

Alexander Schönberg, Werner Knöfel, Emil Frese und Klaus Praefcke

Organische Schwefelverbindungen, LXI¹⁾

Über Reaktionen von Diaryldiazomethanen mit *O.O'*-Dialkyl-xanthogensäureanhydriden

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

Diaryldiazomethane **1** liefern mit Xanthogensäureanhydriden **2** bei Raumtemp. Thiirane **3**, die sich in der Wärme quantitativ in Derivate der α -Mercapto-diarylthionessigsäure (**6a** und **6b**) umlagern (vgl. (4)). Die Einwirkung von 9-Diazo-xanthen (**1c**) auf **2** bei Raumtemp. liefert jedoch nicht die erwarteten Thiirane, sondern ihre Umlagerungsprodukte **11** (vgl. (5)). Die Thiirane **3** liefern die entsprechenden Äthylenc **4** bei Behandlung mit Kupferpulver oder Triphenylphosphin. Pyrolyse des Äthylens **4a** ergibt das 1.3-Dithietan(1.3-Dithia-cyclobutan)-Derivat **5**, das auch bei der Reduktion von **4a** und **4b** mit Natriumborhydrid und darauffolgender Pyrolyse entsteht (vgl. (3)).

Organic Sulfur Compounds, LXI¹⁾

Reactions of Diaryldiazomethanes with *O.O'*-Dialkylxanthogenic Acid Anhydrides

Diaryldiazomethanes **1** and xanthogenic acid anhydrides **2** react at room temperature to give thiiranes **3** (see (1)), which on heating rearrange quantitatively according to (4) into derivatives of α -thio-diarylthionacetic acid (**6a** and **6b**). The action of 9-diazoxanthen (**1c**) on **2** at room temperature does not lead to the expected episulfides (thiiranes); instead, the rearranged products **11** are formed (see (5)). The thiiranes **3** are converted to the corresponding ethylenes **4** by the action of copper powder or triphenylphosphine. Pyrolysis of ethylene **4a** yields the 1.3-dithietane(1.3-dithia-cyclobutane) derivative **5**, also obtained by the reduction of **4a** and **4b** with sodium boron hydride followed by pyrolysis (see (3)).

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ und in der vorstehenden Arbeit¹⁾ haben wir berichtet, daß einige Diaryldiazomethane mit Bis-alkylxanthogenen unter S–S-Insertion zu Diarylmethylen-bis-xanthogenaten reagieren. Die Thiongruppen dieser Dixanthogene bleiben erhalten.

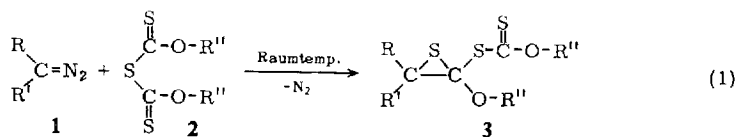
Erstmals beobachteten wir auch²⁾, daß *O.O'*-Dialkyl-xanthogensäureanhydride mit diarylsubstituierten Diazomethanen unter Stickstoffentwicklung reagieren. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen (Raumtemp. oder in der Wärme) isoliert man Thiirane **3** (Schema (1)) oder deren Umlagerungsprodukte: α -Mercapto-diarylthionessigsäure-Derivate **6** (Schema (4)).

¹⁾ LX. Mitt.: A. Schönberg, E. Frese, W. Knöfel und K. Praefcke, Chem. Ber. 103, 938 (1970), vorstehend.

²⁾ A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2487.

I. Bildung von Thiiranen aus Diaryldiazomethanen **1** und Xanthogensäureanhydriden **2** bei Raumtemperatur

Nach Schema (1) entstehen Mono-thiirane **3** mit bisher nicht gekannter Substitution.



	R	R'	R''	R	R'	R''
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2a C ₂ H ₅	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	b CH(CH ₃) ₂	b C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
				c C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂

Die zweite Thiongruppe der Anhydride bleibt unverändert, so daß es sich bei **3** auch um Xanthogensäureester handelt. Bis-thiirane entstehen nicht. So liefert die Umsetzung von **1a** mit **2a** im Verhältnis 2 : 1 bei Raumtemp. nur das Mono-thiiran **3a**. Überschüssiges **1a** spaltet Stickstoff ab und geht in Tetraphenyläthylen über. Auch von **3a** ausgehend erreicht man mit **1a** keine Bis-thiiran-Bildung. Während **3a** unverändert zurückerhalten wird, entsteht wie zuvor aus **1a** Tetraphenyläthylen.

Die Thiirane bzw. Xanthogensäureester **3** üben damit auf **1** eine ähnliche katalytische Zersetzungswirkung aus, wie es schon früher bei verschiedenen Thion- und Thion-thiol-kohlensäureestern beobachtet worden ist^{1,3)}.

