

Alexander Schönberg und Klaus Junghans

Versuche mit Epoxiden, V¹⁾

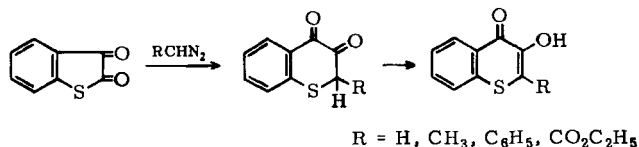
Untersuchungen in der Benzthiophenreihe

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 28. September 1965)

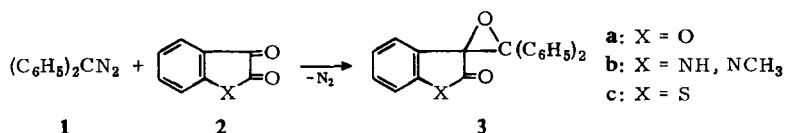
Diphenyldiazomethan reagiert mit der 3-Carbonylgruppe des Thionaphthenchinons (**2c**) zum Epoxid **3c**. Die Darstellung des isomeren Epoxides **8** wird beschrieben.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**1**) auf Cumarandion (**2a**)²⁾ und Isatin (**2b**)³⁾ haben wir die Reaktion zwischen Thionaphthenchinon (**2c**) und **1** untersucht.

Thionaphthenchinon reagiert nach *Eistert* und *Selzer*⁴⁾ mit Diazoalkanen in ätherischer Lösung bevorzugt zu Derivaten des 1-Thio-chromandions-(3.4) bzw. des 1-Thio-chromonols-(3). Es tritt demnach eine Ringerweiterung derart ein, daß sich das Diazo-C-Atom zwischen den Schwefel und die 2-ständige Carbonylgruppe einschleibt:



Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt nach unseren Untersuchungen die Reaktion von **1** mit **2c** in absol. Äther. Hierbei entsteht **3c**, in Analogie zu der Umsetzung von **2a** und **2b** mit **1**:



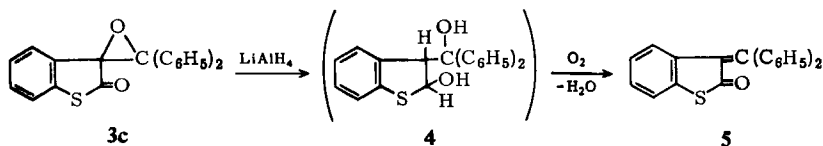
Die Konstitution des farblosen Epoxides **3c** ergibt sich aus der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid: beim Stehenlassen der aufgearbeiteten farblosen Reduktionslösung an der Luft in Chloroform über Magnesiumsulfat erhält man nach einiger Zeit die orangefarbene Äthylenverbindung **5**.

¹⁾ IV. Mittel.: A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **99**, 531 (1966).

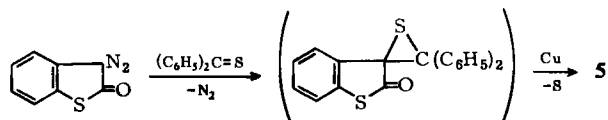
²⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **97**, 2539 (1964).

³⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **96**, 3328 (1963).

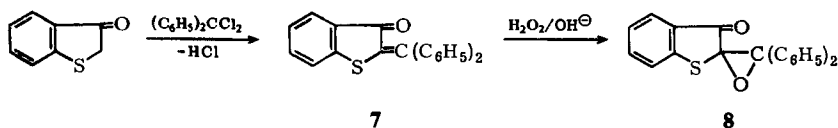
⁴⁾ B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 1234 (1963).



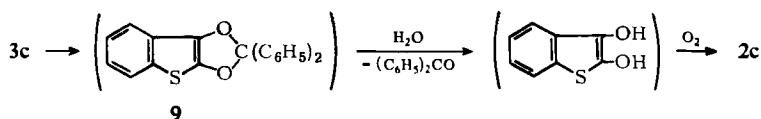
5 läßt sich auch durch Einwirkung von 2-Oxo-3-diazo-dihydrothionaphthen auf Thiobenzophenon und anschließende Entschwefelung darstellen:



Das zu 3c isomere blaßgelbe Epoxid 8 haben wir durch Erwärmen von 3-Oxo-dihydrothionaphthen mit Dichlordiphenylmethan und Oxydation der erhaltenen orangefarbenen Äthylenverbindung 7 mit alkal. Perhydro⁵⁾ dargestellt. Eine Mischprobe von 8 mit 3c ergab eine starke Schmelzpunktsdepression.



Überraschend, und mit der Konstitution von 3c schwer zu vereinbaren, ist die leichte Hydrolysierbarkeit, welche bereits bei längerem Stehenlassen an der Luft oder beim Kochen in Tetrahydrofuran mit dest. Wasser zu Benzophenon und 2c führt, wogegen die analogen Epoxide 3a und 3b an der Luft unbeschränkt haltbar sind. Zur Erklärung der leichten Hydrolysierbarkeit von 3c könnte man annehmen, daß 3c zumindest teilweise zu 9 isomerisiert, welches sich unter milden Bedingungen hydrolysieren lassen sollte; die anschließende Autoxydation erfolgt leicht:



Dem Herrn *Senator für Wirtschaft, Berlin*, danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen und der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel, für die Überlassung von Thionaphthenchinon.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen.

