

ALEXANDER SCHÖNBERG und EMIL FRESE

Über die Einwirkung von Schwefel auf Diazoalkane

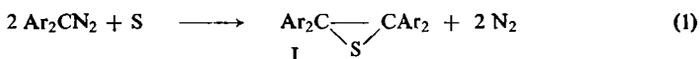
Aus der Fakultät für allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Juni 1962)

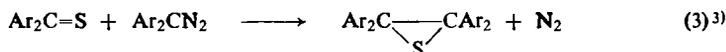
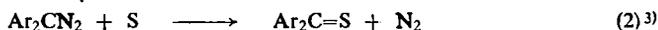
Die Einwirkung von elementarem Schwefel auf Diaryldiazomethane liefert Tetraaryläthylensulfide in guter Ausbeute, Diarylthioketone sind als Zwischenprodukte anzunehmen.

Die Einwirkung von elementarem Sauerstoff auf Diazoalkane ist wiederholt untersucht worden; so haben H. STAUDINGER und O. KUPFER die glatte Bildung von *p,p'*-Dimethoxy-benzophenon aus Bis-*[p*-methoxy-phenyl]-diazomethan beobachtet¹⁾. Über die Einwirkung von elementarem Schwefel auf Diazoalkane scheint dagegen sehr wenig bekannt zu sein.

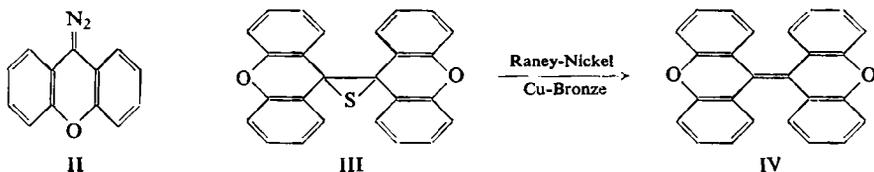
Wir fanden, daß sich Schwefel mit Diaryldiazomethanen in fast quantitativen Ausbeuten unter Bildung von Tetraaryl-äthylensulfiden (I) umsetzt.



Es ist anzunehmen, daß die Bildung von I entsprechend Gl. (2) und Gl. (3) stufenweise erfolgt; Umsetzungen gemäß Gl. (3) sind von H. STAUDINGER und J. SIEGWART²⁾ beschrieben worden.



Als besonders reaktionsfreudig gemäß Gl. (1) hat sich Diazoxanthen (II) erwiesen; in Benzol gelöst reagiert es schon bei 30–35° rasch unter Bildung von Dixanthylensulfid (III). III wurde kürzlich von W. RIED und H. KLUG⁴⁾ auf weniger einfachem Wege, nämlich durch Umsetzung zwischen Xanthion (II, man ersetze N₂ durch S) und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak, erhalten.



Die nach (1) dargestellten Äthylensulfide wurden durch direkten Vergleich mit Produkten aus unabhängigen Synthesen identifiziert; durch Cu-Bronze oder noch

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2210 [1911].

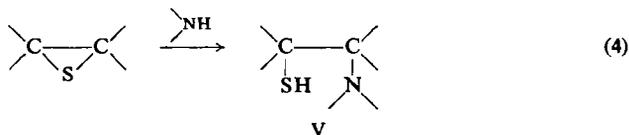
²⁾ Helv. chim. Acta 3, 833 [1920].

³⁾ Gln. (2) und (3) verlaufen möglicherweise über Diarylcarbene Ar₂C, entstanden beim Thermozerfall der Diaryldiazomethane.

⁴⁾ Chem. Ber. 94, 368 [1961].

einfacher durch kurze Behandlung mit Raney-Nickel⁵⁾ wurden sie in die entsprechenden Tetraaryläthylene übergeführt.

Äthylensulfide haben in letzter Zeit an Interesse gewonnen, da sie Ausgangsmaterial^{5a)} für stickstoffhaltige Mercaptane der allgemeinen Formel V sind. Diese dienen als Schutzmittel (radioprotective agents) gegen die Einwirkung ionisierender Strahlung, es ist geplant, die aus Schwefel und Diazomethanderivaten erhältlichen Äthylensulfide nach (4) umzusetzen.

