

## Darstellung und Pyrolyse von symmetrischen Mercaptiden aus bifunktionellen Thiocarbonamidsystemen

Walter Ried\* und Rüdiger Oxenius<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main,  
D-6000 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7/9

Eingegangen am 31. August 1972

Bifunktionelle Thiocarbonamide **1**, **10a—d** reagieren mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) (QBP) zu den entsprechenden offenen (**3**) oder cyclischen (**11a—c**, **16**) symmetrischen Mercaptiden. Die Pyrolyse dieser Quecksilberverbindungen führt zu den heterocyclischen Systemen **4**, **5**, **12**, **13**, **15**.

### Synthesis and Thermal Decomposition of Symmetrical Mercaptides Derived from Bifunctional Thiocarbonamide Systems

Bifunctional thiocarbonamides **1**, **10a—d** react with mercurybis(phenylacetylide) to form the corresponding open (**3**) or cyclic (**11a—c**, **16**) symmetrical mercaptides. The thermal decomposition of these mercapto compounds affords the heterocyclic systems **4**, **5**, **12**, **13**, **15**.

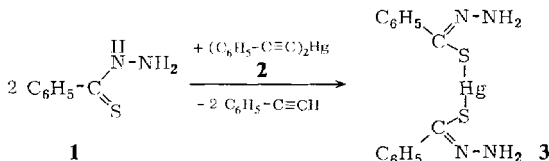
Die Mercaptidbildung von einfachen Thioharnstoffen und Thioamiden mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) (QBP), sowie die Pyrolyse der entstandenen Produkte wurde bereits untersucht<sup>2)</sup>.

Bei Verwendung von bifunktionellen Thiocarbonamidsystemen als Edukten verläuft die Mercaptidbildung wie bei den einfachen Thioharnstoffen.

Der Pyrolysemechanismus ist allerdings wesentlich komplizierter.

### Umsetzung von Quecksilber-bis(phenylacetylid) (**2**) mit Thiobenzoylhydrazin (**1**)

In Analogie zu den einfachen Mercaptiden isoliert man hier die thermisch relativ instabile Verbindung **3**. Der Angriff von QBP findet also bevorzugt am Schwefelatom statt, obgleich eine Beteiligung der primären Aminogruppen nicht prinzipiell ausgeschlossen wäre<sup>3)</sup>.

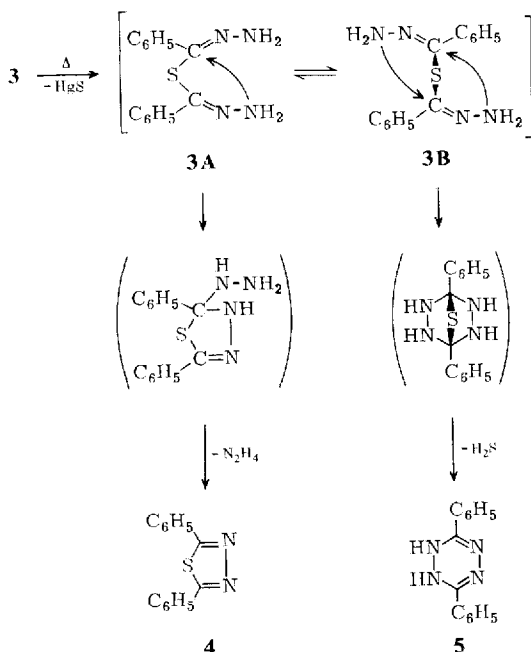


Bei der Pyrolyse spaltet das isolierte Mercaptid **3** zunächst Quecksilbersulfid ab; weiterhin ist die Bildung von H<sub>2</sub>S zu bemerken.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation R. Oxenius, Univ. Frankfurt a. M. 1972.

<sup>2)</sup> W. Ried, W. Merkel und R. Oxenius, Chem. Ber. **103**, 32 (1970).

