

Alexander Schönberg, Barbara König und Erich Singer

Organische Schwefelverbindungen, L¹⁾

Über die unterschiedliche Einwirkung von Diazomethanen auf nicht enolisierbare Thiocarbonylverbindungen. Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von sterischen Einflüssen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 8. September 1966)

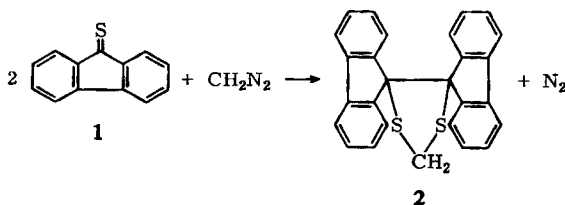
■

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon und Thiofluorenon entstehen die 1,3-Dithia-cyclopentan-Derivate **7** und **2**. Phenyl Diazomethan reagiert mit Thioketonen und mit 4,5-Dioxo-2-thio-1,3-dithiolan je nach Art der Thiocarbonylverbindung zu den Äthylensulfiden **11** bis **13** oder den 1,3-Dithia-cyclopentanen **15** und **16**. Für die Umsetzungen von nicht enolisierbaren Thioketonen und Trithiokohlensäureestern mit Diazomethanen werden Regeln für die Voraussage der Reaktionsprodukte angegeben und ihre theoretische Deutung diskutiert.

■

Umsetzungen mit Diazomethan

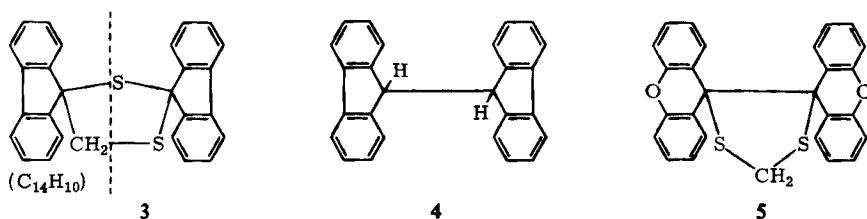
Thiofluorenon: Thiofluorenon (**1**) setzt sich mit Diazomethan nach folgendem Schema zu **2** um.



Mit der für das Reaktionsprodukt vorgeschlagenen Struktur **2** stehen sowohl die Analyse als auch die Folgereaktionen in Einklang. **2** liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig Fluorenon (75%). Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessig entsteht zu 94% Bifluorenyl-(9,9') (**4**); hierdurch wird die C–C-Verknüpfung der beiden Fluorensysteme in **2** bewiesen.

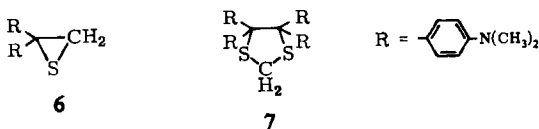
Zwar könnte auch aus dem zweiten, denkbaren Reaktionsprodukt **3** Bifluorenyl-(9,9') (**4**) entstehen, aber nicht in der erhaltenen Ausbeute, da aus der Gruppierung C₁₄H₁₀ durch Reduktion mit Zink und Salzsäure **4** nicht gebildet werden kann.

¹⁾ IL. Mittel.: A. Schönberg und R. v. Ardenne, Chem. Ber. 99, 3327 (1966).



Das NMR-Spektrum von **2** steht in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur und zeigt bei $\delta = 4.68$ ppm²⁾ ein Singulett für zwei Wasserstoffatome, das wir der Methylengruppe zuordnen. Wir möchten in diesem Zusammenhang auf die sehr ähnliche Lage des Signals der Methylene-Wasserstoffatome bei **5** hinweisen ($\delta = 4.58$ ppm²⁾).

4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10): Die Umsetzung dieses Thioketons mit Diazomethan ist schon von *Bergmann, Magat* und *Wagenberg*³⁾ untersucht worden. Sie erhielten nach Umkristallisation aus Äther eine farblose Verbindung vom Schmp. 144°, für die sie unter Vorbehalt die Struktur des Äthylensulfides **6** vorschlugen. Dabei stützten sie sich u. a. auf eine Molekulargewichtsbestimmung und auf die große Instabilität dieser Verbindung. Aus den gefundenen Analysenwerten war keine eindeutige Zuordnung möglich.



