

WOLFGANG KIRMSE

Über 1.2.3.4-Thiotriazole

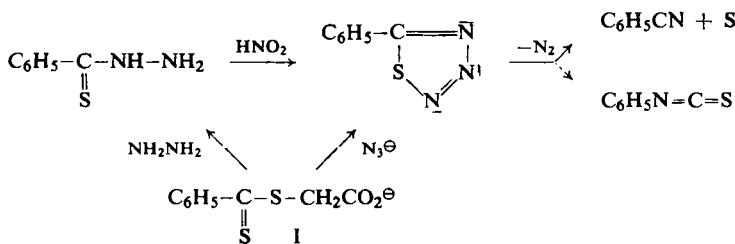
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Einige aryl- und benzylsubstituierte Thiotriazole wurden aus Thioacyl-thioglykolsäuren und Natriumazid dargestellt. Sie zerfallen thermisch leicht in Stickstoff, Schwefel und Nitrite; bei der Photolyse werden daneben 5–10% Senföle (Isothiocyanate) gefunden. Letztere Reaktion entspricht dem Curtiusschen Abbau der Säureazide.

Es sollte untersucht werden, ob Thiotriazole^{*)}, die man formal von Carbonsäureaziden durch Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Schwefel ableiten kann, trotz ihrer cyclischen Struktur eine dem Curtiusschen Abbau der Säureazide vergleichbare Reaktion eingehen, d. h. Umlagerung zu Senfölen (Isothiocyanaten) nach vorangegangener Stickstoffabspaltung.

Bisher waren nur 5-Amino-thiotriazol und einige seiner N-Substitutionsprodukte bekannt, die M. FREUND und A. SCHANDER¹⁾ bei der Diazotierung von Thiosemicarbaziden erhalten²⁾. Aryl- und benzylsubstituierte Thiotriazole (Tab.) ließen sich durch Diazotierung von Thiosäure-hydraziden gewinnen, doch sind die so erhaltenen Produkte schwer zu reinigen. Vorzuziehen ist die Umsetzung von aktivierten Dithiosäureestern, z. B. Thiobenzoyl-thioglykolsäure (I), mit Natriumazid in schwach alkalischer, wässr. Lösung bei Raumtemperatur, wobei die Thiotriazole innerhalb einiger Stunden in guter Ausbeute und Reinheit auskristallisieren. Zugleich wird der Syntheseweg verkürzt, da die Thiosäurehydrazide nach B. HOLMBERG³⁾ aus dem gleichen Ausgangsmaterial dargestellt werden.



Die 5-Aryl-thiotriazole zerfallen bei 80–100°, Benzyl-thiotriazol bereits bei Raumtemperatur. Vertreter mit rein aliphatischen Substituenten konnten bisher nicht dar-

^{*)} Gemeint sind immer 5-substituierte 1.2.3.4-Thiotriazole.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2500 [1896]; vgl. auch E. LIEBER, C. N. PILLAI und R. D. HITES, Canad. J. Chem. **35**, 832 [1957], E. LIEBER und J. RAMACHANDRAN, ebenda **37**, 101 [1959].

²⁾ T. BACCHETTI hat mich nach Abschluß dieser Arbeit freundlicherweise darauf hingewiesen, daß er Phenylthiotriazol aus Thiobenzoylchlorid und Natriumazid dargestellt hat. T. BACCHETTI und A. ALEMAGNA, Rend. Ist. lombardo Sci. Pt. I, **91**, 617 [1957].

³⁾ Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A **17**, Nr. 23, 10; C. A. **1945**, 4065.

gestellt werden. Trotz seiner thermischen Labilität zeigt der Thiotriazolring aromatisches Verhalten: Phenylthiotriazol wird durch Peressigsäure nicht angegriffen (wie die meisten Thiophenderivate) und lässt sich durch rauchende Salpetersäure in der *p*-Stellung nitrieren (wie Biphenyl). Erst unter energischen Bedingungen erfolgt oxydative Zerstörung des Thiotriazolrings.

