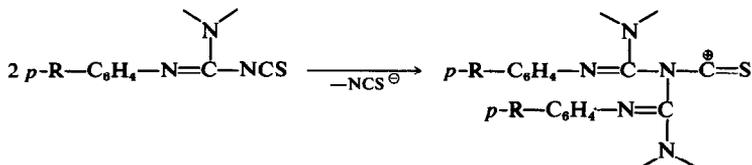
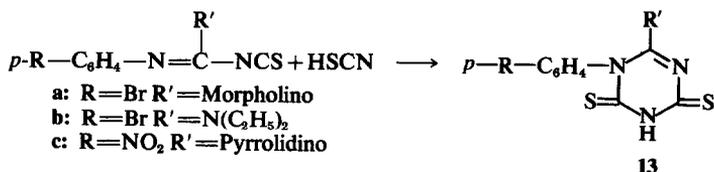
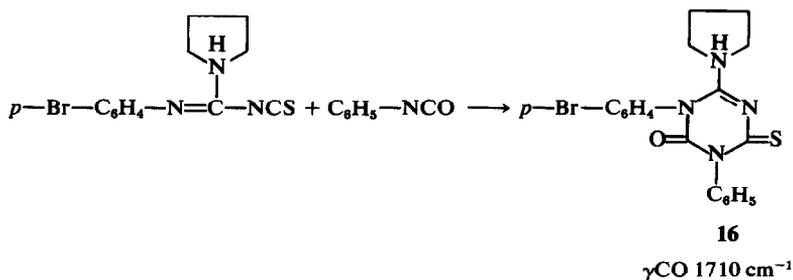


14



15





Die Anlagerung von Rhodanwasserstoff verläuft sehr glatt, wobei aber eine Protonierung des Isothiocyanats in einem vorgelagerten Schritt nicht ausgeschlossen werden kann. Dafür spricht, dass **1** unabhängig vom sekundären Aminrest gleichermassen gut HSCN addiert und dass die Reaktion ausserordentlich schnell und quantitativ abläuft.

Die Beteiligung der C=N-Doppelbindung im Rhodanwasserstoff wird durch das Massenspektrum belegt (s. oben).

Als weitere Reaktionsweise der Formamidinoylisothiocyanate beobachteten wir eine Kondensation, die als Endprodukte amidino-substituierte Chinazolinthione ergab.

In einer Nebenreaktion zur Isomerisierung und Dimerisierung von **1** wird aus zwei Molekülen Formamidinoylisothiocyanat Rhodanwasserstoff abgespalten. Dieser addiert sich sofort an ein weiteres Molekül des Isothiocyanats zu **13**. Das zur Eliminierung von HSCN benötigte Proton muss vom aromatischen Kern geliefert werden. Für den Reaktionsablauf ist weiterhin die Teilnahme der Azacarbonylgruppe notwendig.

Das Fragment  $[p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{N}(\text{Methyl}))\text{-NCS}]^+$ , MZ



281, 283 im Massenspektrum von **17** mit den Chlor- und Morpholino-Resten unterstützt die angenommene Struktur **17**.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Boetius-Mikroheiztisch durchgeführt und sind nicht korrigiert.

Für NMR- und Massenspektren wurde ein ZKR-60-Gerät vom VEB Carl Zeiss Jena bzw. ein Varian MAT CH 6 benutzt.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Formamidinoylisothiocyanate 1.* 7.6 g (100 mMol) NH<sub>4</sub>SCN werden in 40 ml getrocknetem Aceton gelöst. Unter Rühren fügt man eine Lösung von 100 mMol Chlorformamidin<sup>5, 16, 17</sup> in 40 ml Aceton hinzu. Die Reaktionsapparatur wird mit Eis/Kochsalz gekühlt. Die Bildung von NH<sub>4</sub>Cl beginnt sofort. Mit dem Niederschlag fällt meist auch schon **1** mit aus. Nach drei Stunden Rühren unter Kühlung wird abgesaugt. Aus dem Niederschlag wird **1** mit 200 ml Äther herausgelöst, und durch Einengen bei Raumtemperatur wird sauberes **1** isoliert.

Die acetonische Reaktionslösung engt man bei 0° im Vakuum ein und gewinnt verunreinigtes 1, das, sofern es fest ist, aus wenig Aceton umkristallisiert werden kann. Öle müssen ungereinigt benutzt werden, da destillative Aufarbeitung nicht möglich ist. Die Verbindungen sind in Tabelle 1 enthalten.