Unter Berücksichtigung der von den Autoren angegebenen Versuchsbedingungen haben wir pulverisiertes 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon⁴⁾ mit einer ätherischen Diazomethanlösung im Überschuß übergossen und erhielten als Rohprodukt farblose Nadelchen vom Schmp. 162–164°, deren Analyse mit der Struktur eines 1,3-Dithia-cyclopentan-Derivates in Einklang steht. Eine Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung in Benzol lieferte den für **7** geforderten Wert.

7 ist, wie bereits *Bergmann* und Mitarbb. beschrieben, eine wenig stabile Verbindung, deren Lösungen sich beim Umkristallisieren grün verfärben. Die Schmelzpunkte umkristallisierter Produkte liegen unter dem des Rohproduktes.

Umsetzungen mit Phenyl Diazomethan

In der Literatur konnten wir keine Hinweise auf Untersuchungen über die Einwirkung von Phenyl Diazomethan auf Thioketone finden; Umsetzungen von Phenyl Diazomethan mit Trithiokohlensäureestern sind beschrieben⁵⁾.

2) Die NMR-Spektren wurden mit einem bei 60 MHz arbeitenden Spektrometer des Typs A-60 der Fa. Varian in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

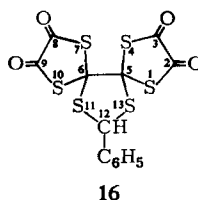
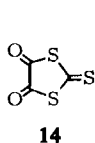
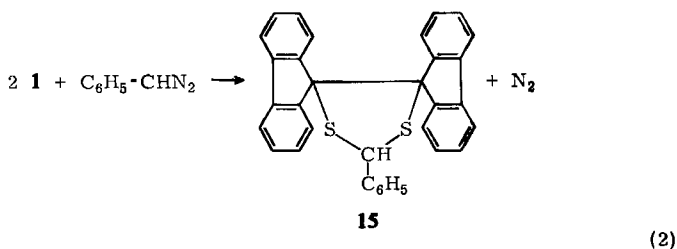
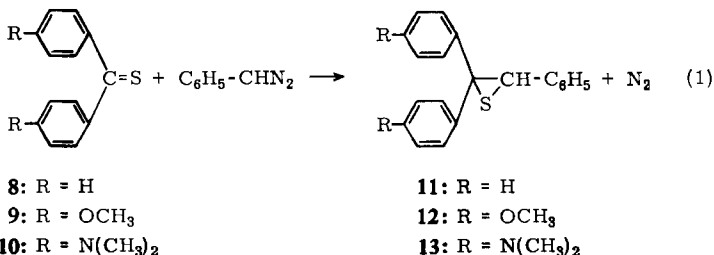
3) *E. Bergmann, M. Magat* und *D. Wagenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2576 (1930).

4) Präparat der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, im mechanischen Achatmörser pulverisiert.

5) *E. Taeger, Z. El-Hewehi* und *F. Runge*, J. prakt. Chem. [4] **18**, 269 (1962).

Wie wir fanden, entstehen bei der Einwirkung von Phenylldiazomethan auf Thio-ketone und 4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (**14**) je nach Art der eingesetzten Thio-carbonylverbindung entweder nach Schema (1) Äthylensulfide oder nach Schema (2) 1,3-Dithia-cyclopentane.

Während Thiobenzophenon (**8**), 4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (**9**) und 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (**10**) mit Phenylldiazomethan die Äthylensulfide **11** bis **13** liefern, entstehen aus Thiofluorenon (**1**) und 4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (**14**) die 1,3-Dithia-cyclopentan-Derivate **15** bzw. **16**.



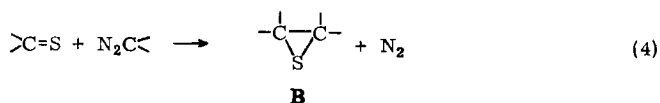
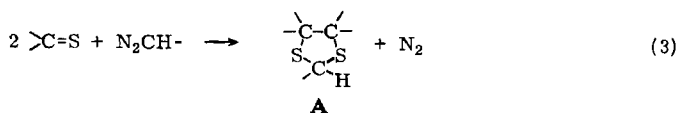
Die Konstitution der Reaktionsprodukte **11** bis **13** ergibt sich aus den gefundenen Analysenwerten. Das NMR-Spektrum²⁾ von **12** zeigt neben zwei Singulets für je drei Wasserstoffatome bei $\delta = 3.66$ und 3.73 ppm sowie einem Singulett für das tertiäre Wasserstoffatom bei $\delta = 4.60$ ppm im Bereich von $\delta = 6.4$ bis 7.4 ppm ein stark gegliedertes Multiplett für insgesamt 13 aromatische Wasserstoffatome. Auf Grund der sterischen Anordnung der drei aromatischen Reste am zentralen Äthylensulfidring befindet sich die eine *p*-Methoxyphenyl-Gruppe in *cis*-Stellung zur unsubstituierten Phenyl-Gruppe und die andere in *cis*-Stellung zum tertiären Wasserstoffatom. Für die Wasserstoffatome der beiden Methoxy-Gruppen müssen deshalb zwei Singulets im NMR-Spektrum auftreten.