Konstitutionsbeweise für 3: Elementaranalysen und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmungen⁴⁾ bestätigen die Zusammensetzung. Die Konstitutionen ergeben sich aus Folgereaktionen und Kernresonanzspektren.

a) *NMR-Spektren:* Die Thiirane **3a–3c** haben je ein Asymmetriezentrum an gleicher Stelle des Thiiran-Ringes. Nur in **3c** ist auch das zweite Thiiran-C-Atom asymmetrisch. Die geminalen aliphatischen OCH₂-Protonen der zwei Äthoxy-Reste in **3a** und jeweils die zwei Methylgruppen der zwei Isopropyl-Gruppen in **3b** und **3c** sind infolge der Chiralität dieser Thiirane magnetisch ungleich und komplizieren die NMR-Spektren. Diese Erscheinung steht in Übereinstimmung mit der Formulierung von **3**. Wir nehmen an, daß die vom Asymmetriezentrum entfernteren Isopropyl-Gruppen der Xanthogen-Seitenketten die sechs Protonen entsprechenden Dubletts um δ 1.5 ppm bilden. Das NMR-Spektrum von **3a** haben wir schon diskutiert²⁾.

Abgesehen von der Methoxy-Resonanz in **3c** unterscheiden sich die NMR-Spektren von **3b** und **3c** kaum hinsichtlich der aliphatischen Protonen-Resonanzen (Tab. 1).

Die Zuordnung der Resonanzen der tertiären Protonen in den unterschiedlichen aliphatischen Seitenketten von **3b** und **3c** ergibt sich durch Vergleich mit denen in Bis-isopropylxanthogen¹⁾, *O,O'*-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid¹⁾ und Methylenbis-isopropylxanthogenat¹⁾.

³⁾ A. Schönberg, B. König und E. Frese, Chem. Ber. **98**, 3303 (1965).

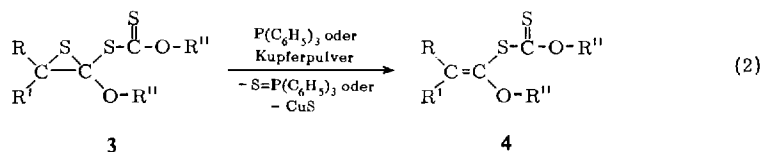
⁴⁾ Über die massenspektrometrischen Untersuchungen dieser Thiirane **3** wird demnächst berichtet werden.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen^{5,6)} der aliphatischen Protonen in **3b** und **3c**
 ($J_{vic.} = 6.3$ Hz)

	OCH ₃	$C-S-\overset{S}{\parallel}C-O-\underset{\diagup}{\underset{\diagdown}{CH}}$	$C-O-\underset{\diagup}{\underset{\diagdown}{CH}}$	$C-CH_3$
3b	—	h 5.83 (1)	m 4.33 (1)	d 1.52 (6) d 1.25 (3) d 0.97 (3)
3c	s 3.77 (3)	h 5.82 (1)	m 4.33 (1)	d 1.50 (6) d 1.25 (3) d 1.01 (3)

Dieser Resonanz-Vergleich, der in ähnlicher Weise für **3a** vorgenommen worden ist²⁾, beweist, daß keine C—S-Insertion in der Anhydrid-Gruppierung C—S—C von **2** erfolgt, sondern daß eine Thion-Gruppe in Reaktion getreten ist. Aus einer Isopropoxy-Estergruppe wird ein Isopropoxy-Ätherrest. Nur so ist die Resonanzverschiebung des tertiären Isopropoxy-Protons von $\delta \sim 5.8$ nach $\delta \sim 4.3$ ppm zu verstehen⁷⁾.

b) *Folgereaktionen*: Thiirane sind schon unter milden Bedingungen sowohl mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphin⁸⁾ als auch mit Kupferpulver⁹⁾ im Überschuß durch Eliminierung des Episulfid-Schwefels in Äthylene überführbar. So ist es uns nach beiden Verfahren gelungen, aus den Thiiranen **3** nach Schema (2) die Äthylene **4** herzustellen.



	R	R'	R''
3a, 4a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
c	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂

5) Sämtlichst Varian A 60-Spektren in CDCl₃ bei Raumtemp. Alle NMR-Daten sind in δ -Werten (ppm) angegeben und auf TMS als inneren Standard bezogen. s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, h = Heptett und m = Multiplett. In Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben.

6) Die aromat. Protonen-Resonanzen liegen im Bereich von δ 6.7 bis 7.8 ppm und sind wegen der besseren Übersicht nicht in die Tabelle aufgenommen worden. Ihr Integrationswert ist korrekt.

7) $\delta(\text{CH-O-})$ 4.00 ppm in Isopropylalkohol: N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR Spectra Catalog, Vol. 1, Varian Associates, Palo Alto, California 1962.