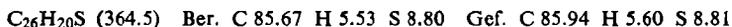


BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Diazoalkane wurden durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd⁶⁾ auf entsprechende Hydrazone nach bekannten Methoden⁷⁾ in Gegenwart von entwässertem Natriumsulfat erhalten; ein Zusatz kleinerer Mengen Äthanol, Kalilauge bei ca. 30-proz. Überschuß an Quecksilberoxyd setzte die erforderliche Dehydrierungszeit erheblich herab. Um sehr sauberes Diazoxanthen zu erhalten, ist es wesentlich, das Hydraxon aus ca. 80-proz. Äthanol umzukristallisieren. Der elementare Schwefel kam als Pulver zur Verwendung.

*Diphenyldiazomethan*⁷⁾: Zu 5.9 g in 60 ccm Benzol oder Benzin (40–60°) gelöstem *Benzenphenonhydraxon* werden 2.0 g entwässertes Natriumsulfat und 10 g gelbes Quecksilberoxyd gegeben. Bei ca. 15° Badtemperatur wird unter Rühren ca. 0.5 ccm äthanolische Kalilauge zugesetzt, was nach ca. 10 Min. wiederholt wird. Nach 35–40 Min. wird filtriert und rasch i. Vak. abgesaugt. Ausb. 93–97%.

Tetraaryläthylensulfid: 3.88 g *Diphenyldiazomethan* und 0.32 g *Schwefel* werden in 150 ccm absol. Toluol unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsausschluß gekocht, bis die Lösung hellgelb geworden ist (nach ca. 45 Min.). Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 30–40 ccm eingeeengt und mit ca. 80 ccm heißem Äthanol versetzt, worauf alsbald Kristallisation beginnt. Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. läßt sich die Restmenge gewinnen. Die vereinigten Kristallmengen werden in wenig warmem Chloroform gelöst, mit der 4fachen Menge heißem Äthanol versetzt und zum zweiten Mal aus Benzin (60–70°) umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 177–179° (Lit.⁸⁾: 178–179°, Ausb. 90–95%.



Tetraaryläthylene aus Tetraaryläthylensulfid: a) Die Suspension von 500 mg des Sulfids in 100 ccm Äthanol wird mit ca. 3 g Raney-Nickel⁵⁾ ca. 5 Min. erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat eingeeengt. Die Ausb. ist fast quantitativ, Schmp. und Misch-Schmp. 223–224°.

b) Die Lösung von 500 mg des Sulfids in 80 ccm Xylol wird mit 500 mg Kupferbronze 30 Min. unter Rückfluß gekocht, heiß filtriert, auf ca. 15 ccm eingeeengt und mit ca. 40 ccm heißem Äthanol versetzt. Ausb. über 90%, Schmp. und Misch-Schmp. 222–224°.

⁵⁾ Präparat der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, welcher wir für Überlassung zu Dank verpflichtet sind.

^{5a)} T. C. OWEN, C. L. GLADYS und L. FIELD, J. chem. Soc. [London] 1962, 501.

⁶⁾ Produkt der Firma Riedel de Haen, Seelze-Hannover.

⁷⁾ Diphenyldiazomethan: H. STAUDINGER, E. ANTHES und F. PFENNIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1928 [1916]; Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan, siehe l. c.¹⁾, S. 2210; Diazoxanthen: N. LATIF, Canad. J. Chem. 37, 865 [1959].

⁸⁾ A. SCHÖNBERG und M. Z. BARAKAT, J. chem. Soc. [London] 1939, 1074.

*Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan*¹⁾: a) 5.12 g 4,4'-Dimethoxy-benzophenonhydrazon werden in 60 ccm absol. Benzol gelöst, mit 2.0 g entwässertem Natriumsulfat und 6.0 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und bei einer Badtemperatur von ca. 18° gerührt. 0.5 ccm Äthanol. Kalilauge werden zweimal im Zeitraum von 15 Min. zugesetzt. Nach 40 Min. wird filtriert, mit Benzin (bis 40°) nachgewaschen und i. Vak. rasch abgesaugt. Ausb. über 90%. Es kann aus Benzin (bis 40° oder 40–60°) umkristallisiert werden. Schmp. 103–105°⁷⁾.

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylensulfid: 2.54 g *Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan* in 30 ccm absol. Benzol werden mit 165 mg Schwefel in 100 ccm absol. Benzol im Stickstoffstrom bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 40 Min. zeigt die schwach gelbe Farbe der Lösung das Ende der Reaktion an. Man gibt ca. 100 ccm Benzin (40–60°) zu und saugt ohne Heizbad rasch i. Vak. ab. Als bald beginnt Kristallisation; nach einiger Zeit wird filtriert, die Mutterlauge i. Vak. eingeeengt, nochmals Benzin zugesetzt und wieder rasch abgesaugt. Die vereinigten Kristallmengen werden in kaltem Chloroform gelöst und mit der ca. 4fachen Menge heißem Äthanol versetzt. Farblose Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Schmp. 216–218° (Lit.⁹⁾; ca. 210°). Ausb. 90–95%.