Mit der vorgeschlagenen Konstitution der Reaktionsprodukte **15** und **16** stehen die Analysen in Einklang. Der reduktive Abbau von **15** (Zink, Salzsäure in Eisessig) lieferte 98% Bifluorenyl-(9,9') (**4**) und beweist damit, wie schon im Falle von **2** diskutiert, die C—C-Verknüpfung der beiden Fluorensysteme in **15**.

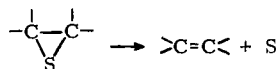
Mit **16** konnten dagegen wegen der großen Zersetzlichkeit keine Abbaureaktionen durchgeführt oder Spektren aufgenommen werden. Da aber die berechneten Analysenwerte der beiden möglichen Reaktionsprodukte — **16** und ein den Verbindungen **11** bis **13** entsprechendes Äthylensulfid — stark voneinander abweichen und die gefundenen Analysenwerte mit den für **16** geforderten sehr gut übereinstimmen, halten wir die vorgeschlagene Struktur für gesichert.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Seit 1930 hat der eine von uns (Schbg.) mit Mitarbeitern in einer Reihe von Arbeiten über Umsetzungen zwischen Diazomethanen⁶⁾ und Diarylthioketonen, 4-Thiopyronen, 4-Thio-chromonen sowie Trithiokohlensäureestern berichtet. Zur Zeit liegen aus diesen und anderen Quellen Angaben über fast 100 Versuche vor. Dabei handelt es sich um die Einwirkung von 18 verschiedenen Diazomethanderivaten auf Vertreter aus einer Gruppe von insgesamt 32 verschiedenen Thiocarbonylverbindungen dieser Art. Es wurden nur solche Versuche berücksichtigt, die in wenig polaren Lösungsmitteln *ohne* Katalysatoren jeder Art im Temperaturbereich von etwa 0 bis etwa 80° spontan ablaufen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt. Die Umsetzungen verlaufen grundsätzlich nach den Schemata (3) oder (4).



Die Reaktionsprodukte vom Typ B sind in einer Reihe von Fällen nicht stabil und zerfallen in die entsprechenden Äthylene und Schwefel⁷⁾.



Die Art der entstehenden Reaktionsprodukte, A oder B, ist, wie sich aus einigen Versuchen folgern läßt, von den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten bei der Reaktion und von der Reihenfolge der Einwirkung unabhängig.

Leider waren alle Versuche, dem Chemismus der Reaktionen (3) und (4) durch Isolierung von Zwischenprodukten oder auf andere Weise näher zu kommen, bisher

⁶⁾ Wir verstehen darunter den Grundkörper sowie mono- und dialkyl- oder arylsubstituierte Derivate.

⁷⁾ A. Schönberg, *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 158, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

erfolglos. Diesem negativen steht aber ein positives Resultat gegenüber. Auf Grund des vorliegenden Materials hat es sich ergeben, daß sich die Resultate der Versuche in drei einfache Regeln zusammenfassen lassen, die es erlauben, die Reaktionsprodukte der Titelreaktionen vorherzusagen.

Unter den eingangs genannten Bedingungen entstehen aus Diarylthioketonen, 4-Thio-pyronen, 4-Thio-chromonen und Trithiokohlensäureestern⁸⁾

1. bei der Einwirkung von Diazomethan *1.3-Dithia-cyclopentane des Typs A* (vgl. Tab. 1);

2. bei der Einwirkung von disubstituierten Diazomethanen *Äthylensulfide des Typs B* (vgl. Tab. 2);

3. bei der Einwirkung von monoalkyl- oder monoarylsubstituierten Diazomethanen entweder *1.3-Dithia-cyclopentane des Typs A* oder *Äthylensulfide des Typs B* (vgl. Tab. 3).

In keinem Fall konnten bisher die Verbindungstypen **A** und **B** nebeneinander isoliert werden.