8) C. C. I. Culvenor, W. Davies und N. S. Heath, J. chem. Soc. [London] 1946, 1050; R. E. Davies, J. org. Chemistry 23, 1767 (1958).

9) A. Schönberg, Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 153, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Das Triphenylphosphinsulfid haben wir quantitativ isoliert und durch Mischschmp. charakterisiert. Die Konstitutionen der Äthylene ergeben sich aus den Elementaranalysen, den massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichten und den Kernresonanzspektren (Tab. 2). Als weiterer Beweis dient die Chromsäure-Oxydation des Äthylens **4a** zu Benzophenon.

Die in Tab. 2 getroffene Resonanz-Zuordnung ist wieder in Vergleich mit den NMR-Daten von Alkylxanthogensäure-Derivaten¹⁾ erfolgt.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen^{5,6)} der aliphatischen Protonen in den Äthylenen **4a–c**

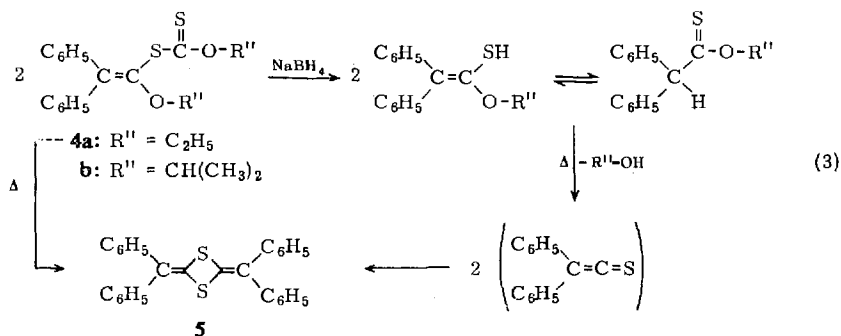
a) Äthyl-Derivat ($J_{\text{vic.}} = 7 \text{ Hz}$)

	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{--S--C=S} \\ \quad \alpha \quad \beta \\ \text{O--CH}_2\text{--CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \text{O--CH}_2\text{--CH}_3 \end{array}$
4a	—	α) q 4.64 (2) β) t 1.40 (3)	α) q 4.00 (2) β) t 1.21 (3)

b) Isopropyl-Derivate ($J_{\text{vic.}} = 6.2 \text{ Hz}$)

	OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{--S--C=S} \\ \quad \alpha \quad \beta \\ \text{O--CH(CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \text{--O--CH(CH}_3)_2 \end{array}$
4b	—	α) h 5.75 (1) β) d 1.40 (6)	α) h 4.47 (1) β) d 1.19 (6)
4c	s 3.79 (3)	α) h 5.73 (1) β) d 1.38 (6)	α) h 4.46 (1) β) d 1.20 (6)

Erhitzt man das Äthylen **4a** einige Zeit bis auf 200°, so erhält man das 1,3-Dithia-cyclobutan-Derivat **5**, zu dem man auch gelangt, wenn man die Xanthogen-Gruppe der Äthylene **4a** oder **4b** nach bekannten Verfahren¹⁰⁾ mit Natriumborhydrid reduziert und die so erhaltenen, nicht charakterisierten, öligen Diphenylthionessigsäurealkylester pyrolysiert. Über die vermutete Zwischenstufe des Diphenylthioketens isoliert man schließlich **5** (Schema 3).



Die Synthese von **5** durch Pyrolyse von Diphenylthionessigsäureestern ist erstmalig mit dem Phenylester gelungen¹¹⁾.

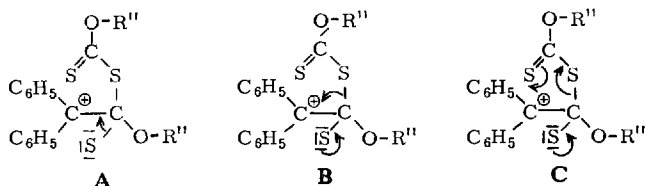
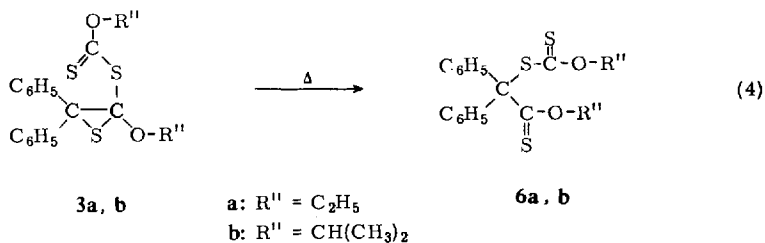
¹⁰⁾ C. G. Overberger und A. Lebovits, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4792 (1956).

¹¹⁾ A. Schönberg, L. v. Vargha und H. Kleinschmitt, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2582 (1931).

