

H₂O auf 100 ml auffüllen) zugetropft. Der nach dem Einleiten von SO₂ erhaltene Niederschlag wurde i. Vak. sublimiert: 2-Jod-3-hydroxy-4,6-dimethylpyridin, gelblich-weiße Kristalle, Schmp. 158 – 160° (Zers.), Ausb. 90 % d. Th.

C₇H₈JNO (249,1)

Ber.: C 33,75 H 3,23 J 50,98 N 5,63

Gef.: C 34,25 H 3,64 J 49,21 N 5,75

Aus dem 2-Jod-3-hydroxy-4,6-dimethylpyridin wurde das 3-Hydroxy-4,6-dimethyl-pyridon-(2) analog zur o. a. Umsetzung des 2-Jod-3-hydroxy-6-methyl-pyridin dargestellt. Weiße Nadeln (aus Wasser umkristallisiert), Schmp. 207 – 8° (Zers.), Ausb. 21 % d. Th.

C₇H₉NO₂ (139,2)

Ber.: C 60,41 H 6,48 N 10,07

Gef.: C 60,45 H 6,64 N 10,10

Die anderen Substanzen sind Handelsprodukte oder wurden nach in der Literatur angegebenen Vorschriften synthetisiert.

Anschrift: Prof. Dr. H. Loth, 66 Saarbrücken, Im Stadtwald

[Ph 98]

R. Neidlein und H. Reuter

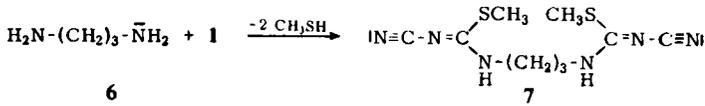
Reaktionsverhalten von N-Cyanimido-dithiokohlensäureester und 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylnitril

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe (Eingegangen am 20. September 1971)

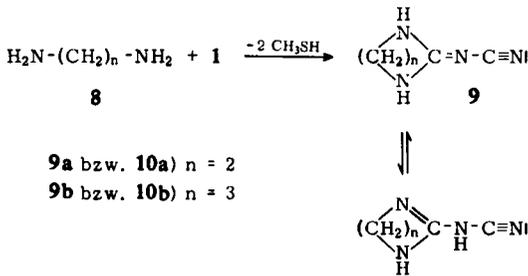
Die Reaktionsfähigkeit von N-Cyanimido-dithiokohlensäuredimethylester wurde gegenüber verschiedenen Reaktanten untersucht. So bildete sich mit β -Amino-äthylmerkaptan das N-Cyan-2-imino-1,3-thiazolidin (3), mit 1,3-Diaminopropan 1,1-Trimethylen-bis(3-cyan-2-methyl)-isothioharnstoff (7), mit 1,2-Äthandithiol das N-Cyan-2-imino-1,3-dithiolan (13), deren Strukturen bewiesen worden sind. Analog reagierte 2,2-Bismethyl-mercapto-1-cyanacrylnitril mit o-Aminothiophenol zu substituierten Dicyan-methylenbenzthiazolderivaten (18a, 18b).

Reactions of N-Cyanimido-dithiocarbonic Acid Dimethyl Ester

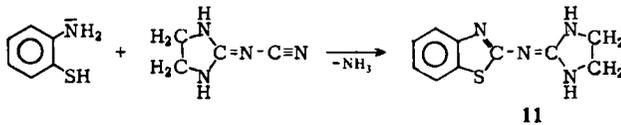
The capacity for reaction of N-cyan-imido-dithiocarbonic-acid-dimethyl ester was tested towards different reagents. Thus treatment of I with β -amino-ethylmercaptan yielded N-cyano-2-imino-1,3-thiazolidine (3), with 1,3-diaminopropane 1,1-trimethylene bis(3-cyano-2-methyl)-isothiourea (7), with 1,2-bismercapto-ethane the N-cyano-2-imino-1,3-dithiolane (13); the structures of these substances have been proved. An analogous reaction between 2,2-bismethylmercapto-1-cyanacrylnitrile and o-aminothiophenol yielded substituted dicyano-methylene-benzothiazole (18a, 18b).