Der thermische Zerfall der Thiotriazole zeigt keine Analogien zum Curtiusschen Abbau. Die nach Stickstoffaustritt verbleibenden Molekülfragmente lagern sich nicht um, sondern zerfallen weiter in Nitrile und elementaren Schwefel. Beim Aminothiotriazol beobachteten bereits FREUND und SCHANDER¹⁾ den Zerfall in Stickstoff, Cyanamid und Schwefel; die hier beschriebenen Thiotriazole gehorchen dem gleichen Schema (s. die Tabelle).

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wurde neben diesem Zerfall in geringem Umfang (5–10%) die Umlagerung zu Senfölen beobachtet. Diese wurden mit Anilin in Thioharnstoffe übergeführt, die wegen ihrer geringen Löslichkeit auch in kleinen Mengen zu fassen sind.

Eigenschaften und Reaktionsprodukte einiger Thiotriazole $\text{R}-\text{C}=\text{N}$
 $\text{S} \backslash \text{N}=\text{N}$

R	Schmp.	Ausb. (% d.Th.)	Produkte (in % d. Th.) bei der				
			Thermolyse		Photolyse		
			S	R-CN	S	R-CN	R-N=C=S
Phenyl-	94–95°	78	95	63	76	66	7.3
α-Naphthyl-	48°	26	96	77	73	66	9.4
β-Naphthyl-	96°	79	90	94	91	75	—
Benzyl-	2°	94	96	79	70	68	6.2

Bei den 1.2.3-Thiodiazolen wurde schon früher⁴⁾ eine im Vergleich zu den Diazo-ketonen geringere Umlagerungsbereitschaft festgestellt. Diese Arbeit zeigt ähnliche, noch stärker ausgeprägte Unterschiede zwischen Säureaziden und Thiotriazolen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phenyl-thiotriazol: Die Lösung von 10.6 g *Thiobenzoyl-thioglykolsäure*⁵⁾ in 25 ccm 2 n NaOH wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Essigsäure auf *pH* 8 gebracht. 4 g *Natriumazid*, in 20 ccm Wasser gelöst, wurden zugesetzt; eine krist. Abscheidung begann nach 1/2–1 Stde. Nach 24 Stdn. wurde abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Man erhielt 6.35 g (78 % d. Th.) Rohprodukt, Schmp. 90–94°, nach zweimaligem Umkrist. aus Methanol 94–95° (Zers.).

Leicht lösł. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mäßig lösł. in Petroläther, unlösł. in Wasser und wäsr. Mineralsäuren. Das IR-Spektrum zeigt keine Bande im Bereich der Dreifachbindungen. UV: $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 10800$.

Peressigsäure in Eisessig oder Chloroform wirkt in der Kälte nicht ein.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$ (163.1) Ber. C 51.54 H 3.09 N 25.76 S 19.62
 Gef. C 51.86 H 3.08 N 25.65 S 19.56

⁴⁾ W. KIRMSE und L. HORNER, Liebigs Ann. Chem. **614**, 4 [1958].

⁵⁾ A. KJAER, Acta chem. scand. **4**, 1349 [1950].

Nitrierung: 1.63 g *Phenyl-thiotriazol* wurden in 10 ccm rauchende *Salpetersäure* (d 1.52) allmählich eingetragen; die Temperatur wurde durch Außenkühlung auf 45° gehalten. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde in 40 ccm Wasser gegossen und der Niederschlag (0.62 g) abgesaugt. Durch Umkrist. aus Äthanol erhielt man gelbliche Nadeln; Zers.-P. um 130°.

$C_7H_4N_4O_2S$ (208.1) Ber. C 40.39 H 1.94 N 26.92 S 15.37
Gef. C 40.67 H 2.06 N 27.48 S 15.56

Wurde diese Verbindung mit einer Mischung (1:1) von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure kurz gekocht und in Wasser eingegossen, so erhielt man *p*-Nitrobenzoësäure in guter Ausbeute (Mischprobe).

