

Alexander Schönberg, Emil Frese, Werner Knöfel und Klaus Praefcke

Organische Schwefelverbindungen, LX¹⁾

Über Reaktionen von Diaryldiazomethanen mit Dixanthogenen unter Bildung von Diarylmethylen-bis-xanthogenaten und deren Fragmentierung

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 14. Oktober 1969)



Die unter S—S-Insertion verlaufenden Reaktionen der Diaryldiazomethane **1** mit den Dixanthogenen **2** führen gemäß (2) zu den Diarylmethylen-bis-xanthogenaten **3**, deren Konstitution durch direkten Vergleich mit den aus den gem. Dichloriden **4** und den Kaliumxanthogenaten **5** nach (3) gewonnenen Verbindungen sowie durch die NMR-Spektren sichergestellt wurde. Dibenzyl- und Dibenzoyldisulfid sowie Tetramethyl-thiuramdisulfid lassen sich mit Diphenyldiazomethan nicht analog umsetzen. Die Bis-xanthogenate **3** fragmentieren bei Raumtemp. in Festsubstanz mit Ausnahme der Diphenyl-Derivate **3a** und **3e**, in Lösungsmitteln jedoch ohne Ausnahme, in die entsprechenden Thioketone, siehe Gleichungen (4)–(6). Wärmezufuhr und Lösungsmittel wie Äthanol, DMF oder Pyridin begünstigen die Fragmentierung, deren Mechanismus diskutiert wird.

Organic Sulfur Compounds, LX¹⁾

The Formation of Methylene Bixanthogenates by Action of Diaryldiazomethanes on Dialkyl Xanthogen Disulfides and their Fragmentation

S—S-Insertion reactions were observed when diaryldiazomethanes **1** were allowed to react with dialkyl xanthogen disulfides **2** (see (2)). Identification of the reaction products as methylene bixanthogenates **3** was confirmed by additional preparation of **3** by reaction of the gem. dichlorides **4** with potassium xanthogenates **5** (see (3)) as well as by the n.m.r. spectra. Dibenzyl-, dibenzoyl-disulfides, and tetramethyl-thiuramdisulfide do not undergo an analogous reaction with diphenyldiazomethane. The bixanthogenates **3** decompose at room temperature in the solid state and in solution to give the corresponding thioketones (see (4)–(6)). The diaryl derivatives **3a** and **3e**, however, are stable in the solid state. The fragmentation is facilitated by using ethanol, dimethylformamide or pyridine as solvents. The mechanism of the fragmentation is discussed.

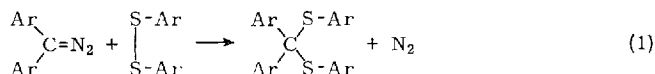


Unter der sehr großen Zahl von Umwandlungsreaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit fremden Reaktionspartnern gibt es auch einige, die mit Disulfiden — wenigstens formal — unter Insertion der Methylen- in die S—S-Gruppe verlaufen²⁾.

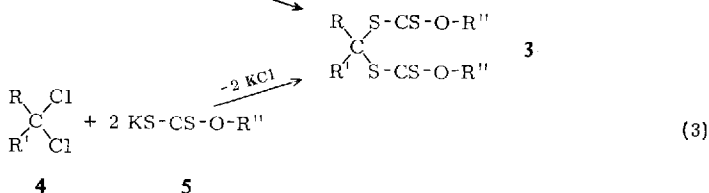
¹⁾ LIX. Mittel.: A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 102, 2557 (1969).

²⁾ Zusammenstellung dieser Beispiele bei B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 698, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Dies ist zuerst bei der Einwirkung von Diaryldiazomethanen auf Diaryldisulfide nach (1) beobachtet^{3,4)} worden.



In einer vorläufigen Mitteilung⁵⁾ haben wir über eine analoge S—S-Insertionsreaktion an einem Dixanthogen — Bis-[alkoxy-thioformyl]-disulfid — berichtet. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Versuchsbedingungen und der Erweiterung dieser Synthese.