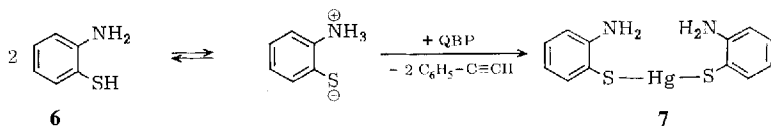
<sup>3)</sup> A. N. Nesmeyanov, Methods of elementorganic Chemistry, Bd. 4 (Hg), S. 484, Elsevier, Amsterdam 1967.



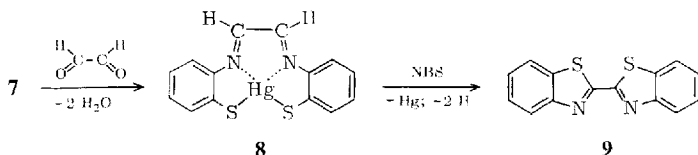
Da die beiden Hydrazongruppen des intermediär entstehenden Sulfids in den beiden Vorzugs-Konformationen  $3A \rightleftharpoons 3B$  verschieden zueinander stehen, sind die zwei aufgezeigten Möglichkeiten zur Weiterreaktion vorgegeben. Die in gleichem Verhältnis isolierten Endprodukte **4** und **5** sind bereits beschrieben<sup>4,5)</sup>.

### Umsetzung von Quecksilber-bis(phenylacetylid) mit 2-Aminothiophenol (**6**)

Hier erhält man das erwartete Mercaptid **7**, welches auch aus 2-Aminothiophenol mit Quecksilberacetat entsteht<sup>6)</sup>.



Mit dem Mercaptid **7** kann durch Kondensation mit Glyoxal ein Ringschluß erreicht werden, der in sehr guten Ausbeuten zu dem bereits von *Bayer*<sup>7)</sup> auf andere Weise dargestellten System **8** führt.



<sup>4)</sup> R. Stollé und W. Kind, J. prakt. Chem. **70**, 424 (1904).

<sup>5)</sup> A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2128 (1893).

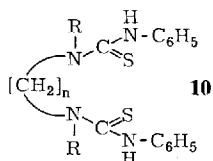
<sup>6)</sup> H. Jadamus und Q. Fernando, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3056 (1964).

<sup>7)</sup> E. Bayer und E. Breitmaier, Chem. Ber. **101**, 1579 (1968).

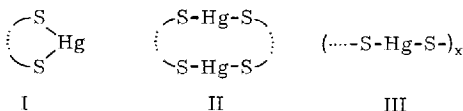
Die Umsetzung von **8** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) führt unter Eliminierung von Hg und Dehydrierung zu **9**<sup>8)</sup>, vermutlich über einen radikalischen Mechanismus.

### Umsetzung von Quecksilber-bis(phenylacetylid) mit Bis-thioharnstoffen vom Typ **10**

Die Thioharnstoffe **10** lassen sich alle leicht aus den entsprechenden Diaminen und Phenylisothiocyanat darstellen.



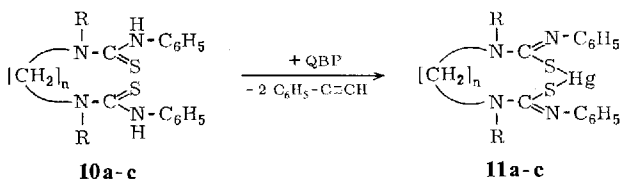
Da **10** wegen seines bifunktionellen Charakters mit QBP intra- oder intermolekular reagieren kann, sind theoretisch verschiedene Umsetzungsprodukte möglich.



Wie folgende Versuche zeigen, bilden sich bei Anwendung des Ruggli-Zieglerischen Verdünnungsprinzips für  $n = 0, 2$  Ringe vom Typ I, für  $n = 3$  ein Ring vom Typ II.

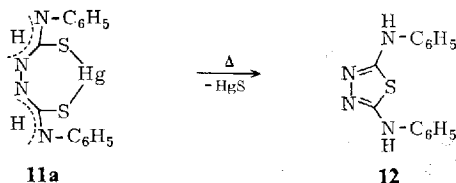
Analytisch und spektroskopisch war eine Unterscheidung von I und II nicht möglich (identische Strukturelemente), wohl aber durch osmometrische Bestimmungen der Molekülmasse. Infolge zu geringer Löslichkeit kam diese Methode nur bei **16** zur Anwendung.

