

Alexander Schönberg und Barbara König

Organische Schwefelverbindungen, LVI¹⁾

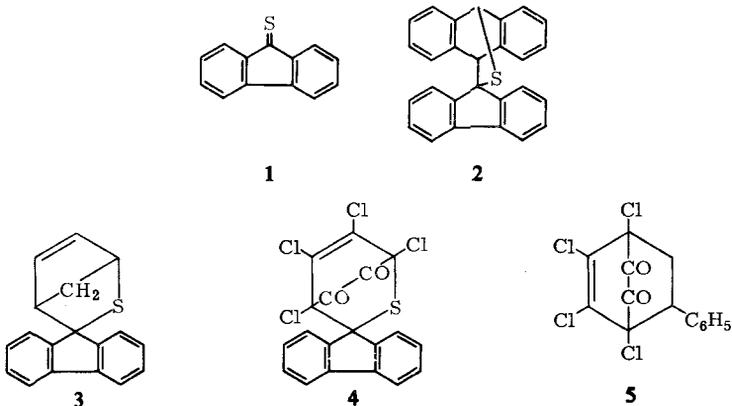
Reversible Diels-Alder-Reaktionen unter Verwendung von Thiofluorenon als Dienophil

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 28. August 1967)

Thiofluorenon (**1**) reagiert bei Raumtemperatur mit den Dienen Anthracen, Cyclopentadien und Tetrachlor-*o*-chinon unter Bildung der Diels-Alder-Addukte **2–4**. — Aus Thiobenzophenon entsteht bei +2° in Gegenwart von Tetrachlor-*o*-chinon 3.3.5.5-Tetraphenyl-1.2.4-trithiolan (**11**); die Bildungsweise wird besprochen.

Diels-Alder-Reaktionen mit Thiofluorenon (**1**)

Thiofluorenon (**1**) reagiert bei Raumtemperatur mit Anthracen, Cyclopentadien und Tetrachlor-*o*-chinon im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion unter Bildung der Addukte **2–4**. Auf die Bildung von **4** aus Tetrachlor-*o*-chinon und **1** haben wir bereits früher hingewiesen²⁾.



Unsere Strukturvorschläge für die Addukte **2–4** stützen sich auf die Analysen, den Zerfall im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion sowie auf das von **3** aufgenommene NMR-Spektrum.

Die Addukte **2** und **3** sind farblos, während **4** als 1.2-Diketon gelb ist.

Tetrachlor-*o*-chinon wurde bereits früher als Dien bei Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt; mit Styrol entsteht z. B. die entsprechende gelbe Additionsverbindung **5**³⁾.

¹⁾ LV. Mitteil.: A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 101, 716 (1968), vorstehend.

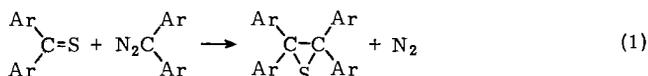
²⁾ A. Schönberg und B. König, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3361.

³⁾ L. Horner und H. Merz, Liebigs Ann. Chem. 570, 89 (1950).

Retro-Diels-Alder-Reaktionen der Addukte 2–4

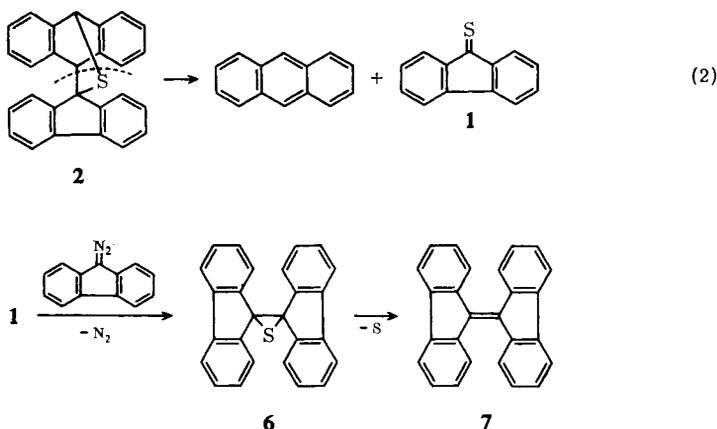
In Lösung zerfallen die Addukte 2–4 schon bei Raumtemperatur und wesentlich schneller bei ca. 50° nach dem Retro-Diels-Alder-Prinzip. So zeigen Lösungen von 2 und 3 bei höherer Temperatur die grüne Farbe des sich bildenden Thiofluorenon (1). Im Falle von 4 überdeckt die rotbraune Farbe des Tetrachlor-*o*-chinons die grüne von 1.

