

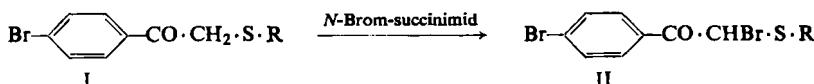
WILHELM GROEBEL

# Über die Synthese von 5-[Aryl(alkyl)-mercapto]-thiazolonen-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen  
(Eingegangen am 10. November 1959)

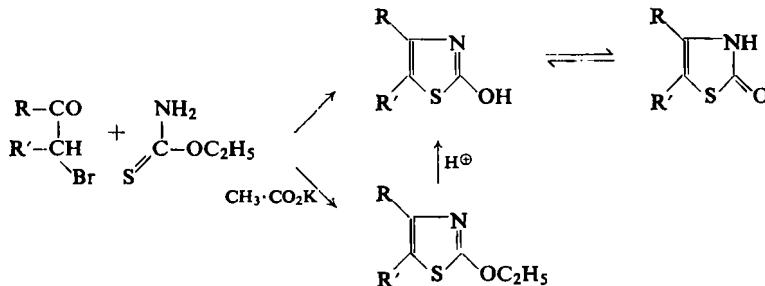
Die durch Einwirkung von *N*-Brom-succinimid auf *p*-Bromphenacyl-aryl(alkyl)-sulfide in  $\alpha$ -Stellung bromierten Verbindungen bilden mit Thiourethan 5-[Aryl-(alkyl)-mercapto]-thiazolone-(2). Über die Rhodanide sind 5-Arylmercapto-thiazolone-(2) auch nach HANTZSCH zugänglich.

*p*-Bromphenacyl-aryl- und -alkyl-sulfide (I), die sich leicht aus *p*-Brom-phenacyl-bromid und dem entsprechenden Natriummercaptid herstellen lassen (Tab. 1), werden durch *N*-Brom-succinimid nicht wie eine Reihe von Thioanisolten an der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung gespalten, sondern in  $\alpha$ -Stellung zum Schwefelatom und zur Carbonylgruppe bromiert<sup>1)</sup>.



Die so erhaltenen Verbindungen (Tab. 2) lassen sich als  $\alpha$ -bromierte Thioäther zum Sulfon oxydieren und mit Thiophenol zu Mercaptalen umsetzen<sup>1)</sup>. Gleichzeitig sind die Substanzen IIa–g auch bromierte Ketone, die allerdings ein wesentlich reaktionsfähigeres Bromatom besitzen als beispielsweise *p*-Brom-phenacylbromid. Es schien deshalb interessant, zu untersuchen, wie sich die Verbindungen IIa–g in einer Reaktion verhalten, die für  $\alpha$ -Halogen-ketone typisch ist.

In  $\alpha$ -Stellung bromierte Ketone reagieren mit Thiocarbamidsäure-*O*-äthylester in Gegenwart von Kaliumacetat unter Bildung von 2-Äthoxy-thiazolen, die durch Säuren in 2-Hydroxy-thiazole übergeführt werden. Ohne Zusatz einer Base erhält man dagegen unmittelbar die in der Ketoform vorliegenden Thiazolone-(2)<sup>2,3</sup>.



<sup>1)</sup> W. GROEBEL, Chem. Ber. **92**, 2887 [1959].

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2537 [1927].

<sup>3)</sup> J. M. SPRAGUE AND A. H. LAND, IN R. C. ELDERFIELD: *Heterocyclic Compounds*, Vol. V, John Wiley & Sons, New York 1957, S. 549.

