

Organische Schwefelverbindungen, LXII¹⁾

Über die Äthinierung des Thiofluorenon und anderer aromatischer Thioketone

Alexander Schönberg*, Erich Singer und Georg-A. Hoyer**

Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und Schering AG**, Berlin und Bergkamen, Müllerstraße 170–178, D-1000 Berlin 65

Eingegangen am 22. März 1976

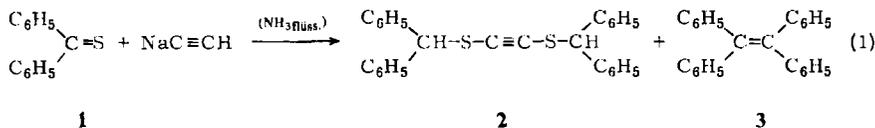
Bei der Äthinierung von Thiofluorenon (7) entsteht neben 9,9'-Bifluorenylid (9) Dispiro[fluorene-9,2'(3'H)-[1,4]dithiin-3',9''-fluorene] (8). Der Mechanismus der Äthinierung aromatischer Thioketone wird diskutiert.

Organic Sulfur Compounds, LXII¹⁾

The Reaction of Sodium Acetylide with Thiofluorenone and Other Aromatic Thioketones

Monosodium acetylide reacts with thiofluorenone (7) to yield 9,9'-bifluorenylidene (9) and dispiro[fluorene-9,2'(3'H)-[1,4]dithiin-3',9''-fluorene] (8). The mechanisms of the reactions between aromatic thioketones and monosodium acetylide are discussed.

Vor einigen Jahren beschrieben wir die Äthinierung des Thiobenzophenons (1), die nach Schema (1) verläuft²⁾.



Die Äthinierung des Thiofluorenon (7) wurde erstmalig von Ried und Klug³⁾ durchgeführt. Wir haben ihre Versuche wiederholt und erhielten abweichende Resultate, über die wir im folgenden berichten. Auf die Ergebnisse unserer Untersuchungen hat Ried in der ergänzten Form seines Artikels über Äthinierungsreaktionen⁴⁾ bereits hingewiesen.

Bei der Einwirkung von Natriumacetylid auf Thiofluorenon (7) in flüssigem Ammoniak erhielten wir nach dem von Ried und Klug³⁾ beschriebenen Verfahren in Einklang mit der Vorschrift ein gelbes und ein rotes Reaktionsprodukt. Das gelbe Reaktionsprodukt hielten die Autoren³⁾ für ein dimeres Thiofluorenon des allgemeinen Typs 4, das rote für das Dispiro[fluorene-9,2'-thiiran-3',9''-fluorene]^{*)} (5). Auf die Tatsache, daß dieses Epi-

¹⁾ LXI. Mittel.: A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke, Chem. Ber. 103, 949 (1970).

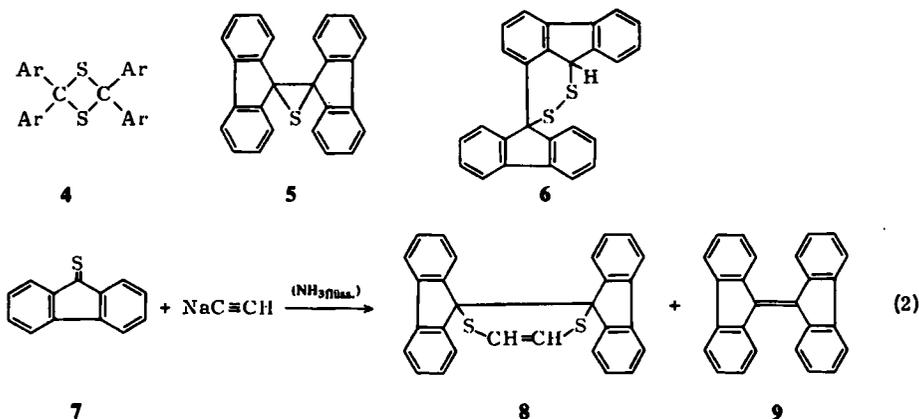
²⁾ A. Schönberg, E. Singer, E. Frese und K. Praefcke, Chem. Ber. 98, 3311 (1965).

³⁾ W. Ried und H. Klug, Chem. Ber. 94, 368 (1961).

⁴⁾ W. Ried, Äthinierungsreaktionen in W. Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. IV, S. 88 und 107, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1966; dort als A. Schönberg, persönliche Mitteilung, gekennzeichnet. Vgl. auch W. Ried, Angew. Chem. 76, 933 (1964).

^{*)} In Lit.³⁾ α,α' -Bis-biphenyl-äthylensulfid genannt.

sulfid nicht rot sein kann, haben wir bereits früher hingewiesen⁵⁾ und gleichzeitig eine unabhängige Synthese des farblosen **5** beschrieben.



