

Reaktionen von α -Bromothiocyanaten

Ahmad Q. Hussein und Johannes C. Jochims *

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 29. September 1978

α -Bromothiocyanate **1**^{1,2)} mit einem β -Wasserstoff spalten HBr zu Vinylthiocyanaten ab (Produkte **2**, **3**, **5**). Wasser hydrolysiert **1** zu Carbonylverbindungen (**7a**). Harte Nucleophile greifen **1** am α -C-Atom unter Substitution des Broms an (Produkte **8 – 12**), weiche Nucleophile lagern sich dagegen an das C-Atom der Isothiocyanatgruppe an (Produkte **14**, **19**). Verbindungen **1** reagieren mit bifunktionellen Nucleophilen zu Heterocyclen (z. B. Produkte **16**, **21**). Die chemischen Eigenschaften der z. T. neuen Verbindungsklassen, z. B. der geminalen Diisothiocyanate **12**, werden untersucht. Der Alkylidenthioharnstoff **14f** zeigt behinderte Rotation um die Amid-CS – N-Bindung ($\Delta G_{394}^{\ddagger} = 82.8 \text{ kJmol}^{-1}$) und um die C = N-Doppelbindung ($\Delta G_{244}^{\ddagger} = 52.9 \text{ kJmol}^{-1}$).

Reactions of α -Bromoisothiocyanates

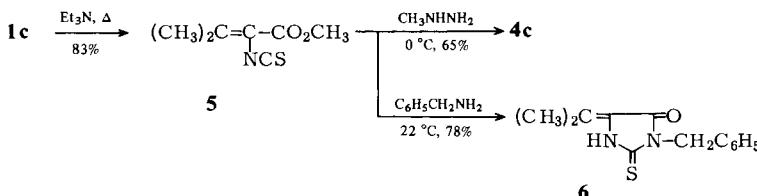
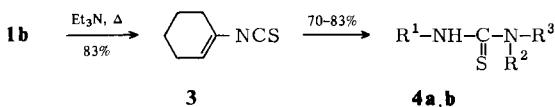
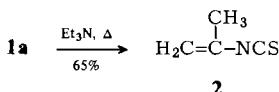
α -Bromoisothiocyanates **1**^{1,2)} with a hydrogen in β -position eliminate HBr to form vinyl isothiocyanates (products **2**, **3**, **5**). Water hydrolyzes **1** to carbonyl compounds (**7a**). Hard nucleophiles attack **1** at the α -C-atom with substitution of bromine (products **8 – 12**), but soft nucleophiles add to the C-atom of the isothiocyanato group (products **14**, **19**). Compounds **1** react with bifunctional nucleophiles to heterocycles (e. g. products **16**, **21**). The chemical properties of the classes of compounds, part of which are new, e. g. the geminal diisothiocyanates **12**, are examined. The alkylidene thiourea **14f** shows hindered rotation around the amide-CS – N bond ($\Delta G_{394}^{\ddagger} = 82.8 \text{ kJmol}^{-1}$) and around the C = N double bond ($\Delta G_{244}^{\ddagger} = 52.9 \text{ kJmol}^{-1}$).

α -Bromothiocyanate **1** gewinnt man durch radikalische Bromierung von sekundären Isothiocyanaten $\text{>CH}-\text{NCS}$ oder primären Senfölen $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NCS}$, wenn R eine aktivierende Gruppe wie Aryl oder $\text{CO}_2\text{R}'$ ist, mit *N*-Bromsuccinimid (NBS)^{1,2)}. Die α -Bromothiocyanate sind reaktionsfähige bifunktionelle Elektrophile, die mit Nucleophilen an den C-Atomen beiderseits des Stickstoffs reagieren können, wie die folgenden Umsetzungen der Verbindungen **1a – f** zeigen.

Die α -Halogenothiocyanate **1a – c**, die ein Wasserstoffatom in β -Stellung zur Senfölgruppe tragen, spalten thermisch oder mit Triethylamin leicht Halogenwasserstoff zu α,β -ungesättigten Isothiocyanaten (**2**, **3**, **5**) ab^{3,4)}. Die HBr-Eliminierung erfolgt so leicht, daß es manchmal nicht gelingt, die α -Bromothiocyanate zu isolieren²⁾. α -Bromierung der im allgemeinen leicht zugänglichen Senföle und anschließende HBr-Abspaltung stellt somit eine einfache Methode zur Darstellung der bisher nur wenig untersuchten Vinylthiocyanate^{3 – 12)} dar.

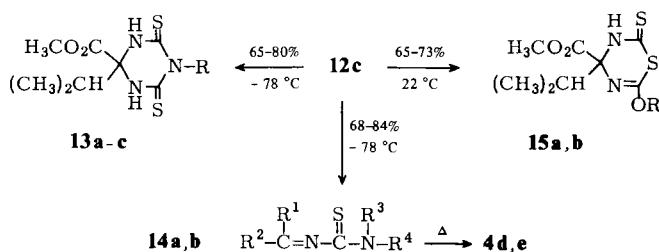
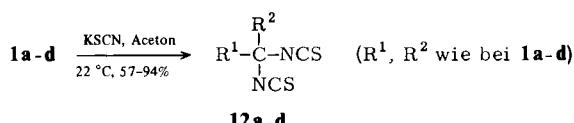
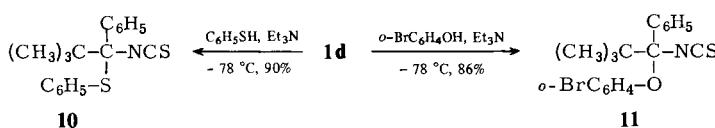
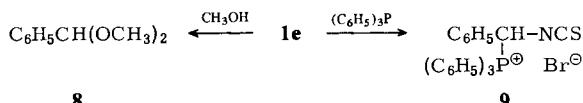
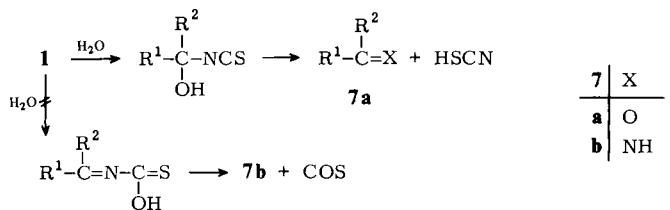
Durch Addition von Aminen bzw. Hydrazinen erhält man Vinylthioharnstoffe und Vinylthiosemicarbazide (**4a – c**) und im Falle **5** das Cyclisierungsprodukt **6**¹⁰⁾.

	R^1	R^2
1a-f		
a	CH ₃	CH ₃
b	—[CH ₂] ₅ —	
c	(CH ₃) ₂ CH	CO ₂ CH ₃
d	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅
e	H	C ₆ H ₅
f	(CH ₃) ₃ C	Br



4	R^1	R^2	R^3	4	R^1	R^2	R^3
a				g	H	CH ₃	CH ₃
b	{ 	H	H	h	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃
c		NH ₂	CH ₃	i	C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	CH ₃
d		C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	j	C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
e	{ (CH ₃) ₂ C=CH-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	k	H	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
f	{ (CH ₃) ₃ C	—[CH ₂] ₅ —		l	C ₆ H ₅ (CH ₃)CH	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
				m	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Harte Nucleophile¹³⁾ greifen die α -Bromsenföle bevorzugt am α -C-Atom unter Substitution des Broms an. Alle Verbindungen **1** hydrolyseren mit Wasser zu den Carbonylverbindungen **7a** und Rhodanwasserstoff und sind daher vor Feuchtigkeit zu schützen. Bei der Hydrolyse von α -Chlorisocyanaten entstehen dagegen Imine **7b**¹⁴⁾. Die Bildung von **7a** im Falle der Isothiocyanate **1** spricht für einen Angriff des Wassers am α -C-Atom. Löst man **1e** in trockenem Methanol, so beobachtet man ¹H-NMR-spektroskopisch die Bildung von Benzaldehyd-dimethylacetal (**8**). Mit Triphenylphosphoran reagiert **1e** zum Phosphoniumsalz **9**. Auch Phenole und Thiophenole setzen sich mit α -Bromisothiocyanaten in Gegenwart von Triethylamin unter Substitution des Broms um (Beispiele **10** und **11**). Von größerem Interesse könnte die Reaktion mit Rho-



13	R
a	C_6H_5
b	$C_6H_5CH_2$
c	$(CH_3)_2N$

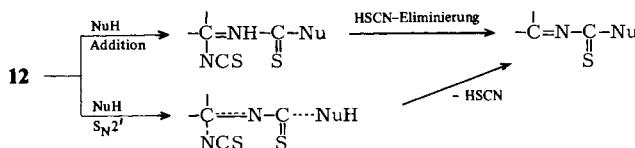
15	R
a	CH_3
b	C_2H_5

14	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	CO ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
b		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂	
d		(CH ₃) ₃ C	CH ₃	C ₆ H ₅
e			-[CH ₂] ₅ -	
f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
g		-[CH ₂] ₅ -	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
h	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
i			-[CH ₂] ₅ -	
j			C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
k	Br	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂

daniden zu den Diisothiocyanaten **12a–d** sein. Geminale Diisothiocyanate scheinen bisher nicht bekannt zu sein. Die Verbindungen **12** zeigen im IR-Spektrum eine sehr starke Senfölbande um 2000 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein N^{13}CS -Signal um $\delta = 140$.