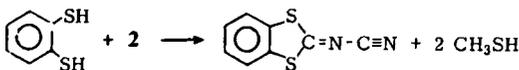
Die Ausbeute wird dann besser, wenn die doppelte Menge N-Cyan-imido-dithiokohlensäure-dimethylester in die Reaktion eingesetzt wird. Um auch in diesem Fall Cyclisierung zu erreichen, muß mit einem großen Überschuß an 1,3-Diamino-propan bzw. Äthylendiamin gearbeitet werden. Es entstehen dann N-Cyan-2-imino-1,3-diazolidin (**9a**, **10a**) bzw. N-Cyan-2-imino-perhydropyrimidin (**9b**, **10b**):



9a besitzt die besonders stabile Guanidinstruktur und reagiert mit o-Aminothiophenol zu 2-(2-Imidazolidinylidenamino)-1,3-benzothiazol (**11**):

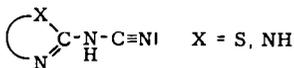


1,2-Äthandithiol (**12**) reagiert hingegen mit **2** in sehr guter Ausbeute zu dem bereits bekannten N-Cyan-2-imino-1,3-dithiolan (**13**):



Dieser Syntheseweg hat vor dem Verfahren von Timmons und Wittenbrook³⁾ sowie D'Amico und Campbell⁴⁾ den Vorteil, daß er für aromatische 1,2-Dithiole auch anwendbar ist.

Die Verschiebung der Nitrilbanden in den IR-Spektren der Verbindungen 3,5,7 nach kleineren Wellenzahlen (2162–2200/cm) ist eine Folge der Konjugation mit der -C=N-Doppelbindung. Erwartungsgemäß zeigen die Substanzen 9, 10, 13 mit der Guanidinstruktur die stärkste Verschiebung der Nitrilbanden zu größeren Wellenlängen, 14 hingegen die geringste Verschiebung. Die große Intensität der Nitrilbanden bestätigt ebenfalls das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Nitrils. Tautomere Formen der Struktur können nicht ausgeschlossen werden.



Die Lage der Streckschwingungen ist bekanntlich ebenfalls stark von der Polarisierung dieser Bindung durch benachbarte Gruppen abhängig. 14 besitzt bei 1503/cm die -C=N-Absorptionsbande mit der kleinsten Wellenzahl. N-Cyan-2-imino-perhydro-pyrimidin (9b, 10b) bei 1638/cm die entsprechende Bande mit der größten Wellenzahl.

Das NMR-Spektrum von N-Cyan-2-imino-1,3-diazolidin (9a, 10a) zeigt nur ein scharfes Singulett bei $\delta = 3,58$ ppm (in $\text{CD}_3\text{-SO-CD}_3$); Timmons und Wittenbrook³⁾ haben für 13 ebenfalls ein scharfes Singulett bei $\delta = 3,85$ (CDCl_3) feststellen können.

Tabelle 1: IR-Banden (KBr) von N-Cyan-2-imino-heterocyclen

| | -C \equiv N | C=N |
|------------|-----------------------|-----------------------|
| 11 | 2200 cm ⁻¹ | 1503 cm ⁻¹ |
| 13 | 2190 | 1510 |
| 6 | 2180 | 1550 |
| 3 | 2183 | 1594 |
| 8a bzw. 9a | 2196 | 1624 |
| 8b bzw. 9b | 2162 | 1638 |

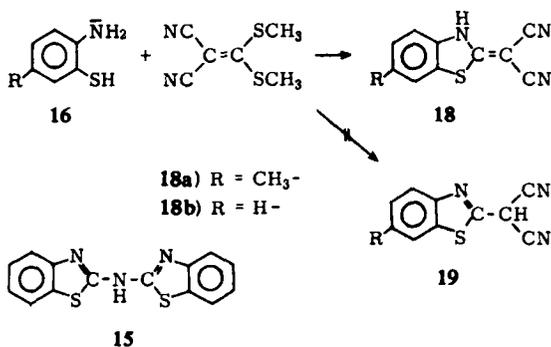
Die gelungene Synthese von N,N'-2,2'-Imino-bis(1,3-benzothiazol) (15)¹⁾ ließ die Frage aufkommen, ob 2,2-Bismethylmercapto-1-cyan-acrylnitril⁵⁾ eine analoge Reaktion eingehen würde.

Zu diesem Zweck wurden 2-Amino-5-methyl-thiophenol bzw. o-Aminothiophenol und 2,2-Bismethylmercapto-1-cyan-acrylnitril (17) in Äthanol als Lösungsmittel zum Sieden erhitzt; es waren die Verbindungen 18a bzw. 18b entstanden.