II. Umlagerung der Thiirane 3

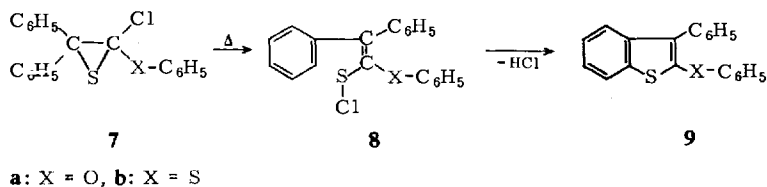
Die Verbindungen 3 nehmen unter den Thiiranen eine Sonderstellung ein. Man kann sie nicht nur als Thiirane, sondern auch als Thion-thiol-kohlensäureester, d.h. als Xanthogensäureester und als Dithio-orthocarbonsäureester betrachten.

Während aromatisch substituierte Thiirane^{9,12)} mit einer Ausnahme (siehe weiter unten) mehr oder weniger leicht elementaren Schwefel abspalten, lagern sich die Thiirane 3 thermisch in Xanthogen-diphenylthionessigsäureester 6 um.



Die völlige Ablösung des Episulfid-Schwefels aus 3 (s. Formulierung A) unterbleibt, da die Xanthogen-Gruppe sofort nach oder simultan mit der Trennung der C-S-Episulfid-Bindung entweder wie in B oder wie in C sich nucleophil an das Carbonium-C-Atom bindet. Der Episulfid-Schwefel wird zum Thion-Schwefel.

Diese neue Umlagerung ist unseres Wissens das zweite Beispiel einer Episulfid-Umlagerung. Der erste Fall wurde bei den Episulfiden 7 beobachtet, die nicht elementaren Schwefel, sondern Chlorwasserstoff abspalten und über das Schwefelchlorid 8 in Thionaphthen-Derivate 9 übergehen¹³⁾.



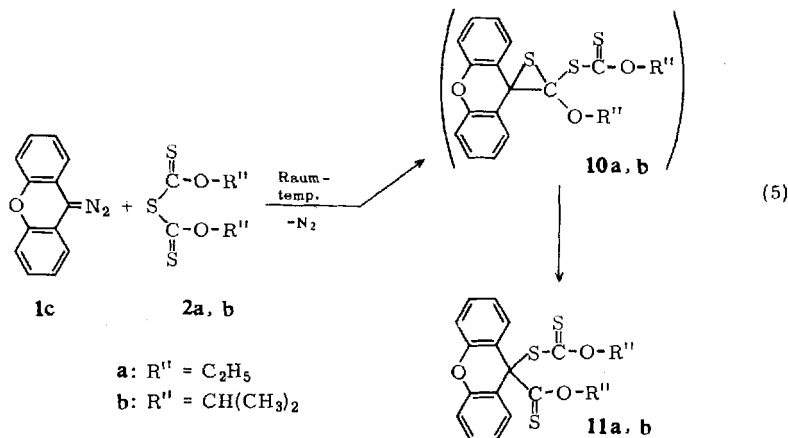
Xanthogen-diphenylthionessigsäureester 6: Zu diesen Estern gelangt man direkt, wenn die in Schema (1) eingesetzten Komponenten nicht wie dort bei Raumtemp.,

¹²⁾ M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

¹³⁾ A. Schönberg und L. v. Vargha, Liebigs Ann. Chem. 483, 176 (1930), und Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1390 (1931).

sondern z. B. in siedendem Benzol umgesetzt werden. Es ist anzunehmen, daß dabei zunächst ebenfalls die Thiirane **3** gebildet werden, die sich aber sofort thermisch zu **6** umlagern.

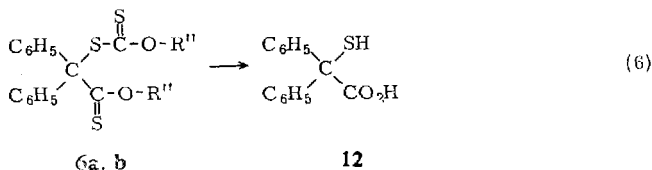
Das sehr reaktionsfähige 9-Diazo-xanthen (**1c**) stellt bei den Reaktionen nach Schema (1) eine Ausnahme dar. Es reagiert bei Raumtemp. zwar auch mit den Xanthogensäureanhydriden **2a** und **2b** unter Stickstoff-Entwicklung, jedoch entstehen nicht die erwarteten Thiirane **10**, sondern die den Umlagerungs-Produkten **6** entsprechenden Verbindungen **11** (vgl. Schema 5).



Wir nehmen an, daß auch diese Umsetzungen mit einem Angriff des 9-Diazo-xanthenes auf die Thiocarbonyl-Gruppe der Xanthogensäureanhydride **2** eingeleitet werden, die Thiirane **10** aber bei Raumtemp. unbeständig sind und sich momentan entsprechend Schema (4) in **11** umlagern.