*Pyrimidinylisothiocyanat-(2)*

(a) 2-Trimethylsilylamino-pyrimidin. 19 g (200 mMol) 2-Aminopyrimidin und 61 g (420 mMol) Trimethylsilyldiäthylamin werden mit einer Spatelspitze Ammoniumsulfat in einem Zweihalskolben mit 10-cm-Dornenkolonne und absteigendem Kühler solange auf 100° erhitzt, bis die berechnete Menge Diäthylamin übergegangen ist. Anschliessend wird destillativ aufgearbeitet. Ausbeute 32 g (94%), Sdp.<sub>0</sub> 88°, Schmp. 62° (C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Si (167·3) Ber: C, 50·26; H, 7·85; N, 25·12 Gef: C, 49·53; H, 7·80; N, 25·08%).

(b) *Pyrimidinylisothiocyanat-(2)*. Zu 11·5 g (100 mMol) Thiophosgen in 50 ml absolutem Äther werden unter Rühren und Stickstoffspülung bei –60° 25 g (150 mMol) 2-Trimethylsilylamino-pyrimidin getropft. Nach fünf-stündigem Rühren bei –60° werden 7 g (50 mMol) 2-Aminopyrimidinhydrochlorid abgesaugt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Trimethylchlorosilans im Vakuum bleibt ein rotes Öl zurück, das bei der Destillation teilweise Zersetzung erleidet. Ausbeute 6·5 g (48%) Sdp.<sub>0.005</sub> 58°, Schmp. 34° (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S (137·2), Ber: C, 43·78; H, 2·21; N, 30·64; Gef: C, 43·35; H, 2·70; N, 30·27%);  $\gamma$ NCS 2030 cm<sup>-1</sup>.

*Allgemeine Vorschrift zur Isomerisierung und Kondensationsreaktion von 1*. 10 mMol 1a–f sowie 1h und 1i werden jeweils in 30 ml Acetonitril gelöst und fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Eventuell entstehender Niederschlag wird abgesaugt. Die Mutterlösung wird auf 5 ml eingeeengt, die Niederschläge werden vereint. Den so gewonnenen Feststoff behandelt man mit verdünnter NaOH, wobei die Chinazolinthione-(4) 7 (Tabelle 2) grösstenteils in Lösung gehen. Durch Ansäuern sind sie zurückzugewinnen.

Intermolekulare HSCN-Abspaltung ergibt amidino-substituierte Chinazolinthione-(4) 17. Auftretender HSCN addiert sich an eingesetztes 1. Beide Produkte lösen sich nicht in NaOH. Das Gemisch aus 17 und HSCN-Cycloaddukt 13 wird in heissem Äthanol gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren die Verbindungen 17 aus, während 13 in der Mutterlösung verbleibt und von dort isoliert werden kann. 13 kann besser direkt aus 1 und HSCN dargestellt werden (s. unten). 17 entsteht auch bei Raumtemperatur in acetonischer Lösung.

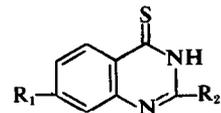
2-Morpholino-3-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-(3-oxa-pentamethylen)-N<sup>2</sup>-p-chlor-phenyl)-amidino]-6-chlor-dihydrochinazolinthion-(4). Aus 2·8 g (10 mMol) 1b nach vorstehender Vorschrift.

Ausbeute 0·58 g (40%). Aus Äthanol gelbe Kristalle, Schmp. 244–245°. (C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S (504-massenspektroskopisch bestimmt), Ber: C, 54·76; H, 4·60; N, 13·88; Gef: C, 54·53; H, 4·60; N, 13·98%).

2-Morpholino-3-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-(3-oxa-pentamethylen)-N<sup>2</sup>-p-brom-phenyl)-amidino]-6-brom-dihydrochinazolinthion-

Tabelle 1. Formamidinoylisothiocyanate  $p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}(\text{NCS})-\text{R}'$

Nr.	R	R'	Schmp. °C	Ausb. %	$\gamma$ NCS cm <sup>-1</sup>	Summenformel	Ber: Gef:	C C	H H	N N
1a	Br		91	73	1990	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> OS 326·2	44·18 43·86	3·71 3·79	12·88 12·62	
1b	Cl		83	74	1990	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> OS 281·8	51·15 51·23	4·29 4·53	14·91 15·00	
1c	Br		60(Z)	80	2020	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> S 310·2	46·46 46·55	3·90 3·61	13·55 13·32	
1d	Br	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	61	69	2020	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> S 312·2	46·16 45·70	4·52 4·22	13·46 13·13	
1e	Cl		gelbl. Öl	80	2000		nicht analysiert			
1f	Cl		58	63	2000	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S 279·8	55·81 55·43	5·04 5·22	15·02 14·80	
1g	Cl	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelbl. Öl	85			nicht analysiert			
1h	NO <sub>2</sub>		77–78	45	2015	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S 276·3	52·16 52·42	4·38 4·35	20·28 20·69	
1i	NO <sub>2</sub>		93	44	2005	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S 292·3	49·31 49·71	4·14 4·39	19·17 18·88	