### Cyclische Mercaptide vom Typ I



	n	R
<b>a</b>	0	H
<b>b</b>	2	H
<b>c</b>	2	CH <sub>3</sub>

### Pyrolyse von **11a**



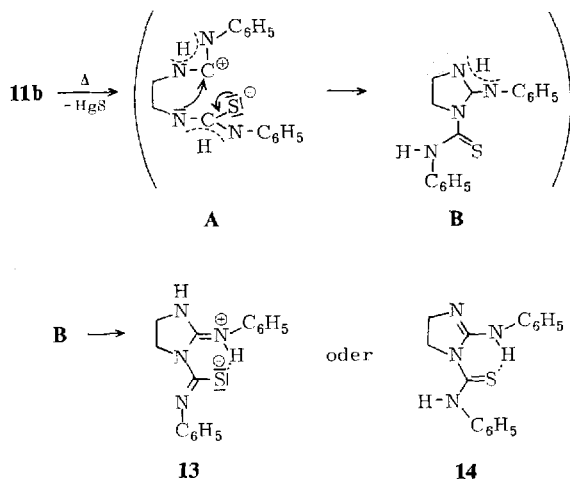
<sup>8)</sup> W. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1902 (1892).

Die thermische Zersetzung des cyclischen Mercaptids **11a** ergibt unter HgS-Abspaltung das bereits bekannte substituierte Thiadiazol **12**<sup>9)</sup>.

#### Pyrolyse von **11b**

Bei der Umsetzung von **10b** mit QBP entsteht das Mercaptid **11b**, welches auch isolierbar ist, infolge der thermischen Instabilität und schlechten Löslichkeit aber nicht analysenrein erhalten werden kann.

Bei der Thermolyse von **11b** spaltet sich zunächst HgS ab. Das entstehende Zwitterion **A** bildet unter Ladungsausgleich **B**, welches nach den spektroskopischen Befunden eine starke Wasserstoffbrückenbindung aufweist.



Das IR-Spektrum zeigt eine breite Bande mit Maximum bei  $2630\text{ cm}^{-1}$ .

Ob ein Betain<sup>10)</sup> **13** oder die unpolare Form **14** vorliegt, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Im NMR-Spektrum von **13** (Varian S 60,  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$ , HMDSO als innerer Standard) ist bei  $\delta\ 14.55\text{ ppm}$  ein verbreitertes Signal vorhanden. Dieses ist der Wasserstoffbrücke zwischen Schwefel und Stickstoff zuzuordnen. Für ein S—H-Proton wäre ein scharfes Signal zu erwarten<sup>11)</sup>.

#### Pyrolyse von **11c**

Die thermische Zersetzung von **11c** verläuft komplizierter als die des cyclischen Mercaptids **11a**. Der aufgestellte Mechanismus wird gestützt durch ein Massenspektrum von **11c**. Dieses zeigt neben dem Molekül-Ion von **15**<sup>12)</sup> bei  $m/e\ 130.0565$  (ber. Wert  $m/e\ 130.0565$ ) auch das bei der Pyrolyse entstehende *N,N'*-Diphenylcarbodiimid,  $m/e\ 194.0842$  (ber. Wert  $194.0843$ ).

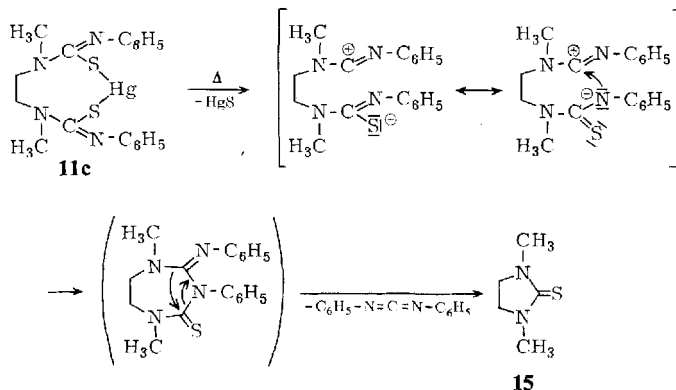
<sup>9)</sup> M. Busch und W. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2241 (1913).