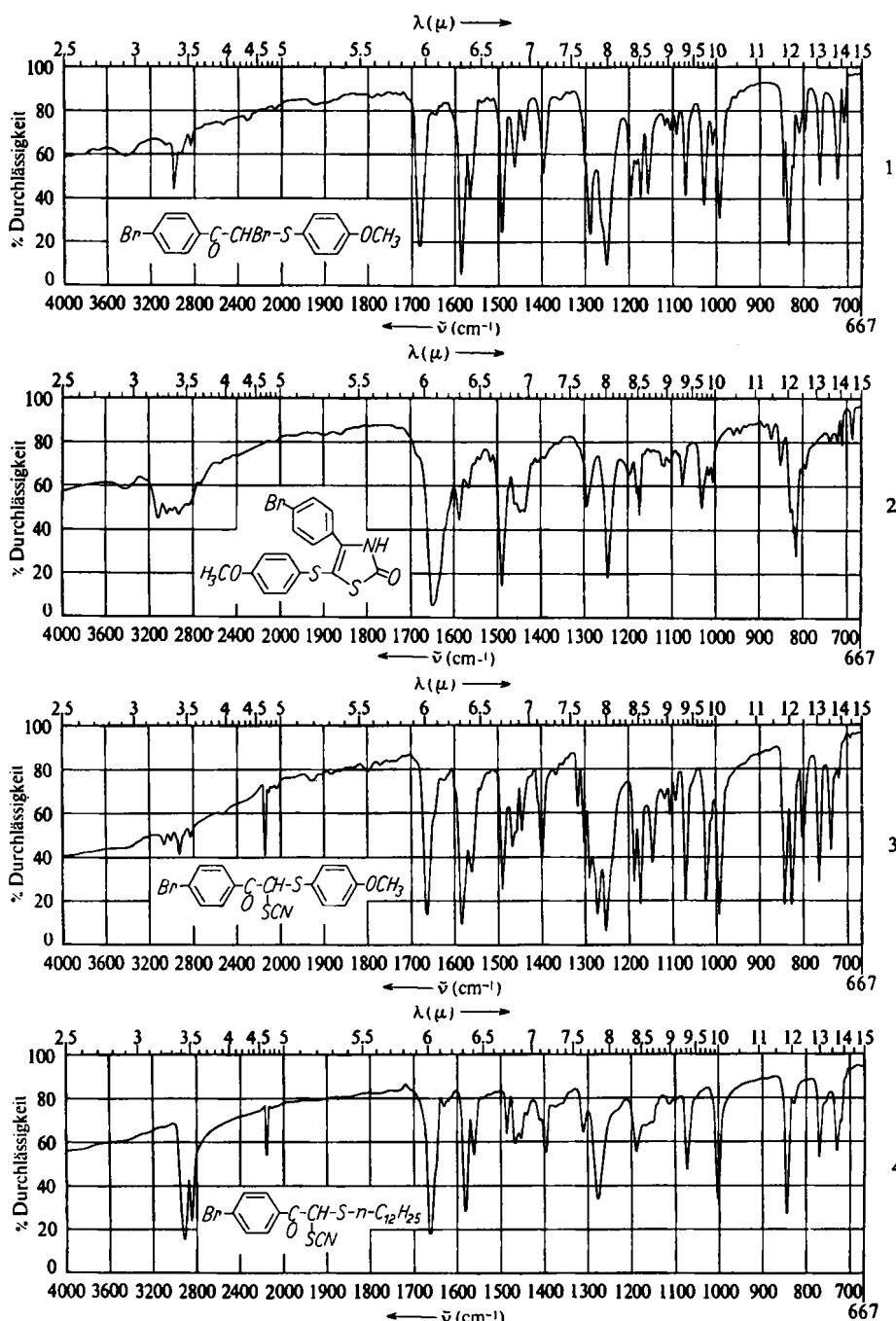


Abbildung. 1–4. IR-Spektren (fest, in KBr; Leitz-Gerät) von 1.  $\omega$ -Brom- $\omega$ -[4-methoxy-phenylmercapto]-4-brom-acetophenon (IIe); 2. 4-[4-Brom-phenyl]-5-[4-methoxy-phenylmercapto]-thiazolone-(2) (IIIe); 3.  $\omega$ -Rhodan- $\omega$ -[4-methoxy-phenylmercapto]-4-brom-acetophenone (IVe); 4.  $\omega$ -Rhodan- $\omega$ -n-dodecylmercapto-4-brom-acetophenone (IVg)

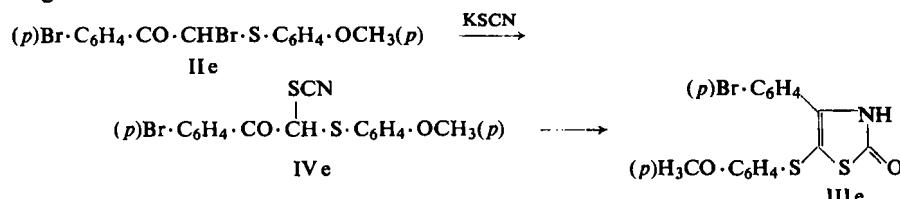
Kochen von IIe (IR-Spektrum s. Abbild. 1) mit der äquimolaren Menge Thiourethan in Aceton führt bei Gegenwart von Kaliumacetat zu einem nicht destillierbaren Öl. Durch Kochen mit methanolischer Salzsäure gelingt es jedoch, ein kristallines Produkt zu erhalten, das aus der Umsetzung von IIe mit Thiourethan ohne Zusatz von Kaliumacetat in direkter Reaktion resultiert. Die Analysenwerte der so gewonnenen Verbindung deuten zwar auf ein Thiazolon hin, doch muß der gesteigerten Reaktionsfähigkeit des Bromatoms wegen mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß vielleicht nach der folgenden Gleichung ein isomeres Oxazol-thion-(2) entsteht.