Durch Chromatographie an Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe 1, in einem Gemisch aus Benzin (60–70°C) und Benzol (4 : 1 Vol.) und Umkristallisation aus n-Butanol konnten wir aus dem gelben Rohprodukt farblose Prismen vom Schmp. 223–225°C gewinnen, deren Misch-Schmp. mit dem sogenannten „dimeren Thiofluorenon“ **6** (Schmp. 229–231°C) im Gegensatz zu den Angaben³⁾ eine deutliche Depression (etwa 30°C) zeigte. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Konstitution **4** für das „dimer Thiofluorenon“⁶⁾, die auch *Ried* verwendet³⁾, durch **6** ersetzt werden muß.

Für die so erhaltene Verbindung vom Schmp. 223–225°C schlagen wir die Konstitution **8** vor. Da sich, wie weiter unten beschrieben, das zweite, rote Reaktionsprodukt als eine Molekülverbindung aus **8** und 9,9'-Bifluorenylidene (**9**) erwies, läßt sich die Äthinierung des Thiofluorenon (**7**) in Analogie zu Schema (1) durch Schema (2) beschreiben.

Konstitutionsbeweis für **8**

Die Analysenwerte von **8** in Verbindung mit dem Massenspektrum (niederaufgelöst und hochaufgelöst) ergeben die Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Die Verbindung ist danach formal aus 2 Molekülen Thiofluorenon (**7**) und 1 Molekül Acetylen aufgebaut.

Nach dem IR-Spektrum sind keine HS-Banden vorhanden. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine Veränderung bei Behandlung mit D_2O und $\text{NaOD/D}_2\text{O}$. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind keine acetylenischen C-Atome festzustellen⁷⁾. Deswegen kann eine Addition des Acetylens an die Thiocarbonylgruppe des Thiofluorenon (**7**) analog der Äthinierung der Carbonylgruppen ausgeschlossen werden.

Nach dem ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind beide Fluorene magnetisch äquivalent, die *o*-Phenylene Reste jedes Fluorensystems jedoch nicht. Daraus folgt, daß die Symmetrie des Moleküls bei Raumtemperatur durch eine Spiegelebene oder eine zweizählige Achse C_2 gegeben ist.

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

⁶⁾ E. Bergmann und J. Hervey, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 911 (1929).

⁷⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 74, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1972.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein 2-Protonensingulett bei $\delta = 6.64$ ppm, das auch in CD_3SOCD_3 und C_6D_6 ein Singulett bleibt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich ein Signal bei $\delta = 115.7$ ppm, das im unentkoppelten Spektrum ein Dublett mit $J_{^{13}\text{C}, ^1\text{H}} = 176$ Hz ergibt. Diese Befunde sprechen für eine symmetrische $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$ -Gruppierung sowohl nach der chemischen Verschiebung im ^1H -NMR und ^{13}C -NMR als auch nach der Größe der Kopplung $J_{^{13}\text{C}, ^1\text{H}}$ (vgl. 1,4-Dithiin⁹⁾: ^1H -NMR in CCl_4 : $\delta = 6.43$ ppm; ^{13}C -NMR in CCl_4 : $\delta = 120.6$ ppm, $J_{^{13}\text{C}, ^1\text{H}} = 179$ Hz) und schließen Gruppierungen wie $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}$ oder $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$ aus.

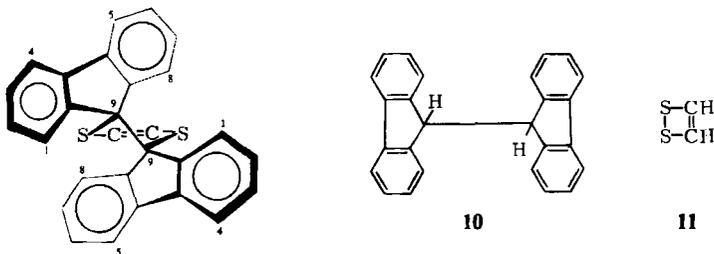


Abb.: Konformation von **8**

Mit den Spektren in Einklang ist allein die angegebene Konstitution **8** in der in der Abb. wiedergegebenen Konformation. Die Konstitution **8** erklärt zwanglos die massenspektrometrische Bildung des 9,9'-Bifluorenyliden-Ions und des Fragments **11**, das dann das S_2 -Ion liefert, sowie die Reduktion von **8** mit Zink und Salzsäure in Eisessig in guter Ausbeute zu 9,9'-Bifluoren (**10**).

Die Konformation von **8** (s. Abb.) besitzt die verlangte zweizählige Achse C_2 und macht die anomalen Hochfeldlagen des einen *o*-Phenylenrests im Fluorensystem verständlich, weil dieser Rest gerade über dem anderen Fluorenteil liegt und so in den diamagnetischen Abschirmungsbereich fällt.