Mit Nucleophilen reagieren die Methandisenföle **12** meist unter Addition an eine NCS-Gruppe und Eliminierung der anderen. So reagieren die Verbindungen **12** selbst bei -78°C mit primären und sekundären Aminen zu den Alkyldenthioharnstoffen **14** (Beispiele **a–d**), einer anscheinend ebenfalls neuen Verbindungsklasse. Mit *N*-Methylhydroxylamin bildet **12d** den Heterocyclus **16**. Diese Reaktionen können zweistufig nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus oder einstufig als $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen ablaufen:

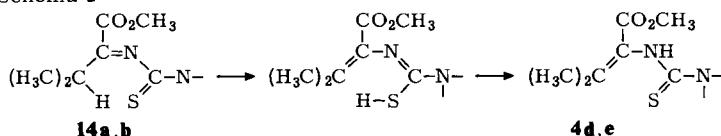
Schema 1



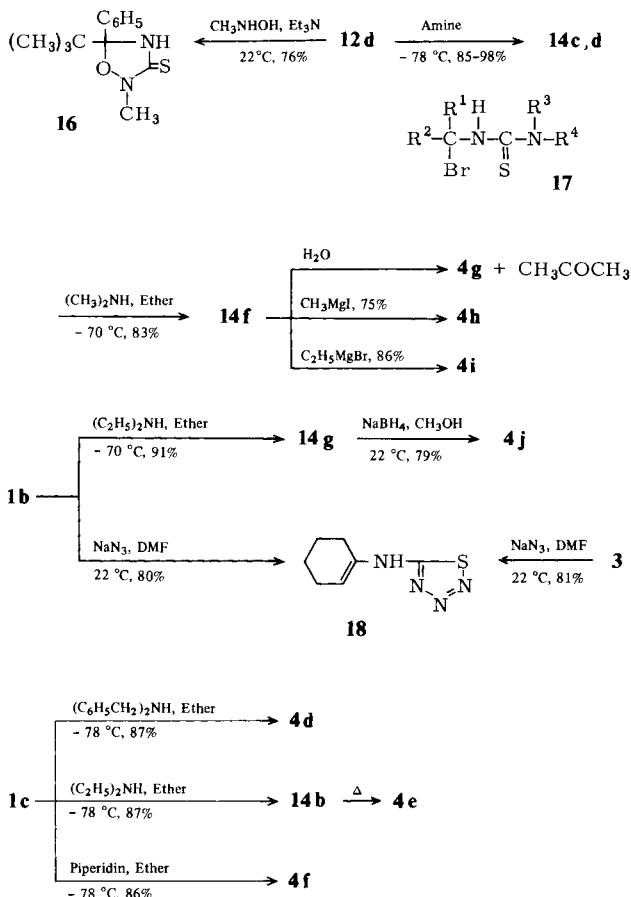
Ein elektronenziehender Substituent erschwert die Abspaltung von HSCN. So reagiert **12c** mit sterisch nicht zu großen primären Aminen zu den Triazinen **13**, mit *tert*-Butylamin und sekundären Aminen jedoch unter HSCN-Eliminierung zu den ungesättigten Thioharnstoffen **14a, b**. Mit Alkoholen erfolgt langsame Umsetzung zu den Thiadiazinen **15**. Die neuerdings bekannt gewordenen geminalen Diisocyanate scheinen bei Reaktionen mit Nucleophilen nicht zur Eliminierung von Cyansäure zu neigen^{15,16}.

Die gelben Alkyldenthioharnstoffe **14a, b** sind photochemisch stabil, erleiden jedoch thermisch eine Umlagerung in die stabileren farblosen Vinylthioharnstoffe **4d, e**. Bei dieser neuartigen Umlagerung sollte es sich um eine thermisch erlaubte und photochemisch verbotene suprafaciale [1,5]-sigmatrope Verschiebung eines Wasserstoffs mit anschließender Enolisierung handeln¹⁷.

Schema 2



Amine und das Azid-Ion greifen die α -Bromisothiocyanate **1** primär an der NCS-Gruppe an, wobei, vermutlich zweistufig nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus, ausschließlich die Alkyldenthioharnstoffe **14** entstehen. Die HBr-Eliminierung erfolgt allerdings selbst bei -78°C so rasch, daß ein Zwischenprodukt **17** in keinem Fall nachgewiesen werden konnte. Ein $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus kann also nicht ausgeschlossen werden. Hervorhebenswert ist vielleicht die Stabilität des Bromalkyldenthioharnstoffs **14k**. α -Chlorisocyanate reagieren mit Aminen nicht einheitlich an der NCO-Gruppe¹⁴.

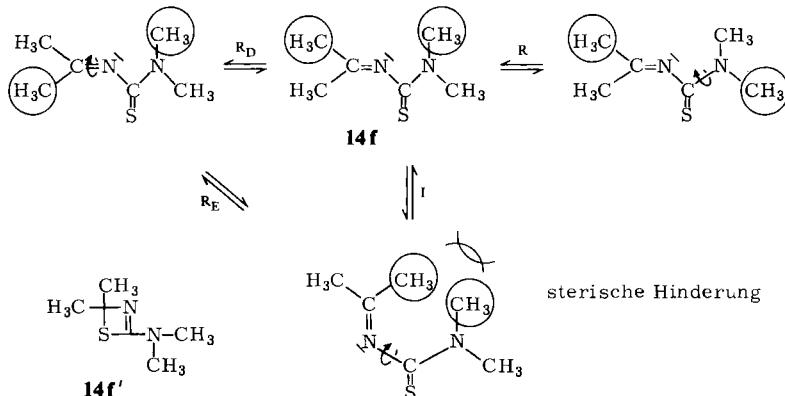


Die Alkylidenthioharnstoffe **14** werden durch Wasser leicht in Thioharnstoffe und Carbonylverbindungen hydrolysiert (Beispiel **14h**). An die C=N-Doppelbindung lagern sich in hohen Ausbeuten Grignard-Reagenzien an (Beispiele **14f, h**). Man hat damit eine neue Synthese mono- bis trisubstituierter Thioharnstoffe **4**. Mit Natriumborhydrid in Methanol wird die C=N-Doppelbindung von **14** reduziert (Beispiele **14g, j**).