Diazomethane 1 und gem. Dichloride 4		Dixanthogene 2 und Kaliumxanthogenate 5	
	R	R'	R''
1a, 4a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2a, 5a C ₂ H ₅
1b, 4b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	2b, 5b CH(CH ₃) ₂
1c, 4c	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	
1d, 4d	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	
Methylen-bis-xanthogenate 3			
	R	R'	R''
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
c	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
d	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
f	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂
g	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂
h	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂

Die Umsetzungen der Diazomethane 1 mit den Dixanthogenen 2 gemäß (2) werden in Benzol oder Benzin (90—100°) durchgeführt. Reaktionsdauer und Reaktions-temperaturen sind sowohl von den umzusetzenden Diazomethanen als auch von den

³⁾ A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 440 (1929).

⁴⁾ A. Schönberg und Th. Stolpp, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3102 (1930).

⁵⁾ A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2487.

Dixanthogenen abhängig. So reagiert z.B. Diphenyldiazomethan (**1a**) mit **2a** bei Raumtemperatur unter Bildung des Methylen-bis-xanthogenats **3a**. Das Dixanthogen **2b** dagegen bewirkt beim Raumtemperaturversuch lediglich die zum Tetraphenyläthylen führende Zersetzung des Diazomethans **1a** und bleibt selbst unverändert. Wird der gleiche Versuch jedoch bei ca. 90° vorgenommen, so resultiert das gewünschte Bis-xanthogenat **3e**.

Für die nach (3) verlaufenden Umsetzungen der gem. Dichloride **4** mit den Kaliumxanthogenaten **5** gelten ebenfalls die schon früher ausführlich erläuterten Versuchsbedingungen⁶⁾. Nach dieser Methode haben wir **3b** und **3e–3h** neu dargestellt. **3d** war weder nach dieser noch nach der Umsetzung gemäß (2) analysenrein zu erhalten. Umlösungsversuche führten rasch zum Zerfall, der weiter unten ausführlich diskutiert wird. Die Darstellung von **3h** war nur nach der Kaliumxanthogenat-Methode gemäß (3) möglich.

Konstitutionsbeweis: Der Vergleich der nach (3) gewonnenen Methylen-bis-xanthogenate **3** mit den nach (2) hergestellten hat die Strukturen letzterer sichergestellt.

Auch die Kernresonanzspektren bestätigen die Konstitutionen. Die NMR-Daten sind zusammen mit denen der Dixanthogene **2a** und **2b** sowie des Grundkörpers der *O,O'*-Diäthyl-Reihe, $C_2H_5O-CS-S-CH_2-S-CS-OC_2H_5$ ⁶⁾, dem Methylen-bis-äthylxanthogenat in der Tab. aufgeführt.

Aliphatische Protonen-Resonanzen^{7,8)} der Dixanthogene **2a**, **2b** und der Methylen-bis-xanthogenate **3**

	$N(CH_3)_2$	OCH_3	S	CH_2-S	$S-C-S$ O- $\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_3}$	$S-C=S$ O- $\overset{\alpha}{CH}-\overset{\beta}{(CH_3)_2}$
2a					α) q 4.76 (4) β) t 1.43 (6)	
2b						α) h 5.76 (2) β) d 1.41 (12)
$CH_2[SC(S)OC_2H_5]_2$ ⁹⁾			s 4.88 (2)		α) q 4.73 (4) β) t 1.43 (6)	
3a					α) q 4.27 (4) β) t 0.86 (6)	
3b		s 3.84 (3)			α) q 4.30 (4) β) t 0.90 (6)	
3c		s 3.85 (6)			α) q 4.33 (4) β) t 0.94 (6)	
3e						α) h 5.45 (2) β) d 0.86 (12)
3f		s 3.82 (3)				α) h 5.47 (2) β) d 0.87 (6) $\beta')$ d 0.92 (6)
3g		s 3.85 (6)				α) h 5.50 (2) β) d 0.93 (12)
3h	s 2.98 (12)					α) h 5.49 (2) β) d 0.93 (12)

Die Alkylprotonen der Xanthogen-Seitenketten sind mit einer Ausnahme (vgl. **3f**) jeweils magnetisch äquivalent. Das gleiche trifft für die in *p*-Position an den beiden Phenylresten befindlichen Methoxy- und Dimethylaminogruppen zu.

Die magnetische Nichtäquivalenz der Isopropylgruppen in **3f** scheint darauf hinzudeuten, daß diese Verbindung in einer bevorzugten Konformation vorliegt, eine Erklärung, die auch zur Deutung der magnetischen Ungleichheit der OCH₂-Protonen in 2-Nitro-2-methyl-propandiol-(1.3)¹⁰⁾ und Acetaldehyd-diäthylacetal¹¹⁾ angenommen worden ist.

