

JOACHIM GOERDELER und HAINFRIED SCHENK<sup>1)</sup>

Über Thioacyl-isocyanate, I

Darstellung von Thioacyl-isocyanaten, spontane Weiterreaktionen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

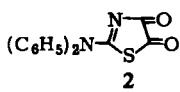
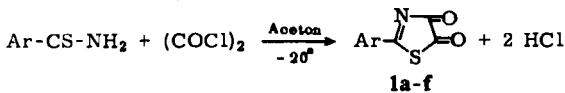
(Eingegangen am 12. März 1965)

Reaktion von Oxalylchlorid mit aromatischen Thioamiden ergibt allgemein 2-Aryl-thiazolin-dione-(4.5), mit aliphatischen Thioamiden 2-Alkyliden-thiazolidin-dione-(4.5). Erstere zersetzen sich thermisch in hochreaktive, farbige, monomere Thioacyl-isocyanate, von denen einige isoliert wurden. Spontane Folgereaktionen führen zu dimeren Thioacyl-isocyanaten und anderen 1.3.5-Thiadiazin-Derivaten; im besonderen Fall unter Umlagerung zum entsprechenden Acyl-isothiocyanat.

Vor einigen Jahren stellten Goerdeler und Horstmann<sup>2)</sup> aus Oxalylchlorid und Thiobenzamid bzw. Thiotoluylamid zwei neue, gelbe Verbindungen dar, die als 2-Aryl-thiazolin-dione-(4.5) bezeichnet wurden. Neben ihrer hohen Reaktivität gegen nucleophile Agentien fiel das thermische Verhalten der Verbindungen auf: Sie zerstetzen sich bei höherer Temperatur unter Aufschäumen und Bildung eines violetten Dampfes (besonders gut im 250°-Bereich einer Kofler-Heizbank zu beobachten). Dieses Phänomen und die Mutmaßung, daß die Zersetzung zu den bisher unbekannten Thioacyl-isocyanaten führt, gaben Anlaß zu einer genaueren Untersuchung der Dione und ihrer thermischen Folgeprodukte.

A. 2-ARYL-THIAZOLIN-DIONE-(4.5)

Die früher<sup>2)</sup> benutzte Darstellungsmethode erwies ihre allgemeine Brauchbarkeit auch bei verschiedenartig substituierten Thiobenzamiden:



	Ar	Ar	
a <sup>2)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	e	(p)O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	(p)CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	f <sup>3)</sup>	(p)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Mit geringer Abwandlung wurde analog das 2-Diphenylamino-thiazolin-dion 2 erhalten.

1) Auszug aus der Dissertation. H. Schenk, Univ. Bonn 1964.

2) J. Goerdeler und H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).

3) Syntheseverbedingungen abgeändert (s. Versuchsteil).

Bei der Synthese der Dione muß die Reaktionslösung (in der sich das Dion und Chlorwasserstoff befinden) schnell und bei tiefer Temperatur aufgearbeitet werden. Andernfalls entstehen neue, farblose, in Aceton leichter lösliche Verbindungen, die der Analyse nach Hydrochloride der Dione sind (es dürfte sich um kovalente cyclische Verbindungen handeln). Abweichend zerfällt **1e** mit Chlorwasserstoff zu *p*-Nitrobenzonitril.

Die Thiazolin-dione sind kristalline, im allgemeinen sattgelbe Verbindungen. Ihre Farbigkeit beruht auf einer Bande geringer Intensität, die in allen Fällen recht konstant bei etwa 450 m $\mu$  liegt (Abbild. 1). Charakteristisch ist ferner eine starke kurzwellige Bande, die mit zunehmenden Donator-Eigenschaften des Substituenten bathochrom (aber nicht hyperchrom) verlagert wird und schließlich die Vorbande überdeckt. Besonders tritt das bei **1f** in Erscheinung (diese Verbindung ist weinrot).

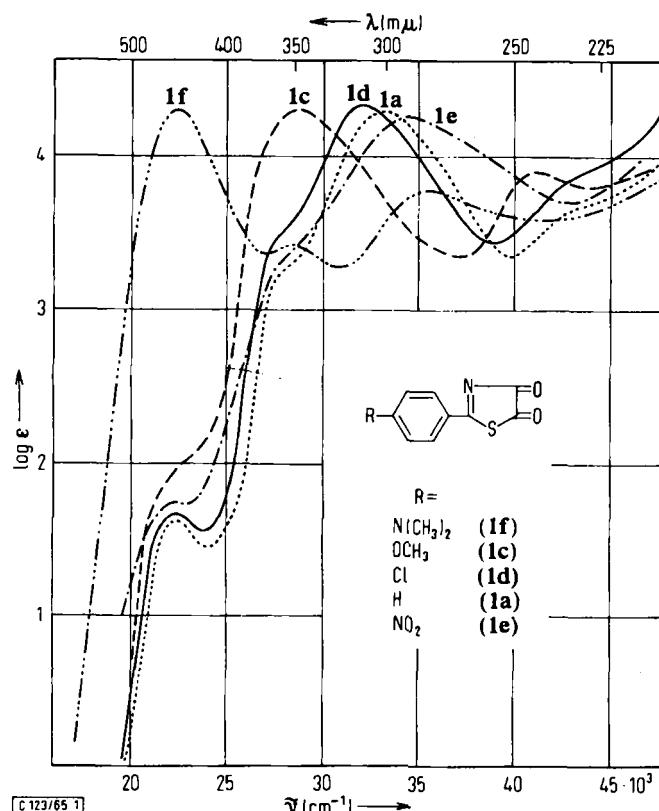


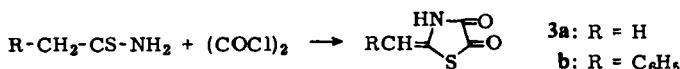
Abbildung 1. Elektronenspektren von 2-Aryl-thiazolin-dionen-(4,5) in Dioxan

Die Carbonylbanden der IR-Spektren (in KBr) zeigen einen geringen Gang; sie sind nur teilweise zweifach vorhanden: **1a** 1745 und 1730, **1c** 1722, **1d** 1726, **1e** 1730, **1f** 1722 und 1694/cm.