Berichteten doch WEYGAND und Mitarbb.<sup>4)</sup> vor einiger Zeit, daß bei der Umsetzung ähnlicher Verbindungen, nämlich von  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -äthylmercapto-acetonen mit Kaliumrhodanid solche Oxazol-thione-(2) gebildet werden.

Für IIIe (IR-Spektrum s. Abbild. 2) konnte die Konstitution aus dem IR-Spektrum abgeleitet werden. Eine intensive Bande bei 1653/cm ist der Carbonylgruppe eines Thiazolons zuzuordnen. Ihre Lage fällt in den auch von M. G. ETTLINGER<sup>5)</sup> sowie G. KLEIN und B. PRIJS<sup>6)</sup> für Thiazolone gefundenen Bereich. Eine von Wasserstoffbrücken herrührende breite Bande von 3200/cm bis 2500/cm mit einer relativ intensiven Bande bei 3132/cm (LiF-Prisma) dürfte der  $\nu(\text{NH})$ -Schwingung zuzuordnen sein. Die Spektren der übrigen hergestellten Thiazolone zeigen ähnliche Verhältnisse.

Während nun aus IIg mit Kaliumrhodanid in Aceton zwar das Rhodanid IVg (IR-Spektrum s. Abbild. 4), nicht aber aus diesem durch Cyclisieren das Thiazolon IIIg erhalten werden konnte, gelang es, das Thiazolon IIIe, wenn auch in mäßiger Ausbeute, durch Behandeln des leicht herzustellenden Rhodanides IVe (IR-Spektrum s. Abbild. 3) mit methanolischer Salzsäure nach der Methode von HANTZSCH<sup>2)</sup> zu gewinnen.



Wie vorliegende Untersuchung zeigt, macht sich der Einfluß der  $\alpha$ -Aryl(alkyl)-mercaptogruppe auf die Umsetzung der Verbindungen IIa-g mit Thiourethan nicht so stark geltend, daß eine Abweichung vom normalen Reaktionsablauf der  $\alpha$ -Bromketone beobachtet werden könnte.

Frau Prof. Dr. Ing. MARIA LIPP bin ich für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

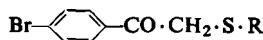
<sup>4)</sup> F. WEYGAND, H. J. BESTMANN und F. STEDEN, Chem. Ber. 91, 2537 [1958].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 4699 [1950].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 37, 2057 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>7)</sup>

*ω-[Aryl(alkyl)-mercapto]-4-brom-acetophenone (Ia–g)* (s. Tab. I): Äquimolare Mengen 4-Brom-phenacylbromid und Natriummercaptid werden in Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels behandelt man den Rückstand zur Entfernung des Natriumbromids mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um.

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten *ω-[Aryl(alkyl)-mercapto]-4-brom-acetophenone*

Verb.	R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H Br S
Ia		62.5–63	93	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BrOS (307.2)	Ber. 54.74 3.61 26.01 10.43 Gef. 54.59 3.55 25.63 10.14
Ib		62–63	82	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrFOS (325.2)	Ber. 51.71 3.10 24.57 9.86 Gef. 51.73 3.26 24.43 10.10
Ic		123–124	90	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrClOS (341.7)	Ber. 49.20 2.95 23.39 9.39 Gef. 49.12 2.88 — 9.28
Id		113–114	97	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrOS (321.2)	Ber. 56.09 4.08 24.89 9.98 Gef. 55.99 4.06 24.93 9.66
Ie		76–77	85	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>2</sub> S (337.2)	Ber. 53.43 3.89 23.70 9.51 Gef. 53.16 3.88 23.40 9.82
If		143–144*)	84	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO <sub>3</sub> S (352.2)	Ber. 47.74 2.86 22.69 9.10 Gef. 47.48 2.87 22.81 9.11
Ig	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —	47–48	82	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> BrOS (399.4)	Ber. 60.14 7.82 20.01 8.03 Gef. 60.00 7.83 20.16 8.13

\*) Lit.<sup>8)</sup>: 132°.