Die aliphatischen Protonen der Xanthogen-Seitenketten in **3a** bis **3h** sind relativ zu denen in **2a**, **2b** und CH₂[SC(S)OC₂H₅]₂^{6,9)} zu höheren magnetischen Feldern verschoben. Diesen Effekt führen wir auf den Ringstrom der in **3a** bis **3h** vorhandenen Phenylringe zurück, durch den Protonen, die sich ober- oder unterhalb der Ebene eines aromatischen Ringes befinden, zu höheren magnetischen Feldern verschoben werden¹²⁾.

Versuche, die nach (2) durchgeführte Reaktion auf andere Disulfidtypen, z. B. Dibenzyl- und Dibenzoyldisulfid sowie Tetramethyl-thiuramdisulfid zu übertragen, schlugen fehl. Sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem Benzol wurden die Disulfide zu ca. 90% unverändert zurückgewonnen.

Fragmentierung der Methylen-bis-xanthogenate 3

Schon früher⁶⁾ haben wir auf die unter Gasentwicklung und Thioketonbildung verlaufende Zersetzung von **3** im oder oberhalb des Schmelzpunkts hingewiesen und auch einen Thermolyseversuch beschrieben.

Wir haben nunmehr auch die *O,O'*-Diisopropyl-Verbindung **3f** der Thermolyse bei ca. 155° unterworfen und das dabei entstandene ölige Thioketon **6a** mit 9-Diazafluoren (**1e**) nach (4) in das Thiiran **7a** übergeführt.

Selbst bei Raumtemperatur findet innerhalb mehrerer Monate unter Licht- und Luftausschluß bei **3b**–**3d** und **3f**–**3h** in Festsubstanz eine Fragmentierung zu den entsprechenden Thioketonen statt. Eine solche tritt bei den Diphenyl-Derivaten *nicht* auf. **3a** liegt nach 30 Monaten noch unverändert vor.

⁶⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 716 (1968).

⁷⁾ Die NMR-Spektren (δ -Skala) sind in CDCl₃ mit dem Varian A 60 gegen TMS als inneren Standard aufgenommen. s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und h = Heptett. Die Kopplungskonstanten betragen etwa 7 Hz. In Klammern ist die Protonenzahl aufgeführt.

⁸⁾ Die arom. Protonenresonanzen haben wir nicht tabelliert. Ihre Resonanzbereiche liegen im Mittel zwischen δ 6.8 und 7.8 ppm. Die Integrationswerte sind für jede in der Tabelle aufgeführte, aromatische Reste enthaltende Verbindung korrekt.

⁹⁾ Die Verbindung (CH₃)₂CHO–CS–S–CH₂–S–CS–OCH(CH₃)₂, Grundkörper der Methylen-bis-xanthogenate **3e** bis **3h**, haben wir durch Einwirkung von Kaliumisopropylxanthogenat auf Dichlor-, Dibrom- oder Dijodmethan nicht rein erhalten können.

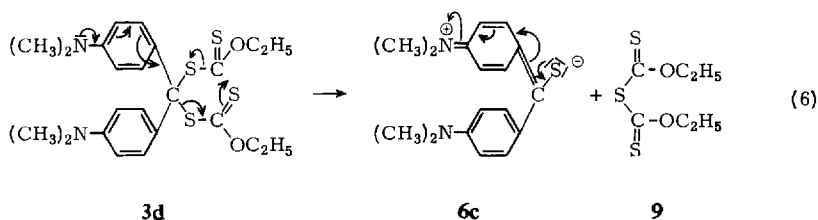
¹⁰⁾ P. M. Nair und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4565 (1957), dort Fußnote⁵⁾ und F. Hruska, T. Schaefer und C. A. Reilly, Canad. J. Chem. **42**, 697 (1964).

¹¹⁾ P. R. Shafer, D. R. Davis, M. Vogel, K. Nagarajan und J. D. Roberts, Proc. nat. Acad. Sci. USA **47**, 49 (1961).

