

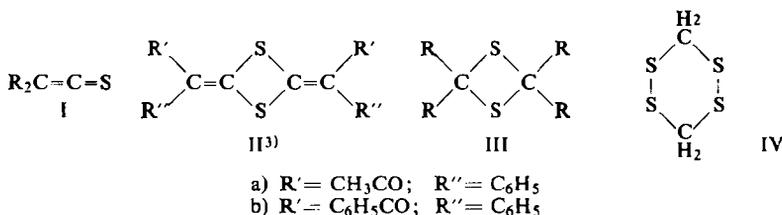
ALEXANDER SCHÖNBERG, EMIL FRESE
und KARL-HEINZ BROSOWSKI

Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff
auf Diaryldiazomethane und Ylide.
Bildung von 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexanen und dimerer
Thioketene

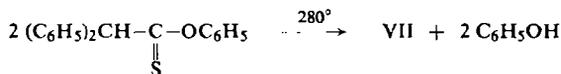
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 3. Juli 1962)

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Diaryldiazomethane führt zur Bildung von 3.6-Dimethylen-1.2.4.5-tetrathia-cyclohexanen (vgl. u. a. VI), die mit Kupferpulver 2.4-Dimethylen-1.3-dithia-cyclobutane (vgl. u. a. VII) liefern. Letztere entstehen auch aus Schwefelkohlenstoff und Phosphor-yliden (vgl. u. a. XIVa \rightarrow IX). Die Dimethylen-1.3-dithia-cyclobutane sind als dimere Thioketene aufzufassen, ihre sehr große Thermostabilität wird durch das „Gewicht“ polarer Grenzstrukturen erklärt, entsprechendes gilt von den Desaurinen.

Es scheint, daß monomere Thioketene (vgl. I) bisher noch nicht dargestellt worden sind. Bekannt jedoch sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, die als dimere Thioketene aufgefaßt werden können. Am besten sind die Desaurine (IIa und IIb) untersucht; ihre von V. MEYER¹⁾ vorgeschlagene Konstitution II ist durch neuerliche Untersuchungen²⁾ bekräftigt worden.



Abgesehen von den Desaurinen kennt man auch das dimere Diphenylthioketen (VII), das nach folgender Reaktion^{4a)} oder nach ähnlichen Methoden^{4b)} erhalten wurde:



Wir berichten heute über zwei neue Methoden zur Darstellung dimerer Diarylthioketene (II, R = Aryl). Nach der ersten Methode setzt man Diaryldiazomethane

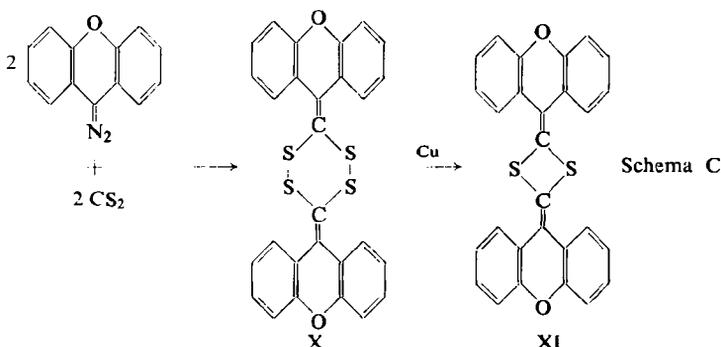
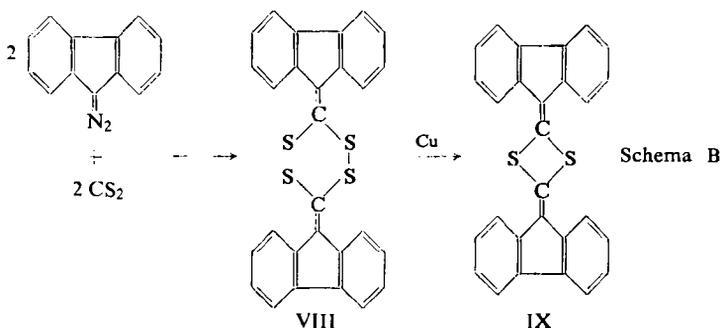
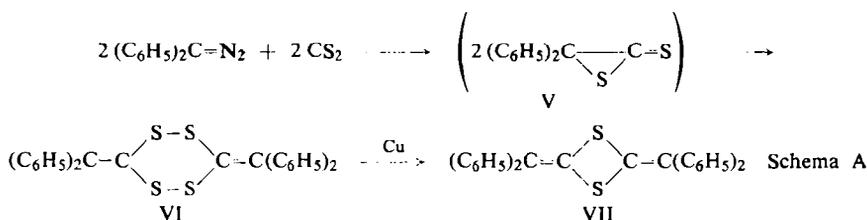
1) Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1571 [1890].