Ebenso wenig wie mit den Diazoalkanen **1a** und **1b** haben wir auch mit 9-Diazo-xanthen eine Umsetzung mit **2a** oder **2b** im Molverhältnis 2:1 erreichen können. Neben **11** wird aus überschüssigem **1c** Xanthonazin gebildet.

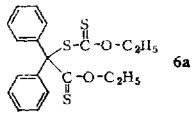
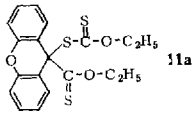
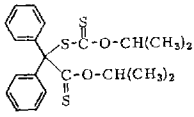
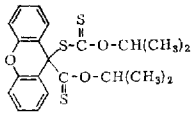
Die *Konstitutionsbeweise für 6 und 11* beruhen auf Elementaranalysen, z. T. massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichten, IR- und Kernresonanzspektren (s. Tab. 3) und im Falle **6** auf Abbaureaktionen. So sind die Verbindungen **6** in siedendem Äthanol mit wäßriger Kalilauge in α -Mercapto-diphenyllessigsäure (**12**) überführbar.



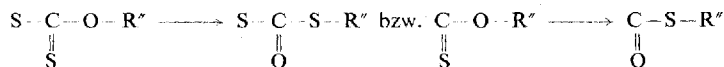
In Tab. 3 sind die Resonanzen der in den Umlagerungsprodukten **6a**, **6b**, **11a** und **11b** enthaltenen aliphatischen Protonen zugeordnet. Die Signale der Xanthen-Derivate **11a** und **11b** sind im Vergleich zu denen der Diphenylmethan-Derivate **6a** und **6b** erheblich verschoben.

Die getroffene Zuordnung ist bei **6a** und **6b** durch Vergleich mit den NMR-Daten der Äthylene **4** in Tab. 2 erfolgt, d.h. die Resonanzen größerer chemischer Verschiebung gehören zu den Xanthogen-Seitenketten. Wir halten es für wahrscheinlich, daß der gleiche Gang auch für die aliphatischen Resonanzen der Xanthen-Derivate **11a** und **11b** zutrifft.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen^{5,6)} der aliphatischen Protonen in **6a**, **6b**, **11a** und **11b**

a) Äthyl-Derivate ($J_{\text{vic.}} \approx 7$ Hz)	--O--CH ₂ --	--CH ₃
	q 4.67 (2) und q 3.90 (2)	t 1.38 (6 ¹⁴) und t 1.16
	q 4.43 (4 ¹⁴) und q 4.15	t 1.08 (6 ¹⁴) und t 0.88
b) Isopropyl-Derivate ($J_{\text{vic.}} \approx 6.3$ Hz)	--O--CH	--CH ₃
	h 5.69 (1) und h 4.37 (1)	d 1.31 (12 ¹⁴) und d 1.12
	h 5.47 (2 ¹⁴) und h 5.36	d 1.04 (6) und d 0.73 (6)

Aus den IR-Spektren, die keine CO-Bande aufweisen, und der Lage der Methylen- bzw. Methin-Resonanzen (Tab. 3), die charakteristisch für O--CH₂- bzw. O--CH- und nicht für S--CH₂- bzw. S--CH-Gruppen sind, können Umlagerungen bei der Pyrolyse nach (4) oder bei der Umsetzung nach (5) im Sinne von



ausgeschlossen werden¹⁵⁾.

¹⁴⁾ Summe der Protonen beider Resonanzen. Wegen der zu kleinen Unterschiede in den chem. Verschiebungen ist aus der Integrationskurve nicht der Wert für jede einzelne Protonengruppe zu erkennen.

¹⁵⁾ Derartige thermische Umlagerungen wurden erstmalig bei Thion-kohlensäureestern von A. Schönberg und L. v. Vargha, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 178 (1930), sowie A. Schönberg, L. v. Vargha und W. Paul, Liebigs Ann. Chem. **483**, 107 (1930), beobachtet und später auch bei einer Reihe von Xanthogensäure-Derivaten gefunden: P. V. Laakso, Suomen Kemistilehti **13B**, 8 (1940), vgl. C. A. **34**, 5059⁴ (1940), und ebenda **16B**, 19 (1943), vgl. C. A. **40**, 4687⁵ (1946). Siehe auch: T. Taguchi und M. Nakao, Tetrahedron [London] **18**, 245 (1962).

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft, Berlin*, und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* sind wir für finanzielle Unterstützungen, Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Elementaranalysen und Fräulein *A. Naumann* für die Messung der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Ausgangsstoffe sind handelsüblich oder wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im Kupferblock bestimmt.