Diese empirischen Regeln lassen sich dahingehend interpretieren, daß sterische Faktoren (Raumerfüllung der Reaktionspartner) für den Reaktionsweg, ob (3) oder (4), entscheidend sind. Disubstituierte Diazomethane reagieren mit den aufgeführten Thiocarbonylverbindungen nach (4) zu Äthylensulfiden des Typs **B**. Diazomethan, der Grundkörper, ist wesentlich kleiner als seine disubstituierten Derivate und bildet ausschließlich *1.3-Dithia-cyclopentane des Typs A*. Bei den monosubstituierten Diazomethanen ist nicht nur die eigene, sondern auch die Raumbeanspruchung der Thiocarbonylverbindung für die Art des Reaktionsproduktes entscheidend. So vermag Phenyldiazomethan zwar mit dem ebenen Thiofluorenon (**1**) ein *1.3-Dithia-cyclopentan* zu bilden, nicht jedoch mit Thiobenzophenon (**8**), bei dem die beiden Phenylgruppen bekannterweise mehr Raum beanspruchen; in diesem Fall entsteht ein Äthylensulfid. Diazoäthan, das kleiner als Phenyldiazomethan ist, reagiert dagegen mit Thiobenzophenon unter Bildung eines *1.3-Dithia-cyclopentans* und mit dem mehr Raum beanspruchenden Trithiokohlensäure-diphenylester unter Bildung eines Äthylensulfids.

Die hier besprochenen Reaktionen der Thiocarbonylverbindungen mit Diazomethanen unterscheiden sich grundsätzlich von den entsprechenden Umsetzungen mit Carbonylverbindungen⁹⁾.

So sind z. B. Sauerstoffverbindungen, die dem Typ **A** analog sind, bei der Einwirkung von Diazomethanen auf Carbonylgruppen bisher noch nicht beobachtet worden. Treten bei solchen Reaktionen *1.3-Dioxolane* auf, so unterscheiden sie sich dadurch grundsätzlich von den Verbindungen des Typs **A**, daß bei ihnen das Kohlenstoffatom der Diazogruppe mit dem der Carbonylgruppe verbunden ist. Ein weiterer Unter-

⁸⁾ Umsetzungen von Mono- und Dithiokohlensäureestern mit Diazomethan wurden bisher nicht beschrieben. Hinsichtlich negativer Versuche mit Diaryldiazomethanen vgl. *A. Schönberg, B. König* und *E. Frese*, Chem. Ber. **98**, 3303 (1965).

⁹⁾ Bezüglich weiterer Unterschiede im reaktiven Verhalten von Thiocarbonyl- und Carbonylgruppen vgl. *A. Schönberg, E. Singer, E. Frese* und *K. Praefcke*, Chem. Ber. **98**, 3311 (1965).

schied ist darin zu sehen, daß im Falle der Thiocarbonylgruppen *entweder* das Reaktionsprodukt vom Typ A *oder* vom Typ B gefunden wurde, während bei Carbonylgruppen oft mehrere Reaktionsprodukte (Äthylenoxid, homologe Ketone usw.) nebeneinander beobachtet werden konnten.

Wir nehmen daher an, daß bei der Einwirkung von Diazomethanen auf Thiocarbonylverbindungen ein Reaktionsweg eingeschlagen wird, der sich mit dem Ablauf dieser Reaktion in der Sauerstoff-Reihe nicht vergleichen läßt. Zwischenprodukte, wie sie in der Sauerstoff-Reihe diskutiert wurden¹⁰⁾, dürften in der Schwefel-Reihe nicht auftreten. Es besteht aber andererseits die Möglichkeit, daß die Reaktionen (3) und (4) über ein gemeinsames Zwischenprodukt verlaufen und die sterischen Verhältnisse in diesem Produkt die Art des Endproduktes, A oder B, bestimmen.

Tab. 1*). Umsetzungen von Thioketonen und Trithiokohlensäureestern mit Diazomethan nach Schema (3)

Trithiokohlensäure-diphenylester¹¹⁾, -di-*p*-tolylester⁵⁾, -bis-[*p*-methoxy-phenylester]⁵⁾, -di- β -naphthylester⁵⁾, -bis-[2.5-dichlor-phenylester]⁵⁾, -bis-[2.5-dibrom-phenylester]⁵⁾