*ω-Brom-ω-[4-methoxy-phenylmercapto]-4-brom-acetophenon (IIe)*: 8.43 g Ie (1/40 Mol) werden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 1/40 Mol N-Brom-succinimid bis zum Verschwinden des Bodensatzes gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man das Succinimid ab. Aus dem Filtrat kristallisiert IIe bei stärkerem Abkühlen aus.

Die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen werden entsprechend hergestellt. Für IIf verwendet man Chloroform als Lösungsmittel. Kristallisiert die Substanz nach Absaugen des Succinimids nicht aus, so destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Benzin um.

*4-[4-Brom-phenyl]-5-[4-methoxy-phenylmercapto]-thiazolon-(2) (IIIe)*

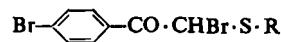
a) Äquimolare Mengen Thiocarbamidsäure-O-äthylester und IIe werden in Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man saugt ab und kristallisiert aus Dioxan/Wasser um. Aus dem nach Abdestillieren des Acetons zurückbleibenden Öl gewinnt man nach Kochen mit methanol. Salzsäure eine weitere Fraktion Thiazolon. Die in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen werden entsprechend hergestellt.

b) 1.1 g IVe werden mit 50 ccm methanol. Salzsäure (45 ccm CH<sub>3</sub>OH : 5 ccm konz. Salzsäure) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels ver-

7) Alle Schmpp. wurden unter dem Schmelzpunktzmikroskop der Firma Leitz, Wetzlar, bestimmt.

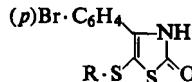
8) P. TRUTT, R. SKOD, L. M. LONG und W. J. MIDDLESON, J. Amer. chem. Soc. 71, 3511 [1949].

Tab. 2. Übersicht über die hergestellten  
 $\omega$ -Brom- $\omega$ -[aryl(alkyl)-mercapto]-4-brom-acetophenone



Verb.	R	Schmp. °C	Ausb. % d.Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H Br S
II a		62—63	76	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> OS (386.1)	Ber. 43.55 2.62 41.40 8.31 Gef. 43.81 2.59 41.03 8.45
II b	F	99—100.5	94	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> FOS (404.1)	Ber. 41.61 2.25 39.55 7.94 Gef. 41.25 2.30 39.54 8.29
II c	Cl	93—94.5	83	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> ClOS (420.6)	Ber. 39.98 2.16 38.00 7.62 Gef. 39.85 2.20 — 7.54
II d	H <sub>3</sub> C	93—94	85	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> OS (400.1)	Ber. 45.03 3.02 39.95 8.02 Gef. 44.84 3.01 40.07 8.48
II e	H <sub>3</sub> CO	79—80	83	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (416.1)	Ber. 43.30 2.91 38.41 7.71 Gef. 43.33 3.01 38.36 7.59
II f	O <sub>2</sub> N	119—120	91	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> S (431.1)	Ber. 39.00 2.08 37.07 7.44 Gef. 38.88 1.88 36.84 7.39
II g	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —	43—44	75	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> OS (478.3)	Ber. 50.22 6.32 33.42 6.71 Gef. 50.04 6.30 33.53 7.02

Tab. 3. Übersicht über die hergestellten  
 4-[4-Brom-phenyl]-5-[aryl(alkyl)-mercapto]-thiazolone-(2)



Verb.	R	Schmp. °C	Ausb. % d.Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten C H Br N S
III a		220—222	76	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrNOS <sub>2</sub> (364.3)	Ber. 49.47 2.76 21.93 3.85 17.60 Gef. 49.53 2.73 22.01 3.51 17.50
III b	F	213—214	84	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrFNOS <sub>2</sub> (382.3)	Ber. 47.12 2.36 20.90 3.67 16.78 Gef. 47.01 2.45 20.52 3.55 16.45
III c	Cl	221—222	90	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrClNOS <sub>2</sub> (398.7)	Ber. 45.18 2.28 20.04 3.41 16.09 Gef. 45.29 2.34 — 2.99 15.89
III d	H <sub>3</sub> C	204—205	90	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BrNOS <sub>2</sub> (378.3)	Ber. 50.80 3.20 21.13 3.71 16.95 Gef. 50.82 3.19 21.14 3.80 17.06
III e	H <sub>3</sub> CO	192—193	81	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BrNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (394.3)	Ber. 48.73 3.07 20.26 3.56 16.26 Gef. 48.74 3.13 19.78 3.50 16.07
III f	O <sub>2</sub> N	254—255	82	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (409.3)	Ber. 44.02 2.22 19.53 6.84 15.67 Gef. 44.04 2.33 19.61 6.67 15.42
III g	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> —	99—100	76	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> BrNOS <sub>2</sub> (456.5)	Ber. 55.25 6.62 17.49 3.08 14.05 Gef. 55.06 6.60 17.35 3.02 13.95

bleibenden Öl werden 0.210 g feste Substanz gewonnen, deren Schmp. und IR-Spektrum mit dem von III e übereinstimmen.