1) *2-Äthoxy-2-[äthoxy-thiocarbonylmercapto]-3,3-diphenyl-thiiran (3a)*: 2.10 g (0.01 Mol) *O.O'-Diäthyl-xanthogensäureanhydrid (2a)* in 40 ccm Benzol wurden mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan (1a)* in fester Form versetzt. Es fand eine leichte Gasentwicklung statt. Nach vier- bis fünftägigem Stehenlassen bei Raumtemp. war die Lösung gelb. Nach Einengen i. Vak. verblieb ein gelbes Öl, das nach Zugabe von etwas Benzin (60–70°) sofort kristallisierte. Ausb. 3.09 g (82%), Schmp. 105° (aus Petroläther farblose, quaderförmige Kristalle).

$C_{19}H_{20}O_2S_3$ (376.6) Ber. C 60.60 H 5.35 S 25.55
Gef. C 60.67 H 5.30 S 25.60
Mol.-Gew. 376 (massenspektrometrisch)

2) *2-Isopropoxy-2-[isopropoxy-thiocarbonylmercapto]-3,3-diphenyl-thiiran (3b)*: 2.38 g (0.01 Mol) *O.O'-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid (2b)* in 70 ccm Benzin (40–60°) wurden mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan (1a)* in fester Form versetzt. Es fand eine schwache Gasentwicklung statt. Nach fünfzehntägigem Stehenlassen bei Raumtemp. war die Lösung gelb. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und zum gelben Öl etwas Äthanol gegeben. Die ersten Kristalle fielen nach 1- bis 2stdg. Stehenlassen bei –20° aus. Ausb. 3.40 g (84%), Schmp. 93° (aus Petroläther farblose Kristalle).

$C_{21}H_{24}O_2S_3$ (404.6) Ber. C 62.34 H 5.98 S 23.77
Gef. C 62.35 H 5.77 S 23.77
Mol.-Gew. 404 (massenspektrometrisch)

3) *2-Isopropoxy-2-[isopropoxy-thiocarbonylmercapto]-3-phenyl-3-[p-methoxy-phenyl]-thiiran (3c)*: 2.38 g (0.01 Mol) *O.O'-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid (2b)* in 30 ccm Benzol wurden mit 2.24 g (0.01 Mol) *Phenyl-[p-methoxy-phenyl]-diazomethan (1b)* in fester Form versetzt. Es trat eine starke Gasentwicklung ein. Nach dreißigstdg. Stehenlassen bei Raumtemp. war die Reaktionslösung gelb. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und zum gelben öligen Rückstand wurden 20–30 ccm Petroläther gegeben. Nach kurzer Zeit begann die Kristallisation. Ausb. 2.15 g (49%), Schmp. 101–102° (aus Petroläther farblose Kristalle).

$C_{22}H_{26}O_3S_3$ (434.6) Ber. C 60.79 H 6.03 S 22.13
Gef. C 61.07 H 6.04 S 21.80
Mol.-Gew. 434 (massenspektrometrisch)

4) *2-Äthoxy-2-[äthoxy-thiocarbonylmercapto]-1,1-diphenyl-äthylen (4a)*

a) Aus **3a** durch Entschwefelung mit *Triphenylphosphin*: 1.88 g (5 mMol) **3a** wurden in Chloroform mit 1.31 g (5 mMol) *Triphenylphosphin* 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und die Lösung des Rückstands in Äthanol 15 Stdn. bei –20° stehengelassen. Anschließend wurde das auskristallisierte *Triphenyl-*

phosphinsulfid abgesaugt (quantitat. Ausb.) und das Lösungsmittel i. Vak. verjagt. Man erhielt ein gelbes Öl mit n_D^{25} 1.6262, Ausb. 1.65 g (96%).

$C_{19}H_{20}O_2S_2$ (344.5) Ber. C 66.24 H 5.85 S 18.61

Gef. C 66.64 H 5.53 S 18.32

Mol.-Gew. 344 (massenspektrometrisch)

b) Aus **3a** durch Entschwefelung mit Kupferpulver: 0.94 g (2.5 mMol) **3a** wurden in 100 ccm Benzol mit 2 g Kupferpulver 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und i. Vak. das Benzol entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl war identisch mit dem nach Versuch 4a) hergestellten Öl. n_D^{25} 1.6262, Ausb. 0.74 g (86%).

5) 2-Isopropoxy-2-[isopropoxy-thiocarbonylmercapto]-1,1-diphenyl-äthylen (**4b**)

a) Aus **3b** durch Entschwefelung mit Triphenylphosphin: 1.01 g (2.5 mMol) **3b** wurden in 40 ccm Chloroform mit 0.655 g (2.5 mMol) Triphenylphosphin 6 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Aufarbeitung wie bei 4a) Ausb. 0.90 g (97%), Schmp. 59–60° (aus Petroläther blaßgelbe Kristalle).