$C_{30}H_{28}O_4S$ (484.6) Ber. C 74.35 H 5.82 S 6.62 Gef. C 74.15 H 5.93 S 6.39

b) Versetzt man die Suspension von 1.27 g *Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan* in 75 ccm absol. Benzin (40–60°) (Teillösung) mit 1.29 g in wenigen ccm absol. Benzol gelöstem 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon, so entwickelt sich sofort Stickstoff und *Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylensulfid* kristallisiert aus. Man läßt bei Raumtemperatur und unter Feuchtigkeitsausschluß einige Stunden stehen, filtriert und gewinnt die Restmenge durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. Umkristallisieren wie unter a). Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression. Ausb. fast quantitativ.

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen aus Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-äthylensulfid: a) Beim Erhitzen der Suspension von 500 mg des Sulfids in 75 ccm Äthanol mit ca. 3 g Raney-Nickel geht nach ca. 10 Min. alles in Lösung. Es wird filtriert, die Lösung eingeeengt und die ausgedehnten Kristalle aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 184–186°; der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

b) Die Lösung von 500 mg des Sulfids in 60 ccm Xylol wird mit 500 mg Kupferbronze 30 Min. unter Rückfluß gekocht, filtriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Schmp. (aus Äthanol) und Misch-Schmp. 184–186°. Die Ausb. in beiden Verfahren ist fast quantitativ.

Diazoxanthen (II): Entgegen der Originalvorschrift⁷⁾ verwendet man statt Äther vorteilhafterweise Benzin (bis 40° oder 40–60°) und aus 80-proz. Äthanol umkrist. Xanthonhydrazon¹⁰⁾.

Dixanthylensulfid (III): a) Zu 170 mg Schwefel in 100 ccm absol. Benzol werden 2.08 g kristallines *Diazoxanthen (II)* gegeben. Beim Erhitzen der Lösung auf ca. 30–35° unter Feuchtigkeitsausschluß tritt als bald eine deutlich erkennbare Stickstoffentwicklung auf; man läßt bei Raumtemperatur stehen. Nach ca. 3 Stdn. wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, mit möglichst wenig Chloroform aufgenommen und mit der 6- bis 7fachen Menge heißem Äthanol versetzt. *III* kristallisiert in feinen, farblosen, fast schmelzpunktstreuen Nadeln. *III* gibt mit konz. Schwefelsäure eine orange Lösung. Ausb. 1.82 g (93% d. Th.), Schmp. 201 bis 202° (dunkelbraunrote Schmelze)¹¹⁾.

$C_{26}H_{16}O_2S$ (392.5) Ber. C 79.58 H 4.11 S 8.19 Gef. C 79.89 H 4.31 S 8.20

⁹⁾ A. SCHÖNBERG und O. SCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2351 [1927].

¹⁰⁾ A. SCHÖNBERG und TH. STOLPP, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3102 [1930].

¹¹⁾ W. RIED und H. KLUG⁴⁾ geben als Schmp. 194–196° an und beschreiben die Kristalle als derb, gelblich.

b) Beim Vereinigen der Lösung von 2.08 g *II* in 100 ccm Benzin (40–60°) bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 2.12 g *Xanthion* in 40 ccm absol. Benzol tritt sofort starke Stickstoffentwicklung auf. Die rasch abgeschiedenen Kristalle werden nach einigen Stunden abfiltriert. Eine weitere Kristallmenge wird durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Die Gesamtkristallmenge wird wie unter a) weiterbehandelt. Der Misch-Schmp. mit *III*, erhalten nach a), ist ohne Depression. Ausb. fast quantitativ.

Dixanthylen: a) Die Lösung von 300 mg *III* in 75 ccm Benzol wird mit 2–3 g Raney-Nickel versetzt, 5 Min. gekocht, heiß filtriert und mit überschüss., heißem Äthanol versetzt. Schmp. 313–315°; der Misch-Schmp. ist ohne Depression.

b) Die Lösung von 300 mg *III* in 75 ccm Benzol wird mit 300 mg Kupferbronze 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und mit heißem Äthanol versetzt. Schmp. und Misch-Schmp. 313–315°. Ausb. a) und b) fast quantitativ.
