

Joachim Goerdeler, Rolf Schimpf<sup>1)</sup> und Marie-Luise Tiedt<sup>2)</sup>

Über Thioacyl-isocyanate, VIII<sup>3)</sup>

## Cycloadditionen zu 1.3.5-Oxathiazinen und 1.3.5-Thiadiazinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 15. Juni 1972)

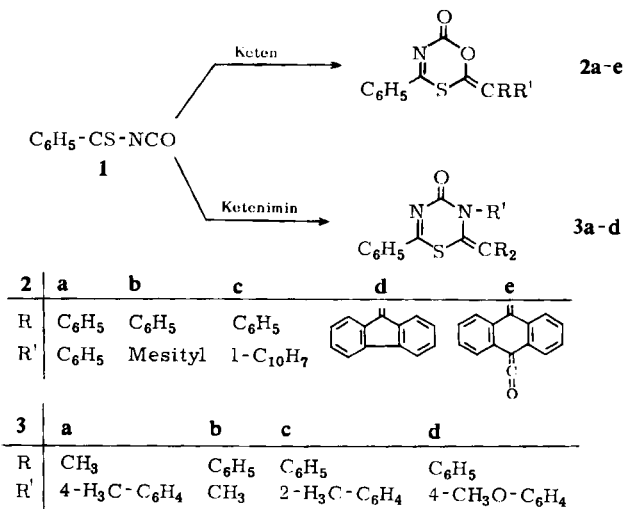
Thiobenzoyl-isocyanat reagiert mit aromatischen Ketenen und aromatischen Ketenimininen im Sinne einer 4 + 2-Cycloaddition zu den Heterocyclen **2a–e** und **3a–d** der Überschrift.

### Thioacyl Isocyanates, VIII<sup>3)</sup>

#### Reaction with Ketenes and Ketene Imines to Form 1.3.5-Oxathiazines and 1.3.5-Thiadiazines

Thiobenzoyl isocyanate undergoes 4 + 2 cycloaddition with aromatic ketenes and aromatic ketene imines to yield the title heterocyclic compounds (**2a–e**, **3a–d**).

Thioacyl-isocyanate sind hervorragend zu Cycloadditionen nach dem 4 + 2-Prinzip befähigt. Als Partner kommen u. a. Isocyanate und Carbodiimide in Frage<sup>4)</sup>. Wir fanden, daß auch manche Ketene und Ketenimine entsprechend reagieren:



1) Auszug aus der Diplomarbeit R. Schimpf, Univ. Bonn 1967.

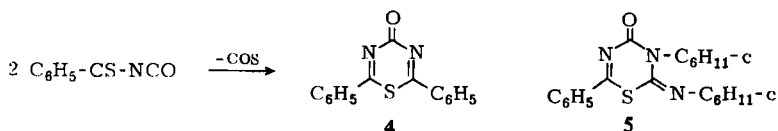
2) Auszug aus der Dissertation M.-L. Tiedt, Univ. Bonn 1970.

3) VII. Mittel.: J. Goerdeler und R. Weiss, Chem. Ber. 100, 1627 (1967).

4) J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 3831 (1965).

Die Umsetzungen ließen sich sowohl mit gesondert hergestelltem **1** vornehmen (die Reaktion mit den Ketenen erfolgte fast momentan), als auch durch Erwärmen des Heterocumulens mit 2-Phenyl-thiazolindion.

Keine Verbindungen des Typs **2** wurden mit Methylphenylketen, Dimethylketen und Keten erhalten. Statt dessen verwandelte sich das Isocyanat bei deren Gegenwart in das bekannte Thiadiazinon **4**<sup>5)</sup>:



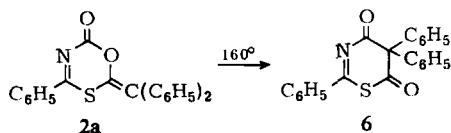
Möglicherweise spielt das Keten die Rolle des COS-Acceptors. -- Diketen und [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl]-äthoxycarbonyl-keten reagierten nicht mit **1**.

Stereoisomere wurden bei den Verbindungen **2b, c** nicht isoliert.

Die gelben bis roten Verbindungen **2** besitzen charakteristische IR-Banden bei 1735–1750 (C=O), 1580–1605 (C=C) und 1525–1535/cm (C=N); die gelben Verbindungen **3** bei 1660–1675 (C=O), 1580–1630 (C=C) und 1535–1540/cm (C=N) (in  $\text{CHCl}_3$ ). Die letztgenannten Banden stimmen recht gut mit denen der Verbindung **5**<sup>4)</sup> überein (C=O: 1675, C=N endocyclisch 1570/cm in KBr).

