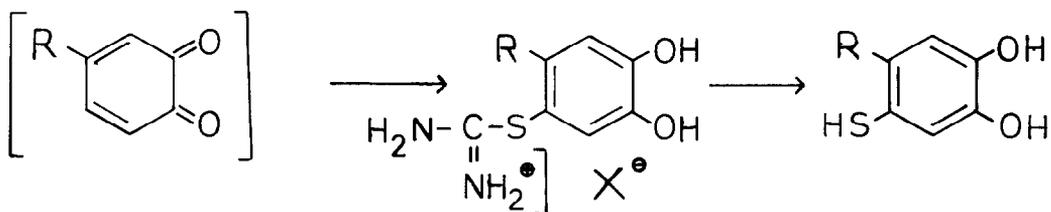


EINFACHE DARSTELLUNG EMPFINDLICHER MERCAPTANE 1)

Jan Daneke, Ulrich Jahnke, Bernhard Pankow und Hans-Werner Wanzlick
 Organisch-Chemisches Institut der Technischen
 Universität Berlin

(Received in Germany 6 February 1970; received in UK for publication 27 February 1970)

Die durch Alkylierung von Thioharnstoff in der aliphatischen Chemie gewonnenen Isothiuroniumsalze sind günstige Ausgangsprodukte zur Darstellung von Mercaptanen ²⁾. Wir haben gefunden, daß Aromaten mit präsumptiver Chinonstruktur bei Dehydrierung in Gegenwart von Thioharnstoff diesen leicht an die in situ erzeugten Chinone addieren. Die so gewonnenen aromatischen Isothiuroniumsalze lassen sich entsprechend alkalisch zu den bisher unbekanntenen Mercaptanen (3), (4) und (6) verseifen:

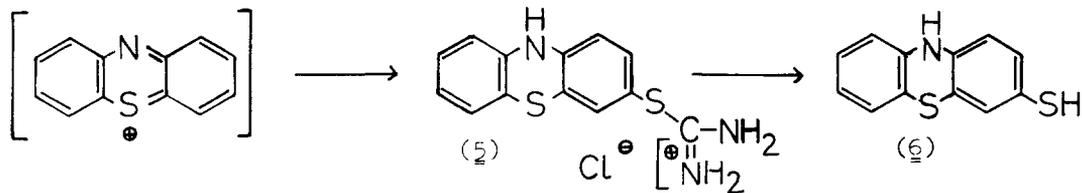


(1) R = H, X = AcO⁻,
 F. ca. 180° (90%) ³⁾

(2) R = CH₃, X = Cl,
 F. ca. 210° (80%)

(3) R = H, F. 57° (81%)
 Triacetat F. 82°

(4) R = CH₃, F. 87° (86%)
 Triacetat F. 68°



(3) und (4) wurden auch aus den durch Thiosulfat-Addition entsprechend gewonnenen Bunte-Salzen erhalten. Das Mercaptan (6) ist mit dem von uns durch LiAlH_4 -Reduktion aus Phenothiazinyl-(3)-thiocyanat ⁴⁾ erhaltenen 3-Mercaptophenothiazin identisch. Zur Darstellung von (6) werden Phenothiazin, Thioharnstoff und Kaliumacetat in Methanol gelöst und mit einer Lösung von wasserfreiem FeCl_3 in Methanol versetzt. Nach Zugabe von Methylenchlorid und Wasser/KCl wird das Thiuroniumsalz (5) in 60 %iger Ausbeute erhalten. F. ca. 145° (Zers.) (Methanol/HCl). Die Verseifung zum Mercaptan (6) erfolgt durch Kochen in entlüfteter 6n NaOH unter Stickstoff. Nach dem Ausfällen mit $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ beträgt die Ausbeute an (6) 80 %. F. 238° (Benzol), S-Acetylderivat F. 163° (Äthanol).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG für ihre Hilfe.

(1) VIII. Mitteilung über Synthesen mit naszierenden Chinonen.

VII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick, B. Pankow und J. Daneke, Liebigs Ann. Chem. 727, 106 (1969)

(2) Vgl. A. Schöberl und A. Wagner, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX, S. 14, Thieme-Verlag Stuttgart 1955

(3) H.-W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler, S. Mohrmann, R. Gritzky, H. Heidepriem und B. Pankow, Angew. Chem. 76, 313 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 401 (1964); W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. IV, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966

(4) C. Bodea und M. Terdic, C. A. 61, 4341 (1964)