Tabelle 2. 3H-Chinazolinthione-(4) 

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Schmp. °C	Losungs- mittel	Ausb. %	Summenformel Mol.-Gew.	Ber: Gef:	C C	H H	N N
7a	Br		196	Aceton/H <sub>2</sub> O	43	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> OS 326.2	44.18 43.94	3.71 3.71	12.88 13.16	
7b	Br		269	Äthanol	60	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> S 310.2	46.46 46.65	3.90 3.91	13.55 13.83	
7c	Br	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	162	Acetonitril	60	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> S 312.2	46.16 46.18	4.52 4.42	13.46 13.54	
7d	Cl		190	Aceton/H <sub>2</sub> O	42	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> OS 281.8	51.15 50.81	4.29 4.21	14.91 14.61	
7e	Cl		265	Acetonitril	65	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> S 265.8	54.23 54.22	4.55 4.79	15.81 15.92	
7f	Cl		163	Aceton	54	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> S 279.8	55.81 56.02	5.04 4.74	15.02 15.02	
7g	NO <sub>2</sub>		188	mit sied. Ace- ton gewaschen	60	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S 292.3	49.31 49.29	4.14 4.28	19.17 19.35	
7h	NO <sub>2</sub>		227	Acetonitril	50	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S 276.3	52.16 52.37	4.38 4.47	20.28 20.44	

(4). 3.2 g (10 mMol) **1a** werden in 15 ml Aceton gelöst und einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es fallen gelbe Kristalle aus. Ausbeute 0.6 g (25%). Zur Analyse wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 258–259°. (C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (593.4), Ber: C, 46.56; H, 3.91; N, 11.80. Gef: C, 46.73; H, 4.02; N, 11.91%).

2-Pyrrolidino-3-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-tetramethylen-N<sup>2</sup>-p-bromphenyl)-amidino]-6-brom-dihydrochinazolinthion-(4). 3.1 g (10 mMol) **1c** werden in 20 ml Aceton gelöst und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einer Stunde kristallisiert Dimeres **8a** aus. Nach Absaugen und Einengen auf 10 ml kristallisieren aus der Mutterlösung gelbe Kristalle von **17c** aus. Ausbeute 0.3 g (16%). Zur Analyse wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 187–188°. (C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub>S (561.4), Ber: C, 49.21; H, 4.13; N, 12.48. Gef: C, 49.22; H, 4.33; N, 12.56%).

2-Morpholino-4-äthylmercapto-6-chlor-chinazolin. Zu einer Alkoholatlösung aus 0.58 g (2.5 mMol) Natrium in 20 ml Äthanol werden 0.7 g (2.5 mMol) **7d** und 0.4 g (2.5 mMol) Äthyldiod gegeben. Die Lösung wird 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren und Einengen fallen gelbliche Nadeln aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden können. Ausbeute 0.6 g (77%), Schmp. 95°. (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>OS (309.8) Ber: C, 54.28; H, 5.21; N, 13.56. Gef: C, 54.02; H, 5.18; N, 13.48%).

Beim Kochen in verdünnter HCl tritt deutlich Geruch nach Äthylmercaptan auf.

2-Pyrrolidino-4-oxo-6-brom-3H-chinazolin. 1.2 g (4 mMol) **7b** werden in 2n NaOH (Äthanol/H<sub>2</sub>O 1:1) gelöst und mit 2.4 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (30%) versetzt. Die

gelbe Lösung entfärbt sich. Nach Stehen über Nacht werden nochmals 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung hinzugefügt. Etwas Niederschlag wird abfiltriert und die alkalische Lösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert. Dabei fällt weißer Feststoff aus, Ausbeute 0.55 g (47%). Der Niederschlag gab aus Äthanol weisse Kristalle, Schmp. 306°. (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>O (294.2), Ber: C, 49.00; H, 4.11; N, 14.20. Gef: C, 48.80; H, 4.36; N, 14.49%).