Die (hohe) Reaktivität der Verbindungen und die Ausdehnung der Synthese auf andere Thioamidtypen wird gesondert untersucht werden. — Es ist interessant, daß von aromatischen Carbonamiden abgeleitete Oxazolin-dione analog, nur unter viel drastischeren Bedingungen, entstehen; sie konnten daher nur rückwärts aus ihren thermischen Abbauprodukten — Acylisocyanat und Kohlenmonoxid — gefolgt werden<sup>4).</sup>

#### B. 2-ALKYLIDEN-THIAZOLIDIN-DIONE-(4.5)<sup>5)</sup>

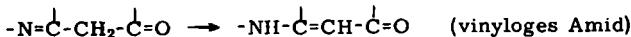
Thioacetamid ist in seiner Reaktion mit Oxalylchlorid viel heikler als Thiobenzamid<sup>6).</sup> Unter abgeänderten Bedingungen gelang jedoch eine verhältnismäßig einheitliche Umsetzung zu der kristallinen Verbindung **3a**. Keine Schwierigkeiten machte Phenylthioacetamid, das bereits bei tieferen Temperaturen analog reagierte:



Wie bei den aromatischen Thioamiden erfolgt also auch hier *S*- und *N*-Aclyierung. Das System stabilisiert sich dann jedoch durch Protonenverschiebung (Gewinn einer echten Carbonamid-Gruppe!). Abgekürzt läßt sich diese Tautomerisierung so schreiben:



Sie ist vergleichbar mit jener bekannteren, bei der die Methylengruppe zwischen Imin und Carbonyl liegt:



Die Struktur von **3a** wird 1. durch das IR-Spektrum belegt: In Chloroformlösung üblicher Konzentration (0.2 mm Schichtdicke) finden sich schwache Banden bei 3390 (NH) und 3000–3200/cm (NH assoz.), eine sehr starke Bande bei 1730/cm mit Schulter bei 1720/cm (C=O) und eine mittlere bei 1630/cm (C=C). In sehr verdünnter Lösung (20 mm Schichtdicke) ist zwischen 3000 und 3500/cm nur noch die Bande bei 3390/cm zu sehen. Hiermit steht 2. das Kernresonanz-Spektrum \*) im Einklang: **3a** zeigt 2 Dubletts (1:1) bei  $\tau = 4.67/4.70$  und  $4.96/5.02$  (olefinisches Proton *cis* und *trans*), **3b** 2 Signale (5:1) bei  $\tau = 2.57$  (aromat. H) und 3.27 (olefin. H) in Dimethylsulfoxid. Von den 12 verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten, die durch Reaktion des Oxalylchlorids mit paarweise CH, NH und SH und Tautomerisierungen denkbar sind, genügt unseres Erachtens nur die aufgeschriebene diesen Spektraldaten. Eine gewisse Stütze erfährt diese Struktur ferner durch die verhältnismäßig langwellige UV-Absorption (Abbild. 2) und durch Analogien: Aus aliphatischen

\*) Die NMR-Spektren wurden im 60-MHz-Gerät gegen TMS als inneren Standard aufgenommen.

4) A. J. Spezzano und L. R. Smith, J. org. Chemistry 27, 3742 (1962); 28, 1805 (1963).

5) Diese Arbeiten wurden nach Abschluß der Dissertation ausgeführt.

6) Vgl. J. Goerdeler und K. Stadelbauer, Chem. Ber. 98, 1556 (1965).

Carbonamiden wurden schon früher Alkylen-oxazolidin-dione entsprechend gewonnen (in besonderen Fällen allerdings auch Pyrrolidin-trione)<sup>4,7)</sup>.

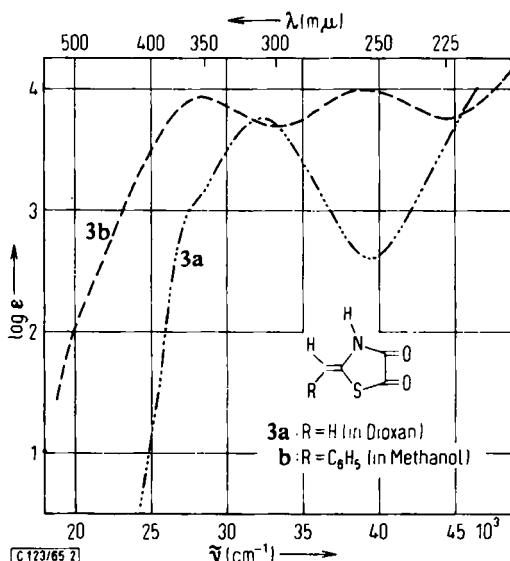


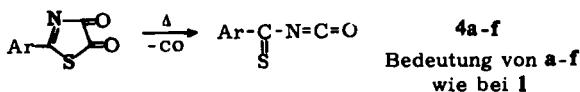
Abbildung 2. Elektronenspektren von 2-Alkyliden-thiazolidin-dionen-(4.5)

In einem Patent<sup>8)</sup> wurden kürzlich Umsetzungen von Thioamiden des Typs  $\text{P}=\text{S}-\text{CH}_2-\text{CS}-\text{NH}_2$  mit Oxalylchlorid zu Thiazolin-dionen beschrieben. Es bleibt zu klären, ob nicht auch letztere als tautomere NH-Verbindungen vorliegen.