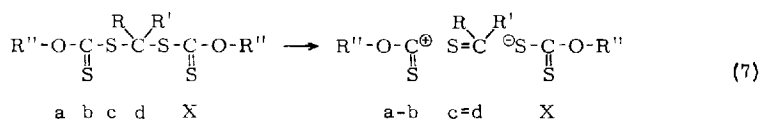
¹²⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 180, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London 1959.

dessen blauer Lösungsfarbe gut beobachten. Die Reaktionslösung ist zunächst gelb, nach ca. 5 Stdn. grünblau und nach 24 Stdn. tiefblau. Die nach 72 Stdn. vorgenommene Umsetzung des Thiobenzophenons mit Diphenyldiazomethan (**1a**) zeigt aufgrund der erhaltenen Menge an Tetraphenylthiiran, daß diese Fragmentierung nahezu quantitativ verlaufen ist. Es ist hervorzuheben, daß während des gleichen Zeitraumes und bei gleicher Raumtemperatur das in absol. *Benzol* gelöste **3a** unverändert geblieben ist.

Reaktionsmechanismus: Das nicht analysenrein erhaltene, sehr instabile Methylenebis-xanthogenat **3d** zeigt recht deutlich den begünstigenden Einfluß eines starken Elektronendonators auf die Fragmentierung. Der Mechanismus kann mit Hilfe einer synchron verlaufenden, dem *Grob*-Schema¹³⁾ a—b—c—d—X entsprechenden Elektronenverschiebung gemäß (6) gedeutet werden.



Ob beispielsweise bei der Fragmentierung in Pyridin neben dem einstufigen, synchronen Prozeß ein weiterer, zweistufiger Mechanismus abläuft, ist noch nicht geklärt. Allgemein treten entsprechend dem *Grob*-Schema¹³⁾ a—b als elektrofuge und X als nucleofuge Gruppe nach (7) aus den Methylenebis-xanthogenaten **3** aus.

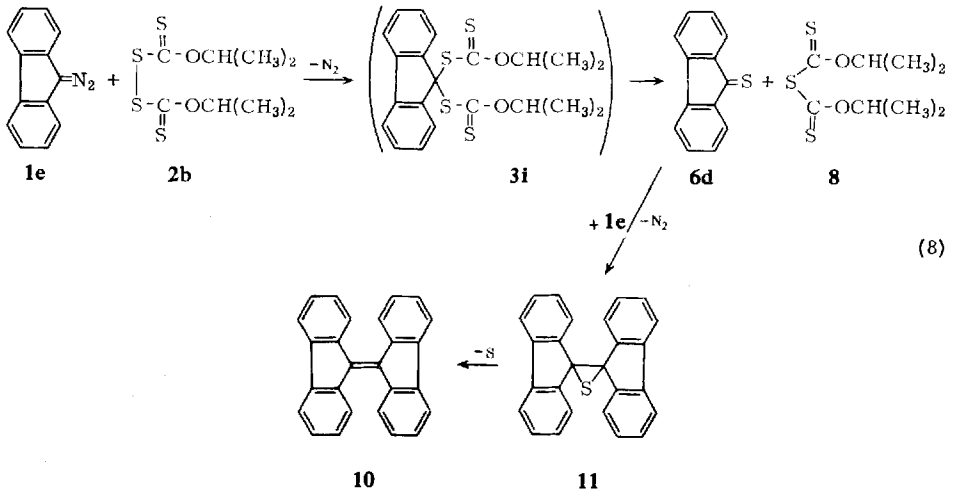


Reaktionen von 9-Diazo-fluoren (**1e**) mit den Dixanthogenen **2**

Vom Ergebnis her scheint das 9-Diazo-fluoren (**1e**) bei den Umsetzungen nach (2) eine Ausnahme zu machen. Nähere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß auch hier während der Umsetzung das Fluorenyliden-bis-xanthogenat **3i** entsteht. Während bei Raumtemperatur in *Benzol* keine nennenswerte Reaktion eintritt, wird in der Siedehitze nahezu quantitativ Bifluorenyliden (**10**) gebildet. Führt man diesen Versuch in siedendem Äthanol durch, so fällt nach einiger Zeit das Dispiro-thiiran **11** aus, das nach weiterem Kochen schließlich in das Äthylen **10** übergeht. Hierfür nehmen wir den in (8) formulierten Verlauf an.

Danach setzt sich **1e** mit **2b** zum Bis-xanthogenat **3i** um, das aufgrund des Wärme- und Lösungsmiteleinflusses in Thiofluorenon (**6d**) und Xanthogensäureanhydrid **8** fragmentiert. **6d** ist sehr reaktionsfreudig und setzt sich rasch mit in der Reaktionslösung vorhandenem **1e** zum Thiiran **11** um. Dieses zerfällt in siedendem *Benzol*

¹³⁾ C. A. *Grob*, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 535 (1969).



