

ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

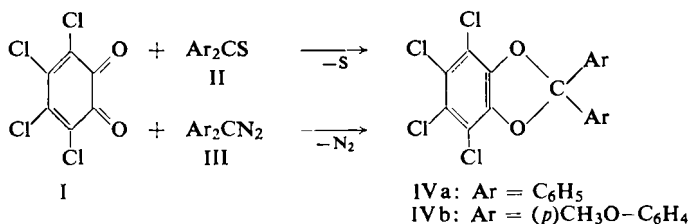
## Über die Einwirkung von Tetrachlor-*o*-chinon auf Thiobenzophenon, 4-Thio-flavon und verwandte Verbindungen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der  
Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. Oktober 1962)

Diarylmethylenäther des Tetrachlorbrenzcatechins (vgl. IVa und IVb) entstehen durch Einwirkung von Diarylthioketonen auf Tetrachlor-*o*-chinon. Letzteres liefert mit 4-Thio-flavon und 1.4-Dithio-flavon die entsprechenden Flaven-Derivate VIa und VIb.

Kürzlich besprachen A. SCHÖNBERG und Mitarbb.<sup>1)</sup> die Vertretbarkeit von Diaryldiazomethanen durch die entsprechenden Diarylthioketone bei chemischen Reaktionen und wiesen, zunächst ohne experimentellen Beleg, auf die Synthese des 4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-diphenyl-1.3-benzodioxols (IVa) aus Tetrachlor-*o*-chinon (I) und Thiobenzophenon hin. Diese Synthese wird jetzt beschrieben. Die Reaktion verläuft unter relativ milden Bedingungen (24 Stdn. bei Raumtemperatur und 1 Stde. Erwärmen auf 80°) in absol. Benzol. Aus *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon und I in absol. Benzol (12 Stdn. bei Raumtemperatur) entsteht der entsprechende Methylenäther IVb, den wir auch durch Umsetzung von I mit *p,p'*-Dimethoxy-diphenyldiazomethan erhalten konnten. IVa ist mit Hilfe von Diphenyldiazomethan nach folgendem Schema schon früher erhalten worden<sup>2)</sup>.



Die Konstitution IVa ergibt sich aus der sauren Hydrolyse, die Tetrachlorbrenzcatechin und Benzophenon liefert, und aus der Abwesenheit von CO-Banden im IR-Spektrum<sup>3)</sup>.

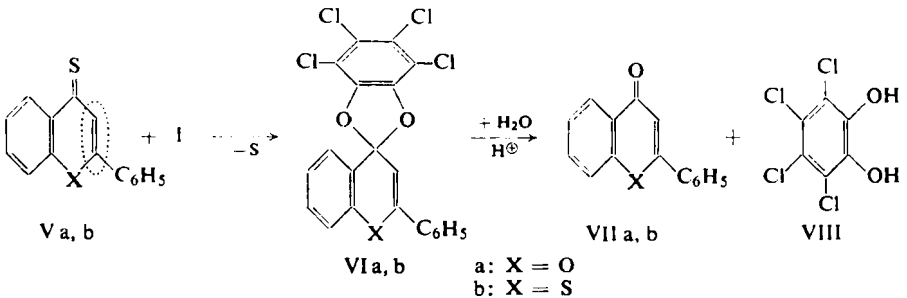
Da Thiobenzophenon mit 4-Thio-flavon durch das Vinylogieprinzip verbunden ist (vgl. Va), lag es nahe zu untersuchen, ob sich 4-Thio-flavone gegenüber Tetrachlor-*o*-chinon ähnlich wie Thiobenzophenone verhalten. Dies ist in der Tat der Fall: die Reaktion führt mit 4-Thio-flavon (Va) und 1.4-Dithio-flavon (Vb) zu den Flaven-Derivaten VIa bzw. VIb.

<sup>1)</sup> A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSIOWSKI und E. SINGER, Chem. Ber. **95**, 2144 [1962].

<sup>2)</sup> A. SCHÖNBERG, W. I. AWAD und N. LATIF, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1358.

<sup>3)</sup> A. SCHÖNBERG und G. SCHÜTZ, Chem. Ber. **95**, 2386 [1962].

Die saure Hydrolyse der Flaven-Derivate VIa und VIb lieferte Flavon (VIIa) bzw. 1-Thio-flavon (VIIb) und Tetrachlorbrenzcatechin (VIII).



Die IR-Spektren von VIa und VIb (KBr-Preßling) zeigen keine CO- und OH-Banden. Eine mittelstarke, scharfe Bande bei 1663/cm im Spektrum von VIa wird der Vinyläther-Gruppierung zugeordnet<sup>4</sup>. VIa und VIb sind cyclische Ketale von  $\gamma$ -Pyrone. Über solche Ketale scheint nichts oder nur sehr wenig bekannt zu sein. Da Diazoflavene (vgl. VIIa und VIIb, man ersetzt C=O durch C=N<sub>2</sub>) nicht bekannt sind, konnte nicht festgestellt werden, ob VIa oder VIb mit Hilfe entsprechender Diazoflavene — in Analogie zu IV aus I und III — erhältlich sind. Die Bildung von VIa erinnert an die von N. LATIF<sup>5</sup>) durchgeführte Synthese des entsprechenden Xanthonketals.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden sorgfältig getrocknete Lösungsmittel und handelsübliches Tetrachlor-*o*-chinon<sup>6</sup>), das — wenn nötig — durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt wurde, verwendet.