2) P. YATES und D. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5577 [1958].

3) Eine Unterscheidung zwischen den beiden möglichen geometrischen Isomeren soll durch diese Formel nicht getroffen werden.

4) a) A. SCHÖNBERG, L. V. VARGHA und H. KALTSCHMITT, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2582 [1931]; b) A. SCHÖNBERG, A. STEPHENSON, H. KALTSCHMITT, E. PETERSEN und H. SCHULTEN, ebenda **66**, 237 [1933].

in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff⁵⁾ um und entschweifelt die Zwischenprodukte (vgl. VI) teilweise mit Kupferpulver. Bei den Zwischenprodukten VI, VIII und X, die isoliert wurden, handelt es sich um Derivate des 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexans (IV). In ihnen liegt ein bisher wenig untersuchtes Ringsystem⁶⁾ vor.



Die Annahme der primären Bildung von V wird durch folgende analoge Reaktion gestützt⁷⁾:



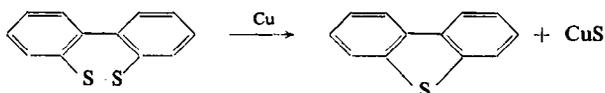
Tatsächlich bildet sich bei Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Diphenyl-diazomethan ein nicht ganz rein zu erhaltendes Öl (V?), das nach Aufkochen mit

⁵⁾ H. STAUDINGER und J. SIEGWART ließen Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur auf Diphenyldiazomethan einwirken, erhielten aber nur Tetraphenyläthylen als definiertes Produkt. *Helv. chim. Acta* 3, 836 [1920].

⁶⁾ F. ASINGER, M. THIEL und G. LIPPERT beschreiben IV ($\text{H} = \text{CH}_3$). (*Liebigs Ann. Chem.* 627, 195 [1959], vgl. auch F. ASINGER und Mitarbb., *Angew. Chem.* 70, 372 und 682 [1958], sowie A. FREGDA, *Acta chem. scand.* 12, 891 [1958]).

⁷⁾ A. SCHÖNBERG und L. v. VARGHA, *Liebigs Ann. Chem.* 483, 176 [1930].

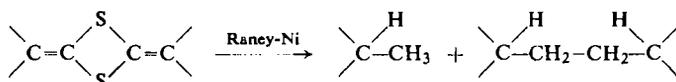
Äthanol zum großen Teil in kristallines VI übergeht. Der Übergang VI in VII erinnert an die Umsetzung⁸⁾



Eigenschaften der dimeren Thioketene. VII, IX, XI und die Desaurine IIa und IIb sind gelbe, hochschmelzende Verbindungen, die in den üblichen Lösungsmitteln, besonders Benzol, sehr schwer löslich sind. Daher konnten die Molekulargewichte nur bei VII^{4a)}, IIa²⁾ und IIb¹⁾ direkt bestimmt werden. Die angenommenen Molekulargewichte von IX und XI beruhen auf Analogieschlüssen, fußend auf gleichartigen Synthesen und Eigenschaften dieser Verbindungen.