Der Alkylidenthioharnstoff **14f** zeigt ein temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Unterhalb von -30°C zeigen die Methylgruppen vier getrennte Signale. Bei Erwärmung der Lösung beobachtet man zunächst bei -29°C Koaleszenz der beiden C-Methylsignale (um $\delta = 2$ in CD_2Cl_2) und schließlich Koaleszenz der beiden N-Methylsignale (um $\delta = 3.1$ in Tetrachlorethen) bei 121°C . Die zugehörigen Gibbschen Aktivierungsenergien betragen in der üblichen Näherung $\Delta G_{244}^\ddagger = 52.9 \text{ kJmol}^{-1}$ und $\Delta G_{394}^\ddagger = 82.8 \text{ kJmol}^{-1}$. Im Molekül laufen also zwei dynamische Prozesse mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten ab (Schema 3):

Der langsamere Prozeß (R) muß der behinderten Rotation um die Thioamid-C–N-Bindung zugeordnet werden. Die entsprechende Barriere beim 1,1-Dimethylthioharnstoff beträgt allerdings nur $\Delta G^\ddagger = 58.2 \text{ kJmol}^{-1}$ ¹⁸⁾ und ist in tetrasubstituierten Thioharnstoffen nur wenig höher¹⁹⁾. Der schnellere dynamische Prozeß ist die Topomerisierung um die C=N-Doppelbindung. Barrie-

Schema 3

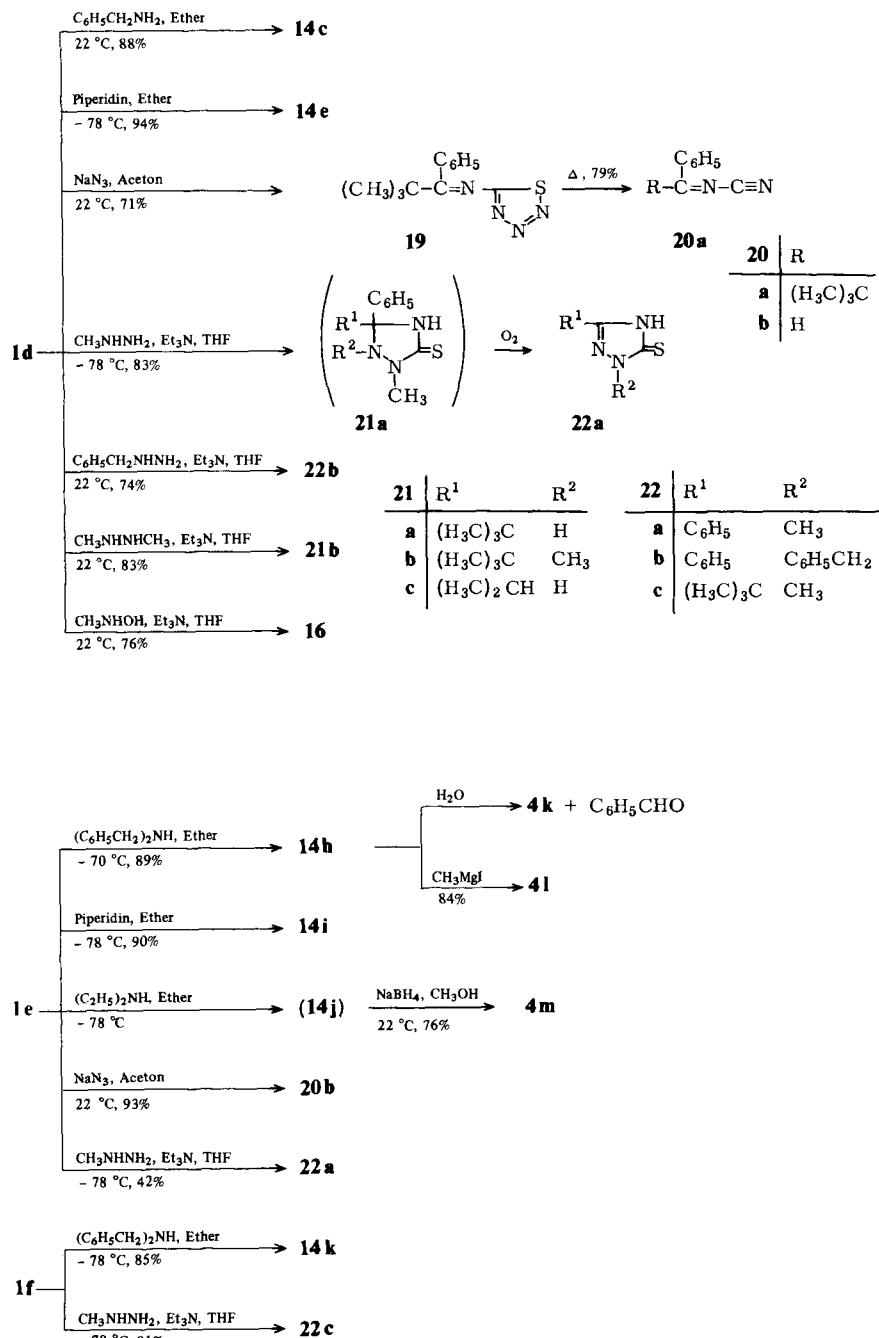


ren der behinderten Rotation um Thioacylimide scheinen nicht bekannt zu sein²⁰⁾. Wir nehmen an, daß Verbindung **14f** in der im Schema gezeichneten Konformation vorliegt. Die Topomerisierung der Alkylidengruppe könnte dann durch Rotation um die C=N-Doppelbindung (R_D) oder durch Inversion des Iminstickstoffs (I) und anschließende Rotation um die Imid-N-CS-Einfachbindung (R_E) erfolgen. In der Literatur wird meist angenommen, daß Azomethine infolge Stickstoffinversion topomerisieren²¹⁾, jedoch gibt es auch Hinweise für Rotationen um die Doppelbindung²²⁾. Im Falle **14f** scheint uns die Stickstoffinversion I wegen sterischer Hindernung zweier sich sehr nahe kommender Methylgruppen energetisch ungünstig zu sein. Wir nehmen daher an, daß die Topomerisierung um die C=N-Doppelbindung in Verbindung **14f** nach einem durch Resonanz mit der Thiocarbonylgruppe begünstigten Rotationsmechanismus R_D erfolgt. Topomerisierung über ein Zwischenprodukt **14f'**²³⁾ ist allerdings ebenfalls denkbar. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Die α -Bromsenföle **1** addieren Natriumazid unter gleichzeitiger oder nachfolgender Abspaltung von NaBr zu 5-Alkyldienaminothiatriazolen, z. B. **19**. Verbindung **18** dürfte durch Tautomerisierung (im Gegensatz zu **14a, b** intermolekular²⁴⁾) des Primärprodukts entstanden sein. 1,2,3,4-Thiatriazole spalten bekanntlich²⁵⁾ thermisch leicht Stickstoff und Schwefel unter Bildung von Nitrilen ab. Aus den Verbindungen **1** entstehen auf diese Weise in guten Ausbeuten Alkyldencyanamide **20**.

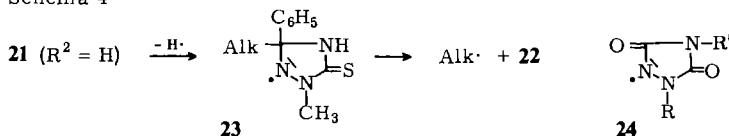
Mit bifunktionellen Nucleophilen reagieren die α -Bromothiocyanate (**1**) unter Addition und Substitution an beiden elektrophilen Zentren zu Heterocyclen. Hierin vor allem könnte der präparative Wert der Verbindungen **1** liegen. Nach ersten Versuchen erhält man mit mono- oder 1,2-disubstituierten Hydrazinen 5,5-disubstituierte 1,2,4-Triazolidin-3-thione (Beispiele **21a, b**).

Die in 1-Stellung unsubstituierten Verbindungen sind sehr oxidationsempfindlich und gehen unter Abspaltung eines 5-Substituenten in die stabilen Δ^5 -1,2,4-Triazolin-3-thione **22** über. Bereitet man Verbindung **21a** unter Luftausschluß bei -78°C aus **1d** und Methylhydrazin und leitet durch die Lösung (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) des Rohprodukts bei 22°C Sauerstoff, so beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von **22a** und *tert*-Butylhydroperoxid. Erwärmt man die Lösung von **21e**¹²⁾ in CHBr_3 unter Luftausschluß auf 80°C , so beobachtet man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wiederum die Bildung von **22a** und von stöchiometrischen Mengen 2-Brompropan und Dibrommethan. Triazolidinthione der Art **21** ($\text{R}^2 = \text{H}$) haben also die Tendenz,



cyclische Hydrazylradikale **23** zu bilden, die sich durch radikalische Abspaltung eines Substituenten in 5-Position stabilisieren:

Schema 4



Ähnliche Beobachtungen machte *Pirkle*²⁶⁾ an Urazolen **24**. Die bisher kaum bekannten²⁷⁾ Triazolidinthione **21** ($R^2 = H$) könnten für die Erzeugung von Alkyrradikalen präparativ von Bedeutung sein. Hieran wird zur Zeit gearbeitet.