(homogene Lösung) rascher als in siedendem Äthanol (heterogenes Gemisch) in das Äthylen **10** und elementaren Schwefel, eine Beobachtung, die mit reinem Thiiran **11** kontrolliert wurde. Die säulenchromatographische Aufarbeitung eines nach (8) in siedendem Äthanol durchgeführten Ansatzes erbrachte neben dem zuvor abfiltrierten Thiiran **11** elementaren Schwefel, das Äthylen **10**, *O,O'*-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid (**8**) und nicht umgesetztes Dixanthogen **2b**, Produkte, die auf einen Reaktionsablauf nach (8) hinweisen.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft, Berlin*, und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Frau Dr. *U. Fauss* für die Ausführung der Analysen und Fräulein *A. Naumann* für die Aufnahme der NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Diphenylmethylene-bis-äthylxanthogenat (3a): 2.42 g (0.01 Mol) *Bis-äthylxanthogen (2a)* in 30 ccm Benzol wurden mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan (1a)* 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in Benzin (90–100°) aufgenommen. Nach Stehenlassen in der Tiefkühltruhe fielen farblose Kristalle, Ausb. 1.33 g (33%), Schmp. 155–156° (Lit.⁶⁾: 156°). Oberhalb des Schmp. tritt Zersetzung unter starker Gasentwicklung und tiefer Blaufärbung (Thiobenzophenon) ein.

[Phenyl-(4-methoxy-phenyl)-methylene]-bis-äthylxanthogenat (**3b**)

a) 2.42 g (0.01 Mol) **2a** wurden mit 2.24 g (0.01 Mol) *Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan (1b)* in 100 ccm absol. Benzol unter Stickstoff 4.5 Stdn. erhitzt und danach 8 Stdn. stehengelassen. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Äthanol oder Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 2.95 g (67%), Schmp. 131–133° (oberhalb Zers. unter Gasentwicklung und tiefer Blaufärbung).

$C_{20}H_{22}O_3S_4$ (438.7) Ber. C 54.76 H 5.06 O 10.94 S 29.24
 Gef. C 54.99 H 4.96 O 11.09 S 28.98
 Mol.-Gew. 433 (osmometrisch)

b) 4.24 g (0.02 Mol) *4-Methoxy-benzophenon* wurden mit 30 ccm *Oxalylchlorid* 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; dann wurde mit warmem Benzin (90–100°) vermischt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der aus *Dichlor-phenyl-[4-methoxy-phenyl]-methan* (**4b**) bestehende Rückstand wurde in 125 ccm absol. Glykoldimethyläther während 30 Min. zu einer stark gerührten, 40–45° warmen Lösung von 6.40 g (0.04 Mol) *Kaliumäthylxanthogenat* (**5a**) in 75 ccm absol. Glykoldimethyläther getropft. Nach dem Erkalten wurde in 1 l Wasser gegeben und der abfiltrierte, getrocknete Rückstand **3b** aus Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 7.84 g (90%), Schmp. und Misch-Schmp. 131–133°.

[*Bis-(4-methoxy-phenyl)-methylen*]-*bis-äthylxanthogenat* (**3c**): 2.42 g (0.01 Mol) **2a** und 2.54 g (0.01 Mol) *4,4'-Dimethoxy-diphenyldiazomethan* (**1c**) wurden in 30 ccm absol. Benzol unter Stickstoff und Lichtausschluß 50 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Eine deutliche Gasentwicklung war zu beobachten. Die gelbe Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und **3c** aus Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 3.95 g (84%), Schmp. 149–150° (Lit.⁶): 148–150°), Zers. unter Blaufärbung. Misch-Schmp. ohne Depression.