Diarylthioketone reagieren mit Diaryldiazomethanen nach dem allgemeinen Schema (1)⁴⁾. So entsteht z. B. aus 1 und 9-Diazo-fluoren das Äthylensulfid 6⁵⁾.



Diese Reaktionen wurden verwendet, um das bei der Spaltung von 2–4 entstehende 1 abzufangen.

So lieferte das Addukt 2 bei 50° in Chloroform bei Gegenwart von 9-Diazo-fluoren nach Schema (2) 92% Anthracen und Bis-biphenylen-äthylensulfid (6), das nach Behandlung mit Kupferpulver als Bis-biphenylen-äthylen (7) (Ausb. 84%) isoliert wurde.



Der Zerfall des Adduktes 3 in Chloroform bei Raumtemperatur, wiederum in Gegenwart von 9-Diazo-fluoren, lieferte 89% 6.

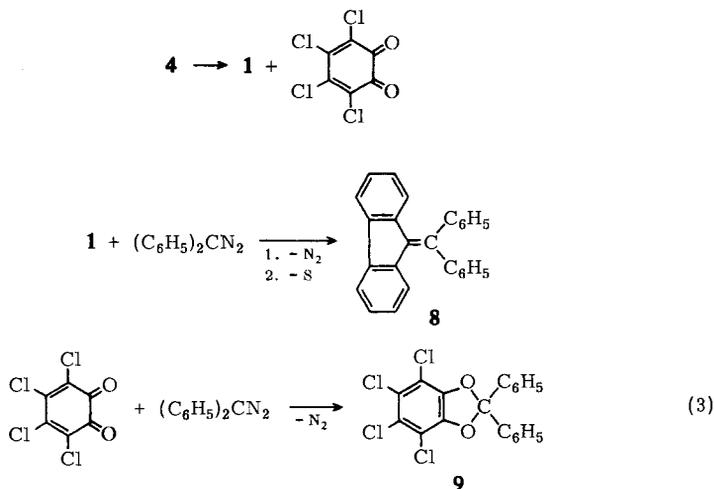
Erwähnt sei, daß das Addukt 3 (da es im Gegensatz zu Thiofluorenon (1) in fester Form stabil ist und erst in Lösung in die Komponenten zerfällt) an Stelle des Thioketons für synthetische Versuche eingesetzt werden kann. Das bei dem Zerfall außerdem entstehende Cyclopentadien bzw. dessen Dimeres treten bei den angegebenen Versuchsbedingungen als Flüssigkeiten auf und stören die Isolierung der meist schwerlöslichen Fluoren-Derivate nicht. Die beschriebene Abfangreaktion ist ein Beispiel dafür.

4) A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem. Ber. 100, 767 (1967).

5) A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. 95, 1910 (1962).

Die Spaltung des Adduktes **4** wurde mit Diphenyldiazomethan als Abfangreagens quantitativ verfolgt. Das nach Gl. (1) dabei aus **1** und Diphenyldiazomethan entstehende Äthylensulfid⁶⁾ wurde mit Kupferpulver entschweifelt und als Diphenyldibenzofulven (**8**) in 97proz. Ausbeute isoliert.

Die zweite bei der Spaltung freiwerdende Komponente, das Tetrachlor-*o*-chinon, reagiert rasch nach Gl. (3) mit Diphenyldiazomethan zum Benzodioxol **9**⁷⁾, weshalb zum Abfangen beider Komponenten der Retro-Diels-Alder-Spaltung zwei Mol der Diazoverbindung eingesetzt werden mußten.