Mit *N*-monosubstituierten Hydroxylaminen schließlich reagieren die α -Bromsenföle **1** zu den stabilen 1,2,4-Oxadiazolidin-3-thionen (Beispiel **16**).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für finanzielle Unterstützung. Frau *M. Bischler*, Herrn *E. Krienitz* und Herrn *S. Herzberger* seien für technische Hilfe sehr herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen s. Lit.²⁾.

Isopropenylisothiocyanat (**2**): a) 16.8 g (93 mmol) **1a** werden mit 10.0 g (99 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Pentan 2 h im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Es wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand zweimal destilliert. Ausb. 5.8 g (63%) gelbliches Öl vom Sdp. 133 – 136°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{CH}_3 \delta = 1.05$ (q, $J = 0.4$ und 0.6 Hz), Vinyl-H 4.57 (breit) und 4.89 (schmal). – IR (Film): NCS 2050, C=C 1630 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$ (99.2) Ber. C 48.45 H 5.08

Gef. C 48.65 H 5.05 Molmasse 99 (MS)

b) 20.2 g (200 mmol) Isopropylisothiocyanat werden mit 41.0 g (230 mmol) frisch dargestelltem *N*-Bromsuccinimid (NBS)²⁸⁾ in 200 ml Pentan 4 h in der Photoapparatur bestrahlt. Es wird filtriert und das Filtrat mit 21.3 g (210 mmol) Triethylamin 3 h im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet, das Pentan abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 12.9 g (65%) gelbliches Öl vom Sdp. 132 – 134°C.

(*I-Cyclohexenyl*)isothiocyanat (**3**): a) 35.3 g (250 mmol) Cyclohexylisothiocyanat werden mit 51.5 g (290 mmol) NBS in 250 ml trockenem CCl_4 unter N_2 und Röhren in der Photoapparatur bestrahlt, bis sich der Bodenkörper nach ca. 3 h aufgelöst hat. Es wird filtriert und der Rückstand mit 100 ml CCl_4 gewaschen. Die vereinigten CCl_4 -Lösungen werden mit 30.4 g (300 mmol) absol. Triethylamin 90 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung mit 200 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 32.0 g (92%) farbloses Öl vom Sdp. 92 – 94°C/13 Torr, nach nochmaliger Destillation 29.1 g, die sich an der Luft schnell gelb färben. Die Verbindung ist unter Argon haltbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Vinyl-H $\delta = 5.67$ (m), CH_2 um 2.2 (4 H) und 1.7 (4 H). – IR (Film): NCS 2080, C=C 1650 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}$ (139.2) Ber. C 60.39 H 6.52 Gef. C 60.17 H 6.51 Molmasse 139 (MS)

b) 11.0 g (50 mmol) **1b** werden mit 6.1 g (60 mmol) Triethylamin in 100 ml trockenem CCl_4 2 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.5 g (79%) farbloses Öl vom Sdp. 92–94°C/13 Torr.

(1-Cyclohexenyl)thioharnstoff (4a): In eine Lösung von 1.4 g (10 mmol) **3** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) leitet man bei 22°C trockenes NH_3 , bis im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Chloroform/30 ml Ether kristallisiert. Ausb. 1.3 g (83%) gelbliche Nadeln, die nach Umkristallisation Schmp. 108–109°C zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Vinyl-H δ = 5.68, NH_2 6.66, NH 7.87.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (156.2) Ber. C 53.80 H 7.74 N 17.94

Gef. C 53.64 H 7.63 N 18.12 Molmasse 156 (MS)

4-(1-Cyclohexenyl)-1,1-dimethylthiosemicarbazid (4b): Zu 2.8 g (20 mmol) **3** in 10 ml absol. Ether werden unter Rühren 1.3 g (22 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 10 ml Ether getropft. Es wird 1 h bei 22°C gerührt und das Produkt durch Zugabe von 30 ml Benzin ausgefällt. Nach Absaugen wird der Rückstand aus 15 ml Chloroform/25 ml Benzin bei 0°C kristallisiert. Ausb. 2.8 g (70%) gelbliche Lamellen, die nach Umkristallisieren Schmp. 112–113°C zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 2.58, Vinyl-H 6.14, NH 7.62 und 8.37.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (199.3) Ber. C 54.22 H 8.59 N 21.08

Gef. C 54.28 H 8.57 N 21.18 Molmasse – $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 155 (MS)

3-Methyl-2-(2-methylthiocarbazoylamino)crotonsäure-methylester (4c): Zu 1.71 g (10 mmol) **5** in 5 ml Dioxan tropft man bei 0°C 0.46 g (10 mmol) Methylhydrazin in 20 ml Ether. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, filtriert und der Rückstand in 20 ml CHCl_3 gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Ether kristallisieren bei 0°C 1.40 g (65%) farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren Schmp. 141–142°C (Zers.) zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.87, 2.16, 3.66 und 3.74, NH_2 4.07, NH 8.74. – IR (KBr): C=O 1720, C=C 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (217.3) Ber. C 44.22 H 6.96 N 19.33

Gef. C 44.21 H 6.88 N 19.11 Molmasse 217 (MS)

2-(3,3-Dibenzylthioureido)-3-methylcrotonsäure-methylester (4d): a) Zu 1.26 g (5 mmol) **1c** in 20 ml absol. Ether tropft man bei –78°C 1.00 g (5 mmol) Dibenzylamin und 0.51 g (5 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Ether. Es wird filtriert, eingedampft und der Rückstand aus 15 ml CCl_4 /10 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.60 g (87%) farblose Nadeln vom Schmp. 126–127°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.53, 2.08 und 3.60, CH_2 4.92, NH 6.55. – IR (KBr): NH 3240 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (368.5) Ber. C 68.45 H 6.57 N 7.60

Gef. C 68.22 H 6.54 N 7.46 Molmasse 368 (MS)

b) Analog a) aus 1.15 g (5 mmol) **12c**. Ausb. 1.54 g (84%) farblose Nadeln vom Schmp. 126–127°C. In beiden Fällen besteht das Rohprodukt aus einem Gemisch von **4d** und **14a**: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.11 (d, J = 7 Hz) und 3.74, CH 2.94 (sept., J = 7 Hz), CH_2 4.43 und 5.04. In Lösung bei 22°C verblaßt die gelbe Farbe von **14a** innerhalb weniger h, und es bleibt reines **4d** zurück. Nach 15 h Belichtung in der Photoapparatur bei 15°C in CCl_4 hat sich die Zusammensetzung des Rohprodukts jedoch nicht geändert.

2-(3,3-Diethylthioureido)-3-methylcrotonsäure-methylester (4e): 2.44 g (10 mmol) **14b** werden 2 h in 50 ml trockenem CCl_4 unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 30 ml Ether/20 ml Pentan kristallisiert. Ausb. 2.10 g (86%) farblose Nadeln

vom Schmp. 119–120°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 1.27$ (t, $J = 7$ Hz), 1.86, 2.15, 3.73, CH_2 3.74 (q, $J = 7$ Hz), NH 6.72. – IR (Film): C=C 1650 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (244.4) Ber. C 54.07 H 8.25 N 11.46

Gef. C 54.29 H 8.15 N 11.49 Molmasse 244 (MS)

3-Methyl-2-(3,3-pentamethylethioureido)crotonsäure-methylester (4f): Zu 2.52 g (10 mmol) **1c** in 50 ml absol. Ether tropft man bei –78°C eine Lösung von 1.80 g (21 mmol) Piperidin in 20 ml absol. Ether. Es wird filtriert, eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 2.2 g (86%) farblose Nadeln vom Schmp. 116–117°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{CH}_3 \delta = 1.83$, 2.12, 3.64, NH 7.48. – IR (KBr): NH 3340 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (256.4) Ber. C 56.22 H 7.86 N 10.93

Gef. C 56.33 H 7.80 N 11.05 Molmasse 256 (MS)

1-tert-Butyl-3,3-dimethylthioharnstoff (4h)²⁹: Eine aus 0.30 g (12 mmol) Magnesium und 1.40 g (10 mmol) Methyliodid in 20 ml absol. Ether bereitete Grignard-Lösung wird unter N_2 zu 0.72 g (5 mmol) **14f** in 10 ml absol. Ether getropft. Nach Aufarbeitung erhält man ein Öl, das aus 10 ml Ether/20 ml Benzin bei –20°C kristallisiert. Ausb. 0.60 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 58–59°C (Lit.²⁹ 58–59°C).