Die Verbindung 3a bildet fast farblose, gegen Wasser und Alkohole recht empfindliche Kristalle, die nicht leicht zu reinigen sind. Das stabilere, kräftig hellgelbe 3b löst sich tiefgelb in wässriger Natriumcarbonatlösung und fällt daraus bei baldigem Ansäuern mit Essigsäure unverändert wieder aus. Nach einigem Stehenlassen wird dagegen aus der alkalischen Lösung Phenylthioacetamid abgeschieden.

#### C. MONOMERE THIOACYL-ISOCYANATE<sup>9)</sup>

Werden Suspensionen der Thiazolin-dione 1 in einem inerten Lösungsmittel erhitzt, so bilden sich unter Gasentwicklung violette Lösungen, die die entsprechenden Thioacyl-isocyanate enthalten:



<sup>7)</sup> G. S. Skinner und R. E. Ludwig, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4656 (1956).

<sup>8)</sup> Farbenfabriken Bayer AG (Erf. H.-G. Schicke), Dtsch. Bundes-Pat. 1 134 382 (1. 10. 60), C. A. **57**, 16 624 b (1962).

<sup>9)</sup> Die thermische Zersetzung der Thiazolin-dione in Thioacyl-isocyanate ist bereits in der Diplomarb. H. Schenk, Bonn 1961, enthalten. Vgl. ferner Vortragsseritat J. Goerdeler und H. Schenk, Angew. Chem. **75**, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 552 (1963).

Die Zersetzung sind an einen relativ engen Temperaturbereich gebunden; zu hohes oder zu langes Erhitzen führt zu Folgeprodukten (Kapitel D); über Einzelheiten der Thermolyse orientiert die Tabelle

Thermische Zersetzung der Thiazolin-dione 1 in Suspension

Dion	Medium*)	Zers.-Beginn	Optimale Zers.-Temp.	IR-Bande des Isocyanates ( $\text{cm}^{-1}$ )
1a	M	65–70°	91–93°	2225
b	D	93°	109°	2215
c	M	70–75°	94–96°	2225
d	M	63–65°	85–89°	2226
e	M	60–65°	85–90°	2235
f	D	97°	145°	2218

\*) M = Methylcyclohexan, D = Decalin.

Die Tabelle läßt gewisse Zusammenhänge zwischen thermischer Stabilität der Dione, Lage der Isocyanatbande und der Struktur erkennen: Donatorgruppen im aromatischen Rest erhöhen die Stabilität und erniedrigen die Wellenzahl der Bande, Acceptorgruppen bewirken das Umgekehrte.

Erhitzt man trockenes 1a, so beginnt bei 115° Gasentwicklung, bei 122° erfolgt „Spratzen“, die Kristalle färben sich braun und schmelzen zu einem violetten, schäumenden Öl, das sich ab 130° braun färbt. Die abgegebenen Gase bestehen zu 95–99 Mol-% aus Kohlenmonoxid und 0–5 Mol-% aus Kohlenoxysulfid.

Wegen dieser besonderen thermischen Verhältnisse und der sehr hohen Reaktivität (z. B. gegen Feuchtigkeitsspuren) ist es ausgesprochen schwierig, diese Isocyanate zu isolieren. Die besten Ergebnisse wurden in kleinen Sublimationsapparaturen erzielt, in denen das trockene Dion mit Wendeln aus V2A-Draht (zur besseren Wärmeübertragung) gemischt und überschichtet worden war (s. Versuchsteil). Aus derartigen Apparaturen glückte auch die Hochvakuum-Destillation der Isocyanate 4a, c und d.

Die beiden bisher dargestellten Alkyldien-thiazolidin-dione 3 zerfallen beim Erhitzen in unbekannter Weise (keine Isocyanatbande).

Die Thioacyl-isocyanate sind rote bis violette Verbindungen; soweit isoliert, bilden sie Öle oder niedrig schmelzende Kristalle. Die Farbigkeit beruht auf einer Vorbande geringer Extinktion (4a:  $\lambda_{\text{max}}$  518 m $\mu$ . ( $\log \epsilon$  1.87), 4d:  $\lambda_{\text{max}}$  527 m $\mu$ . ( $\log \epsilon$  2.11)).

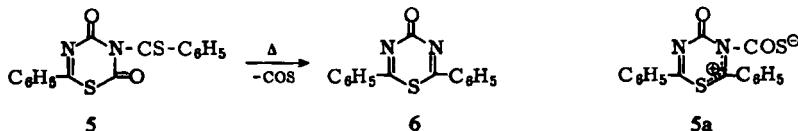
Die Isocyanatbande (Tab.) liegt im erwarteten Bereich<sup>10)</sup> (Benzoylisocyanat: 2225/cm). Öfter zeigt sich nebenher, abhängig vom Reinheitsgrad, eine Bande bei 2040/cm unbekannter Herkunft. Besonders deutlich wurde sie bei 4b beobachtet: sie trat bei der Zersetzung des Dions fast gleichzeitig mit der Isocyanatbande auf und blieb, anders als letztere, auch bei längerem Erhitzen der Reaktionslösung erhalten.

Verbindung 4a ist sublimierbar und mit Methylcyclohexan-Dämpfen etwas flüchtig. Sie kann – unter striktem Feuchtigkeitsausschluß – kurze Zeit aufbewahrt werden. Mit nucleophilen Agentien, polaren Mehrfachbindungssystemen und Isonitrilen geht sie Reaktionen ein, die in weiteren Aufsätzen der Reihe behandelt werden.

10) Die entsprechenden Nitrile absorbieren praktisch an gleicher Stelle, doch ist ihre Extinktion viel geringer.