Das NMR-Spektrum von **3a** enthält 3 Methylsignale bei  $\tau$  7.70; 8.07; 8.57 (in  $\text{CDCl}_3$ ).

Abwesenheit einer  $\text{>C=S}$ -Gruppe in den Verbindungen **3** wird durch das UV-Spektrum und die negative Feigl-Probe erhärtet. Eine interessante thermische Umlagerung wurde bei **2a** beobachtet:



Die farblose Verbindung **6** zeigt Carbonylbanden bei 1690 und 1722/cm (in  $\text{CHCl}_3$ ). Die übrigen Keten-Addukte **2** ließen sich nicht entsprechend umwandeln.

Wir danken der *Dr. Carl Duisberg-Stiftung* für ein Stipendium.

<sup>5)</sup> J. Goerdeler und H. Schenck, Chem. Ber. **98**, 2954 (1965).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte 3 Sekunden nach dem Aufstreuen mit einer Kofler-Heizbank bestimmt. Die Ausbeuten beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf einmal umkristallisierte Verbindung.

In den folgenden Vorschriften wird das Ausgangsmaterial 2-Phenyl-thiazolindion-(4.5)<sup>5)</sup> abgekürzt als „Dion“ bezeichnet.

1) *Thiobenzoyl-isocyanat* (1): Zur Herstellung der Standardlösung werden 1.91 g (0.01 Mol) reines „Dion“<sup>6)</sup> in einem trockenen 100-ccm-Rundkolben mit 20 ccm absol. Toluol versetzt und nach Aufsetzen eines kurzen Luftkühlers mit Trockenrohr unter ständigem Schütteln in ein auf 100° vorgeheiztes Ölbad getaucht. Nach etwa 30 Sek. beginnt Gasentwicklung, die bald in Schäumen übergeht und 5–7 Min. anhält. Während dieser Zeit wird dauernd kräftig geschüttelt und die Badtemp. aufrecht erhalten. Wenn die Schaumdecke plötzlich zerreißt, ist die Reaktion beendet (längeres Erhitzen ist schädlich). Man schreckt dann die tiefviolette Lösung durch Eintauchen des Kolbens in ein Kältebad ab und setzt das Präparat möglichst bald ein. Die Ausb. ist meist fast quantitativ (Methode a). — Gelegentlich wurde der Reaktionspartner von vornherein zugegeben. Das gemeinsame Erhitzen geschah dann, wie oben beschrieben (Methode b).

### 2) 4-Phenyl-2-diphenylmetylen-2.6-dihydro-1.3.5-oxathiazinon-(6) (2a)

a) *Aus Azibenzil*: 1.91 g „Dion“ (0.01 Mol) und 2.2 g (0.01 Mol) Azibenzil wurden in 14 ccm Toluol in ein auf 80° geheiztes Ölbad gebracht und innerhalb von 10 Min. auf 100° erwärmt (starke Gasentwicklung). Danach wurde die dunkelrote, nicht ganz klare Lösung schnell auf 0° gekühlt. Hierbei fielen 1.9 g eines orangefarbenen Niederschlages aus. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0.26 g isoliert. Gesamtausb. 2.16 g (60%). Sattgelbe Oktaeder (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 158° (dabei Umlagerung in 6).

b) *Aus Diphenylketen*: 1.91 g (0.01 Mol) „Dion“ und 1.94 g (0.01 Mol) Diphenylketen wurden in 10 ccm Toluol innerhalb von 11 Min. von 65 auf 100° erwärmt. Beim Abkühlen auf 0° fielen 2.5 g orangefarbenes Produkt, nach Abziehen des Toluols und Aufnehmen des Rückstandes in Äther noch weitere 0.27 g, an. Gesamtausb. 2.77 g (78%). Aus Äthanol/Petroläther/Aceton (7 : 2 : 1) sattgelbe Oktaeder, Schmp. 160° (Umlagerung).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (357.5) Ber. C 73.92 H 4.25 N 3.92 S 8.96

Gef. C 74.13 H 4.50 N 4.06 S 9.01

Mol.-Gew. 354 (kryoskop. in Dioxan)

3) 4-Phenyl-2-[phenyl-mesityl-metylen]-2.6-dihydro-1.3.5-oxathiazinon-(6) (2b): 2.25 g (9.5 mMol) Phenyl-mesityl-keten<sup>7)</sup> in 10 ccm Toluol wurden schnell zu einer Lösung von Thiobenzoyl-isocyanat aus 1.86 g (9.8 mMol) „Dion“ in 20 ccm Toluol gegeben. Die Lösung entfärbte sich spontan; es fiel sogleich ein rötlich-gelber Niederschlag aus. Ausb. 3.25 g (82%) orangefarbene Rhomben (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 174° (Zers.), gut löslich in Essigester, Chloroform, Tetrachlormethan und Benzol, weniger in Aceton, schwer löslich in Äther und Petroläther.