1,1-Dimethyl-3-(1,1-dimethylpropyl)thioharnstoff (4i)³⁰: Analog **4h** mit Ethylbromid. Ausb. 0.75 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 80–81°C (Lit.³⁰ 87°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 0.88$ (t, $J = 7$ Hz) und 1.52 (s, 6H), NCH_3 3.24, CH_2 2.04 (q, $J = 7$ Hz), NH 5.20.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (174.3) Ber. C 55.13 H 10.41 N 16.07

Gef. C 55.33 H 10.40 N 16.12 Molmasse 174 (MS)

1-Cyclohexyl-3,3-diethylthioharnstoff (4j)³¹: Zu 3.3 g (15 mmol) **1b** in 50 ml absol. Ether werden unter Rühren bei –78°C 2.2 g (30 mmol) Diethylamin in 25 ml absol. Ether getropft. Nach Aufwärmen auf 22°C wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben 2.9 g (91%) farbloses zähes Öl, welches nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [CCl_4]: $\text{NCH}_2 \delta = 3.38$ und 3.85 (q's, $J = 7$ Hz), CH_3 1.09 und 1.14 (t's, $J = 7$ Hz), CH_2 2.38 (4H) und um 1.7 (6H)] aus reinem **14g** besteht. 2.1 g (10 mmol) dieses Rohprodukts werden in 50 ml Methanol durch portionsweise Zugabe von 1.7 g (45 mmol) Natriumborhydrid hydriert, bis im Dünnschichtchromatogramm kein **14g** mehr nachzuweisen ist. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 30 ml Wasser + 50 ml Chloroform aufgenommen. Die organische Schicht wird über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert aus 30 ml Ether/30 ml Benzin. Ausb. 1.7 g (79%) farblose Nadeln vom Schmp. 119–120°C (Lit.³¹ 121°C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$ (214.4) Ber. C 61.63 H 10.24 N 13.07

Gef. C 61.81 H 10.31 N 13.36 Molmasse 214 (MS)

1,1-Dibenzyl-3-(1-phenylethyl)thioharnstoff (4l): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.4 g (10 mmol) Methyliodid und 0.3 g (13 mmol) Magnesium in 10 ml absol. Ether tropft man eine Lösung von 1.7 g (5 mmol) **14h** in 20 ml absol. THF. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus 6 ml Chloroform/20 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.5 g (84%) farblose Nadeln vom Schmp. 82–83°C. – $^1\text{H-NMR}$ ([D_6]DMSO/ CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 1.44$ (d, $J = 7$ Hz), CH_2 4.99 (AB-Spektrum, $J = 16$ Hz), CH 5.86 (quint., $J = 7$ Hz), NH 7.00 (d, $J = 8$ Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$ (360.5) Ber. C 76.63 H 6.71 N 7.77

Gef. C 76.40 H 6.57 N 7.81 Molmasse 360 (MS)

1-Benzyl-3,3-diethylthioharnstoff (4m)³²: Aus 2.3 g (10 mmol) **1e** in 50 ml absol. Ether und 1.5 g (20 mmol) Diethylamin in 20 ml absol. Ether bei –78°C. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird das ölige, orangefarbene **14j** [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 1.18$ und 1.33 (t's, $J = 7$ Hz), CH_2 3.74 und 4.00 (q's, $J = 7$ Hz), CH 9.00] in 20 ml absol. Methanol gelöst.

Man gibt portionsweise 1.5 g (40 mmol) NaBH₄ hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, dampft i. Vak. ein, nimmt in 30 ml Chloroform auf und schüttelt mit Wasser aus. Die organische Schicht wird über Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Ether/20 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.7 g (76%) farblose Nadeln vom Schmp. 67–68 °C (Lit.³²) 67 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.20 (t, J = 7 Hz), CH₂ 3.67 (q, J = 7 Hz), 4.86 (d, J = 5 Hz), NH 5.62.

2-Isothiocyanato-3-methylcrotonsäure-methylester (5)¹⁰: Eine Lösung von 25.2 g (100 mmol) **1c** in 200 ml absol. CCl₄ wird mit 20 ml trockenem Triethylamin 3 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 14.2 g (83%) gelbliches Öl vom Sdp. 56–58 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 2.09, 2.24 und 3.83.

3-Benzyl-5-isopropyliden-2-thioxoimidazolidin-4-on (6)¹¹: Zu 1.7 g (10 mmol) **5** in 5 ml Dioxan tropft man 1.1 g (10 mmol) Benzylamin in 20 ml Ether. Es wird 12 h bei 22 °C gerührt und filtriert. Der Rückstand wird aus 20 ml CHCl₃/40 ml Ether umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (78%) farblose Nadeln vom Schmp. 212–214 °C (Lit.¹¹) 194 °C.

(α-Isothiocyanatobenzyl)triphenylphosphonium-bromid (9): Zu 1.2 g (5 mmol) **1e** in 10 ml absol. THF tropft man 1.3 g (5 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml absol. THF. Es wird 12 h bei 22 °C gerührt und filtriert. Ausb. 2.0 g (78%) farbloses Pulver vom Schmp. 183–186 °C (Zers.), in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): PCH δ = 8.73 (d, J = 10 Hz). – IR (KBr): NCS 2030 cm⁻¹.

C₂₆H₂₁BrNPS (490.4) Ber. C 63.68 H 4.32 N 2.86 Gef. C 63.67 H 4.24 N 2.75

(2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-phenylthiopropyl)isothiocyanat (10): Zu 8.55 g (30 mmol) **1d** in 60 ml absol. THF tropft man bei –78 °C eine Lösung von 3.30 g (30 mmol) Thiophenol und 5.10 g (50 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. THF. Nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand i. Vak. zweimal destilliert. Ausb. 8.46 g (90%) gelbliches Öl vom Sdp. 122–124 °C/0.05 Torr, welches im Eisschrank erstarrt. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.18. – IR (Film): NCS 2080 cm⁻¹.

C₁₈H₁₉NS₂ (313.5) Ber. C 68.97 H 6.11 N 4.47

Gef. C 69.04 H 6.04 N 4.43 Molmasse 313 (MS)

Die Verbindung hydrolysiert leicht zu Pivalophenon.

[1-(2-Bromphenoxy)-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl]isothiocyanat (11): Zu 5.7 g (20 mmol) **1d** in 30 ml absol. THF tropft man bei –78 °C eine Lösung von 3.5 g (20 mmol) o-Bromphenol und 2.1 g (20 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. THF. Es wird filtriert, eingedampft und der Rückstand i. Vak. zweimal destilliert. Ausb. 6.5 g (86%) zähes Öl vom Sdp. 126–128 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.18. – IR (Film): NCS 2050 cm⁻¹.

C₁₈H₁₈BrNOS (376.3) Ber. C 57.45 H 4.82 N 3.72

Gef. C 57.63 H 4.86 N 3.71 Molmasse 375, 377 (MS)

2,2-Propandiisothiocyanat (12a): 3.6 g (20 mmol) **1a** werden mit 3.0 g (31 mmol) Kaliumrhodanid in 20 ml absol. Aceton 36 h bei 22 °C gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man erhält 2.4 g (76%) gelbliches Öl, das sich beim Versuch der Destillation zersetzt. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.82. – ¹³C-NMR (CDCl₃): N¹³CS δ = 141.2, ¹³CH₃ 31.6, N¹³CN 74.9. – IR (Film): NCS 2000 cm⁻¹.

Die Verbindung reagiert mit primären und sekundären Aminen bei –78 °C in Ether unter sofortiger Abspaltung von HSCN und Bildung von Isopropylidentioharnstoffen.