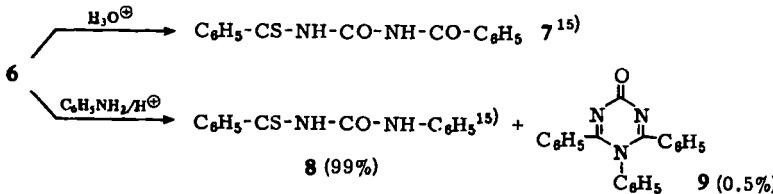
## D. DIMERE THIOACYL-ISOCYANATE UND ANDERE FOLGEPRODUKTE

Isoliertes, verschlossen aufbewahrtes Thiobenzoyl-isocyanat verändert sich allmählich beim Stehenlassen; die Farbe vertieft sich, im IR-Spektrum treten Carbonylbanden auf, schließlich kristallisiert das Ganze. Entsprechendes beobachtet man bei der Herstellung des Isocyanates in Methylcyclohexan, wenn das Erhitzen länger fortgesetzt wird (daneben laufen Reaktionen zu braunen, unaufgeklärten Verbindungen). Nach beiden Methoden erhält man tiefviolette, verhältnismäßig beständige Kristalle, die nach Analyse und Molekulargewicht aus dimerem Thiobenzoyl-isocyanat bestehen<sup>11)</sup>. Für eine derartige Verbindung sind eine Reihe cyclischer Formulierungen (4, 6 und 8-gliedrige Ringe) denkbar; wir halten Formel 5 für zutreffend. Für diese spricht 1. das Fehlen einer Isocyanatbande (schließt C=S-Addition in 1,4 des Partners aus), 2. die Lage der beiden Carbonylbanden bei 1703 und 1652/cm (in KBr) (schließt einen Uretidiontyp  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{S})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$  aus), 3. die ausgeprägte Farbigkeit (schließt achtgliedrigen Ring aus), 4. die große Ähnlichkeit der Vorbande ( $\lambda_{\max} 535 \text{ m}\mu (\log \epsilon 1.76)$  in Dioxan) mit der des N-Thiobenzoyl-succinimids<sup>2)</sup> ( $\lambda_{\max} 535 \text{ m}\mu (\log \epsilon 1.83)$  in Methanol<sup>12)</sup>; in beiden Fällen ist der gleiche Chromophor wirksam (vgl. hierzu l. c.<sup>6)</sup>). Diese Auffassung wird durch das Ergebnis des thermischen Abbaus unterstützt. Erhitzt man das Dimere zwei Stunden in Methylcyclohexan<sup>13)</sup> mit Zusatz von wenig Aceton oder Essigester, so entsteht unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid das farblose Diaza-thiopyron 6:



Formel 5 lässt diesen Vorgang, der vielleicht über das Zwitterion 5a führt, zwanglos verstehen. Die Umsetzung<sup>14)</sup> Dehydracetsäure  $\xrightarrow{-\text{CO}_2}$  2,6-Dimethyl-γ-pyron bietet eine verwandte Erscheinung.

Verbindung 6 wird durch folgende Umsetzungen charakterisiert und gestützt:



<sup>11)</sup> Thionaphthoyl-(1)-isocyanat gibt ebenfalls ein Dimeres, dem wir eine 5-analoge Struktur zuordnen.

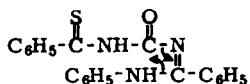
<sup>12)</sup> Dissertation. H. Horstmann, Univ. Bonn 1959.

<sup>13)</sup> Man kann hierzu unmittelbar vom Thiazolin-dion ausgehen.

<sup>14)</sup> F. Feist, Liebigs Ann. Chem. 257, 273 (1890).

<sup>15)</sup> Unabhängig aus Thiobenzoyl-isocyanat und Benzamid (7) bzw. Anilin (8) hergestellt.

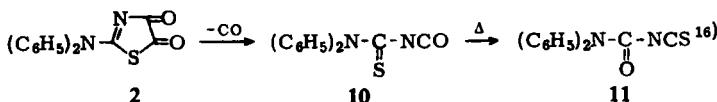
Die letztgenannte Reaktion ist wegen des starken Überwiegens von **8** überraschend. Es wird vermutet, daß zunächst einheitlich der Ring von **6** am Schwefel geöffnet wird. Diesem schließt sich dann in der Hauptsache Eliminierung von Benzonitril (das nachgewiesen wurde) gemäß folgendem Schema an:



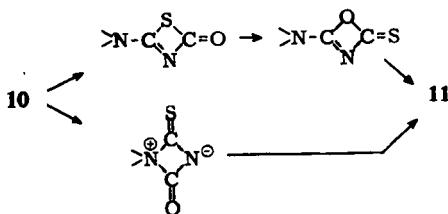
Zum geringen Teil erfolgt alternativ Recyclisierung unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung.

#### E. UMLAGERUNG

Anders als die übrigen Thioacyl-isocyanate verhält sich Diphenylthiocarbamoylisocyanat (**10**). Seine Vorstufe, das Dion **2**, ist thermisch stabiler als die meisten Verbindungen **1** (von **1e** abgesehen). Zersetzt man es etwas oberhalb von  $100^\circ$  in Decalin, so tritt zwar zunächst die Isocyanatbande bei  $2230/\text{cm}$  auf, sie verschwindet aber bald zu Gunsten einer immer stärker werdenden Bande bei  $1970/\text{cm}$ . Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl ab, das bei geeigneter Behandlung in fast farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt  $79^\circ$  erstarrt, die nach Analyse, Molekulargewicht und Reaktionen Diphenylcarbamoylsenföl (**11**) sind. Wir nehmen folgende Umsetzungsreihe an:



Die eigenartige Umlagerung von **10** nach **11** lässt unseres Erachtens hauptsächlich die folgenden zwei Deutungsmöglichkeiten zu:



Nach beiden Versionen kommt primär eine innermolekulare Acylierung ins Spiel. Eine Entscheidung zwischen den beiden Wegen (prinzipiell mit Isotopen zu erreichen, Versuche dieser Art sind im Gang) ist nach dem vorliegenden Material noch nicht möglich.