[*Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen*]-*bis-äthylxanthogenat* (**3d**)

a) 0.61 g (2.5 mMol) **2a** wurden in 70 ccm absol. Benzin (90–100°) mit 0.70 g (2.5 mMol) *4,4'-Bis-dimethylamino-diphenyldiazomethan* (**1d**)¹⁴ versetzt, wonach starke Gasentwicklung erfolgte. Nach 30 Stdn. Rühren bei Raumtemp. unter Stickstoff wurde i. Vak. eingeeengt und das ausgefallene grünliche **3d** abfiltriert. Ausb. 0.97 g (78%). Das Produkt war nicht analysenrein und ließ sich aus den üblichen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren. **3d** färbt sich ab 80° dunkelrot.

b) 3.23 g (0.01 Mol) *Dichlor-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan* (**4d**)¹⁵ in 100 ccm Wasser wurden während 15 Min. zu einer stark gerührten Lösung von 3.20 g (0.02 Mol) *Kaliumäthylxanthogenat* (**5a**) in 100 ccm Wasser getropft. Das ockerfarbene **3d** wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Eigenschaften wie unter a).

Diphenylmethylen-bis-isopropylxanthogenat (**3e**)

a) 2.70 g (0.01 Mol) *Bis-isopropylxanthogen* (**2b**) und 1.94 g (0.01 Mol) **1a** wurden in 120 ccm Benzin (90–100°) 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der i. Vak. eingeeengten gelben Lösung fiel in der Tiefkühltruhe **3e**, das aus Benzin (90–100°) oder Äthanol umgelöst wurde. Ausb. 2.90 g (66%), Schmp. 162° (Zers. unter Gasentwicklung und Blaufärbung).

C₂₁H₂₄O₂S₄ (436.7) Ber. C 57.76 H 5.54 S 29.37 Gef. C 57.69 H 5.77 S 29.37

b) Ansatz wie unter a), jedoch bei Raumtemp. stehengelassen. Durch fraktioniertes Kristallisieren wurde nach 20 Tagen aus der gelben Lösung nahezu quantitativ *Tetraphenyl-äthylen* (Misch-Schmp.) und unverändertes **2b** erhalten.

c) Zu einer 60–70° warmen Lösung von 6.96 g (0.04 Mol) *Kaliumisopropylxanthogenat* (**5b**) in 100 ccm absol. Äthanol wurden unter starkem Rühren 4.34 g (0.02 Mol) *Dichlor-diphenyl-methan* (**4a**) in 50 ccm absol. Äthanol getropft. Nach dem Erkalten wurde in 500 ccm Wasser eingerührt und das abfiltrierte getrocknete **3e** aus Benzin (90–100°) oder Äthanol umgelöst. Ausb. 8.12 g (93%), Schmp. und Misch-Schmp. 162°.

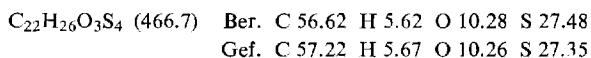
[*Phenyl-(4-methoxy-phenyl)-methylen*]-*bis-isopropylxanthogenat* (**3f**)

a) 2.70 g (0.01 Mol) **2b** wurden mit 2.24 g (0.01 Mol) **1b** in 130 ccm absol. Benzol unter Stickstoff und Rückfluß 5 Stdn. erhitzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde i. Vak. auf ca. 25 ccm eingeeengt, mit etwa der gleichen Menge Benzin (60–70°) vermischt und in der Tief-

¹⁴) M. I. Gillibrand und A. H. Lamberton, J. chem. Soc. [London] 1949, 1883.

¹⁵) H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3981 (1909).

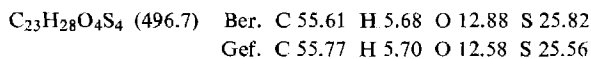
kühlruhe stehengelassen. **3f** wurde aus Benzin (60–70°) umgelöst. Ausb. 4.15 g (89%), Schmp. 133–134° (oberhalb Zers. unter Gasentwicklung und Blaufärbung).



b) 5.34 g (0.02 Mol) **4b** (wie für **3b** unter b) dargestellt) wurden mit 6.96 g (0.04 Mol) **5b** wie zur Darstellung von **3b** unter b) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 8.50 g (90%), Schmp. und Misch-Schmp. 133–134°.