2-Morpholino-4-oxo-6-chlor-3H-chinazolin. Analog vorstehender Vorschrift aus 0.7 g (2.5 mMol) **7d** und 1.5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Weisse Nadelchen aus Äthanol, Ausbeute 0.6 g (91%), Schmp. 304°. (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (265.7), Ber: C, 54.25; H, 4.55; N, 15.82. Gef: C, 54.32; H, 4.48; N, 16.05%).

1-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Tetramethylen-N<sup>2</sup>-p-bromphenyl)-amidino]-4-pyrrolidino-5-p-bromphenyl-tetrahydro-s-triazin-dithion-(2.5). 3.1 g (10 mMol) **1b** werden bei Raumtemperatur in 15 ml Aceton gelöst. Nach vier Stunden fällt gelber Niederschlag von **8a** aus, der aus Äthanol gelbe Nadeln ergibt. Ausbeute 1.25 g (40%), Schmp. 239–241° (Zers.), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (620.4). Ber: C, 46.46; H, 3.90; N, 13.55. Gef: C, 46.66; H, 4.11; N, 13.81%).

1-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Tetramethylen-N<sup>2</sup>-p-chlorphenyl)-amidino]-4-pyrrolidino-5-p-chlorphenyl-tetrahydro-s-triazin-dithion-(2.5). Analog zu **8a** aus 2.7 g (10 mMol) **1e**. Gelbliche Nadeln aus Äthanol, Ausbeute 1.2 g (45%), Schmp. 213° (Zers.), (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (531.5) Ber: C, 54.23; H, 4.55; N, 15.81. Gef: C, 54.51; H, 4.65; N, 15.84%).

1-[(N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Tetramethylen-N<sup>2</sup>-p-chlorphenyl)-amidino]-4-pyrrolidino-5-p-nitrophenyl-tetrahydro-s-triazin-dithion-

(2.5). Analog zu vorstehender Vorschrift aus 2.8 g (10 mMol) 1h. Gelbe Nadelchen aus Acetonitril/Wasser. Ausbeute 1.4 g (50%), Schmp. 191–192° (Zers.) ( $C_{24}H_{24}N_8O_4S_2$  (552.6). Ber: C, 52.16; H, 4.38; N, 20.28. Gef: C, 52.40; H, 4.48; N, 20.24%).

*Hydrolyse von 8a und 8b mit Eisessig/Wasser.* 0.62 g (1 mMol) 8a bzw. 0.53 g (1 mMol) 8b werden in 15 ml Eisessig und 2 ml  $H_2O$  gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist (acht Stunden). Anschliessend wird auf 5 ml eingengt und mit 50 ml Äther gefällt. Substituierte Guanidiniumrhodanide fallen aus. Durch vollständiges Einengen bis zur Trockne resultieren substituierte Acetanilide, die durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identifiziert wurden.

(1,1-Tetramethylen-2-p-bromphenyl)-guanidiniumrhodanid. Weisse Nadeln aus Dioxan, Ausbeute 0.165 g (50%), Schmp. 161°. ( $C_{12}H_{13}BrN_4S$  (327.3) Ber: C, 44.04; H, 4.62; N, 17.12. Gef: C, 44.31; H, 4.83; N, 16.80%).

(1,1-Tetramethylen-2-p-bromphenyl)-guanidin Aus dem Hydrorhodanid kann mit verd. NaOH die Base freigesetzt werden. 1.3 g Hydrorhodanid liefern 0.9 g freie Base (84%). Aus Wasser ergeben sich weisse Kristalle, Schmp. 129°. ( $C_{11}H_{14}BrN_3$  (268.2) Ber: C, 49.27; H, 5.26; N, 15.67. Gef: C, 49.24; H, 5.26; N, 15.63%).

(1,1-Tetramethylen-2-p-chlorphenyl)-guanidiniumrhodanid. Weisse Nadeln aus Dioxan, Ausbeute 0.17 g (59%), Schmp. 148°, ( $C_{12}H_{15}ClN_4S$  (282.8). Ber: C, 50.97; H, 5.35; N, 19.84. Gef: C, 50.96; H, 5.40; N, 20.04%).

(1,1-Tetramethylen-2-p-chlorphenyl)-guanidin. Freisetzung der Base mit verd. NaOH, aus Wasser weisse Blättchen, Schmp. 123°. ( $C_{11}H_{14}ClN_3$  (233.7) Ber: C, 59.08; H, 6.31; N, 18.78. Gef: C, 59.33; H, 6.23; N, 19.09%).