Den Farbenfabriken *Bayer*, insbesondere Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *O. Bayer*, sind wir für Förderung auch dieser Arbeit dankbar.

<sup>16)</sup> Verbindung **11** haben *A. E. Dixon* (J. chem. Soc. [London] **75**, 393 (1899)) und später *B. Johnson* und *L. H. Levy* (J. Amer. chem. Soc. **38**, 458 (1907)) aus Chlorameisensäure-diphenylamid und Metallrhodanid unrein als Öl gewonnen. Das Anilin-Addukt dieses Öls ist mit dem von **11** identisch. Übrigens reagiert **11** anders als *Dixon* angibt — mit Äthanol bereits bei Raumtemperatur zum entsprechenden Thiourethan.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

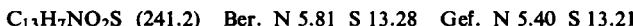
Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, die Zersetzungspunkte („3-Sekunden-Punkte“) auf der Kofler-Heizbank ermittelt. Die Angaben der Ausbeuten wurden auf ganze Zahlen auf- bzw. abgerundet.

#### *Thiazolin-dione-(4.5)*

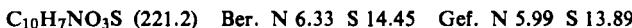
*Allgemeine Darstellung:* Nach *Goerdeler* und *Horstmann*<sup>2)</sup> wird unter Feuchtigkeitsausschluß zu dem in absolutem Aceton vorgelegten *Oxalychlorid* bei -20° unter Rühren die ber. Menge *Thioamid* in absolutem Aceton getropft (anfangs langsam, damit der ausfallende Niederschlag gut filtrierbar wird). Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung und führt noch einige Min. (maximal 5). Dann wird die in hoher Reinheit angefallene Verbindung schnell abgesaugt, sofort mit absolutem Aceton mehrmals gewaschen und im Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure getrocknet (die Schwefelsäure wird mehrmals erneuert).

1. *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)*<sup>2)</sup> (1a): Aus 45 ccm (0.50 Mol) *Oxalychlorid* in 300 ccm absolutem Aceton und 68.5 g (0.50 Mol) *Thiobenzamid* in 220 ccm absolutem Aceton. Ausb. 81.8 g (92%) (Lit.<sup>2)</sup>: 83%).

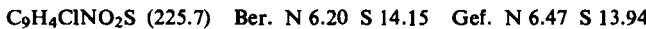
2. *2-[Naphthyl-(1)]-thiazolin-dion-(4.5)* (1b): Aus 8.47 g (66.0 mMol) *Oxalychlorid* in 39 ccm absolutem Aceton und 12.47 g (66.0 mMol) *Thio-a-naphthamid* in 30 ccm absolutem Aceton. Ausb. 13.5 g (84%). Aus trockenem Essigester orangerote Nadeln, Schmp. 171° (Zers.).



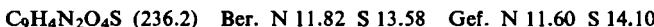
3. *2-[p-Methoxy-phenyl]-thiazolin-dion-(4.5)* (1c): 25.5 g (200 mMol) *Oxalychlorid* in 150 ccm absolutem Aceton und 33.4 g (200 mMol) *p-Methoxy-thiobenzamid* in 100 ccm absolutem Aceton liefern 22 g (49%) 1c. Tiefgelbe Nadeln aus Essigester, Schmp. 141° (Zers.).



4. *2-[p-Chlor-phenyl]-thiazolin-dion-(4.5)* (1d): Aus 5.08 g (40.0 mMol) *Oxalychlorid* in 30 ccm absolutem Aceton und 6.85 g (40.0 mMol) *p-Chlor-thiobenzamid* in 30 ccm absolutem Aceton. Ausb. 7.15 g (79%). Gelbe Rhomben aus Essigester, Schmp. 140° (Zers.).



5. *2-[p-Nitro-phenyl]-thiazolin-dion-(4.5)* (1e): 2.25 g (18.0 mMol) *Oxalychlorid* in 15 ccm absolutem Aceton setzt man mit 3.2 g (18.0 mMol) *p-Nitro-thiobenzamid* in 15 ccm absolutem Aceton um. Da das Produkt in Aceton verhältnismäßig leicht löslich ist, wäscht man mit absolutem Äther nach. Ausb. 1.7 g (41%). Bläßgelbe Nadelchen, Schmp. 129° (Zers.).



6. *2-[p-Dimethylamino-phenyl]-thiazolin-dion-(4.5)* (1f): 9.0 g *p-Dimethylamino-thiobenzamid*, in 35 ccm absolutem Pyridin gelöst bzw. suspendiert, werden so langsam und gleichmäßig wie möglich bei -40° zu 6.35 g (50.0 mMol) *Oxalychlorid* in 45 ccm absolutem Tetrahydrofuran gegeben. Man verdünnt mit 50 ccm absolutem Dioxan, führt noch 1/2 Stde. und isoliert den mit Dioxan gewaschenen, tiefvioletten Schlamm. Das nach Trocknen rotbraune Produkt wird pulverisiert, mit Wasser, Aceton und Dioxan gewaschen. Ausb. 9.7 g (83%) dunkelweinrotes, mikrokristallines, analysenreines Pulver, Schmp. 210° (Zers. unter Gasentwicklung zu einem rotbraunen Öl).