3 R. R. Timmons und L.S. Wittenbrook, J. org. Chemistry 32, 2567 (1967).

4 J.J. D'Amico und R.H. Campbell, J. org. Chemistry 32, 1566 (1967).

5 J.D. Kendall und H.D. Edwards, Brit. Pat. 597446 (1948); C.A. 42, 4604a (1948).



Die zu diskutierende Struktur 19 konnte aufgrund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden. Die Keten-S,N-acetale 18a und 18b zeigten in ihren IR-Spektren die erwartete Verschiebung der Nitrilbanden nach kleineren Wellenzahlen. Im Bereich oberhalb 3100/cm treten NH-Absorptionsbanden auf; die NH-Deformationschwingungen im Bereich um 1600/cm sind vorhanden, und neben den Nitril-absorptionsbanden sind die Banden der C=C-Doppelbindung am intensivsten (in KBr):

| | |
|-----|---|
| 18a | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2217, 2200, 2180; δ_{NH} 1599; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1567/cm |
| 18b | 2218, 2204, 2176 1608 1573 |

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – danken wir sehr für die Förderung der Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linströmgerät, nicht korrigiert; IR-Spektren: Spektrophotometer Mod. 21 und Mod. 257 von Perkin-Elmer; Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. I. Beetz, Kronach/Oberfr.

N-Cyan-2-imino-1,3-thiazolidin (3)

0,77 g (0,01 Mol) Cysteamin und 1,46 g (0,01 Mol) N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester werden in 10 ml Äthanol (96 %) über Nacht zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und aus wenig Dioxan umkristallisiert werden. Schmp. 155 – 156° (Zers.). Ausbeute: 0,9 g = 71 % d. Th.

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|---------|
| $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$ (127,2) | Ber.: C 37,78 | H 3,96 | N 33,04 | S 25,21 |
| | Gef.: C 37,73 | H 3,95 | N 32,81 | S 25,30 |

1,1-Trimethylen-bis(3-cyan-2-methyl)-isothioharnstoff (7)

0,74 g (0,01 Mol) 1,3-Diamino-propan werden unter Rühren zur Lösung von 2,92 g (0,02 Mol) N-Cyanoimidodithiokohlensäuredimethylester in 10 ml Äthanol (96%) zugetropft. Es fällt sofort eine kristalline Substanz aus. Man erhitzt 30 Min. zum Sieden, läßt abkühlen und stellt über Nacht in den Kühlschrank. Nach dem Absaugen wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 200 bis 201° (Zers.). Ausbeute: 2,2 g = 81 % d. Th.



| | | | | |
|-------|---------|--------|---------|---------|
| Ber.: | C 39,98 | H 5,22 | N 31,08 | S 23,72 |
| Gef.: | C 40,01 | H 5,07 | N 31,54 | S 23,48 |

N-Cyan-2-imino-1,3-diazolidin (9a)

29,2 g (0,2 Mol) N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester werden in 100 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren eine Mischung von 60 ml Äthylendiamin und 60 ml Methanol zugetropft. Das Eisbad wird entfernt und das Reaktionsgemisch 3 Std. zum Sieden erhitzt. Es wird hierauf i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 16,0 g = 73% d. Th. Schmp. 206–207°.



| | | | |
|-------|---------|--------|---------|
| Ber.: | C 43,63 | H 5,49 | N 50,88 |
| Gef.: | C 43,96 | H 5,18 | N 50,94 |

N-Cyan-2-imino-perhydropyrimidin (9b)

14,6 g (0,1 Mol) N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester und 30 ml 1,3-Diamino-propan werden analog 9a umgesetzt. Der Ansatz wird zur Hälfte eingeeengt und über Nacht bei -10° stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle werden abgesaugt und aus Nitromethan umkristallisiert. Schmp. 187–188°. Ausbeute: 6,8 g = 55% d. Th.



| | | | |
|-------|---------|--------|---------|
| Ber.: | C 48,37 | H 6,50 | N 45,13 |
| Gef.: | C 48,32 | H 6,54 | N 45,25 |

2-(2'-Imidazolidinyliidenamino)-1,3-benzothiazol (11)

1,10 g (0,01 Mol) N-Cyan-2-imino-1,3-diazolidin und 2,50 g (0,02 Mol) 2-Amino-thiophenol werden in 25 ml Äthanol (96%) so lange unter N_2 zum Sieden erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung praktisch aufgehört hat. Man läßt im Kühlschrank abkühlen, saugt die Kristalle ab und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 228–229°, Ausbeute: 1,0 g = 46% d. Th.