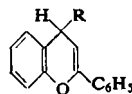
**4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-diphenyl-1.3-benzodioxol (IVa):** 2.1 g Thiobenzophenon (II) und 2.40 g Tetrachlor-*o*-chinon (I) wurden in 40 ccm absol. Benzol im verschlossenen Gefäß 24 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Dann erwärmte man die Lösung 1 Stde. unter Stickstoff am Rückflußkühler, brachte sie i. Vak. zur Trockne und verrieb den zähen Rückstand mit wenig Äthanol. Die kristallin gewordene Masse wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Fast farblose Kristalle, Schmp. 144—145° (Lit.<sup>2</sup>): 141°), Mischprobe, Ausb. 2.99 g (74.4% d. Th., bez. auf I).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (412.1) Ber. C 55.38 H 2.44 Cl 34.42 Gef. C 55.56 H 2.53 Cl 34.32

**4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-1.3-benzodioxal (IVb)**

a) Aus *p,p'*-Dimethoxy-diphenyldiazomethan: Eine Lösung von 1.23 g I in 40 ccm absol. Benzol wurde bei Raumtemperatur mit 1.5 g *p,p'*-Dimethoxy-diphenyldiazomethan versetzt. Lebhaftige Gasentwicklung! Nach 12 Stdn. verdünnte man mit 60 ccm Benzin (90—100°) und ließ

<sup>4</sup>) Die IR-Spektren von IXa und IXb zeigen ähnliche Banden bei 1671/cm bzw. 1672/cm (in Chloroform). R. H. HALL und B. K. HOWE, J. chem. Soc. [London] 1959, 2886.



IX a: R = CH<sub>3</sub>  
 b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

<sup>5</sup>) N. LATIF und I. FATHY, Canad. J. Chem. 37, 863 [1959].

<sup>6</sup>) Präparat der Fa. Dr. Th. SCHUCHARDT, München.

im Eisschrank kristallisieren. Farblose Spieße aus *n*-Butanol, Schmp. 217–219°, Ausb. 1.87 g (79.2% d. Th., bez. auf I).

$C_{21}H_{14}Cl_4O_4$  (472.1) Ber. C 53.42 H 2.99 Cl 30.04 Gef. C 53.44 H 2.95 Cl 30.01

b) Aus *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon: 1.23 g I und 1.29 g *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon gelöst in 50 ccm absol. Benzol, beließ man 12 Stdn. verschlossen bei Raumtemperatur, filtrierte, brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus *n*-Butanol um. Ausb. 1.05 g (44.5% d. Th.), Mischprobe.

4.5.6.7-Tetrachlor-2'-phenyl-[1.3-benzodioxol-2-spiro-4'-chromen] (VIa): 2.4 g I und 2.4 g 4-Thio-flavon (Va) in 100 ccm absol. Benzol (Toluol) ließ man verschlossen 10 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, filtrierte, wusch den Niederschlag mit wenig absol. Xylol und kristallisierte ihn aus absol. Xylol (Toluol) um. Gelbliche Kristalle, Schmp. etwa 280° (Zers.).

$C_{21}H_{10}Cl_4O_3$  (452.1) Ber. C 55.78 H 2.23 Cl 31.37 Gef. C 55.79 H 2.40 Cl 29.97

Die Substanz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur schwer analysenrein zu erhalten.

Hydrolyse von VIa: 0.75 g VIa erwärmte man in 30 ccm Dioxan und 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Stickstoff am Rückflußkühler, brachte die klare Lösung i. Vak. zur Trockne, löste den Rückstand in 30 ccm Eisessig und fügte 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure hinzu. Das Perchlorat<sup>7)</sup> wurde abfiltriert und mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt. Aus Benzin (40–60°) 0.27 g (73.4% d. Th.) Flavon (VIIa). Mischprobe.

Ein zweiter Ansatz unter gleichen Bedingungen wurde nach Beendigung der Hydrolyse in eiskalte, verd. Salzsäure eingetragen. Man filtrierte, trocknete den Niederschlag und kochte ihn in 30 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.39 g (70.8% d. Th.) Tetrachlorbrenzcatechindiacetat, Mischprobe.

4.5.6.7-Tetrachlor-2'-phenyl-[1.3-benzodioxol-2-spiro-4'-1'-thiochromen] (VIb): Die Lösung von 2.46 g I und 2.54 g 1.4-Dithio-flavon (Vb) in 150 ccm absol. Benzol beließ man verschlossen 4 Stdn. bei Raumtemperatur, brachte die filtrierte Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus absol. Benzin (90–100°) um. Bräunliche Kristalle, Schmp. 210–212° (Zers., sintert bei 200°), Ausb. 2.60 g (55.5% d. Th.).

$C_{21}H_{10}Cl_4O_2S$  (468.2) Ber. C 53.87 H 2.15 Cl 30.29 S 6.85

Gef. C 53.86 H 2.53 Cl 30.03 S 7.17

Hydrolyse von VIb: 1.00 g VIb wurden in 40 ccm Dioxan und 4 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Dann trug man die klare Lösung in viel Wasser ein, filtrierte nach einigen Stdn. und löste den getrockneten Niederschlag in 40 ccm Eisessig. Diese Lösung wurde mit 4 ccm 70-proz. Perchlorsäure versetzt, das gelbe Perchlorat nach einigen Stdn. abfiltriert (Filtrat A) und mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung zersetzt. Ausb. 0.42 g (82.7% d. Th.) 1-Thioflavon (VIIb), Mischprobe.

Das Filtrat A trug man in viel Wasser ein, filtrierte, trocknete den Niederschlag und kochte ihn in 40 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.43 g (60.6% d. Th.) Tetrachlorbrenzcatechindiacetat, Mischprobe.

<sup>7)</sup> A. SCHÖNBERG und G. SCHÜTZ, Chem. Ber. 93, 1466 [1960].