Bei der für **8** angegebenen Konformation liegt der Dithiinring in einer Halbsesselform vor. Dadurch werden die gegenseitigen sterischen Wechselwirkungen der beiden Fluorenelemente klein gehalten. Bei höheren Temperaturen sollte jedoch ein Umlappen der einen Halbsesselform in die andere möglich sein. Wir haben deshalb eine ^1H -NMR-Untersuchung in CD_3SOCD_3 bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

Bei der für **8** angegebenen Konformation liegt der Dihydrodithiinring in Halbsesselform Verbreiterung der Signale der aromatischen Protonen ein; das Signal der $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$ -Gruppierung bleibt jedoch über den gesamten Temperaturbereich scharf, weil bei der Konformationsumwandlung die magnetische Äquivalenz der beiden olefinischen Protonen durch Symmetrie nicht verändert wird. Bei etwa 130°C erfolgt Koaleszenz und bei etwa 160°C erhält man ein neues scharfes NMR-Spektrum: $\delta = 6.83$ (s, 2H, $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}$), 6.90–7.40 (m, 12H, 2 \times 1-H, 2 \times 2-H, 2 \times 3-H, 2 \times 6-H, 2 \times 7-H, 2 \times 8-H), 7.48 ppm (d, $J = 8$ Hz, 4H, 2 \times 4-H, 2 \times 5-H).

⁹⁾ J. Meijer, P. Vermeer, H. D. Verkruijse und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **92**, 1326 (1973).

Weil jetzt die Protonen 4-H und 5-H beider Fluoreenreste magnetisch äquivalent geworden sind, besitzt **8** bei thermischer Konformationsäquibrierung eine C_{2v} -Symmetrie. Dies und die anderen spektroskopischen Befunde sind nur mit der Konstitution **8** vereinbar.

Das rote Reaktionsprodukt

Das zweite, rote Reaktionsprodukt der Äthinierung hatte einen Schmp. von 226 bis 228 °C und lieferte streuende Analysenwerte. Durch präparative Säulenchromatographie erhielten wir neben geringen Mengen **8** stets das rote Produkt zurück. Bei der Reduktion des roten Produktes mit Zink und Salzsäure in Eisessig entstand in hoher Ausbeute 9,9'-Bifluoren (**10**). Das Massenspektrum zeigte im Bereich oberhalb $m/e = 200$ nur eine Abweichung im Vergleich mit dem Spektrum von **8**. In der Signalgruppe $m/e = 324$ bis 328 war nicht wie bei **8** $m/e = 327$ das intensivste Signal, sondern $m/e = 328$. Dieses Signal entspricht dem Molekülion von **9**.

Diese Befunde führten zu der Annahme, daß es sich bei dem roten Reaktionsprodukt um eine Molekülverbindung aus **8** und **9** handeln müßte. In der Tat erhielten wir durch gemeinsames Umkristallisieren von reinem **8** (Schmp. 223–225 °C, farblos) mit reinem **9** (Schmp. 186–188 °C, rot) aus einem Gemisch von Toluol und Benzin (90–100 °C) rote Kristalle vom Schmp. 229–230 °C, die in allen Eigenschaften mit dem roten Reaktionsprodukt identisch waren.

Nach den ermittelten Analysenwerten handelt es sich bei dem roten Reaktionsprodukt vermutlich um eine Molekülverbindung der Zusammensetzung **8**:**9** wie 1 : 1.

Allgemeine Bemerkungen zur Äthinierung von Diarylthioketonen

Bei der Umsetzung von Natriumacetylid mit Thiofluorenon (**7**) (vgl. Schema 2) handelt es sich wie im Falle des Thiobenzophenons (**1**) (vgl. Schema 1) um eine inverse Addition (S-Alkylierung). Für diese Art von Reaktionen haben *Beak* und *Worley*⁹⁾ den Begriff „thiophile Addition“ geprägt, der jetzt allgemein benutzt wird. Seitdem von uns das erste Beispiel dieser Art veröffentlicht und auf diesen Unterschied im reaktiven Verhalten von Thiocarbonyl- und Carbonyl-Gruppen hingewiesen wurde²⁾, hat sich die Zahl der beschriebenen analogen Reaktionen sehr vermehrt; eine gute Übersicht gibt *Duus*¹⁰⁾.