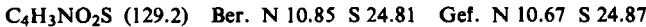
7. *2-Diphenylamino-thiazolin-dion-(4.5)* (2): Aus 1.27 g (10.0 mMol) *Oxalychlorid* in 25 ccm absolutem Tetrahydrofuran und 2.28 g (10.0 mMol) *N,N-Diphenyl-thioharnstoff* (unter Erwärmen (Rückfluß) in 40 ccm absolutem Tetrahydrofuran gelöst) bei 0°. Beim Erwärmen auf

Raumtemperatur fällt die Verbindung langsam aus und wird nach einer Stde. Rühren isoliert (1.8 g). Aus dem eingeengten Filtrat werden weitere 0.3 g erhalten. Gesamtausb. 75%, hellzitronengelbe Prismen (aus Tetrahydrofuran), Schmp. 177° (Zers.).



#### *Thiazolidin-dione-(4.5)*

8. *2-Methylen-thiazolidin-dion-(4.5)* (3a): Unter Rühren wird eine Lösung von 3.0 g (40 mMol) *Thioacetamid* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam bei 0° zu 3.5 ccm (40 mMol) *Oxalylchlorid* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Danach röhrt man 2 Std. bei 15°, gibt 50 ccm Methylcyclohexan hinzu und engt im Rotationsverdampfer (Trockenrohr) bis zur starken Niederschlagsbildung ein. Das isolierte Kristallisat (2.98 g) wird mit Petroläther gewaschen und durch mehrfaches Lösen in möglichst wenig absol. Tetrahydrofuran und Ausfällen mit Äther/Methylcyclohexan (1:1) gereinigt. Fast farblose Kristalle, Schmp. 142° (Zers.).



9. *2-Benzyliden-thiazolidin-dion-(4.5)* (3b): Eine Lösung von 1.51 g (10.0 mMol) *Phenylthioacetamid* in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran wird langsam unter Rühren bei -10° zu 1.27 g (10.0 mMol) *Oxalylchlorid* in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Danach gibt man 30 ccm absol. Äther hinzu, röhrt noch weitere 10 Min. und isoliert den mit Äther gewaschenen, schon sehr reinen Niederschlag. Ausb. 1.5 g (73%) hellzitronengelbe Blättchen, Schmp. 220° (Zers.).



Gef. C 57.58 H 3.55 N 6.51 S 15.76 Mol.-Gew. 187 (kryoskop. in DMS)

#### 10. *Thiobenzoyl-isocyanat* (4a)

a) Durch Sublimation: In einer kleinen Vakuum-Sublimationsapparatur mit Kühlfinger werden 0.95 g (5.0 mMol) *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)* (1a) innig mit der doppelten Volumenmenge V2A-Spiralen ( $2 \times 2 \times 0.2$  mm, für Destillationskolonnen) gemischt und noch etwa 5 mm hoch überschichtet. Nach Evakuieren auf etwa 0.1 Torr wird das Kühlwasser ange stellt und der Apparat in ein 230° warmes Metallbad eingetaucht. Ein Teil des entstehenden, farbigen *Thiobenzoyl-isocyanates* destilliert und sublimiert ziemlich schnell auf den Kühl finger. Sobald die Tropfen von diesem wieder zurückzufließen beginnen (etwa 2 Min.), stellt man das Reaktionsgefäß in kaltes Wasser. Am Kühlfinger haben sich rosa bis rotviolette Kristalle abgeschieden, die man durch Variation der Kühlwassertemperatur zum wiederholten Schmelzen und Erstarren bringen kann (Schmp. 16.5°). Die Substanz ist instabil und dimerisiert. Mit Luftfeuchtigkeit reagiert sie sofort unter Gasentwicklung und Bildung brauner Öle.

Entsprechend sind 11. *p-Methoxy-thiobenzoyl-isocyanat* (4c) in rosa Kristallen vom Schmp. 31.5 – 33° (Zers.) und 12. *p-Chlor-thiobenzoyl-isocyanat* (4d) vom Schmp. 25.6 – 26° zu erhalten.

b) Durch Vakuum-Destillation: 5.0 g (26 mMol) *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)* werden im Kolben einer kleinen, verkürzten Destillationsapparatur (Destillationsweg maximal 20 cm, auf steigend gute Wärmeisolation) mit V2A-Spiralen, wie unter a) beschrieben, vermischt. Die Apparatur wird auf 0.1 Torr evakuiert (Ölpumpe zuvor mit frischem Öl versehen!). Nun wird durch Unterschieben eines auf 130° vorgeheizten Metallbades das Dion zersetzt und die Badtemperatur bis auf 150° gesteigert. Sobald sich violettrote Dämpfe zeigen, wird das untere Drittel des Auffangkolbens auf -70° gekühlt, wodurch das von 90 – 106° (0.3 – 0.4 Torr) übergehende, violette Öl sich kristallin verfestigt. Nach etwa 7 – 10 Min. ist die Reaktion beendet. Im Destillationskolben befinden sich nur noch braune Öle. Die Apparatur wird dann mit über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem Stickstoff belüftet, der Auffangkolben sofort mit einem gut schließenden Stopfen versehen (diesen mit Klammer befestigen, da durch Einschleppen geringster Mengen

Feuchtigkeit ein Überdruck entsteht). Ausb. 2.7 g (63%). — Das bei Raumtemperatur flüssige Produkt erstarrt nach einer Woche glasartig und kristallisiert dann später langsam durch. Das nach 10 Min. aufgenommene IR-Spektrum weist neben der Isocyanatbande schon die für das Dimere typischen Carbonylbanden auf.