<sup>10)</sup> W. Walter und H. P. Kubersky, Liebigs Ann. Chem. **733**, 175 (1970).

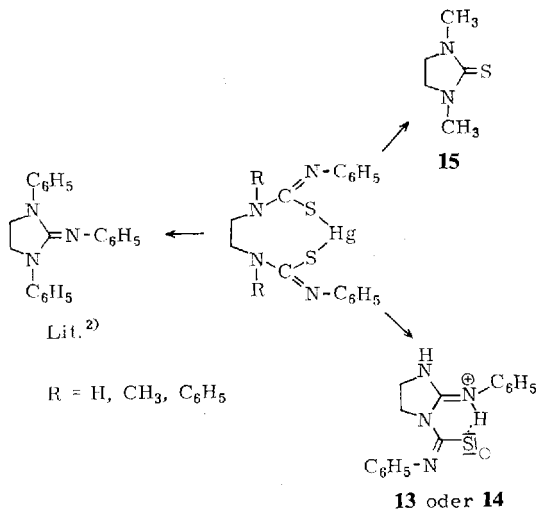
<sup>11)</sup> W. Walter und K.-J. Reubke, Angew. Chem. **79**, 381 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 368 (1967).

<sup>12)</sup> S. Hünig und F. Müller, Liebigs Ann. Chem. **651**, 89 (1962).

Im NMR-Spektrum von **15** (Varian S 100,  $\text{CDCl}_3$ , HMDSO als innerer Standard) liegen die Signale der Methylprotonen bei  $\delta$  3.01 ppm (Singulett), der Methylenprotonen bei  $\delta$  3.41 ppm (Singulett).



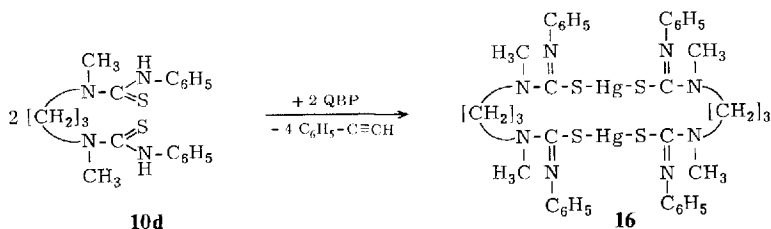
Ein zu **11c** analoges 9-Ring-Mercaptid ( $\text{C}_6\text{H}_5$  statt  $\text{CH}_3$ ) wurde bereits untersucht. Trotz des identischen Grundgerüsts verlief dort der Pyrolysemechanismus andersartig<sup>2)</sup>. Dies ist den unterschiedlichen induktiven und mesomeren Einflüssen der Substituenten R auf das Ringsystem zuzuschreiben:



### Cyclische Mercaptide vom Typ II

Im Gegensatz zu den Ringen vom Typ I ergab die Pyrolyse dieses „dimeren“ 20-Ring-Mercaptids keine definierten Zersetzungsprodukte. Vermutlich verläuft hier die Zersetzung wesentlich komplizierter, weil sich die Zahl der möglichen Reaktionszentren verdoppelt hat.

Eine offene Struktur kann für **16** jedenfalls ausgeschlossen werden, da im IR-Spektrum (KBr-Preßling) keine NH-Valenzschwingung zu erkennen ist.



Die osmometrische Bestimmung der Molekülmasse (in  $\text{CHCl}_3$ ) bestätigt die „dimere“ Struktur von **16**.

## Experimenteller Teil

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem IR-Gitterspektrographen, Modell 337 von Perkin-Elmer (KBr-Preßlinge, 1.5–2.5 mg Substanz, 300 mg KBr). Zur Bestimmung der Schmelzpunkte (unkorrigiert) diente ein gasbeheizter Kupferblock.