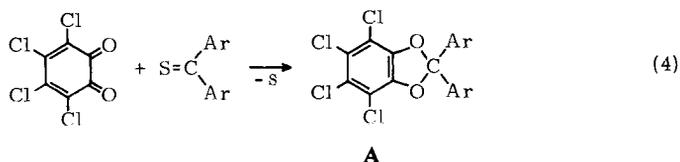


Aus unseren Befunden geht hervor, daß die Diels-Alder-Addukte **2–4** leicht den Retro-Diels-Alder-Zerfall erleiden. Dies ist keineswegs bei allen Verbindungen der Fall, die sich mit Hilfe von Thiofluorenon (**1**) als dienophile Komponente nach dem Diels-Alder-Prinzip bilden. So ist das Diels-Alder-Addukt aus 2,3-Dimethyl-butadien und **1** eine thermisch recht stabile Verbindung, die erst bei ca. 250° zerfällt und zwar unter Bildung von Fluoren und 3,4-Dimethyl-thiophen²⁾.

Es sei hervorgehoben, daß sowohl die Synthese als auch der Zerfall der Addukte **2–4** unter milden Temperaturbedingungen überraschend schnell verlaufen, obwohl diese Prozesse die Bildung bzw. Lösung einer C–C-Bindung erfordern.

Einwirkung von Tetrachlor-*o*-chinon auf Thiobenzophenon

Tetrachlor-*o*-chinon reagiert mit Diarylthioketonen nach Schema (4) unter Bildung von 1,3-Dioxolen des Typs **A**⁸⁾.



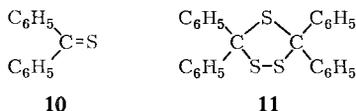
6) A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 2144 (1962).

7) A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1368.

8) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **96**, 1256 (1963).

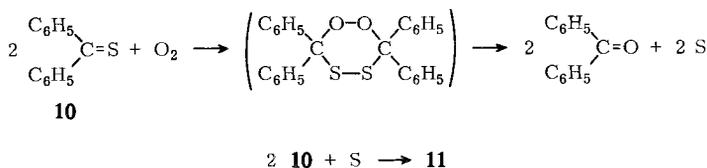
Während in einigen Fällen diese Reaktion bei Raumtemperatur verläuft, ist es im Falle des Thiobenzophenons (**10**) nötig, das Reaktionsgemisch auf ca. 80° zu erwärmen, um das entsprechende Dioxol **9** rein zu erhalten.

Wie wir jetzt fanden, bildet sich bei +2° aus Thiobenzophenon in Gegenwart von Tetrachlor-*o*-chinon 3.3.5.5-Tetraphenyl-1.2.4-trithiolan (**11**), das unter Luftausschluß in der Dunkelheit innerhalb von 3 Wochen zu 54% entsteht.



In Abwesenheit von Tetrachlor-*o*-chinon bleibt unter sonst gleichen Bedingungen das Thiobenzophenon unverändert. Nach der von uns beschriebenen Methode fällt **11** in großen Kristallen analysenrein an.

Früher wurde **11** durch Einwirkung von Luft auf **10** in sehr viel schlechteren Ausbeuten dargestellt^{9,10}. *Staudinger* und *Freudenberger*¹¹) nehmen an, daß die Einwirkung von Luft-sauerstoff auf Thiobenzophenon nach dem folgenden Schema verläuft. Die Bildung des cyclischen Trisulfides **11** würde dann durch Einwirkung von Schwefel auf Thiobenzophenon (**10**) erfolgen.



Versuche, das Trisulfid aus rhombischem Schwefel und Thiobenzophenon in Schwefelkohlenstoff zu erhalten, scheiterten¹¹).

11 wird vermutlich durch Einwirkung von atomarem Schwefel auf Thiobenzophenon gebildet.

Für diese Arbeitshypothese spricht die Tatsache, daß **11** auch bei der Einwirkung von Licht auf Thiobenzophenon¹²) entsteht. Die Bildung von atomarem Schwefel im Reaktionsgemisch von Thiobenzophenon und Tetrachlor-*o*-chinon ließe sich durch die Annahme einer Zwischenverbindung erklären, welche unter Bildung von atomarem Schwefel zerfällt. Die Bildung und Beteiligung atomaren Schwefels bei organischen Reaktionen wird jetzt in steigendem Maße sowohl bei Dunkel- als auch bei Licht-Reaktionen angenommen¹³).