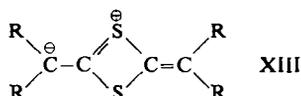
VII, IX, XI und IIb geben keine Stickstoffentwicklung mit dem Feigl-Reagenz⁹⁾ (Jod und Natriumazid). Hierdurch ist die Abwesenheit von Thiocarbonylgruppen sichergestellt. Die große Stabilität von VII, IX, XI und IIb gegen Kupferpulver schließt die Anwesenheit von $-C-S-S-C-$ aus.

Am eingehendsten untersuchten wir das Fluorenderivat IX. Es ist, wie schon beim dimeren Diphenylthioketen^{4a)} (VII) und beim Desaurin²⁾ (IIb) gezeigt wurde, sehr beständig gegen Säuren. Die Chromsäureoxydation von IX liefert Fluorenon. Die Reduktion mit Raney-Nickel in siedendem Toluol ergibt 9-Methyl-fluoren und *symm.* Di-fluorenyl-(9)-äthan.



Ähnliche Verknüpfungen sind wiederholt beobachtet worden, so liefert Di-fluorenyl-(9)-sulfid bei der Raney-Nickel-Behandlung in siedendem Toluol neben Fluoren auch Difluorenyl-(9.9)¹⁰⁾.

Die Wärmebeständigkeit der dimeren Thioketene ist bemerkenswert. VII, IX, XI und IIb können eine Stunde auf 210° erhitzt werden, ohne daß praktisch eine Änderung der Schmelzpunkte eintritt. Nach der Spannungstheorie der klassischen Chemie sollte man annehmen, daß Verbindungen des Typus II wegen der starken Spannung des Heteroringes thermolabil sind. Die Thermostabilität läßt sich wohl am besten durch das „Gewicht“ dipolarer Strukturen (vgl. u. a. XIII) erklären¹¹⁾.



Im Einklang mit obiger Erklärung sollten Verbindungen des Typus III wesentlich thermolabiler sein als solche vom Typus II. Das Material, welches zum Vergleich

⁸⁾ H. J. BARBER und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1928, 1141.

⁹⁾ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Auflage, S. 398, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

¹⁰⁾ A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSOVSKI und E. SINGER, Chem. Ber. 95, 2984 [1962].

¹¹⁾ Mit der Annahme dipolarer Strukturen läßt sich vielleicht auch die Schwerlöslichkeit in Benzol ursächlich verknüpfen.

Möglicherweise verläuft die Reaktion über das entsprechende Monomere, das sich dimerisiert. Nach der gleichen Reaktion lieferten Triphenylphosphin-[2.7-dibromfluorenyliden] (XIVb) und Schwefelkohlenstoff die IX entsprechende Tetrabromverbindung XII.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

3.6-Bis-diphenylmethylen-1.2.4.5-tetrathia-cyclohexan (VI): Die Lösung von 3.88 g *Diphenyldiazomethan* in 100 ccm absol. Toluol wurde mit 50 ccm *Schwefelkohlenstoff*¹⁷⁾ bei Feuchtigkeitsausschluß in leichtem Sieden gehalten. Die dunkelrote Lösung verfärbte sich über Dunkelviolett langsam nach Gelb, was 16 Stdn. Rückfluß und 32stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur erforderte. Danach wurde i. Vak. weitgehendst eingeeengt und der Rückstand in Äthanol aufgeköcht. Nach zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde abfiltriert; weitere Kristalle wurden durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Die Kristalle löste man kalt in möglichst wenig Chloroform und versetzte mit großem Überschuß an heißem Äthanol. *VI* kristallisierte in gelben Nadeln aus, Schmp. ca. 215--219°. Ausb. 3.1 g (64% d. Th.).