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S (399.5) Ber. N 3.51 S 8.01 Gef. N 3.69 S 7.69

UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> 287 nm (log ε 4.5), 390 (3.4).

4) 4-Phenyl-2-[phenyl-naphthyl-(1)-metylen]-2.6-dihydro-1.3.5-oxathiazinon-(6) (2c): 2.44 g (0.01 Mol) Phenyl-naphthyl-(1)-keten<sup>8)</sup> in 10 ccm Toluol wurden zu einer Standardlösung von

<sup>6)</sup> Das Präparat soll leuchtend gelb und frei von Schwefelwasserstoff-Geruch sein.

<sup>7)</sup> R. C. Fuson, L. J. Armstrong, J. W. Kreisley und W. J. Schenk, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1464 (1944).

<sup>8)</sup> H. Pracejus und G. Wallura, J. prakt. Chem. **19**, 33 (1963).

Thiobenzoyl-isocyanat gegeben. Die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein braunes Öl zurück, das beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte. Ausb. 3.82 g (94%) orangegelbe Oktaeder (aus Benzol), Schmp. 143° (Zers.), löst sich gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther.

$C_{26}H_{17}NO_2S$  (407.4) Ber. N 3.44 S 7.85 Gef. N 3.77 S 7.56  
Mol.-Gew. 428 (ebullioskop. in Dioxan)

5) 4-Phenyl-2-[fluorenyliden-(9)]-2.6-dihydro-1.3.5-oxathiazinon-(6) (2d): 1.90 g (0.01 Mol) *o,o'*-Biphenyl-*keten*<sup>9)</sup> in 40 ccm Benzol wurden mit einem Standardansatz Thiobenzoyl-isocyanat versetzt. Es fielen sofort orangegelbe Kristalle aus. Ausb. 1.53 g (42%). Eine Probe wurde sehr verlustreich durch Chromatographie (Kieselgel; Benzol/Aceton 1:1) gereinigt. Orangegelbe Rhomben, Schmp. 148° (Zers.), in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Dimethylsulfoxid schwer löslich.

$C_{22}H_{13}NO_2S$  (355.3) Ber. N 3.95 S 9.01 Gef. N 3.59 S 9.50

6) 4-Phenyl-2-[10-carbonyl-9.10-dihydro-anthracenyliden-(9)]-2.6-dihydro-1.3.5-oxathiazinon-(6) (2e): 2.32 g (0.01 Mol) 9.10-Dicarbonyl-9.10-dihydro-anthracen („9.10-Anthrachinon-bis-*keten*“)<sup>10)</sup> wurden unter trockenem Stickstoff (Kupferturm) in 20 ccm Benzol gelöst und unter Stickstoffzufuhr zu einem Standardansatz Thiobenzoyl-isocyanat getropft. Die Lösung wurde auf etwa 30 ccm eingeeengt und über Nacht stehengelassen. Die inzwischen ausgefallenen roten Rhomben wurden abgesaugt, mit eiskaltem Äther gewaschen und durch Umfällen aus Methylenchlorid mit Petroläther unter Stickstoff gereinigt. Ausb. 1.65 g (43%) orangefarbene Rhomben, Schmp. 132° (Zers.).

$C_{24}H_{13}NO_3S$  (395.4) Ber. N 3.54 S 8.10 Gef. N 3.48 S 7.68

2e ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung ein. 2e ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Seine Kettenbande liegt bei 2100/cm (CHCl<sub>3</sub>).

7) 6-Phenyl-3-*p*-tolyl-2-dimethylmetylen-3.4-dihydro-2H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (3a): 1.59 g (0.01 Mol) *N-p*-Tolyl-dimethylketenimin<sup>11)</sup> wurden bei Raumtemp. zu einem Thiobenzoyl-isocyanat-Standardansatz gegeben. Die violette Farbe verschwand sofort. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Petroläther versetzt. Dann wurde Benzol zugetropft, bis das Öl sich eben löste. Nach wenigen Min. fielen gelbe Kristalle aus. Ausb. 1.95 g (61%), blaßgelbe verfilzte Nadelchen (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 134°.