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft*, Berlin, danken wir für finanzielle Unterstützung und Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen.

9) *A. Schönberg, O. Schütz* und *S. Nickel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

10) *H. Staudinger* und *H. Freudenberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

11) *H. Staudinger* und *H. Freudenberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1836 (1928).

12) *G. Tsuchihashi, M. Yamauchi* und *M. Fukuyama*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1971; dort weitere Literaturhinweise.

13) *O. M. Nefedow* und *M. N. Manakow*, Angew. Chem. **78**, 1039 (1966), dort S. 1055; s. hier auch weitere Literaturhinweise; Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1021 (1966).

Beschreibung der Versuche

9',10-Epithio-9-[fluorenyl-(9')]-9,10-dihydro-anthracen (2): Zu 1.78 g (0.01 Mol) *Anthracen* in 50 ccm Benzol wurden 1.96 g (0.01 Mol) *Thiofluorenon (1)* gegeben. Das Reaktionsgemisch enthielt bereits nach etwa 5 Min. — neben **1** und *Anthracen* — als feste Phase farblose Kristalle des Adduktes. Nach etwa 2 Stdn. war die Reaktion beendet, es wurde abfiltriert und der Niederschlag mit Benzin (40–60°) gewaschen. Man erhielt 3.29 g (88%) analysenreine, farblose Nadelchen von **2**. Schmp. 144–145°, rote Schmelze.

$C_{27}H_{18}S$ (374.5) Ber. C 86.60 H 4.84 S 8.56 Gef. C 86.68 H 4.91 S 8.47

3,6-Dihydro-3,6-methano-2H-thiopyran-2-spiro-9'-fluoren (3): 1.96 g (0.01 Mol) **1** wurden in 50 ccm Benzin (40–60°) suspendiert und mit 1 ccm frisch dest. *Cyclopentadien* (0.01 Mol = 0.81 ccm) versetzt. Unter geringer Selbsterwärmung trat sofortige Entfärbung der schwach grün gefärbten Lösung auf. Bereits nach etwa 1 Min. enthielt das Reaktionsgemisch als feste Phase — neben **1** — farblose Kristalle des Adduktes. Nach Stehenlassen über Nacht bei –20° wurde abfiltriert und mit wenig Benzin (40–60°) gewaschen: 2.45 g (93%) farblose, analysenreine Kristalle von **3**. Schmp. 126–128°, gelbe Schmelze.

$C_{18}H_{14}S$ (262.4) Ber. C 82.40 H 5.38 S 12.22 Gef. C 82.49 H 5.33 S 12.39

NMR¹⁴⁾: arom. H: m von ca. 7.0 bis ca. 7.8 (8); 2 olefin. H: 2m 6.76 (1), 6.03 (1); 2 tert. H: 2m 4.44 (1), 3.03 (1); CH₂: 2m ca. 2.65 (1), ca. 1.80 (1).

3,4,5,6-Tetrachlor-3,6-dihydro-3,6-[dioxoäthano]-2H-thiopyran-2-spiro-9'-fluoren (4): 3.92 g (0.02 Mol) **1** und 4.92 g (0.02 Mol) *Tetrachlor-o-chinon* wurden in 100 ccm absol. Äther im verschlossenen Gefäß 5 Tage bei –5° stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig absol. Äther gewaschen: 7.28 g (82%) gelbe, analysenreine Kristalle von **4**. Schmp. 93–94°, rote Schmelze.

$C_{19}H_8Cl_4O_2S$ (442.2) Ber. C 51.61 H 1.82 Cl 32.08 S 7.25
Gef. C 51.69 H 1.97 Cl 32.07 S 7.23

IR: ν_{CO} 1750 und 1765/cm (in KBr bzw. Nujol).