$C_{21}H_{24}O_2S_2$ (372.5) Ber. C 67.70 H 6.49 S 17.21

Gef. C 67.78 H 6.61 S 17.18

Mol.-Gew. 372 (massenspektrometrisch)

b) Aus **3b** durch Entschwefelung mit Kupferpulver: 1.01 g (2.5 mMol) **3b** wurden in 80 ccm Benzol mit 2 g Kupferpulver 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Die nach Zusatz von heißem Benzin (60–70°) und Stehenlassen bei –20° erhaltenen Kristalle sind identisch mit denen nach 5a) (Schmp. und Misch-Schmp.), Ausb. 0.82 g (88%).

6) 2-Isopropoxy-2-[isopropoxy-thiocarbonylmercapto]-1-phenyl-1-[*p*-methoxy-phenyl]-äthylen (**4c**)

a) Aus **3c** durch Entschwefelung mit Triphenylphosphin: 1.09 g (2.5 mMol) **3c** wurden in 45 ccm Chloroform mit 0.655 g (2.5 mMol) Triphenylphosphin 6 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 4a). Ausb. 0.95 g (94%) gelbes Öl, n_D^{25} 1.6077.

$C_{22}H_{26}O_3S_2$ (402.6) Ber. C 65.64 H 6.51 S 15.93

Gef. C 65.84 H 6.47 S 15.64

Mol.-Gew. 402 (massenspektrometrisch)

b) Aus **3c** durch Entschwefelung mit Kupferpulver: 1.09 g (2.5 mMol) **3c** wurden in 60 ccm Benzol mit 2 g Kupferpulver 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. verjagt. Das zurückbleibende Öl war identisch mit dem nach 6a) erhaltenen, n_D^{25} 1.6077.

7) Chromsäure-Oxydation von **4a**: 1.72 g (5 mMol) **4a** wurden mit 25 g Natriumdichromat in 180 ccm Eisessig 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnte mit 500 ccm Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat und extrahierte mit Benzol. Die benzolische Lösung wurde getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhielt 0.78 g (86%) Benzophenon, das als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. und Misch-Schmp. 236–237°) identifiziert wurde.

8) 2,4-Bis-diphenylmethylene-1,3-dithietan (bzw. -1,3-dithia-cyclobutan) (**5**)

a) Durch Thermolyse von **4a**: **4a** wurde auf ca. 160–170° erhitzt. Bei dieser Temp. setzte leichtes Sieden ein. Nach ca. 3 Stdn. wurde die Temp. für eine weitere Stde. auf 200° erhöht. Der Rückstand wurde nach Abkühlen aus Benzol unter Äthanolzusatz umgelöst. Ausb. ca. 20%, Schmp. und Misch-Schmp. 260° (Lit.¹⁶⁾: 263°).

¹⁶⁾ A. Schönberg, E. Frese und K.-H. Brosowski, Chem. Ber. **95**, 3077 (1962).

b) *Durch Reduktion von 4a mit Natriumborhydrid und anschließende Thermolyse:* 1.72 g (5 mMol) **4a** in 50 ccm Dimethylformamid wurden mit 0.3 g (Überschuß) *Natriumborhydrid* versetzt. Nach ca. 2 Min. war die Lösung tiefblau und nahm nach 8–10 Min. eine grünbraune Farbe an. Nach 1 Stde. Reaktionszeit wurde mit wäßr. *Weinsäure* und danach mit viel Wasser versetzt, dann über Nacht stehengelassen und anschließend der gelbe *Diphenylthionessigsäure-äthylester* abgetrennt. Dessen Lösung in Chloroform wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb ein hellgelbes Öl, das ohne weitere Reinigung wie bei **8a**) thermisch zersetzt wurde. Ausb. 300 mg (14%), identisch mit dem nach **8a**) hergestellten **5**.

c) *Durch Reduktion von 4b mit Natriumborhydrid und anschließende Thermolyse:* 2.02 g (5 mMol) **4b** wurden wie bei **8b**) mit *Natriumborhydrid* behandelt und aufgearbeitet. Nach Thermolyse des *Diphenylthionessigsäure-isopropylesters* wie bei **8a**) beträgt die Ausb. 420 mg (20%), identisch mit dem nach **8a**) hergestellten **5**.

9) *Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-[α -äthoxythiocarbonyl-benzhydrylester] (6a)*

a) Aus *O,O'*-*Diäthyl-xanthogensäureanhydrid* (**2a**) und *Diphenyldiazomethan* (**1a**): 2.10 g (0.01 Mol) **2a** und 1.94 g (0.01 Mol) **1a** wurden in 100 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt und zum gelben Öl etwas Äthanol gegeben. Nach kurzer Zeit fielen die ersten Kristalle aus; danach wurde 12 Stdn. bei -20° stehengelassen. Ausb. 2.95 g (78%), Schmp. 64° (aus Petroläther hellgelbe Kristalle).