Thiobenzophenon (8)^{3,12)}

4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (9)³⁾

4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹³⁾

a) 4-Thio-chromon¹⁴⁾

a) 2-Phenyl-4-thio-chromon (4-Thio-flavon)¹⁵⁾

a) 2-Styryl-4-thio-chromon¹⁶⁾

a) 2-[*p*-Methoxy-styryl]-4-thio-chromon¹⁶⁾

a) 2-Phenyl-7.8-benzo-4-thio-chromon („ α -Naphtho-4-thio-flavon“)¹⁵⁾

a) 2-Styryl-7.8-benzo-4-thio-chromon¹⁶⁾

a) 2-[*p*-Methoxy-styryl]-7.8-benzo-4-thio-chromon¹⁶⁾

b) Xanthion³⁾

b) Thioxanthion¹⁴⁾

c) 2.6-Diphenyl-4-thio-pyron¹⁶⁾

c) 2.6-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-4-thio-pyron^{17,18)}

Thiofluorenon (1)¹³⁾

*) Zur Struktur und Bezifferung der hier aufgeführten Verbindungen siehe S. 775, a) bis h).

10) Vgl. u. a. C. D. Gutsche, Org. Reactions, Bd. 8, S. 364, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

11) A. Schönberg, S. Nickel und D. Cernik, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 289 (1932).

12) A. Schönberg, D. Cernik und W. Urban, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2577 (1931).

13) Vgl. diese Arbeit.

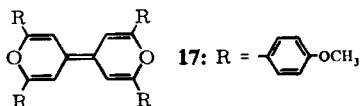
14) A. Schönberg, H. Kaltschmitt und H. Schulten, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 245 (1933).

15) A. Schönberg und S. Nickel, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2323 (1931).

16) A. Schönberg, M. Elkaschef, M. Nosseir und M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6312 (1958).

17) M. Elkaschef und M. Nosseir, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4643.

18) Nach Angabe der Autoren entsteht in diesem Fall ebenfalls das entsprechende 1.3-Dithia-cyclopentan, das aber nicht isoliert werden konnte, weil es spontan unter Bildung von **17**, Thioformaldehyd und Schwefel zerfällt.



Tab. 2*). Umsetzungen von Thioketonen und Trithiokohlensäureestern mit disubstituierten Diazomethanen nach Schema (4)

- Methyl-phenyl-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹⁹⁾
b) Xanthion¹⁹⁾
- Methyl-p-tolyl-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹⁹⁾
- Diphenyl-diazomethan*
Trithiokohlensäure-diphenylester²⁰⁾
4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (14)²¹⁾
Thiobenzophenon (8)²²⁾
4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (9)²²⁾
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)²²⁾
a) 2-[*p*-Methoxy-styryl]-7,8-benzo-4-thio-chromon^{19,23)}
b) Xanthion¹⁵⁾
b) Thioxanthion²⁴⁾
b) 1,2-Benzo-xanthion²⁵⁾
b) 3,4-Benzo-xanthion²⁶⁾
c) 2,6-Diphenyl-4-thio-pyron^{16,23)}
c) 2-Phenyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-4-thio-pyron^{17,23)}
c) 2,6-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-4-thio-pyron^{17,23)}
Thiofluorenon (1)²⁷⁾
- Phenyl-p-tolyl-diazomethan*
b) Xanthion^{19,23)}
- Di-p-tolyl-diazomethan*
Trithiokohlensäure-di-*p*-tolylester²⁰⁾
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹⁹⁾
b) Xanthion¹⁹⁾
- Phenyl-[2,5-dimethyl-phenyl]-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹⁹⁾
- Phenyl-biphenyl-(4)-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)^{19,23)}
- 2-Chlor-diphenyl-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)^{19,23)}
b) Xanthion¹⁹⁾
- 4-Nitro-diphenyl-diazomethan*
b) Xanthion¹⁹⁾
- 4,4'-Dichlor-diphenyl-diazomethan*
4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹⁹⁾
b) Xanthion¹⁹⁾
b) 3,4-Benzo-xanthion²⁶⁾
- 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-diazomethan*
4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan (14)²¹⁾
4,4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (9)²⁸⁾

*1) Zur Struktur und Bezifferung der hier aufgeführten Verbindungen siehe S. 775, a) bis h).

¹⁹⁾ A. Schönberg, A. Fateen und A. Sammour, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6020 (1957).

²⁰⁾ A. Schönberg und L. v. Vargha, Liebigs Ann. Chem. **483**, 176 (1930).

²¹⁾ A. Schönberg, B. König und E. Frese, Chem. Ber. **98**, 3303 (1965).

²²⁾ H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. chim. Acta **3**, 833 (1920).