Retro-Diels-Alder-Reaktion des Adduktes 2: 3.75 g (0.01 Mol) **2** wurden in 100 ccm Chloroform von 50° suspendiert. Dabei löste sich **2** teilweise und färbte die Lösung grün (Farbe des Thiofluorenon). Bei dieser Innentemperatur wurden portionsweise 1.92 g (0.01 Mol) *9-Diazo-fluoren* in fester Form zugesetzt, wobei jedesmal eine starke Gasentwicklung stattfand. Nach beendeter Reaktion war die Lösung gelbrot, und farblose Kristalle fielen aus. Das Chloroform wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 400 ccm Xylol aufgenommen und mit 4 g *Kupferpulver* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die rote Lösung heiß filtriert, der Kupferpulver-Rückstand zweimal mit je 50 ccm heißem Xylol ausgewaschen und das Xylol i. Vak. entfernt. Bei 160–165° Badtemperatur sublimierte i. Vak. aus dem festen Rückstand eine Substanz, die nach Umkristallisation aus Äthanol durch Analyse und Mischprobe als *Anthracen* identifiziert wurde. Ausb. 3.63 g (92%). Der Sublimationsrückstand (3.15 g) ergab aus Chloroform/Äthanol (1 : 7) 2.75 g (84%) analysenreine, rote Nadeln von *Bis-biphenylen-äthylene (7)*⁵⁾. Mischprobe und Analyse.

Retro-Diels-Alder-Reaktion des Adduktes 3: 2.62 g (0.01 Mol) **3** in 20 ccm Chloroform wurden mit 1.92 g (0.01 Mol) *9-Diazo-fluoren* versetzt. Nach einem Tag (Raumtemperatur,

¹⁴⁾ Das NMR-Spektrum wurde in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit dem Varian A-60 bei Raumtemperatur gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Die Lage der Signale wird in δ -Werten angegeben.

Lichtausschluß) war die dunkelrote Lösung entfärbt und Kristallisation setzte ein. Es wurden 100 ccm Benzin (40–60°) zugesetzt, einen Tag bei –20° stehengelassen, abfiltriert und mit wenig Benzin (40–60°) gewaschen: 3.20 g (89%) **6**⁵⁾ in farblosen, analysenreinen Nadeln. Mischprobe und Analyse.

Retro-Diels-Alder-Reaktion des Adduktes 4: 2.21 g (5 mMol) **4** wurden mit 50 ccm Benzol übergossen und portionsweise mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan* in fester Form versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung war die Reaktion nach etwa 5 Min. beendet und die vorher dunkelrote Lösung gelblich geworden. Nach Zugabe von weiteren 150 ccm Benzol und 1 g *Kupferpulver* wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und das Benzol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an neutralem Aluminiumoxid¹⁵⁾ chromatographiert. Elution mit Benzin (60–70°) lieferte 1.92 g (93%) *4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-diphenyl-1.3-benzodioxol* (**9**) (Mischprobe und Analyse). Anschließende Elution mit Benzol lieferte 1.60 g (97%) *Diphenyldibenzofulven* (**8**) (Mischprobe und Analyse).

3.3.5.5-Tetraphenyl-1.2.4-trithiolan (**11**): 2.33 g *Thiobenzophenon* und 1.28 g *Tetrachlor-o-chinon* wurden mit 50 ccm absol. Äther übergossen. Durch die Lösung wurde dann 5 Min. Reinstickstoff geleitet und das verschlossene Gefäß bei +2° unter Lichtausschluß stehengelassen. Nach 3 Wochen waren große farblose Kristalle ausgefallen, sie wurden abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. 0.90 g (54%) analysenreine, farblose Kristalle von **11**. Schmp. 128°, tiefblaue Schmelze. (Lit.¹⁶⁾: etwa 124°).

C₂₆H₂₀S₃ (428.6) Ber. C 72.86 H 4.70 S 22.44 Gef. C 72.69 H 4.80 S 22.35

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde ein Blindversuch ohne Zusatz von Tetrachlor-o-chinon durchgeführt. Die tiefblaue Lösung war nach 3 Wochen unverändert. Nach Umsetzen dieser Lösung mit *Phenyldiazomethan* konnten wir 80% *1.1.2-Triphenyl-äthylensulfid*⁴⁾ isolieren.

¹⁵⁾ Aluminiumoxid, neutral, für Säulenchromatographie der Fa. Riedel de Haen, Berlin.

¹⁶⁾ A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2175 (1928).