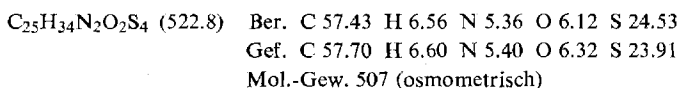
[*Bis*-(4-methoxy-phenyl)-methylen]-bis-isopropylxanthogenat (**3g**)

a) 2.70 g (0.01 Mol) **2b** wurden mit 2.54 g (0.01 Mol) **1c** in 80 ccm absol. Benzol unter Stickstoff und Lichtausschluß bei Raumtemp. 7 Tage stehengelassen (leichte Gasentwicklung), dann i. Vak. eingengt und mit Benzin (60–70°) vermischt. In der Tiefkühltruhe fiel **3g**, das aus Benzin (60–70°) umgelöst wurde. Ausb. 4.05 g (81%), Schmp. 149° (Zers. unter Gasentwicklung und Blaufärbung).



b) 5.94 g (0.02 Mol) *Dichlor-bis*-(4-methoxy-phenyl)-methan (**4c**)¹⁵ wurden mit 6.96 g (0.04 Mol) **5b**, wie für **3b** unter b) beschrieben, umgesetzt. Ausb. 8.94 g (90%), Schmp. und Misch-Schmp. 149°.

[*Bis*-(4-dimethylamino-phenyl)-metylen]-bis-isopropylxanthogenat (**3h**): 3.23 g (0.01 Mol) **4d**¹⁵ in 100 ccm Wasser wurden während 20 Min. zu einer stark gerührten Lösung von 3.48 g (0.02 Mol) **5b** in 100 ccm Wasser getropft. Das abfiltrierte **3h** wurde mit wenig kaltem Aceton digeriert. Die zurückbleibenden gelben Kristalle wurden aus Benzin (90–100°) umgelöst. Ausb. 3.50 g (67%). Bei 122–125° Teilschmelze, da in diesem Bereich das bei 202°¹⁶) schmelzende 4,4'-*Bis*-dimethylamino-thiobenzophenon (**6c**) entsteht.



Umsetzungen von 9-Diazo-fluoren (1e) mit den Dixanthogenen 2

a) 2.70 g (0.01 Mol) **2b** wurden mit 1.92 g (0.01 Mol) **1e** in 75 ccm absol. Benzol unter Stickstoff 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen, dann i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in heißem Äthanol gelöst. Es fielen zunächst 1.72 g (90%) unverändertes **1e** (Misch-Schmp.). Ein Reaktionsprodukt konnte nicht beobachtet werden.

b) Der Ansatz wie unter a) wurde 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an aktivem Aluminiumoxid (neutral) der Säulenchromatographie unterworfen. Eluieren mit Benzin (60–70°) ergab 0.29 g elementaren Schwefel (90%, bezogen auf das Thiiran **11**) und mit Benzin (60–70°)/Benzol (8 : 2) 1.51 g *Bifluorenyliden* (**10**) (92%, bezogen auf das eingesetzte **1e**), das durch Misch-Schmp. identifiziert wurde.

c) Die unter a) aufgeführten Mengen wurden in 100 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach 2.5 Stdn. wurde heiß filtriert. Es hinterblieben 0.115 g *Dispiro*[fluoren-9,2'-thiiran-3',9''-fluoren] (**11**), das durch Misch-Schmp.¹⁷) identifiziert wurde. Das Filtrat wurde noch 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an 200 g aktivem

¹⁶) A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 701 (1968).

¹⁷) A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 1913 (1962).

Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Elution mit Benzin (60–70°), Benzin (60–70°)/Benzol (9 : 1) lieferte in der gegebenen Reihenfolge die Produkte: 0.102 g elementaren Schwefel, 0.49 g nicht umgesetztes **2b**, 1.15 g **10** und 0.63 g *O,O'*-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid (**8**).

d) Bei den analogen Umsetzungen mit **2a** wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt.

Versuche mit Dibenzyl- und Dibenzoyldisulfid sowie mit Tetramethyl-thiuramdisulfid: Bei molarer Zugabe von **1a** oder **1e** zu in absol. Benzol gelöstem Dibenzyl-, Dibenzoyldisulfid oder Tetramethyl-thiuramdisulfid trat während dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemp. keine Reaktion ein. Die Disulfide wurden zu mehr als 90% unverändert zurückgewonnen. Zum gleichen Ergebnis führte 10stdg. Erhitzen in siedendem Benzol.