²³⁾ In diesem Fall wurde die Reaktion oder die Isolierung des Reaktionsproduktes bei höheren Temperaturen (etwa 80°) durchgeführt. Aus diesem Grunde ließ sich nur das dem zunächst entstandenen Äthylensulfid vom Typ B entsprechende Äthylen isolieren.

²⁴⁾ A. Schönberg und M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2259 (1959).

²⁵⁾ N. Latif und J. Fathy, Canad. J. Chem. **44**, 1075 (1966).

²⁶⁾ A. Mustafa, N. Latif und H. El-Namaky, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1386 (1965).

²⁷⁾ A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 2144 (1962).

²⁸⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **95**, 2810 (1962).

Tab. 2 (Fortsetzung)

- 9-Diazo-fluoren*^{a)}
 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (14)²¹⁾
 Thiobenzophenon (8)^{22,27)}
 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)^{19,23)}
- b) Xanthion²⁴⁾
 b) Thioxanthion²⁴⁾
 b) 2-Methyl-xanthion²⁴⁾
 b) 4-Methyl-xanthion²⁴⁾
 b) 1.2-Benzo-xanthion²⁵⁾
 b) 3.4-Benzo-xanthion²⁶⁾
 c) 2.6-Diphenyl-4-thio-pyron^{16,23)}
 c) 2.6-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-4-thio-pyron^{17,23)}
 Thiofluorenon (1)²⁹⁾
- 9-Diazo-1.8-diazo-fluoren*^{h)}
 Thiobenzophenon (8)^{30,23)}
 Thiofluorenon (1)³⁰⁾
- 9-Diazo-xanthen*^{a)}
 Trithiokohlensäure-diphenylester²¹⁾
 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (14)²¹⁾
- d) 2-Thioxo-1.3-dithiolan^{21,23)}
 e) 2-Thioxo-hexahydro-1.3-benzodithiolan²¹⁾
 b) Xanthion^{28,31)}
 b) Thioxanthion³¹⁾
 b) 1.2-Benzo-xanthion²⁵⁾
 b) 3.4-Benzo-xanthion²⁶⁾
 Thiofluorenon (1)³¹⁾
- 9-Diazo-thioxanthen*^{a)}
 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (14)²¹⁾
 b) Xanthion²⁴⁾
 b) Thioxanthion²⁴⁾
 b) 2-Methyl-xanthion²⁴⁾
 b) 4-Methyl-xanthion²⁴⁾
 Thiofluorenon (1)³¹⁾

Tab. 3*). Umsetzungen von Thioketonen und Trithiokohlensäureestern mit monosubstituierten Diazomethanen

Reaktionen nach Schema (3)

Phenyl-diazomethan

- 4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (14)¹³⁾
 Thiofluorenon (1)¹³⁾

Diazoäthan

- Thiobenzophenon (8)¹²⁾

Reaktionen nach Schema (4)

Phenyl-diazomethan

- Trithiokohlensäure-bis-[2.4-dichlor-phenylester]⁵⁾
 -bis-[3.4-dichlor-phenylester]⁵⁾
 -bis-[2.5-dibrom-phenylester]⁵⁾
 f) -bis-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-ester]^{5,32)}
 Thiobenzophenon (8)¹³⁾
 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (9)¹³⁾
 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)¹³⁾

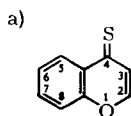
Diazoäthan

- Trithiokohlensäure-diphenylester¹¹⁾

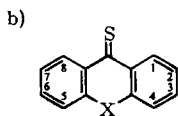
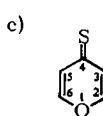
*) Zur Struktur und Bezifferung der hier aufgeführten Verbindungen siehe S. 775, a) bis h).

²⁹⁾ A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 1910 (1962).³⁰⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **95**, 2137 (1962).³¹⁾ N. Latif und J. Fathy, J. org. Chemistry **27**, 1633 (1962).³²⁾ Trotz Vermeidung höherer Temperaturen konnte in diesem Fall nur das dem Äthylen-sulfid entsprechende Äthylen isoliert werden.

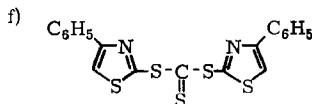
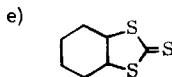
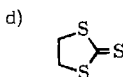
Zur Struktur und Bezifferung der Thioketone und Trithiokohlensäureester



4-Thio-chromon

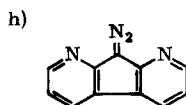
X = O: Xanthion
X = S: Thioxanthion

4-Thio-pyron



Zur Struktur der eingesetzten Diazoverbindungen

g) Zur Struktur vgl. die Formeln der entsprechenden Thioketone; man ersetze S durch N₂.