$C_{28}H_{20}S_4$ (484.7) Ber. C 69.37 H 4.16 S 26.46

Gef. C 69.37 H 4.27 S 26.69 Mol.-Gew. 445 (Campher), 481 (Benzol)

2.4-Bis-diphenylmethylen-1.3-dithia-cyclobutan (VII): 200 mg *VI* wurden in 50 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther (($C_2H_5OCH_2CH_2$)₂O, Sdp. 186--187°) mit 300 mg *Kupferpulver* ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat mit 150 ccm heißem Äthanol vermischt. Nach zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde abfiltriert, in wenig Chloroform gelöst und mit viel heißem Äthanol versetzt. Gelbe Kristalle, Schmp. 263° (Lit.^{4a)}: 257--258°). Ausb. 150 mg (84.3% d. Th.).

$C_{28}H_{20}S_2$ (420.6) Ber. C 79.96 H 4.79 S 15.25

Gef. C 79.91 H 4.88 S 15.31 Mol.-Gew. 379 (Campher)

3.6-Dixanthylyden-1.2.4.5-tetrathia-cyclohexan (X): 2.08 g *Diazoxanthen* wurden bei Raumtemperatur in 50 ccm *Schwefelkohlenstoff* eingetragen. Nach ca. 2 Min. begann eine lebhaft Stickstoffentwicklung, begleitet von einer deutlichen Erwärmung des Reaktionsgemisches. Nach ca. 2 Stdn. wurde von den ausgeschiedenen goldgelben Kristallen filtriert und die tieforange, grün fluoreszierende Lösung i. Vak. zur Trockne destilliert. Der Rückstand ist infolge geringer Ketazinbildung (aus *Diazoxanthen*) leicht rötlich. Die vereinigten Kristalle wurden in Diäthylenglykol-diäthyläther bei ca. 120° gelöst und nach Abkühlen auf ca. 80° mit der 10--12fachen Menge siedendem Äthanol versetzt. Im Eisschrank fielen goldgelbe Nadeln, die sich ab ca. 210° unter Rotbraunfärbung langsam zersetzten. Es wurde nochmals aus Chloroform und überschüss. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.25 g (87.8% d. Th.). Verfärbt sich mit konz. Schwefelsäure nach einigem Stehenlassen rot. Obige Umsetzung kann auch in Benzol oder Benzin (40--60°) ausgeführt werden.

$C_{28}H_{16}O_2S_4$ (512.7) Ber. C 65.59 H 3.14 S 25.01 Gef. C 65.61 H 3.36 S 24.67

2.4-Dixanthylyden-1.3-dithia-cyclobutan (XI): 200 mg *X* wurden mit 500 mg *Kupferpulver* in 75 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther ca. 20 Min. zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Schon bei ca. 150° begann die Abscheidung gelber, feiner Nadeln. Nach Stehenlassen im Eisschrank über Nacht wurde filtriert und mit kaltem Äthanol nachgewaschen. Ausb. 154 mg (88% d. Th.). Schmp. ca. 294° (Zers., braunschwarze Schmelze). Ergibt mit konz. Schwefelsäure nach längerer Einwirkung eine grüne Färbung.

$C_{28}H_{16}O_2S_2$ (448.5) Ber. C 74.97 H 3.59 S 14.29 Gef. C 74.74 H 3.86 S 13.98

*) Bemerkungen zur Herstellung der Diaryldiazomethane siehe A. SCHÖNBERG und E. FRESE, Chem. Ber. **95**, 2810 [1962].

¹⁷⁾ Schwefelkohlenstoff p. a. der Firma Riedel de Haen AG., Seelze.