Fragmentierungen der Methylen-bis-xanthogenate 3

A) *In Festsubstanz bei Raumtemp.:* Jeweils 2.19 g (5 mMol) **3b**, 2.34 g (5 mMol) **3c** und 2.61 g (5 mMol) **3h** wurden unter Licht- und Luftausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 5 Monaten waren die Proben von **3b** und **3c** tiefblau und die von **3h** grünschwarz gefärbt. Die Probe von **3b** begann sich zu verflüssigen. Nach 10 Monaten wurde jede Probe in 75 ccm absol. Benzol gelöst und portionsweise mit **1a** bis zum Verschwinden der jeweiligen Thioketonfarbe versetzt. Die dabei von **1a** verbrauchten Mengen lassen annähernd auf die jeweilig entstandene Thioketonmenge schließen. Das aus **3b** gebildete Reaktionsgemisch verbrauchte 0.78 g (80%), das aus **3c** 0.80 g (82%) und das aus **3h** 0.50 g (52%) **1a**.

B) *In Festsubstanz bei höherer Temp. nach Gleichung (4):* 2.34 g (5 mMol) **3f** wurden unter Stickstoff 25 Min. auf 155–160° erhitzt. Der ölige Rückstand wurde in 50 ccm absol. Benzol aufgenommen und portionsweise mit 0.96 g (5 mMol) **1e** versetzt, woraufhin deutliche Gasentwicklung eintrat. Nach 12 Stdn. wurde das Benzol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig warmem Benzol gelöst und die Lösung mit heißem Benzol (60–70°) versetzt. Es fielen 1.77 g (90%) 3'-Phenyl-3'-(4-methoxy-phenyl)-spiro[fluoren-9.2'-thiiran] (**7a**), Schmp. 196–197° (Lit.¹⁶): 196–197°, Misch-Schmp. ohne Depression.

C) *In Lösung nach Gleichung (6) und (5)*

a) 2.47 g (5 mMol) **3d** (Rohprodukt) wurden in 150 ccm Benzin (90–100°) 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen in der Tiefkühltruhe wurde das ausgefallene 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (**6c**) abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde bis auf eine weitere zurückbleibende Menge **6c** in heißem Benzol (40–60°) aufgenommen. In der Tiefkühltruhe kristallisierte *O,O'*-Diäthyl-xanthogensäureanhydrid (**9**), das nochmals aus Benzin (40–60°) umgelöst wurde. Die Gesamtmenge **6c** wurde aus Benzin (90–100°) umgelöst, Ausb. 1.06 g (75%), Schmp. und Misch-Schmp. 202° (Lit.¹⁶): 202°; Ausb. 0.59 g (56%) **9**, Schmp. und Misch-Schmp. 51° (Lit.¹⁸): 52°.

b) 0.62 g (1.25 mMol) **3g** wurden in 150 ccm Äthanol unter Stickstoff und Rückfluß 24 Stdn. erhitzt. Nach ca. 10 Min. war die zuvor farblose Lösung tiefblau (Bildung des Thioketons **6b**) geworden. Bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 0.24 g (1.25 mMol) **1e** versetzt, nach 15 Stdn. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig warmem Benzol gelöst und mit Benzin (60–70°) vermischt. Es fielen 0.46 g (88%) 3',3'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-spiro[fluoren-9.2'-thiiran] (**7b**), Schmp. 182–183°. Der Misch-Schmp. 182–183° mit aus **6b** und **1e** unabhängig synthetisiertem **7b** bewies die Identität.

C₂₈H₂₂O₂S (422.5) Ber. C 79.59 H 5.25 S 7.59 Gef. C 79.65 H 5.28 S 7.65

Das vom Thiiran (**7b** befreite Filtrat wurde an 150 g aktivem Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Elution mit Benzin (60–70°)/Benzol (9 : 1) lieferte 0.24 g (88%) **8**, das durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

¹⁸) G. S. Whitby und H. Greenberg, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III **23**, 22 (1929).

c) 8.17 g (0.02 Mol) **3a** bei Raumtemp. in 50 ccm absol. *Pyridin* wurden unter Stickstoff stehengelassen. Die zunächst gelbe Lösung war nach 4 Stdn. grünblau und nach 24 Stdn. tiefblau. Nach 72 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch portionsweise mit **1a** versetzt. Die innerhalb 10 Min. stürmisch ablaufende Reaktion verbrauchte 3.53 g **1a** (91 % der ber. Menge). Nach weiteren 30 Min. Stehenlassen wurde das Gemisch in 750 ccm Wasser gegossen. Nach einigen Stdn. wurden die Kristalle abfiltriert. Die Rohausb. an getrocknetem *Tetra-phenylthiuran* betrug 6.40 g (88 %). Schmp. und Misch-Schmp. einer aus Äthanol umgelösten Probe 176 - 178°.

[393/69]