Thermolyse: 0.81 g (5 m Mol) Phenylthiotriazol wurden in 3 ccm Anilin gelöst. Nach gelindem Anwärmen setzte eine exotherme Reaktion ein, bei der 126 ccm Stickstoff entwickelt wurden. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, durch langsamen Zusatz von 5 ccm Methanol wurde die Abscheidung vervollständigt: 0.140 g Schwefel (monoklin), Schmp. 119–120° (Mischprobe). Nun wurde mit überschüss. Salzsäure versetzt, verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Der getrocknete Ätherauszug hinterließ beim Abdampfen 0.48 g Flüssigkeit, aus der noch 0.013 g Schwefel auskristallisierten (zusammen 0.153 g = 95% d. Th.). Die Flüssigkeit roch stark nach Benzonitril, siedete bei 190° und gab bei der Verseifung je nach den Bedingungen Benzamid oder Benzoësäure.

Entsprechende Zersetzungsversuche wurden in Xylol und Toluol durchgeführt. Der Schwefel schied sich hier teilweise in schmieriger Form am Glas ab, was seine quantitative Gewinnung erschwerte (0.120 g = 75% bzw. 0.137 g = 85% d. Th.). Der Abdampfrückstand beider Ansätze wurde gemeinsam i. Vak. destilliert und gab 0.65 g (63% d. Th.) Benzonitril.

Photolyse: 1.63 g (10 m Mol) Phenylthiotriazol wurden in 100 ccm Diäthyläther unter Stickstoff mit einer Tauchlampe S 81 belichtet. Während der Reaktion trübe sich die Lösung milchig von ausgeschiedenem Schwefel, der sich teilweise an den Gefäßwänden niederschlug. Belichtungsdauer 4–5 Stdn., Stickstoffentwicklung 246 ccm. Der Abdampfrückstand nach Vertreiben des Äthers wurde mit 5 ccm Anilin aufgekocht, wobei alles in Lösung ging. Beim Erkalten und auf Zusatz von 10 ccm Methanol schieden sich 0.195 g Schwefel aus. Nun wurde mit Benzol verdünnt, das Anilin mit Salzsäure ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und wieder eingedampft. Aus dem Rückstand kristallisierten beim Erkalten und auf Zusatz von 5 ccm Methanol weitere 0.047 g S (zusammen 0.242 g = 76% d. Th.). Das Filtrat wurde i. Vak. destilliert, bei 70°/12 Torr gingen 0.68 g (66%) Benzonitril über. Der Destillationsrückstand wurde in wenig Toluol heiß gelöst; beim Erkalten kristallisierten 0.167 g (7.3% d. Th.) Diphenylthioharnstoff, Schmp. roh 148–150°, nach Umkrist. aus Äthanol Schmp. 151–152°, Misch-Schmp. 152–153°.

α-Naphthyl-thiotriazol: *Thio-α-naphthoyl-thioglykolsäure* wurde aus α -Brom-naphthalin analog⁵⁾ dargestellt. Nach Umkrist. aus Benzol und Acetonitril gelbe Blättchen vom Schmp. 141°.

$C_{13}H_{10}O_2S_2$ (262.2) Ber. S 24.40 Gef. S 24.87

Diese Verbindung reagiert mit Basen sehr langsam. 5.2 g wurden in 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung unter leichtem Erwärmen gelöst, mit 2.5 g *Natriumazid* versetzt und bei 30° gehalten. Das Thiotriazol schied sich nur nach Animpfen in krist. Form (sonst ölig) ab. Es wurde (falls ölig) in Äther aufgenommen, mit Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Aus dem Rückstand erhielt man 1.1 g (26% d. Th.) krist. Thiotriazol, nach Umkrist. aus Methanol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 48°.

$C_{11}H_7N_3S$ (213.2) Ber. C 61.97 H 3.32 N 19.71 S 15.01
Gef. C 61.81 H 3.34 N 19.97 S 14.90

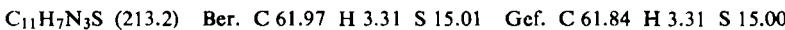
Thermolyse: 0.42 g wurden in 2 ccm Anilin zersetzt und wie bei der Phenylverbindung aufgearbeitet. Ausb. 0.061 g S (96% d. Th.) und 0.232 g (77% d. Th.) α -Naphthonitril, Schmp. 36–37° (Mischprobe).

