

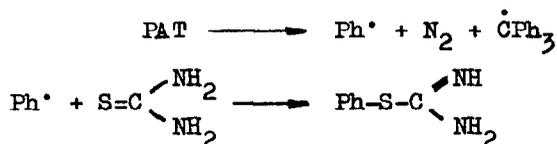
EINE NEUE RADIKALISCHE REAKTION IN DER REIHE SCHWEFELORGANISCHER VERBINDUNGEN.  
PHENYLIERUNG VON THIOHARNSTOFF MIT PHENYLAZOTRIPHENYLMETHAN.

I.I. Kandror<sup>✉</sup>, B.V. Kopylova und R.Kh. Freidlina

Institut für elementoorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften,  
Vavilov Str. 28, Moskau, UdSSR

Thioharnstoff und seine Derivate finden breiteste Anwendung sowohl als Ausgangsprodukte bei der Synthese verschiedener Klassen von schwefelorganischen Verbindungen als auch in der Praxis, u.a. als Inhibitoren-Antioxidanten und Strahlenschutzsubstanzen<sup>1)</sup>. Im Gegensatz zu den gut untersuchten Ionenreaktionen von Thioharnstoff sind dessen Radikalreaktionen jedoch praktisch unbekannt. Es wurde bisher nur die Wechselwirkung von Thioharnstoff und seinen N-substituierten Derivaten mit Radikalen von Eiweissen und Peptiden<sup>2)</sup> sowie von Uracyl<sup>3)</sup> beschrieben. Dabei wurden jedoch keinerlei Reaktionsprodukte bestimmt und der Reaktionsmechanismus blieb ungeklärt.

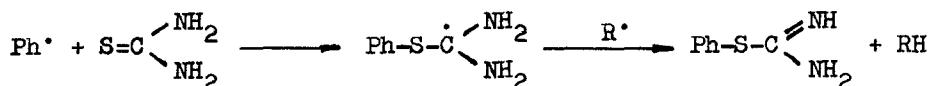
In der vorliegenden Arbeit gelang uns erstmals die radikalische Phenylierung von Thioharnstoff, wobei die Phenylradikale aus Phenylazotriphenylmethan (PAT) erzeugt wurden:



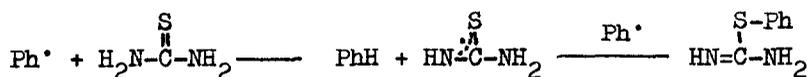
Nach 3-stündigem Kochen der acetonischen Lösung von PAT und Thioharnstoff im Molverhältnis 2:1 wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit heissem Wasser extrahiert. Bei Zugabe einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zum wässrigen Extrakt wurde ein Gemisch von Pikraten in ca. 30 proz. Ausbeute erhalten, aus welchem durch dreifache Umkristallisation aus Äthanol eine Substanz vom Schmp. 220° (Zers.) isoliert wurde<sup>4)</sup>. Diese Verbindung erwies sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit einem authentischen

schen Präparat von S-Phenylisothiuroniumpikrat<sup>5)</sup>.

Man kann annehmen, dass die Phenylierung von Thioharnstoff durch die Anlagerung des Phenylradikals an das Schwefelatom und nachfolgende Stabilisierung des intermediären Radikals mittels Wasserstoffabspaltung an der Aminogruppe durch ein anderes Radikal erfolgt:



Nicht ausgeschlossen ist auch die Möglichkeit einer anfänglichen Wasserstoffabspaltung an der Aminogruppe:



Es ist von Interesse, dass bei der Umsetzung von Thioharnstoff mit dem Sulfit-Anion-Radikal<sup>6)</sup> auf Grund des ESR-Spektrums die intermediäre Bildung eines Radikals mit ungepaartem Elektron am Schwefelatom<sup>7)</sup> angenommen wurde, was durch direkte Anlagerung von  $\dot{\text{S}}\text{O}_3^-$  an das C-Atom des Thioharnstoffes gedeutet wurde.

Die Bildung eines S-Phenylisothiuroniumderivates in der von uns untersuchten Reaktion beweist die Anlagerung der Phenylradikale an das Schwefelatom des Thioharnstoffes. Diese Reaktion kann auch auf N-substituierte Thioharnstoffe übertragen werden.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) E.E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. V, Chapt. 1, Chem. Publ. Co., New York, 1963.
- 2) I.I. Sapeshinski, E.G. Dontsova, Biofisika, 12, 794 (1967).
- 3) R. Ebel, I. Kraljic, Eur. Biophys. Congr. Proc., Ist, Nr. 2, 109 (1972); C. A. 76, 123046 (1972).
- 4) Aus den Mutterlaugen wurde noch ein Pikrat vom Schmp. 150-152° (Zers.) isoliert, das nach dem NMR-Spektrum keine Phenylgruppe enthielt.
- 5) B.V. Kopylova, L.V. Yashkina, R.Kh. Freidlina, Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. khim., 1973, 2730.
- 6) T. Ozawa, M. Setaka, H. Yamamoto, T. Kwan, Chem. Pharm. Bull., 22, 962 (1974).
- 7) Über die Nachweismöglichkeit von RS'-Radikalen in ESR-Spektren vgl. aber: S.R. Symons, J. Chem. Soc., Perkin II, 1974, 1618.

(Received in Germany 3 May 1978; received in UK for publication 23 June 1978)