3.6-Difluorenyliden-1.2.4.5-tetrathia-cyclohexan (VIII): Die Lösung von 1.92 g Diazofluoren in 75 ccm Schwefelkohlenstoff wurde ca. 25 Stdn. unter Rückfluß bei Feuchtigkeitsschluß gekocht, i. Vak. zur Trockne gebracht, in möglichst wenig Benzol (ca. 50 ccm) heiß gelöst und mit ca. 100 ccm heißem Benzin (90–100°) versetzt. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank wurde vom gelbbraunen Niederschlag filtriert, dieser in möglichst wenig Diäthylenglykol-dimethyläther unter Rückfluß fast ganz gelöst und heiß filtriert. Es hinterblieben sehr wenige, rote Kristalle (α,β -Bis-biphenylen-äthylen). Aus dem Filtrat kristallisierte VIII in feinen, goldgelben Nadeln. Die Ausb. erhöhte sich, wenn während des Abkühlens der Lösung absol. Äthanol zugesetzt wurde. Die mit kaltem Äthanol gewaschenen Kristalle begannen sich oberhalb von 300° langsam zu zersetzen. Ausb. 2.06 g (85.7% d. Th.).

$C_{28}H_{16}S_4$ (480.7) Ber. S 26.68 Gef. S 25.89

2.4-Difluorenyliden-1.3-dithia-cyclobutan (IX): a) 300 mg VIII wurden mit 500 mg Kupferpulver in ca. 100 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther 20 Min. erhitzt, heiß filtriert und mit überschüss. Äthanol versetzt. In der Kälte kristallisierte IX in feinen, gelben Nadeln, identisch (IR-Spektrum) mit dem weiter unten beschriebenen Produkt aus XIVa und Schwefelkohlenstoff. Ausb. 210 mg (80.8% d. Th.). Schmp. ca. 373°.

$C_{28}H_{16}S_2$ (416.5) Ber. C 80.76 H 3.87 S 15.37 Gef. C 80.40 H 4.09 S 15.35

b) 4.26 g Triphenylphosphin-fluorenyliden (XIVa) wurden in 100 ccm Chloroform und 25 ccm Schwefelkohlenstoff 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann ließ man über Nacht stehen, filtrierte die ausgefallenen gelben Kristalle IX ab und wusch sie mit Chloroform und Äther. Ausb. 1.42 g (68.3% d. Th.). Schmp. 376–377° (Zers.).

$C_{28}H_{16}S_2$ (416.5) Ber. C 80.76 H 3.87 S 15.37 Gef. C 81.02 H 4.26 S 15.39

Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Er bestand aus 2.58 g Triphenylphosphinsulfid (87.7% d. Th.), Mischprobe.

IX ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. In heißen, hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Phthalsäure-dimethylester, Benzoesäure-methylester und vor allem Diäthylenglykol-diäthyläther, ist die Substanz etwas löslich.

Reaktionen mit IX

a) *Oxydation durch Chromsäure*: 0.5 g IX wurden mit 5 g Natriumdichromat in 50 ccm Eisessig 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die grüne Reaktionslösung i. Vak. auf 15–20 ccm eingeeengt und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Es schied sich ein gelbes Produkt ab, das mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Kurzwegdestillationsapparatur i. Vak. bei 140° Badtemperatur destilliert wurde. Am Kühlfinger schieden sich 0.39 g Fluorenon (90.7% d. Th.) ab. Mischprobe und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

b) *Verhalten gegen Kupferpulver*: 0.5 g IX wurden mit 2 g Kupferpulver in 100 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich das Ausgangsmaterial in gelben Kristallen ab. Das abfiltrierte Kupferpulver enthielt kein Kupfersulfid.

c) *Verhalten gegen Raney-Nickel*: 0.5 g IX wurden mit etwa 15 g Raney-Nickel¹⁸⁾, das wiederholt mit Äthanol und hierauf mit Xylol gewaschen worden war, in 100 ccm Xylol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die heiße Lösung vom Nickelschlamm dekantiert. Man zog den Schlamm mit weiteren 75 ccm Xylol durch Kochen unter Rückfluß aus und brachte die vereinigten und filtrierten Lösungen i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde mit

¹⁸⁾ Präparat der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

20 ccm Äthanol aufgeköcht, nach Abkühlen filtriert (Filtrat A) und der Niederschlag aus Benzin (80–110°) umkristallisiert. Man erhielt so 0.145 g *1.2-Di-fluorenyl-(9)-äthan* (33.7% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 224–226°.