*Quecksilber-bis(α-hydrasonobenzylmercaptid)* (**3**): 1.52 g (10 mmol) Thiobenzoylhydrazin werden zusammen mit 2.01 g (5 mmol) QBP<sup>13)</sup> in Chloroform bei  $-5^\circ$  gelöst. Bei langsamem Erwärmen bilden sich weiß-graue Kristallblättchen, die abgesaugt werden. Aufgrund der thermischen Instabilität kann nicht umkristallisiert werden. Schmp. ab  $115^\circ$  (Zers.), Ausb. 1.9 g (76%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{HgN}_4\text{S}_2$  (503.0) Ber. C 33.43 H 2.81 N 11.14 Gef. C 33.69 H 2.93 N 10.82

*2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol* (**4**) und *3,6-Diphenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin* (**5**): 1 g (20 mmol) **3** werden in Chloroform bis zur völligen  $\text{HgS}$ -Abscheidung unter Rückfluß erhitzt ( $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch). Das eingeeengte Filtrat enthält zwei Produkte, die säulenchromatographisch mit Benzol/Essigester getrennt werden können.

**4**: Blättchen (aus Äthanol), Schmp.  $141^\circ$  (Lit.<sup>4)</sup>:  $141-142^\circ$ , Ausb. 0.21 g (44%).

**5**: Gelbe Nadeln ( $\text{CHCl}_3$ /Äther), Schmp.  $192^\circ$  (ab  $160^\circ$  Rotfärbung) (Lit.<sup>5)</sup>:  $192^\circ$ , Ausb. 0.19 g (40%).

*Quecksilber-bis(2-aminophenylmercaptid)* (**7**): 4.26 ml (40 mmol) 2-Aminothiophenol (**6**) und 8.04 g (20 mmol) QBP werden in 50 ml Pyridin 1 h erhitzt. Beim Versetzen des eingeeengten Filtrats mit Chloroform erhält man einen gelben Kristallbrei. Gelbliche Blättchen (aus Pyridin/Chloroform). Schmp.  $153^\circ$ , Ausb. 7 g (78%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{HgN}_2\text{S}_2$  (448.9) Ber. C 32.10 H 2.69 N 6.24 Gef. C 32.30 H 2.73 N 6.15

*Dibenzo[d,j][1,3,6,9,2]dithiadiazamercuracycloundecen* (**8**): 2.25 g (5 mmol) **7** und 1 g einer wäßrigen 30proz. Glyoxal-Lösung werden in Pyridin langsam erwärmt. Nach ca. 10 min tritt eine Rotfärbung ein; alsbald scheidet sich ein karminroter Kristallbrei ab, der sich nur aus viel Pyridin umkristallisieren läßt. Schmp.  $242^\circ$ , Ausb. 1.9 g (81%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{HgN}_2\text{S}_2$  (470.9) Ber. C 35.70 H 2.14 N 5.95 Gef. C 36.10 H 2.23 N 6.27

*2,2'-Bibenzthiazolyl* (**9**): 0.47 g (1 mmol) **8** werden mit 0.17 g (1 mmol) *N*-Bromsuccinimid in absol. Chloroform unter Rückfluß erhitzt. Die gelbliche Suspension entfärbt sich langsam. Nach 5 h wird das eingeeengte Filtrat mit wenig Äther versetzt. Farblose Blättchen (aus Toluol), Schmp.  $302-304^\circ$  (unter Sublimation) (Lit.<sup>8)</sup>:  $304^\circ$ , Ausb. 60 mg (22.4%).

<sup>13)</sup> J. R. Johnson und W. L. McEwen, J. Amer. chem. Soc. **48**, 474 (1926).

**4,7-Bis(phenylimino)-1,3-dithia-5,6-diaza-2-mercuracycloheptan (11a):** 0.3 g (1 mmol) **10a** und 0.4 g (1 mmol) QBP werden in absol. Pyridin gelöst, kurze Zeit erwärmt und **11a** mit Chloroform ausgefällt. Die hellgelbe Substanz wird mit Pyridin gewaschen, da eine Umkristallisation in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht gelingt. Schmp. 215° (ab 165° Zers.), Ausb. 0.35 g (70%).