1-p-Bromphenyl-2-pyrrolidino-4-thiono-5-phenyl-6-oxo-tetrahydro-s-triazin 16. Zu 3.1 g (10 mMol) 1c in 30 ml Aceton gibt man bei Raumtemperatur 1.2 g (10 mMol) Phenylisocyanat. Nach einem Tag fällt gelber Niederschlag an. Aus Äthanol erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 2.4 g (55%), Schmp. 240°. ( $C_{19}H_{17}BrN_4OS$  (429.4) Ber: C, 53.15; H, 3.99; N, 13.05. Gef: C, 52.95; H, 4.00; N, 13.18%).

1-p-Bromphenyl-2-morpholino-tetrahydro-s-triazin-dithion-(4,6). Zu 3.2 g (10 mMol) 1a in 50 ml Äther gibt man unter Rühren 0.59 g (10 mMol)  $^{16}HSCN$  in 5 ml Äther. Es fällt sofort gelber Niederschlag aus, der aus Acetoni-

tril gelbe Kristalle ergibt. Ausbeute 3.3 g (87%), Schmp. 202° (Zers.) ( $C_{13}H_{13}BrN_4OS_2$  (385.3) Ber: C, 40.52; H, 3.40; N, 14.54. Gef: C, 40.50; H, 3.52; N, 14.48%).

1-p-Bromphenyl-2-diethylamino-tetrahydro-s-triazin-dithion-(4,6). Aus 3.1 g (10 mMol) 1d und 0.59 g (10 mMol) HSCN. Gelbe Kristalle aus Acetonitril, Ausbeute 3.2 g (87%), Schmp. 195–197° (Zers.) ( $C_{13}H_{15}BrN_4S_2$  (371.3) Ber: C, 42.05; H, 4.07; N, 15.09. Gef: C, 42.05; H, 4.08; N, 14.77%).

1-p-Nitrophenyl-2-pyrrolidino-tetrahydro-s-triazin-dithion-(4,6). Analog vorstehender Vorschrift aus 2.8 g (10 mMol) 1h und 0.59 g (10 mMol) HSCN. Aus Acetonitril gelbliche Nadeln, Ausbeute 3 g (90%), Schmp. 205° (Zers.) ( $C_{13}H_{13}N_5O_2S_2$  (335.4) Ber: C, 46.55; H, 3.91; N, 20.88. Gef: C, 46.62; H, 3.92; N, 21.00%).

## LITERATUR

- <sup>135</sup> Mitteilung über Isothiocyanate. 34. Mitteilung, *Z. Chem.* im Druck.
- <sup>2</sup>J. Goerdeler, *Quarterly Reports on Sulfur Chemistry* 5, 169–75 (1971).
- <sup>3</sup>J. Goerdeler und D. Weber, *Chem. Ber* 101, 3475 (1968).
- <sup>4</sup>J. Neuffer und J. Goerdeler, *Ibid.* 104, 3498 (1971).
- <sup>5</sup>G. Barnikow und W. Abraham, *Z. Chem.* 10, 193 (1970).
- <sup>6</sup>G. Barnikow und W. Abraham, *Ibid.* 8, 335 (1968).
- <sup>7</sup>J. Goerdeler und D. Wobig, *Angew. Chem.* 79, 272 (1967).
- <sup>8</sup>J. Goerdeler und H. Ludke, *Chem. Ber* 103, 3393 (1970).
- <sup>9</sup>S. Kovac, P. Kristian und K. Antos, *Coll. Czch. Chem. Commun.* 30, 3664 (1965).
- <sup>10</sup>P. Kristian, S. Kovac und K. Antos, *Ibid.* 29, 2507 (1964).
- <sup>11</sup>D. Vlachova, R. Zahradnik, K. Antos, P. Kristian und A. Hulka, *Ibid.* 27, 2826 (1962).
- <sup>12</sup>H. Ebeling, Dissertation, Berlin (1971).
- <sup>13</sup>Th. Gabrio, Dissertation, Berlin (1970).
- <sup>14</sup>N. S. Ham und J. B. Willis, *Spectrochim. Acta* 16, 393 (1960).
- <sup>15</sup>H. M. Blatter und M. Lukaszewski, *Tetrahedron Letters* 855 (1964).
- <sup>16</sup>E. Kuhle und L. Eue, DBP 1211, 163.
- <sup>17</sup>W. Abraham, Dissertation, Berlin (1971).
- <sup>18</sup>P. Klason, *J. prakt. Chem.* (2) 35, 407 (1887).