$C_{19}H_{20}O_2S_3$ (376.6) Ber. C 60.60 H 5.35 S 25.55

Gef. C 60.47 H 5.44 S 25.17

Mol.-Gew. 376 (massenspektrometrisch)

b) *Durch Umlagerung des Thiirans 3a:* 3.76 g (0.01 Mol) **3a** wurden in 80 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **9a**). Die isolierten hellgelben Kristalle waren identisch mit den nach **9a**) erhaltenen. Schmp. und Misch-Schmp. 64° , Ausb. quantitativ.

10) *Dithiokohlensäure-O-isopropylester-S-[α -isopropoxythiocarbonyl-benzhydrylester] (6b)*

a) Aus *O,O'*-*Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid* (**2b**) und *Diphenyldiazomethan* (**1a**): 7.15 g (0.03 Mol) **2b** und 5.83 g (0.03 Mol) **1a** wurden in 150 ccm Benzin (90–100°) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingeengt. Nach Zusatz von 30 ccm Äthanol und Stehenlassen bei -20° fielen Kristalle aus. Ausb. 8.65 g (71%), Schmp. $85-86^\circ$ (aus Petroläther hellgelbe Kristalle).

$C_{21}H_{24}O_2S_3$ (404.6) Ber. C 62.34 H 5.98 S 23.77

Gef. C 62.56 H 5.78 S 23.56

Mol.-Gew. 404 (massenspektrometrisch)

b) *Durch Umlagerung des Thiirans 3b:* 0.60 g (14.8 mMol) **3b** wurden in 60 ccm Benzin (90–100°) 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und zum gelben, öligen Rückstand etwas Äthanol gegeben. Nach kurzer Zeit fielen die ersten Kristalle aus, die mit den nach **10a**) erhaltenen identisch waren. Schmp. und Misch-Schmp. $85-86^\circ$, Ausb. quantitativ.

11) *9-[Äthoxy-thiocarbonylmercapto]-9-äthoxythiocarbonyl-xanthen (11a):* Die Lösung von 3.56 g (17 mMol) *O,O'*-*Diäthyl-xanthogensäureanhydrid* (**2a**) in 120 ccm Benzol wurde portionsweise mit 3.53 g (17 mMol) *9-Diazo-xanthen* (**1c**) in fester Form versetzt. Bei jeder Zugabe fand eine heftige Gasentwicklung statt. Nach 4- bis 5stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. war die Lösung gelb. Einengen i. Vak. lieferte ein gelbes Öl, das nach Zugabe von etwas Äthanol

sofort durchkristallisierte. Ausb. 6.20 g (94%), Schmp. 124–125° (aus Petroläther hellgelbe, quaderförmige Kristalle).

$C_{19}H_{18}O_3S_3$ (390.5) Ber. C 58.43 H 4.64 S 24.63 Gef. C 58.64 H 4.88 S 24.53

12) 9-[Isopropoxyloxy-thiocarbonylmercapto]-9-isopropoxyloxythiocarbonyl-xanthen (**11b**): Die Lösung von 2.38 g (0.01 Mol) *O,O'*-Diisopropyl-xanthogensäureanhydrid (**2b**) in 70 ccm Benzin (60–70°) wurde mit 2.08 g (0.01 Mol) 9-Diazo-xanthen (**1c**) in fester Form versetzt. Bei jeder Zugabe fand eine heftige Gasentwicklung statt. Nach 5stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. war die Lösung gelb, und am Boden des Gefäßes befand sich etwas Xanthonazin (75 mg), von dem abfiltriert wurde. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. fielen die ersten Kristalle aus; danach wurde noch 12 Stdn. bei –20° stehengelassen. Ausb. 3.65 g (87%), Schmp. 128–129° (aus Petroläther blaßgelbe Kristalle).

$C_{21}H_{22}O_3S_3$ (418.6) Ber. C 60.25 H 5.30 S 22.98 Gef. C 60.22 H 5.14 S 23.18

13) *α*-Mercapto-diphenyllessigsäure (Thiobenzilsäure) (**12**)

a) Durch alkalische Hydrolyse von **6b**: 2.02 g (5 mMol) **6b** in 125 ccm Äthanol wurden mit 30 ccm 1proz. wäbr. Kalilauge 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde mit verd. wäbr. Salzsäure angesäuert, mit Chloroform extrahiert, diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Chloroform i. Vak. verjagt. Man erhielt 0.95 g (78%) **12**, identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp. 149° (Lit.¹⁷⁾: 147.5–149°). Beim Erhitzen über den Schmp. färben sich **12** und das authent. Material blau (Thiobenzophenon-Bildung).

b) Durch alkalische Hydrolyse von **6a**: Die Verseifung von **6a** wie unter 13a) führt ebenfalls zu **12**.

¹⁷⁾ A. Schöberl, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1186 (1937).