1,1-Cyclohexandiisothiocyanat (12b): Zu 11.0 g (50 mmol) **1b** in 50 ml absol. Aceton gibt man 5.8 g (60 mmol) Kaliumrhodanid und röhrt 12 h bei 22°C. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand in 50 ml Ether + 30 ml Wasser aufgenommen. Die etherische Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl ist mit etwas 3 verunreinigt und wird über eine Kieselgel-Säule (15 cm × 2 cm) mit Benzin als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Man erhält 5.6 g (57%) farbloses Öl vom Sdp. 92–94°C/1 Torr. – ¹³C-NMR (CDCl₃): N¹³CS δ = 140.8, ¹³C-1 78.5, ¹³C-2, -6 40.7, ¹³C-3, -5 22.4, ¹³C-4 24.1. – IR (CCl₄): NCS 2000 cm⁻¹.

C₈H₁₀N₂S₂ (198.3) Ber. C 48.45 H 5.08 N 14.13
Gef. C 48.16 H 5.10 N 14.09 Molmasse 198 (MS)

Die Verbindung reagiert mit Diethylamin in Ether bei –78°C unter sofortiger Abspaltung von HSCN zum ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen ungesättigten Thioharnstoff **14g**.

2,2-Diisothiocyanato-3-methylbuttersäure-methylester (12c): 15.2 g (60 mmol) **1c** werden mit 8.8 g (91 mmol) Kaliumrhodanid in 60 ml absol. Aceton 1 h bei 22°C gerührt. Es wird filtriert, eingedampft, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und mit 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Das nach Eindampfen der über Na₂SO₄ getrockneten Etherschicht zurückbleibende gelbe Öl wird i. Vak. destilliert. Ausb. 12.2 g (88%) farbloses Öl vom Sdp. 80–82°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.10 (d, J = 7 Hz) und 3.93, CH 2.48 (sept., J = 7 Hz). – IR (Film): NCS 2000 cm⁻¹.

C₈H₁₀N₂O₂S₂ (230.3) Ber. C 41.72 H 4.38 N 12.16
Gef. C 41.82 H 4.47 N 12.21 Molmasse 230 (MS)

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1,1-propandiisothiocyanat (12d): Eine Lösung von 14.3 g (50 mmol) **1d** und 6.8 g (70 mmol) Kaliumrhodanid in 50 ml absol. Aceton wird 4 h bei 22°C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Ether wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. zweimal destilliert. Ausb. 12.4 g (94%) gelbliches Öl vom Sdp. 97–99°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.06. – IR (Film): NCS 2010 cm⁻¹.

C₁₃H₁₄N₂S₂ (262.4) Ber. C 59.51 H 5.38 N 10.67
Gef. C 59.39 H 5.32 N 10.92 Molmasse 262 (MS)

2-Isopropyl-5-phenyl-4,6-dithioxohexahydro-s-triazin-2-carbonsäure-methylester (13a): Zu 0.58 g (2.5 mmol) **12c** in 10 ml absol. Ether tropft man bei –78°C unter Röhren 0.24 g (2.5 mmol) Anilin in 10 ml absol. Ether. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 10 ml CHCl₃/20 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.65 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 165–166°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₃ δ = 1.03 (d, J = 7 Hz), 3.82, CH 2.51 (sept., J = 7 Hz), NH 10.67.

C₁₄H₁₇N₃O₂S₂ (323.4) Ber. C 51.99 H 5.30 N 12.99
Gef. C 52.13 H 5.19 N 13.08 Molmasse 323 (MS)

5-Benzyl-2-isopropyl-4,6-dithioxohexahydro-s-triazin-2-carbonsäure-methylester (13b): Zu 2.3 g (10 mmol) **12c** in 20 ml absol. THF tropft man bei –78°C 1.1 g (10 mmol) Benzylamin in 20 ml absol. THF. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 10 ml CHCl₃/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 2.4 g (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 130–132°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.92 (d, J = 7 Hz), 3.74, CH₂ 6.07, CH 2.12 (sept., J = 7 Hz), NH 8.11.

C₁₅H₁₉N₃O₂S₂ (337.5) Ber. C 53.39 H 5.68 N 12.45
Gef. C 53.51 H 5.10 N 12.26 Molmasse 337 (MS)

5-Dimethylamino-2-isopropyl-4,6-dithioxohexahydro-s-triazin-2-carbonsäure-methylester (13c): Zu 0.58 g (2.5 mmol) **12c** in 20 ml absol. THF tropft man bei –78°C 0.15 g (2.5 mmol)

1,1-Dimethylhydrazin in 10 ml absol. THF. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 15 ml CHCl₃/20 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.55 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 137–138°C. – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): CH₃ δ = 1.02 (d, *J* = 7 Hz), 3.08 (breit), 3.80, CH 2.42 (sept., *J* = 7 Hz), NH 9.55.

C₁₀H₁₈N₄O₂S₂ (290.4) Ber. C 41.36 H 6.25 N 19.29

Gef. C 41.12 H 6.10 N 19.06 Molmasse 290 (MS)

2-(Diethylthiocarbamoylimino)-3-methylbuttersäure-methylester (14b): a) Zu 2.5 g (10 mmol) **1c** in 50 ml absol. Ether tropft man bei –78°C unter Röhren 1.5 g (20 mmol) Diethylamin in 20 ml absol. Ether. Es wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus 10 ml Ether/30 ml Benzin bei –20°C. Ausb. 2.1 g (87%) gelbe Prismen vom Schmp. 21–22°C. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ um 1.2 (12H), 3.72, CH₂ 3.38 (*q*, *J* = 7 Hz), 3.83 (*q*, *J* = 7 Hz), CH 2.92 (sept., *J* = 7 Hz). – IR (Film): C=N 1665 cm^{−1}.

C₁₁H₂₀N₂O₂S (244.4) Ber. C 54.07 H 8.25 N 11.46 Gef. C 54.05 H 8.36 N 11.25

b) Zu 0.58 g (2.5 mmol) **12c** in 10 ml absol. Ether tropft man bei –78°C 0.38 g (5 mmol) Diethylamin in 10 ml absol. Ether. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert der Rückstand aus 5 ml Ether/10 ml Pentan. Ausb. 0.42 g (68%) gelbe Prismen vom Schmp. 21–22°C.

1-Benzyl-3-(2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden)thioharnstoff (14c): a) Zu 1.42 g (5 mmol) **1d** in 30 ml absol. Ether tropft man 1.07 g (10 mmol) Benzylamin in 20 ml absol. Ether. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.36 g (88%) gelbliche Prismen vom Schmp. 111–112°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.18, NCH₂ 4.31, 4.54 (*d*'s etwa im Mengenverhältnis 4:1, *J*_{NH–CH₂ = 6 Hz), NH 6.60 (breit). – IR (KBr): C=N 1640 cm^{−1}.}

C₁₉H₂₂N₂S (310.5) Ber. C 73.51 H 7.14 N 9.02

Gef. C 73.74 H 7.16 N 8.85 Molmasse 310 (MS)

b) Aus 1.3 g (5 mmol) **12d** in 30 ml absol. Ether und 1.1 g (10 mmol) Benzylamin in 40 ml absol. Ether bei –78°C. Vom ausfallenden Benzylammoniumrhodanid wird abfiltriert. Der Rückstand des eingedampften Filtrats kristallisiert aus 25 ml Ether/30 ml Benzin. Ausb. 1.5 g (98%) gelbe Kristalle vom Schmp. 111–112°C.

1-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-3-methyl-3-phenylthioharnstoff (14d): Aus 1.3 g (5 mmol) **12d** in 40 ml absol. Ether und 1.1 g (10 mmol) *N*-Methylanilin in 40 ml absol. Ether bei –78°C. Nach Filtrieren und Eindampfen kristallisiert der Rückstand aus 10 ml Ether/20 ml Benzin. Ausb. 1.3 g (85%) farblose Nadeln vom Schmp. 90–91°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.86, 3.47.

C₁₉H₂₂N₂S (310.5) Ber. C 73.51 H 7.14 N 9.02

Gef. C 73.30 H 7.26 N 9.15 Molmasse 310 (MS)

1-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-3,3-pentamethylthioharnstoff (14e): Zu 2.84 g (10 mmol) **1d** in 20 ml absol. Ether tropft man bei –78°C 1.70 g (20 mmol) Piperidin in 20 ml absol. Ether. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 15 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 2.70 g (94%) gelbe Prismen, die nach Umrütteln Schmp. 62–63°C zeigen. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.22, NCH₂ 3.50 und 3.86. – IR (KBr): C=N 1640 cm^{−1}. – UV: λ_{max} 264 nm (ε = 10100).