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 94.01 H 6.35 Mol.-Gew. 359 (in Campher)

Das Filtrat A wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 1–2 Torr destilliert. Zwischen 100 und 140° Badtemperatur ging ein gelbes Öl über, das nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur kristallin erstarrte. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und noch einmal wie oben destilliert (Badtemperatur 80 bis 100°). Am Kühlfinger schieden sich farblose Kristalle ab, die aus *9-Methyl-fluoren* bestanden. Ausb. 0.135 g (31.2% d. Th.). Schmp. 44–46° (Lit.¹⁹⁾: 45°.

$C_{14}H_{12}$ (180.2) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.50 H 6.88 Mol.-Gew. 165 (in Campher)

2.4-Bis-(2.7-dibrom-fluorenyliden)-1.3-dithia-cyclobutan (XII): 1.45 g *Ylid XIVb* wurden in 50 ccm Chloroform und 25 ccm *Schwefelkohlenstoff* 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Gelbe Nadeln, sehr schwer bzw. unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure. Ausb. 0.6 g (66.0% d. Th.), Schmp. über 400°. 200 mg ließen sich aus 250 ccm Nitrobenzol umkristallisieren.

$C_{28}H_{12}Br_4S_2$ (732.2) Ber. C 45.93 H 1.65 Br 43.66 S 8.76

Gef. C 46.08 H 1.77 Br 43.56 S 8.68

Das Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und mit 75 ccm siedendem Äthanol ausgezogen. Dabei blieben 0.40 g Ausgangsmaterial (*Ylid*) ungelöst zurück (Mischprobe). Aus dem Äthanol kristallisierten bei –20° 0.42 g Triphenylphosphinsulfid (42.9% d. Th.) aus (Mischprobe).

Oxydation von XII mit Chromsäure: 0.37 g XII wurden mit 7 g Natriumdichromat in 150 ccm Eisessig 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch i. Vak. auf etwa 40 ccm eingengt und mit 150 ccm Wasser verdünnt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und intensiv mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde mit 15 ccm siedendem Eisessig ausgezogen. Es blieben 0.21 g Ausgangsmaterial zurück (56.7% d. Th.), Mischprobe.

Aus dem Eisessig kristallisierten bei Raumtemperatur 0.08 g *2.7-Dibrom-fluorenon* (23.5% d. Th.) aus (Mischprobe).

Versuche zur Bestimmung der Wärmebeständigkeit

a) mit *2.4-Difluorenyliden-1.3-dithia-cyclobutan (IX)*: Man füllte zwei Schmelzpunktsröhrchen mit etwa der gleichen Menge Substanz, evakuierte und schmolz sie zu. Eine der Proben wurde dann 1 Stde. in siedendem Phthalsäure-dimethylester (Sdp. 280°) erhitzt. Beide Proben zeigten danach das gleiche Verhalten beim Schmp.: Sintern bei 374°, Schmp. 376–378° (Zers.).

b) mit *Desaurin (IIb)*: Der Versuch wurde wie unter a) beschrieben durchgeführt, jedoch mit Benzoesäure-äthylester (Sdp. 212°) als Heizbadflüssigkeit. Das Verhalten beider Proben beim Schmp. war identisch. Sintern bei 289°, Schmp. 290–292°.

c) mit *2.4-Bis-diphenylmethylen-1.3-dithia-cyclobutan (VII)*: VII blieb bei 3stdg. Erhitzen (220° Badtemperatur) praktisch unverändert. Schmp. 258–263°.

¹⁹⁾ K. v. AUWERS und A. FRÜHLING, Liebigs Ann. Chem. 422, 225 [1921].