Dem Herrn *Senator für Wirtschaft, Berlin*, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen. Für die Aufnahme des NMR-Spektrums der Verbindung **5** sind wir Herrn Dr. *A. Melera*, Varian AG, Zürich, zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

4.4; 5.5-Bis-biphenyl-1.3-dithiolan (**2**)³³⁾: Zu der dunkelgrünen Lösung von 1.96 g *Thiofluorenon* (**1**) in 125 ccm Äther wurde eine äther. *Diazomethan*-Lösung im Überschuß gegeben. Unter heftiger Gasentwicklung entfärbte sich die Lösung und nach wenigen Min. kristallisierte aus der gelben Lösung ein farbloses Produkt aus. Nach 12 Stdn. wurden die Kristalle abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 1.86 g **2** (92%). Aus Toluol farblose Kristalle, die sich in warmer konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe lösten. Beim Erwärmen färbte sich **2** ab 240° langsam rötlich und lieferte bei 253–256° unter geringer Zers. eine rote Schmelze.

C₂₇H₁₈S₂ (406.6) Ber. C 79.77 H 4.46 S 15.77 Gef. C 79.85 H 4.73 S 15.65

Abbauversuche mit **2**³³⁾

Oxydation: 1.02 g **2** wurden mit 15 g *Natriumdichromat* in 75 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann engte man die Lösung i. Vak. auf wenige ccm ein und verdünnte mit 100 ccm Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und in einer Kurzwegapparatur bei 140–150° Badtemperatur destilliert. Ausb. 0.68 g *Fluorenon* (75%), Mischprobe.

Reduktion: 1.02 g **2** wurden mit 20 g *Zinkpulver* p. a. in 150 ccm Eisessig unter Rückfluß erhitzt und im Laufe von 2 Stdn. 25 ccm konz. *Salzsäure* zugegeben. Die Lösung färbte sich zunächst rot und wurde dann farblos. Man versetzte mit 100 ccm heißem Wasser, ließ erkalten, filtrierte den Niederschlag nach 12 Stdn. ab und wusch ihn mit Wasser. Aus Toluol/Äthanol 0.78 g *Bifluorenyl*-(9.9') (**4**) (94%). Mischprobe.

³³⁾ Diese Versuche wurden von *K.-H. Brosowski* ausgeführt.

Bei einem analogen Ansatz konnten nach 10 Min. Reaktionsdauer 0.32 g **4** und 0.38 g *Bis-biphenylen-äthyl*en (39 und 46%) nebeneinander isoliert werden.

4.4.5.5-Tetrakis-[p-dimethylamino-phenyl]-1.3-dithiolan (7): 4.20 g *4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (10)*⁴⁾ wurden mit etwa 100 ccm einer äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß kräftig gerührt (Magnetrührer). Nach 1 Stde. waren in der gelben Lösung nur noch sehr wenige Kristalle von **10** vorhanden und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach insgesamt 6 Stdn. Rühren ließ man über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtrierte ab und wusch den Niederschlag mit Benzin (40–60°). Man erhielt 2.42 g (57%) **7** in Form analysenreiner, farbloser Nadelchen vom Schmp. 162–164°, hellbraune Schmelze.

$C_{35}H_{42}N_4S_2$ (582.9) Ber. C 72.12 H 7.26 N 9.61 S 11.00
Gef. C 71.97 H 7.53 N 9.54 S 11.03
Mol.-Gew. 601 (kryoskop. in Benzol)

1.1.2-Triphenyl-äthylensulfid (11): 2.00 g *Thiobenzophenon (8)* wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff in 20 ccm absol. Äther portionsweise mit äther. *Phenyldiazomethan*-Lösung³⁴⁾ versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung trat nach etwa 10 Min. ein Farbumschlag der Lösung von Smaragdgrün nach Orangegelb ein und zeigte das Ende der Reaktion an. Man brachte die Lösung i. Vak. auf etwa 5 ccm und erhielt nach Stehenlassen über Nacht bei –20° 2.31 g **11** (80%) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 89–90° nach Umkristallisation aus Benzin (90–100°).