3.31-Epoxy-2-oxo-3-diphenylmethyl-dihydrothionaphthen (3c): 1.6 g Thionaphthenchinon (2c) (Produkt der CIBA-AG, Basel) in 50ccm absol. Äther wurden mit 2 g Diphenyldiazomethan (1)

⁵⁾ E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 (1921).

versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur filtrierte man 2.1 g **3c** ab, farblose Kristalle vom Schmp. 163°. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man noch 0.8 g **3c** (insgesamt 88%), aus Äther Schmp. 164°.

IR: ν_{CO} 1716/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (330.4) Ber. C 76.34 H 4.27 S 9.71 Gef. C 76.33 H 4.46 S 9.81

2-Oxo-3-diphenylmethylen-dihydrothionaphthen (5)

a) 500 mg **3c** in 50 ccm absol. Äther wurden mit überschüss. äther. *Lithiumaluminiumhydrid*-Lösung versetzt. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur wurden unter Kühlung 10 ccm Wasser, darauf 20 ccm verd. Salzsäure zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wäßr. Phase mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge über Magnesiumsulfat getrocknet und nach 15 Stdn. Stehenlassen an der Luft eingedampft. Der gelborangefarbene ölige Rückstand wurde über Aluminiumoxid⁶⁾ chromatographiert. Mit Benzol eluierte man eine gelborangefarbene, schnellaufende Zone. Eindampfen des Eluates und Lösen des Rückstandes in wenig warmem Äthanol ergab nach 12 Stdn. bei -20° 180 mg orangefarbene Kristalle vom Schmp. 201°, Misch-Schmp. mit der nach b) dargestellten Substanz 201°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OS}$ (314.4) Ber. C 80.22 H 4.49 S 10.20 Gef. C 80.58 H 4.42 S 9.95

b) 2.1 g *2-Oxo-3-diazo-dihydrothionaphthen*⁷⁾ in 50 ccm Ligroin (100–140°) wurden mit 2.6 g *Thiobenzophenon*⁸⁾ unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. wurden 2 g *Kupferbronze*⁹⁾ zugesetzt und nach weiteren 2 Stdn. heiß filtriert. Aus dem Filtrat erhielt man nach dem Erkalten 2.7 g (72%) **5**, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 201°. Mit konz. Schwefelsäure tief-violettrote Farbreaktion.

IR: ν_{CO} 1695, 1681/cm.

Gef. C 80.35 H 4.37 S 10.26

3-Oxo-2-diphenylmethylen-dihydrothionaphthen (7): 2.2 g *3-Oxo-dihydrothionaphthen*¹⁰⁾ wurden mit 3.0 ccm *Dichlordiphenylmethan* 35 Min. auf 75–80° erwärmt. Nach Lösen der Reaktionsmischung in viel heißem Äthanol und Erkalten erhielt man 2.4 g (51%) **7**, derbe orangefarbene Kristalle vom Schmp. 166° neben 0.4 g einer zweiten Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{OS}_2$, feine farblose Nadeln vom Schmp. 215° (blaue Schmelze), die sich leicht durch Dekantieren der überstehenden Mutterlösung von dem schwereren **7** abtrennen ließ. **7** gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Farbreaktion.

IR: ν_{CO} 1666/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{OS}$ (314.4) Ber. C 80.22 H 4.49 S 10.20 Gef. C 80.27 H 4.28 S 10.09

2,2'-Epoxy-3-oxo-2-diphenylmethyl-dihydrothionaphthen (8): 0.5 g **7** in 75 ccm Aceton wurden mit 2 ccm 4*n* *NaOH* und 20 ccm 30-proz. *Perhydrol* 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Chloroform verjagt und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert: 0.5 g (95%) **8**, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 160°. **8** gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwarzgrüne Farbreaktion.

IR: ν_{CO} 1716, 1709/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (330.4) Ber. C 76.34 H 4.27 S 9.71 Gef. C 76.24 H 4.33 S 9.70

⁶⁾ Aluminiumoxid sauer (Akt.-St. II), Giuliani.

⁷⁾ *W. Ried* und *R. Dietrich*, Chem. Ber. **94**, 387 (1961).

⁸⁾ *H. Staudinger* und *H. Freudenberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

⁹⁾ Produkt der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

¹⁰⁾ *C. Hansch* und *H. G. Lindwall*, J. org. Chemistry **10**, 381 (1945).

Hydrolyse von 3c: 0.2 g **3c** wurden in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und mit 2 ccm dest. Wasser 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt, der Auszug mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Den Rückstand (0.1 g) identifizierte man durch sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 243° als *Benzophenon*, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 243°.

Der tiefrote Natriumhydroxid-Auszug wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der gelbe, kristalline Rückstand (0.1 g) wurde in wenig warmem Benzol aufgenommen und mit Petroläther (40—60°) versetzt. Nach einigen Stdn. bei -20° erhielt man **2c**, gelbe Kristalle vom Schmp. 119°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 119°.

[457/65]