$C_{14}H_{12}HgN_4S_2$  (501.0) Ber. C 33.56 H 2.41 N 11.18 Gef. C 32.88 H 2.42 N 11.15

**2,5-Dianilino-1,3,4-thiadiazol (12):** Der gleiche Ansatz wie bei **11a** wird bis zur völligen HgS-Abscheidung in Pyridin gekocht. Aus dem Filtrat fällt man mit Äther eine farblose Kristallmasse aus; farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 243° (Lit.<sup>9)</sup>: 240°), Ausb. 0.19 g (71%).

$C_{14}H_{12}N_4S$  (268.3) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.89 S 11.93

Gef. C 62.68 H 4.36 N 20.67 S 12.49

**2-Phenylimino-1-(phenylthiocarbamoyl)imidazolidin (13):** 3.3 g (10 mmol) **10b** und 4.02 g (10 mmol) QBP werden in Pyridin leicht erhitzt. Es tritt rasch eine Schwarzfärbung (HgS) ein. Nach völliger HgS-Abscheidung wird das eingeeengte Filtrat mit  $CHCl_3$ /Äther versetzt. Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 189°, Ausb. 2.3 g (78%).

$C_{16}H_{16}N_4S_2$  (296.4) Ber. C 64.84 H 5.44 N 18.90 S 10.82

Gef. C 64.97 H 5.49 N 18.71 S 10.60

**5,8-Dimethyl-4,9-bis(phenylimino)-1,3-dithia-5,8-diaza-2-mercuracyclononan (11c):** 3.6 g (10 mmol) **10c** und 4 g (10 mmol) QBP, in je 50 ml Pyridin gelöst, werden parallel in 50 ml Pyridin als Vorlage getropft. Anschließend wird bis zur leichten Trübung (HgS) erhitzt. Das eingeeengte Filtrat versetzt man mit Chloroform. Die sich abscheidende Quecksilberverbindung kommt aus Chloroform in farblosen Nadeln, Schmp. 182° (Zers.), Ausb. 4.3 g (77%).

$C_{18}H_{20}HgN_4S_2$  (557.1) Ber. C 38.81 H 3.62 N 10.06 Gef. C 36.46 H 3.56 N 9.12

**1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion (15):** 1.1 g (2 mmol) **11c** werden über einer offenen Flamme vorsichtig zersetzt. Es tritt schnell eine Schwarzfärbung (HgS) ein. Das Pyrolyseprodukt wird zweimal aus n-Hexan umkristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. 105° (Lit.<sup>12)</sup>: 110–112°), Ausb. 0.16 g (62%).

$C_5H_{10}N_2S$  (130.2) Ber. C 46.12 H 7.74 N 21.51 S 24.62

Gef. C 46.52 H 7.68 N 21.21 S 25.88

**5,9,15,19-Tetramethyl-4,10,14,20-tetrakis(phenylimino)-1,3,11,13-tetrathia-5,9,15,19-tetraaza-2,12-dimercuracycloeicosan (16):** 0.93 g (2.5 mmol) **10d** und 1 g (2.5 mmol) QBP, in je 100 ml Chloroform gelöst, werden parallel in 100 ml Chloroform als Vorlage getropft. Der Ansatz verbleibt drei Tage im Kühlschrank. Anschließend wird auf ca. 50 ml eingeeengt und unter starkem Rühren mit viel n-Hexan ein farbloses Pulver gefällt. Dieses wird in Chloroform aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und wieder mit n-Hexan gefällt. Schmp. 95°, Ausb. 0.7 g (49%).

$C_{38}H_{44}Hg_2N_8S_4$  (1142.3) Ber. C 39.96 H 3.88 N 9.81

Gef. C 40.05 H 4.34 N 9.95

Mol.-Masse 1049 (osmometr. in Chloroform)

[335/72]