$C_{19}H_{18}N_2OS$  (322.4) Ber. N 8.69 S 9.93 Gef. N 9.18 S 10.32

3a ist leicht löslich in Chloroform, Tetrachlormethan und Benzol, mäßig in Äther, schwer löslich in Petroläther. Saure Hydrolyse ergab Schwefelwasserstoff, Isobuttersäure und *p*-Toluidin.

8) 3-Methyl-6-phenyl-2-diphenylmetylen-3.4-dihydro-2H-1.3.5-thiadiazinon-(4) (3b): 2.07 g (0.01 Mol) *N*-Methyl-diphenylketenimin<sup>11)</sup> wurden mit einer Aufschlammung von 1.91 g (0.01 Mol) „Dion“ in 20 ccm Toluol nach Methode b umgesetzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde die Lösung von wenig rotvioletter *N*-Benzoyl-*N'*-thiobenzoyl-harnstoff (Schmp. 220°) abfiltriert, dann etwas eingeeengt. Das Thiadiazinon fiel als gelber Brei aus. Ausb. 1.70 g (46%) orangegelbe Rhomben (aus Benzol), Schmp. 214°.

$C_{23}H_{18}N_2OS$  (370.5) Ber. N 7.56 S 8.64 Gef. N 7.42 S 8.87

<sup>9)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3062 (1906).

<sup>10)</sup> B. F. Goodrich Co. (Erf. A. T. Blomquist) Amer. Pat. 3002024 (26. 9. 1961), C. A. **56**, 8657b (1962).

<sup>11)</sup> C. L. Stevens und J. C. French, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4398 (1954).

9) *6-Phenyl-3-o-tolyl-2-diphenylmethylen-3.4-dihydro-2H-1.3.5-thiadiazinon-(4)* (3c): 1.91 g (0.01 Mol) „Dion“ wurden in 30 ccm Toluol aufgeschlämmt und mit 2.83 g (0.01 Mol) *N-o-Tolyl-diphenylketenimin*<sup>12)</sup> in 5 ccm Toluol versetzt. Nach dem gemeinsamen Erhitzen (Methode b) wurde das Gemisch abgekühlt und der bräunlich gelbe Kristallbrei abgesaugt. Durch Lösen in Chloroform und Filtrieren wurde er von etwa 0.2 g rotvioletter *N-Benzoyl-N'-thiobenzoyl-harnstoff* (schwer löslich in Chloroform) getrennt. Das Thiadiazinon wurde nach Einengen der Lösung mit Petroläther gefällt. Ausb. 2.61 g (56%), blaßgelbe Nadeln (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 224°. Die Verbindung verhält sich in Lösungsmitteln wie 3a.

$C_{29}H_{22}N_2OS$  (446.6) Ber. N 6.27 S 7.17 Gef. N 6.48 S 7.37

10) *6-Phenyl-3-[p-methoxy-phenyl]-2-diphenylmethylen-3.4-dihydro-2H-1.3.5-thiadiazinon-(4)* (3d): 1.50 g (5 mMol) *N-[p-Methoxy-phenyl]-diphenylketenimin*<sup>12)</sup> wurden zu einer Lösung von Thiobenzoyl-isocyanat aus 0.95 g (5 mMol) „Dion“ in 15 ccm Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 10 Min. im Wasserbad auf 40° erhitzt, die dunkelbraun gefärbte Lösung eingengt und stengelassen. Alsbald schied sich ein bräunlicher Kristallbrei ab, der abgesaugt, mit Benzol und Petroläther gewaschen und auf der Tonplatte abgepreßt wurde. Ausb. 1.73 g (37%) blaßgelbe verfilzte Nadeln (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 248°. Die Verbindung verhält sich in Lösungsmitteln wie 3a.

$C_{29}H_{22}N_2O_2S$  (462.6) Ber. N 6.06 S 6.92 Gef. N 6.09 S 7.01  
Mol.-Gew. 489 (ebullioskop. in Dioxan)

11) *2.5.5-Triphenyl-5.6-dihydro-4H-1.3-thiazindion-(4.6)* (6): Erhitzt man 2a 5 Min. auf 160°, so erstarrt die farblos gewordene Schmelze (Ausb. quantitativ). Nach Umkristallisieren aus Äthanol farblose Säulen, Schmp. 192°.

$C_{22}H_{15}NO_2S$  (357.5) Ber. C 73.92 H 4.25 N 3.92 S 8.96  
Gef. C 74.03 H 4.42 N 4.31 S 9.11  
Mol.-Gew. 325 (kryoskop. in Dioxan)

<sup>12)</sup> C. L. Stevens und G. H. Singhal, J. org. Chemistry 29, 34 (1964).