C₁₇H₂₄N₂S (288.5) Ber. C 70.79 H 8.39 N 9.71

Gef. C 70.99 H 8.47 N 9.43 Molmasse 288 (MS)

1-Isopropyliden-3,3-dimethylthioharnstoff (14f): In eine auf –70°C gekühlte Lösung von 9.0 g (50 mmol) **1a** in 100 ml absol. Ether wird ca. 30 min trockenes Dimethylamin eingeleitet, bis

die Lösung basisch reagiert. Es wird filtriert, eingedampft und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Nach Filtrieren wird mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -20°C kristallisieren 6.0 g (83%) farblose Prismen vom Schmp. $24 - 25^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{NCH}_3 \delta = 3.05, 3.46, \text{CCH}_3 2.07$ (6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3\text{C} \delta = 24.63, \text{CH}_3\text{N} 39.71$ und $41.92, \text{C}=\text{N} 167.81, \text{C}=\text{S} 191.59$. – IR (Film): $\text{C}=\text{N} 1660 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (144.2) Ber. C 49.96 H 8.39 N 19.42
Gef. C 49.80 H 8.33 N 19.45 Molmasse 144 (MS)

0.50 g (3.5 mmol) **14f** in 10 ml THF + 2 ml Wasser ergeben nach 2 h bei 22°C , Eindampfen und Kristallisieren des Rückstandes aus 5 ml Methanol/20 ml Ether 0.28 g (78%) **4g** vom Schmp. $158 - 159^{\circ}\text{C}$ (Lit.³²) 159°C .

1,1-Dibenzyl-3-benzylidenthioharnstoff (14h): Aus 2.3 g (10 mmol) **1e** in 50 ml absolut. Ether und 4.0 g (20 mmol) Dibenzylamin in 25 ml absolut. Ether bei -70°C . Nach Filtrieren und Eindampfen des Filtrats wird der Rückstand aus 20 ml CHCl_3 /30 ml Benzin umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (89%) orangefarbene Nadeln, die nach Umkristallisieren Schmp. $121 - 122^{\circ}\text{C}$ zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): $\text{NCH}_2 \delta = 4.89, 5.23, \text{N}=\text{CH} 9.04$. – UV: λ_{max} 280 ($\epsilon = 32750$), 250 nm (28250).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (344.5) Ber. C 76.71 H 5.85 N 8.13
Gef. C 76.71 H 5.77 N 7.97 Molmasse 344 (MS)

Kocht man 0.34 g (1 mmol) **14h** in 5 ml Dioxan + 2 ml Wasser 6 h unter Rückfluß, bis die orange Farbe verblaßt ist, verdampft i. Vak. (Geruch nach Benzaldehyd) und kristallisiert den Rückstand aus 10 ml CHCl_3 /20 ml Benzin, so erhält man 0.22 g (88%) 1,1-Dibenzylthioharnstoff (**4k**) vom Schmp. $138 - 139^{\circ}\text{C}$ (Lit.³³) $139 - 140^{\circ}\text{C}$.

1-Benzyliden-3,3-pentamethylthioharnstoff (14i): Zu 2.3 g (10 mmol) **1e** in 50 ml absolut. Ether gibt man bei -78°C 1.7 g (20 mmol) Piperidin in 20 ml absolut. Ether. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 30 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 2.1 g (90%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. $59 - 60^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{NCH}_2 \delta = 3.90$ und 4.25, $\text{N}=\text{CH} 8.98$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (232.4) Ber. C 67.20 H 6.94 N 12.06
Gef. C 67.43 H 6.99 N 11.85 Molmasse 233 (MS)

1,1-Dibenzyl-3-(1-brom-2,2-dimethylpropyliden)thioharnstoff (14k): Zu 1.44 g (5 mmol) **1f** in 20 ml absolut. Ether tropft man bei -78°C 1.97 g (10 mmol) Dibenzylamin in 20 ml absolut. Ether. Nach Filtrieren und Eindampfen wird der Rückstand aus 20 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.70 g (85%) gelbliches Pulver, das nach Umkristallisieren Schmp. $118 - 119^{\circ}\text{C}$ zeigt. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\text{CH}_3 \delta = 1.20, \text{CH}_2 4.54, 5.20$. – IR (KBr): $\text{C}=\text{N} 1670 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{S}$ (403.4) Ber. C 59.55 H 5.75 N 6.94
Gef. C 59.63 H 5.65 N 6.68 Molmasse 402, 404 (MS)

4-Isopropyl-2-methoxy-6-thioxo-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-carbonsäure-methylester (15a): 2.3 g (10 mmol) **12c** werden in 10 ml absolut. Methanol gelöst. Nach 24 h bei 22°C wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Ether/40 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 1.9 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. $98 - 99^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 0.96$ und 0.99 (d's, $J = 7 \text{ Hz}$), 3.82, 3.94, $\text{CH} 2.48$ (sept., $J = 7 \text{ Hz}$), $\text{NH} 8.76$. – IR (KBr): $\text{C}=\text{N} 1670 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (262.4) Ber. C 41.20 H 5.38 N 10.68
Gef. C 41.23 H 5.31 N 10.63 Molmasse 262 (MS)

2-Ethoxy-4-isopropyl-6-thioxo-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-carbonsäure-methylester (15b): 1.2 g (5 mmol) **12c** werden 24 h bei 22°C in 10 ml absolut. Ethanol bewahrt. Nach Eindampfen wird der Rückstand aus 5 ml Ether/10 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.9 g (65%) farblose

Prismen vom Schmp. 82 – 83 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 0.97, 0.99$ (d's, $J = 7$ Hz), 1.37 (t, $J = 7$ Hz), 3.82, $\text{CH}_2 4.43$ (q, $J = 7$ Hz), $\text{CH} 2.45$ (sept., $J = 7$ Hz), NH 8.63.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (276.4) Ber. C 43.46 H 5.83 N 10.14

Gef. C 43.63 H 5.76 N 9.99 Molmasse 276 (MS)

5-*tert*-Butyl-2-methyl-5-phenyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-thion (16): 1.42 g (5 mmol) **1d** und 0.65 g (6 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und 1.41 g (14 mmol) Triethylamin werden in 30 ml absol. THF 12 h bei 22 °C gerührt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 10 ml CHCl_3 /30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 0.95 g (76%) farblose Nadeln vom Schmp. 224 – 226 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 0.97, 3.38$, NH 9.30.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (250.4) Ber. C 62.37 H 7.25 N 11.19

Gef. C 62.25 H 7.12 N 10.95 Molmasse 250 (MS)

5-(1-Cyclohexenylamino)-1,2,3,4-thiatriazol (18): a) In eine Lösung von 11.0 g (50 mmol) **1b** in 20 ml absol. Dimethylformamid gibt man 3.3 g (50 mmol) Natriumazid und röhrt 30 min bei 22 °C. Nach Verdünnen mit 30 ml Wasser kristallisiert die Verbindung bei 0 °C aus. Man filtriert und löst den gelben Rückstand in 50 ml warmem Chloroform. Es wird mit Aktivkohle filtriert und mit 30 ml Benzin versetzt. Bei 0 °C kristallisieren 4.8 g und aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 2.5 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 135 – 136 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Vinyl-H $\delta = 5.40$ (m), NH 10.70. – IR (KBr): C=C 1660 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ (182.3) Ber. C 46.12 H 5.54 N 30.74

Gef. C 46.13 H 5.45 N 30.49 Molmasse 182 (MS)

b) Eine Lösung von 7.0 g (50 mmol) **3** in 10 ml Essigsäure wird mit 3.9 g (60 mmol) Natriumazid in 6 ml absol. Dimethylformamid versetzt. Es wird 1 h gerührt, mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Schicht wird über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus 50 ml CHCl_3 /30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 7.4 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 135 – 136 °C (Zers.).