$C_{20}H_{16}S$ (288.4) Ber. C 83.29 H 5.59 S 11.12 Gef. C 83.15 H 5.50 S 11.19

1-Phenyl-2.2-bis-[p-methoxy-phenyl]-äthylensulfid (12): 1.00 g *4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (9)* wurden portionsweise mit der nötigen Menge äther. *Phenyldiazomethan*-Lösung³⁴⁾ innerhalb von 10 Min. versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung fielen sofort farblose Kristalle aus. Nach jeder Zugabe entfärbte sich die Reaktionslösung und nahm nach Umschütteln wieder eine braunviolette Farbe durch das sich lösende **9** an. Nach Stehenlassen über Nacht bei etwa 0° wurde filtriert, mit Benzin (40–60°) gewaschen und aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert. 1.23 g (91%) farblose Nadelchen von **12**, Schmp. 139–140°.

$C_{22}H_{20}O_2S$ (348.5) Ber. C 75.83 H 5.79 S 9.20 Gef. C 75.79 H 5.84 S 9.16

1-Phenyl-2.2-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylensulfid (13): 2.84 g (0.01 Mol) **10**⁴⁾ wurden in 100 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, mit einem geringen Überschuß an äther. *Phenyldiazomethan*-Lösung³⁴⁾ versetzt und 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach einem Tag Stehenlassen bei 0° filtrierte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit Benzin (40–60°). Aus dem Rohprodukt – 3.68 g (98%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 135–137° – erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton 2.29 g (61%) farblose Nadeln von **13**. Schmp. 137–138°, gelbe Schmelze.

$C_{24}H_{26}N_2S$ (374.6) Ber. C 76.96 H 7.00 N 7.48 S 8.56 Gef. C 76.98 H 6.92 N 7.68 S 8.38

2-Phenyl-4.4';5.5-bis-biphenylen-1.3-dithiolan (15): 3.92 g (0.02 Mol) *Thiofluoren*on (**1**) wurden portionsweise mit äther. *Phenyldiazomethan*-Lösung³⁴⁾ innerhalb von 15 Min. übergossen. Nach jeder Zugabe verschwand unter heftiger Gasentwicklung die grüne Farbe des teilweise gelösten **1**. Nach etwa 5 Min. fielen farblose Kristalle aus. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wurde abfiltriert und der Niederschlag nacheinander mit Benzol, Aceton und absol. Äther gewaschen. Man erhielt 4.38 g (91%) analysenreine, farblose Nadelchen von **15**. Schmp. 217–218°, rote Schmelze.

$C_{33}H_{22}S_2$ (482.7) Ber. C 82.12 H 4.59 S 13.29 Gef. C 81.96 H 4.74 S 13.17

³⁴⁾ P. Yates und B. L. Shapiro, J. org. Chemistry **23**, 760 (1958).

Reduktion von 15: 0.500 g **15** wurden in 100 ccm *Eisessig* in der Siedehitze teilweise gelöst und mit 5 g *Zinkpulver* p. a. versetzt. Man erhitzte unter Rückfluß und setzte während einer Stde. 15 ccm konz. *Salzsäure* portionsweise hinzu. Nach beendeter Säurezugabe wurde noch weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Aus der Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von 100 ccm Wasser 0.335 g (98%) **4** in Form farbloser Nadeln aus, die aus Benzol umkristallisiert wurden. Mischprobe und Analyse.

12-Phenyl-2.3.8.9-tetraoxo-1.4.7.10.11.13-hexathio-dispiro[4.0.4.3]tridecan (16): 1.64 g (0.01 Mol) *4.5-Dioxo-2-thioxo-1.3-dithiolan (14)*³⁵⁾ wurden bei 0° portionsweise mit äther. *Phenyl-diazomethan-Lösung*³⁴⁾ in etwa 5 Min. versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung entfärbte sich nach jedem Zusatz die Lösung und nahm dann nach Umschütteln wieder die weinrote Farbe der sich lösenden Thiocarbonylverbindung an. Nach 3 Stdn. Stehenlassen bei -20° wurde abfiltriert und mit wenig kaltem absol. Äther gewaschen. 1.20 g (57%) analysenreine, farblose Kristalle von **16**. Schmp. 160.5—161° (Zers.).

C₁₃H₆O₄S₆ (418.6) Ber. C 37.30 H 1.44 S 45.97 Gef. C 37.44 H 1.37 S 46.00

16 entwickelt bei Raumtemperatur Schwefelwasserstoff und färbt sich gelb.

³⁵⁾ Zur Darstellung vgl. l. c.²¹⁾ und *B. Krebs* und *G. Gattow*, *Angew. Chem.* **75**, 978 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 618 (1963).