Entsprechend wird *p-Methoxy-thiobenzoyl-isocyanat* (4c) (Badtemperatur 180°, Destillationsweg mit Mantel auf ca. 140° geheizt) mit ca. 43% Ausb. als dunkelrotes Öl, Sdp.<sub>2</sub> 115–130°, und *p-Chlor-thiobenzoyl-isocyanat* (4d) (Badtemperatur 160°, Destillationsweg auf 120° geheizt) zu ca. 85% als violettes Öl, Sdp.<sub>1.5</sub> 108–110°, erhalten.

c) Durch *Thermolyse in Methylcyclohexan*: 5.0 g (26 mMol) *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)* werden in einer mit absolutem trockenem Stickstoff belüfteten Apparatur (Rückflußkübler, KPG-Rührer, Tropfrichter, Trockenrohre) in 30 ccm absolut. über Natrium dest. Methylcyclohexan suspendiert, mit Hilfe eines schon auf 100° erwärmten Metallbades erhitzt und dann bei etwa 93° Metallbadtemperatur (Kontaktthermometer!) zur Zersetzung gebracht. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat (etwa nach 7 Min.), wird das Metallbad entfernt und die Apparatur mit Eis/Wasser gekühlt. Dabei scheidet sich teilweise das Isocyanat zusammen mit anderen Reaktionsprodukten als ein tiefviolettröter Sirup ab. Die darüber stehende Lösung ist etwas heller gefärbt. Der Gesamtansatz enthält mindestens 70% Isocyanat; er ist in dieser Form nur kurzfristig haltbar: „Standardansatz“.

Ersetzt man in der oben geschilderten Apparatur den Rückflußkübler durch eine Destillationsbrücke, so läßt sich nach Erhöhung der Badtemperatur auf 120° ein kleiner Teil des Isocyanates zusammen mit Methylcyclohexan abdestillieren. Trockenes Methylcyclohexan wird dabei laufend aus dem Tropfrichter ergänzt, das Übergehende wird allmählich farbschwächer. Innerhalb von 20 Min. werden so etwa 100 ccm einer violetten Lösung, die ca. 50 mg *Thiobenzoyl-isocyanat* enthält, gewonnen. Sie ist nur wenige Std. haltbar. Abs.-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  520 m $\mu$  (log e 1.85), IR-Spektrum: Banden bei 2225 (stark), 2040/cm (schwach).

*Gehaltsbestimmung*: Zwei 10-ccm-Proben (a und b) und eine 25-ccm-Probe (c) wurden jeweils in eine Lösung von 0.4 ccm trockenem *Anilin* in 40 ccm absolut. Methylcyclohexan gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Nach 12 Std. wurden die Niederschläge (*N-Thiobenzoyl-N'-phenyl-harnstoff*) abfiltriert, getrocknet und gewogen: a: 7.3 mg; b: 7.8 mg; c: 19.2 mg.

Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden weitere 1.7 mg erhalten, die den Einzelansätzen proportional zugerechnet wurden. Im Mittel ergibt sich daraus eine Konzentration von  $3 \times 10^{-3}$  Mol/l.

13. *Darstellung weiterer Thioacyl-isocyanate in Methylcyclohexan bzw. Decalin-Lösung*: Die Reaktionen werden nach dem Muster des „Standardansatzes“ ausgeführt. Die Bedingungen für die einzelnen Verbindungen finden sich in der Tab. (S. 2958). Für die Metallbadtemperatur wählt man die obere angegebene Grenze der „optimalen Zersetzungstemperatur“.

14. *6-Phenyl-3-thiobenzoyl-1,3,5-thiadiazin-dion-(2.4) (5)*: Das nach 10b dargestellte monomere *Thiobenzoyl-isocyanat* hatte nach 2 Wochen Stehenlassen bei Raumtemperatur quantitativ das Dimere 5 gebildet. Schmp. 111° (Zers.).

5 läßt sich auch aus dem „Standardansatz“ gewinnen, wenn man diesen unter Feuchtigkeitsausschluß in eine 2-Schenkel-Apparatur umfüllt und während 24 Std. der Kristallisation überläßt. Ausb. 1.0 g (24%) violettrote Nadeln (aus absolut. Benzol/Methylcyclohexan), Schmp. 111° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (326.4) Ber. N 8.59 S 19.64

Gef. N 8.54 S 19.30 Mol.-Gew. 303, 314 (ebullioskop. in Aceton)

15. 6-[*Naphthyl-(1)*]-3-[*thionaphthoyl-(1)*]-1,3,5-thiadiazin-dion-(2,4): 2.41 g (10.0 mMol) 2-[*Naphthyl-(1)*]-thiazolin-dion-(4,5) (**1b**) werden bei 110° Badtemperatur in 25 ccm absol. Decalin (Rundkölbchen, Trockenrohr) zersetzt. Mit der beginnenden Gasentwicklung färbt sich die Lösung dunkelrot, dann fallen plötzlich olivgrüne, feinfilzige Kristallnadeln aus. Man kühlt ab, versetzt mit 25 ccm absol. Aceton und erwärmt erneut. Beim Abkühlen kristallisieren 0.98 g (46%) olivgrüne Nadeln (in Lösung dunkelrot bis violett), Schmp. 166° (Zers., Geruch nach Pilzen).