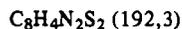
| | | | | |
|-------|---------|--------|---------|---------|
| Ber.: | C 55,02 | H 4,62 | N 25,67 | S 14,69 |
| Gef.: | C 55,15 | H 4,49 | N 25,51 | S 15,02 |

N-Cyan-2-imino-1,3-dithiolan (13)

0,94 g (0,01 Mol) 1,2-Äthandithiol und 1,46 g (0,01 Mol) N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester werden in 10 ml Äthanol (96%) über Nacht zum Sieden erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung gibt man langsam Wasser, wobei 1,33 g = 92,5% d. Th. reine Kristalle erhalten werden. Schmp. 79–80,5°. Der Mischschmp. mit authentischer Vergleichssubstanz ergab keine Depression; die IR-Spektren sind identisch.

N-Cyan-2-imino-1,3-benzodithiol (14)

1,42 g (0,01 Mol) Dithiobrenzkatechin und 1,46 g (0,01 Mol) N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester werden in 10 ml Äthanol (96%) aufgelöst und über Nacht zum Sieden erhitzt; anschließend läßt man abkühlen und saugt ab. Durch Umkristallisation aus Dimethylformamid erhält man eine gelbe Substanz, die bei 277–278° (Zers.) schmilzt. Ausbeute: 1,4 g = 73% d. Th.



| | | | | |
|-------|---------|--------|---------|---------|
| Ber.: | C 49,98 | H 2,10 | N 14,57 | S 33,35 |
| Gef.: | C 50,74 | H 2,52 | N 14,03 | S 32,84 |

2-(Dicyan-methylen)-6-methyl-1,3-benzothiazolin (18a)

0,46 g (0,02 g At) Natrium werden in 20 ml abs. Äthanol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 3,51 g (0,02 Mol) fein zerriebenen 2-Amino-5-methyl-thiophenol-hydrochlorid ver-

setzt. Nach 30 Min. filtriert man das ausgefallene Natriumchlorid ab und gibt zu dem Filtrat 3,40 g (0,02 Mol) 2,2-Bismethylmercapto-1-cyan-acrylnitril. Man erhitzt 2 Std. zum Sieden; nach wenigen Min. scheiden sich Kristalle ab. Nach 12 Std. wird abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 284–286° (Zers.). Ausbeute: 3,2 g = 75 % d. Th.

| | | | |
|-------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_{11}H_7N_3S$ (213,3) | Ber.: C 61,95 | H 3,94 | S 15,04 |
| | Gef.: C 62,10 | H 3,45 | S 15,71 |

2-(Dicyan-methylen-) 1,3-benzothiazolin (18b)

1,25 g (0,01 Mol) 2-Amino-thiophenol und 1,70 g (0,01 Mol) 2,2-Bismethylmercapto-1-cyan-acrylnitril werden in 10 ml Äthanol analog 7a umgesetzt. Aus Acetonitril umkristallisiert, erhält man eine Substanz, die ab 250° sublimiert. Schmp. 294–295° (Zers.). Ausbeute: 1,3 g = 65% d. Th.

| | | | |
|-------------------------|---------------|--------|---------|
| $C_{10}H_5N_3S$ (199,2) | Ber.: C 60,28 | H 2,53 | N 21,09 |
| | Gef.: C 59,75 | H 2,54 | N 21,00 |

Anschrift: Prof. Dr. R. Neidlein, 75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[Ph 107]

M. Radau und K. Hartke

Reaktion von Nitronen mit Carbodiimiden unter Tetrafluorborsäure-Katalyse

14. Mitt. über Carbodiimide¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn
(Eingegangen am 24. September 1971)

Di-tert.-butyl-carbodiimid und offenkettige, aromatische Nitrone reagieren unter BF_4^- -Katalyse zu den N'-tert.-Butyl-N,N-diaryl-formamidinen 4. 3,4-Dihydro-isochinolin-N-oxid wird durch Carbodiimide in Gegenwart von Tetrafluorborsäure zu Isochinolin dehydratisiert.

Reaction of Nitrones with Carbodiimides

Reaction of di-tert.-butyl-carbodiimide and open chain aromatic nitrones, catalysed by anhydrous BF_4^- in ether, leads to the N'-tert.-butyl-N,N-diaryl-formamidines 4. In the presence of BF_4^- aliphatic and aromatic carbodiimides dehydrate 3,4-dihydro-isoquinoline-N-oxide to isoquinoline.

¹ 13. Mitt.: K. Hartke und M. Radau, Arch. Pharmaz. 305, 708 (1972)