5-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropylidenamino)-1,2,3,4-thiatriazol (19): 2.85 g (10 mmol) **1d** und 0.72 g (11 mmol) Natriumazid werden in 20 ml absol. Aceton 12 h bei 22 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus 10 ml Ether/30 ml Benzin. Ausb. 1.75 g (71%) schwach rötliche Prismen vom Schmp. 63 – 64 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{CH}_3 \delta = 1.32$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ (246.3) Ber. C 58.51 H 5.73 Gef. C 58.65 H 5.70 Molmasse 246 (MS)

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)cyanamid (20a): 7.4 g (30 mmol) **19** werden in 30 ml Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Ether ausgezogen. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 4.4 g (79%) gelbes Öl vom Sdp. 78 – 80 °C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{CH}_3 \delta = 1.26$. – IR (Film): C≡N 2190, C=N 1580 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186.3) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04

Gef. C 77.42 H 7.61 N 15.30 Molmasse 186 (MS)

Benzylidencyanamid (20b): 6.8 g (30 mmol) **1e** werden mit 2.0 g (30 mmol) Natriumazid in 30 ml absol. Aceton 2 h bei 22 °C gerührt. Wenn die N_2 -Entwicklung beendet ist, wird filtriert, eingedampft und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Es wird mit Aktivkohle filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 20 ml Ether/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 3.6 g (93%) farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren Schmp. 65 – 66 °C zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): NCH $\delta = 9.01$. – IR (CCl_4): C≡N 2210 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ (130.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52

Gef. C 73.71 H 4.62 N 21.38 Molmasse 130 (MS)

5-tert-Butyl-1,2-dimethyl-5-phenyl-1,2,4-triazolidin-3-thion (21b): 2.84 g (10 mmol) **1d** werden mit 1.46 g (11 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid und 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 30 ml absol. THF 12 h bei 22°C gerührt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 15 ml Methanol/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. 2.18 g (83%) elfenbeinfarbene Prismen vom Schmp. 200 – 202°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): $\text{CH}_3 \delta = 0.85, 2.16$ und 3.15, $\text{NH} 9.44$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ (263.4) Ber. C 63.84 H 8.04 N 15.95
Gef. C 63.43 H 7.86 N 15.87 Molmasse 263 (MS)

2-Methyl-5-phenyl- Δ^5 -1,2,4-triazolin-3-thion (22a): a) Zu 1.43 g (5 mmol) **1d** in 20 ml absol. THF tropft man bei – 78°C eine Lösung von 0.24 g (5.2 mmol) Methylhydrazin und 0.61 g (6 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. THF. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 10 ml THF/30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. nach Umkristallisieren 0.80 g (83%) farblose Prismen vom Schmp. 266 – 268°C (Lit.³⁴⁾ 272 – 277°C). Verfolgt man die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch, so erkennt man, daß zunächst **21a** gebildet wird: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\text{CH}_3 \delta = 0.89$ und 3.13. Leitet man durch die Lösung Sauerstoff, so wird bei 22°C Verbindung **21a** in 3 h vollständig zu **22a** ($\text{CH}_3 \delta = 3.73$) und *tert*-Butylhydroperoxid ($\text{CH}_3 \delta = 1.16$) abgebaut.

b) Nach der unter a) angegebenen Methode erhält man, ausgehend von **1e**, Verbindung **22a** in 42proz. Ausbeute.

2-Benzyl-5-phenyl- Δ^5 -1,2,4-triazolin-3-thion (22b): 1.43 g (5 mmol) **1d** werden mit 1.17 g (6 mmol) Benzylhydrazin-dihydrochlorid und 1.70 g (17 mmol) Triethylamin 12 h in 30 ml absol. THF bei 22°C gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen wird der Rückstand aus 40 ml CHCl_3 /30 ml Benzin kristallisiert. Ausb. nach Umkristallisieren 1.00 g (74%) farblose Nadeln vom Schmp. 233 – 234°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): $\text{CH}_2 \delta = 5.38$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (267.4) Ber. C 67.39 H 4.90 N 15.72
Gef. C 67.48 H 4.89 N 15.68 Molmasse 267 (MS)

5-tert-Butyl-2-methyl- Δ^5 -1,2,4-triazolin-3-thion (22c): Zu 1.44 g (5 mmol) **1f** in 20 ml absol. THF tropft man bei – 78°C eine Lösung von 0.25 g (5 mmol) Methylhydrazin und 1.10 g (11 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. THF. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert der Rückstand aus 10 ml CHCl_3 /20 ml Benzin. Ausb. 0.70 g (81%) farblose Prismen vom Schmp. 193 – 195°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\text{CH}_3 \delta = 1.25$ und 3.59, $\text{NH} 13.22$.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (171.3) Ber. C 49.09 H 7.65 N 24.54
Gef. C 48.85 H 7.83 N 24.42 Molmasse 171 (MS)

Literatur

- ¹⁾ A. Q. Hussein, S. Herzberger und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 1102 (1979).
- ²⁾ A. Q. Hussein und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 1948 (1979), vorstehend.
- ³⁾ V. I. Gorbatenko, V. A. Bondar und L. I. Samari, Angew. Chem. **85**, 866 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 842 (1973).
- ⁴⁾ V. I. Gorbatenko und L. I. Samari, Zh. Org. Khim. **10**, 1785 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 135583k (1974)].
- ⁵⁾ S. Hoff und A. P. Blok, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 78 (1974).
- ⁶⁾ L. Kniezo und P. Kristian, Chem. Zvesti **28**, 848 (1974).
- ⁷⁾ E. Zbiral und H. Hengstberger, Liebigs Ann. Chem. **721**, 121 (1969).
- ⁸⁾ G. D. Jones und R. L. Zimmermann, US 2757190 (31. Juli 1956) [Chem. Abstr. **50**, P 15129e (1956)].
- ⁹⁾ D. Hoppe und M. Kloft, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1850, und Zitate darin.
- ¹⁰⁾ M. Kloft und D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1997.
- ¹¹⁾ D. Hoppe, Angew. Chem. **85**, 909 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 923 (1973).

- 12) A. Q. Hussein, A. Abu-Taha und J. C. Jochims, Chem. Ber. **111**, 3750 (1979).
13) I. Fleming, Frontier Orbital and Organic Chemical Reactions, S. 34ff., Verlag John Wiley & Sons, London 1976.
14) L. I. Samarai, O. V. Vishnevskii und G. I. Derkach, Chem. Ber. **102**, 2972 (1969).
15) V. I. Gorbatenko, V. N. Fetyukhin und L. I. Samarai, Zh. Org. Khim. **13**, 723 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 52894 k (1977)].
16) V. I. Gorbatenko, V. N. Fetyukhin und L. I. Samarai, Zh. Org. Khim. **11**, 1772 (1975) [Chem. Abstr. **83**, 163751 y (1975)].
17) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
18) R. F. Hobson und L. W. Reeves, J. Phys. Chem. **77**, 1228 (1973).
19) B. T. Brown und G. F. Katekar, Tetrahedron Lett. **1969**, 2343.
20) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).
21) W. Walter und C. D. Meese, Chem. Ber. **110**, 2463 (1977), und dort zit. Literatur.
22) W. G. Herkstroeter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8686 (1973).
23) K. Burger, R. Ottlinger und J. Albانبauer, Chem. Ber. **110**, 2114 (1977).
24) W. J. Bouma, D. Poppinger und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6443 (1977).
25) A. Holm, Adv. Heterocycl. Chem. **20**, 145 (1976).
26) W. H. Pirkle und P. L. Gravel, J. Org. Chem. **43**, 808 (1978).
27) I. Arai, Bull. Soc. Chem. Jpn. **46**, 2215 (1973).
28) E. Campagne und B. F. Tullar, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 921 (1963).
29) W. Walter und K.-P. Rueß, Chem. Ber. **102**, 2640 (1969).
30) G. V. Nair, Indian J. Chem. **4**, 516 (1966) [Chem. Abstr. **67**, 11290d (1967)].
31) S. Dupin und M. Pesson, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1144.
32) G. M. Dyson und H. J. George, J. Chem. Soc. **125**, 1702 (1924).
33) H. Salkowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2497 (1893).
34) H. Gehlen und P. Demin, Z. Chem. **10**, 189 (1970).

[363/78]