$C_{24}H_{14}N_2O_2S_2$  (426.5) Ber. S 15.01 Gef. S 14.58 Mol.-Gew. 385 (kryoskop. in DMS)

16. 2,6-Diphenyl-1,3,5-thiadiazinon-(4) (**6**)

a) 5.0 g (26 mMol) 2-*Phenyl-thiazolin-dion-(4,5)* (**1a**) werden in 25 ccm siedendem, absolutem Methylcyclohexan (Rückflußkübler, Trockenrohr) zersetzt. Nach beendeter Gasentwicklung und Zugabe von 5 ccm absol. Essigester wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach Zugabe von weiteren 5 ccm absol. Essigester stehengelassen. Nach 14 Stdn. haben sich strohgelbe Kristalle abgeschieden. Ausb. 1.4 g (40%).

b) 0.557 g (1.7 mMol) dimeres Thiobenzoyl-isocyanat **5** werden in 10 ccm absol. Methylcyclohexan und 0.5 ccm absol. Aceton 2 Stdn. und nach Zugabe von 5 ccm absol. Essigester noch 1 weitere Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man 14 Stdn. kristallisieren. Ausb. 0.37 g (81%), gelbliche Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus absol. Essigester/Methylcyclohexan farblose Nadeln, Schmp. 149°, bilden. (Gibt man die Kristalle oberhalb von 280° auf die Kofler-Bank, so schäumen sie unter Bildung violetter Dämpfe auf.)

$C_{15}H_{10}N_2OS$  (266.3) Ber. N 10.51 S 12.04

Gef. N 10.21 S 12.18 Mol.-Gew. 235 (ebullioskop. in Aceton)

17. *N-Benzoyl-N'-thiobenzoyl-harnstoff* (**7**): 266 mg (1.00 mMol) **6** werden in 5 ccm Aceton im Reagenzglas mit ein paar Tropfen Wasser und einem Tropfen 2*n* HCl kurz auf etwa 40° erwärmt. Die Lösung verfärbt sich zusehends orange. Nach 1/2 Stde. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und eine weitere halbe Stde. stehengelassen. Die rosafarbenen Nadeln werden filtriert und getrocknet. Ausb. 270 mg (95%). Die Verbindung ist identisch mit einem aus Thiobenzoyl-isocyanat und Benzamid erhaltenen Präparat.

18. *N-Phenyl-N'-thiobenzoyl-harnstoff* (**8**): 399 mg (1.50 mMol) **6** werden in 10 ccm absolutem Aceton mit 0.2 ccm trockenem Anilin versetzt. Man leitet dann wenige Sek. trockenen Chlorwasserstoff über die Oberfläche und erwärmt (Trockenrohr), bis sich alles unter Orangefärbung gelöst hat. Nach mehrstdg. Stehenlassen isoliert man 0.38 g (99%) **8**. Die Verbindung ist identisch mit einem aus Thiobenzoyl-isocyanat und Anilin erhaltenen Präparat. Aus der Mutterlauge fallen nach einiger Zeit wenige Kristalle von 1,2,6-Triphenyl-1,4-dihydro-1,3,5-triazinon-(4) (**9**) aus.

19. *Diphenylcarbamoyl-senföl* (**11**): 2.82 g (10.0 mMol) **2** werden in 30 ccm absol. Decalin bei einer Badtemperatur von etwa 140° zersetzt (Apparatur s. „Standardansatz“). Die Lösung wird noch 3 Min. nach Beendigung der Gasentwicklung bei derselben Temperatur gehalten, dann auf 0° abgekühlt, wobei sie milchig-trübe wird. Nach Zugabe von 1 ccm absol. Äther kristallisiert allmählich ein farbloser, flockiger Niederschlag (evtl. erst nach wiederholtem, schwachem Erwärmten und Abkühlen), verunreinigt mit geringen Mengen an gelben, ölichen Produkten. Ausb. 2.1 g (83%). — Nach verlustreichem Umkristallisieren (2 g in 10 ccm Äther und 50 ccm absol. Methylcyclohexan) erhält man fast farblose Nadeln, Schmp. 79°.

$C_{14}H_{10}N_2OS$  (254.3) Ber. N 11.01 S 12.61

Gef. N 10.87 S 12.57 Mol.-Gew. 251, 258 (kryoskop. in Dioxan)

Die Verbindung ist in der Lit.<sup>16)</sup> als Öl beschrieben.

20. *N-Diphenylcarbamoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester*: 2.54 g (10.0 mMol) 11 werden in 20 ccm absol. Äther mit 1 ccm absol. Äthanol versetzt. Nun werden noch 5 ccm absol. Benzol und 25 ccm absol. Ligroin hinzugefügt und 10 Min. auf 40° erwärmt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung in fast farblosen Nadeln (leichter Gelbstich) analysenrein an. Schmp. 101° (langsame Zers.), Ausb. 1.2 g (40%).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (300.3) Ber. N 9.33 S 10.68 Gef. N 9.12 S 10.87

21. *1,1,5-Triphenyl-4-thio-biuret*

a) Aus *Diphenylamino-thiazolin-dion-(4.5)* (2): 1.41 g (5.0 mMol) 2 werden in 25 ccm absol. Decalin bei etwa 140° zersetzt (s. „Standardansatz“), nach 3 Min. auf 0° abgekühlt und mit 0.6 ccm (5.0 mMol) trockenem Anilin in 10 ccm trockenem Äther tropfenweise versetzt. Der anfallende farblose Niederschlag wird noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann abfiltriert. Ausb. 1.62 g (93%), Schmp. 171° (Zers.) (Lit.<sup>16</sup>: 163.5°).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS (347.4) Ber. N 12.08 S 9.22

Gef. N 11.78 S 9.30 Mol.-Gew. 358, 343 (kryoskop. in Dioxan)

b) Aus *Diphenylcarbamoyl-rhodanid*: Das Verfahren von Johnson und Levy<sup>16</sup> wurde folgendermaßen modifiziert: 0.5 g *Diphenylcarbamoyl-rhodanid* erhitzte man in 10 ccm Methylcyclohexan und 2 Tropfen Dimethylformamid 1/2 Stde. unter Rückfluß und brachte es dann bei Raumtemperatur mit Anilin zur Reaktion. Schmp. 171° (Zers.). [123/65]