Photolyse: 1.10 g wurden in 100 ccm Äther in 8 Stdn. zu etwa 90% ausbelichtet. Nach kurzem Erwärmen mit Anilin wurde *N*-Phenyl-*N'*- α -naphthyl-thioharnstoff durch seine geringe Löslichkeit in Benzol abgeschieden (0.134 g = 9.4% d. Th.), Schwefel durch seine Unlöslichkeit in Methanol (0.120 g = 73% d. Th.) und α -Naphthonitril als Rückstand, nach Abpressen auf Ton 0.520 g (66% d. Th.), Schmp. 35° (Mischprobe).

β -Naphthyl-thiotriazol: *Thio- β -naphthoyl-thioglykolsäure*, aus β -Brom-naphthalin nach A. KJAER⁵⁾ dargestellt, kristallisiert aus Toluol in orangeroten Blättchen, Schmp. 144–145°.



1.60 g, in 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst und mit 1.2 g *Natriumazid* versetzt, schieden über Nacht 1.03 g (79% d. Th.) Rohprodukt ab, nach Umkristallisieren aus Methanol schwach grüngelbe Nadeln vom Schmp. 96–97° (Zers.).



Thermolyse: 0.87 g, in 3 ccm Anilin zersetzt, ergaben 0.117 g S (90% d. Th.) und 0.590 g (94% d. Th.) β -Naphthonitril, Schmp. 64–65° (rein 66°) (Mischprobe).

Photolyse: 1.06 g wurden in 100 ccm Äther in 6 Stdn. zu etwa 80% ausbelichtet, der Rest wurde nach Anilinzusatz thermisch zersetzt. Durch Methanol wurden 0.146 g (91% d. Th.) Schwefel abgetrennt. Da durch Benzol kein subst. Thioharnstoff abgeschieden werden konnte, wurde an Aluminiumoxyd (neutral) adsorbiert, mit Benzol entwickelt und mit Äther das β -Naphthonitril von der Säule gewaschen (0.57 g = 75% d. Th.). Anschließende Elution mit Alkohol brachte nur geringe Mengen einer Substanz vom Schmp. 140–142°, die aber nach Mischprobe nicht mit dem gesuchten Thioharnstoff identisch war.

Benzyl-thiotriazol: Die Lösung von 4.5 g *Thio-phenylacetyl-thioglykolsäure*⁶⁾ in 30 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde mit 2.5 g *Natriumazid* in 10 ccm Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten begann sich die Lösung zu trüben, das Thiotriazol schied sich in Form eines hellgelben Öls ab. Nach 2 Stdn. wurde in Äther aufgenommen, mit Hydrogencarbonat gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach Absaugen des Äthers i. Vak. hinterblieben 3.35 g (94% d. Th.) hellgelbes Öl, das in Kältemischung erstarrte und bei 0–1° schmolz. Nach zweimaligem Umkrist. aus Methanol (Kühlung mit Trockeneis) lag der Schmp. bei 2°. Zu den Umsetzungen wurde das Rohprodukt verwendet.



Die *Thermolyse* von 2.12 g Benzyl-thiotriazol in 6 ccm Anilin ergab 0.366 g (96% d. Th.) S und 1.10 g (79% d. Th.) Benzylcyanid (Sdp.11 104°, n_D^{21} 1.5233, Verseifung zu Phenylessigsäure).

Die *Photolyse* (2.12 g in 100 ccm Äther) lieferte 0.268 g (70% d. Th.) S, 0.95 g Benzylcyanid (68% d. Th.) und 0.180 g (6.2% d. Th.) *N*-Phenyl-*N'*-benzyl-thioharnstoff (Schmp. und Misch-Schmp. 154°).

⁶⁾ A. KJAER, Acta chem. scand. 6, 327 [1952].