*$\omega$ -Rhodan- $\omega$ -[4-methoxy-phenylmercapto]-4-brom-acetophenon (IVe):* 3.6 g IIe werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 3 g Kaliumrhodanid geschüttelt. Am andern Morgen versetzt man mit Wasser, saugt die feste Substanz ab und kristallisiert aus Dioxan/Wasser (1:1) um. Schmp. 145—146°. Ausb. 81 % d. Th.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (394.3) Ber. C 48.73 H 3.07 Br 20.26 N 3.56 S 16.27  
Gef. C 48.84 H 3.03 Br 20.36 N 3.58 S 16.35

*ω-Rhodan-ω-[4-fluor-phenylmercapto]-4-brom-acetophenon (IVb):* Entsprechend aus IIb und Kaliumrhodanid. Schmp. 158–159° (aus Tetrachlorkohlenstoff). Ausb. 96% d. Th.

$C_{15}H_9BrFNOS_2$  (382.3) Ber. C 47.12 H 2.36 Br 20.90 N 3.67 S 16.78  
Gef. C 47.10 H 2.32 Br 20.96 N 3.42 S 16.71

*ω-Rhodan-ω-n-dodecylmercapto-4-brom-acetophenon (IVg):* Eine Lösung von 5.41 g IIg in 40 ccm Aceton wird mit 3 g Kaliumrhodanid 1/4 Stde. in der Kälte geschüttelt, mit Wasser versetzt und die feste Substanz abgesaugt. Man kristallisiert aus warmem Alkohol um. Schmp. 57–58°. Ausb. 3.83 g (74% d. Th.).

$C_{21}H_{30}BrNOS_2$  (456.5) Ber. C 55.25 H 6.62 Br 17.49 S 14.05  
Gef. C 55.32 H 6.67 Br 17.21 S 14.40

WALTER HIEBER, GERHARD BRAUN und WOLFGANG BECK

Über Organometallcarbonyle, II<sup>1)</sup>

### Organorheniumpentacarbonyle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 21. Dezember 1959)

Im Anschluß an Untersuchungen über „Organometallcarbonyle“ konnten außer dem vor kurzem beschriebenen Methylpentacarbonylrhenium weitere Organorheniumpentacarbonyle  $Re(CO)_5R$  isoliert werden ( $R = COCH_3$ ,  $COC_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$ ). Die kristallinen, gelben bis farblosen Substanzen sind im Vakuum sublimierbar, luftbeständig, hydrophob und in den üblichen organischen Mitteln löslich. Insgesamt zeigen die Organometallcarbonyle von Mangan und Rhenium untereinander große Ähnlichkeit, besonders hinsichtlich ihrer Stabilität. — Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Erst in letzter Zeit wurden als erste Vertreter von „Organometallcarbonylen“, d. h. kohlenoxydhaltigen Metallorganylen, *Methyltetra carbonylkobalt*,  $CH_3Co(CO)_4$ <sup>2)</sup>, und einige *Alkyl-* und *Acyl-manganpentacarbonyle*<sup>3,4)</sup> erhalten. Im Anschluß an die Bildungsweise dieser Verbindungen konnte nun gezeigt werden, daß Natriumpentacarbonylrhenat(–I) mit Methyljodid zu *Methylpentacarbonylrhenium*,  $CH_3Re(CO)_5$ , reagiert<sup>5)</sup>. Wie die entspr. Manganverbindung zeichnet es sich durch bemerkenswerte

<sup>1)</sup> 108. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 107. Mitteil.: W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 93, 462 [1960]. — I. Mitteil. über Organometallcarbonyle vgl. W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958].

<sup>2)</sup> W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. 13b, 192 [1958].

<sup>3)</sup> R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKI und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry 22, 598 [1957].

<sup>4)</sup> W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958].

<sup>5)</sup> W. HIEBER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959].