Die interessante Frage, warum im Falle des Thiobenzophenons (**1**) bei der Äthinierung das lineare Produkt **2**, im Falle des Thiofluorenon (**7**) jedoch das cyclische Produkt **8** entsteht, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Die Bildung der Tetraaryläthylene **3** und **9** bei der Äthinierung von Thiobenzophenon (**1**) bzw. Thiofluorenon (**7**) findet dagegen ihre Analogie in Umsetzungen von **1** mit Grignard-Verbindungen oder Magnesium/Magnesiumjodid¹¹⁾, die beide Tetraphenyläthylen (**3**) liefern und mit hoher Wahrchein-

⁹⁾ P. Beak und J. W. Worley, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4142 (1970), und **94**, 597 (1972).

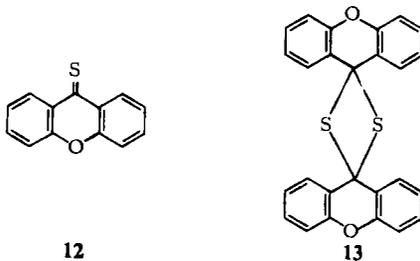
¹⁰⁾ F. Duus, Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium in A Specialist Periodical Report, Bd. 3, S. 233–235, The Chemical Society, London 1975.

¹¹⁾ A. Schönberg und O. Schütz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 2351 (1927), siehe auch M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 1299, Prentice-Hall, New York 1954.

lichkeit über das entsprechende Episulfid verlaufen. Die leichte Abspaltbarkeit des Episulfidschwefels, insbesondere aus Tetraaryläthylensulfiden, ist bekannt¹²⁾.

Die Äthinierung des Xanthen-9-thions (12)

Bei der Äthinierung des Xanthen-9-thions (12) sollte man in Analogie zu den Umsetzungen mit Thiobenzophenon (1) und Thiofluorenon (7) ein Produkt ($C_{28}H_{16}O_2S_2$) erwarten, dessen Konstitution 2 oder 8 entspricht. Ried³⁾ schlägt jedoch 13 vor. Das Reaktionsprodukt ist nur durch eine Analyse gekennzeichnet, die gegen seinen Konstitutionsvorschlag spricht¹³⁾.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 621. — UV-Spektren: Cary 14. — NMR-Spektren: Varian HA 100 und Bruker HX 90 mit TMS als internem Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH 7 und 711 bei 70 eV.

Äthinierung des Thiofluorenon (7): Zu einer Natriumacetylid-Lösung, hergestellt durch Einleiten von Acetylen in etwa 500 ml flüssiges Ammoniak und portionsweise Zugabe von 5 g Natrium bei Gegenwart von Spuren Eisen(III)-nitrat, tropfte man langsam unter Rühren eine Lösung von 20 g Thiofluorenon (7)¹⁴⁾ in etwa 300 bis 400 ml absol. Äther. Dabei schlug die grüne Farbe von 7 nach rotbraun um. Nach 2 h wurden 15 g Ammoniumchlorid zugesetzt. Dann ließ man das Ammoniak bei Raumtemp. abdampfen, entfernte den Äther i. Vak. und extrahierte den festen rotbraunen Rückstand mehrfach mit siedendem Benzol, bis nur noch farblose Salze (NaCl und NH_4Cl) zurückblieben. Die vereinigten Extrakte wurden vorsichtig i. Vak. eingeeengt, wobei zunächst ein gelbes Produkt auskristallisierte. Mit wachsender Konzentration der Lösung veränderte sich die Farbe des auskristallisierenden Niederschlages nach rot. Durch Zugabe von Äthanol zu der auf etwa 30 ml eingeeengten Lösung konnte schließlich ein rotes Produkt zur Abscheidung gebracht werden.

Dispiro[fluoren-9,2'(3'H)-[1,4]dithiin-3',9''-fluoren] (8): Die gelben bis wenig rot gefärbten Fraktionen der beschriebenen Aufarbeitung wurden durch Säulenchromatographie an Aluminium-

¹²⁾ A. Schönberg, Methoden zur Darstellung und Umwandlung von Äthylensulfiden in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 166, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹³⁾ Für ein dimeres Xanthen-9-thion des Typs 13: $C_{26}H_{16}O_2S_2$ (424.5) Ber. C 73.56 H 3.80 O 7.54 S 15.10, für ein Äthinierungsprodukt aus 2 Molekülen Xanthen-9-thion und 1 Molekül Acetylen: $C_{28}H_{18}O_2S_2$ (450.6) Ber. C 74.64 H 4.03 O 7.10 S 14.23, von den Autoren gefundene Werte (l. c.³⁾): Gef. C 74,3 H 4,2 O 7,1 S 14,4.

¹⁴⁾ E. Campaigne und W. B. Reid jr., J. Amer. Chem. Soc. 68, 769 (1946).

oxid neutral, Aktivitätsstufe 1, gereinigt. Dabei lief **8** in einem Gemisch aus Benzin (60–70°C) und Benzol (4:1 Vol.) schneller als die farbigen Verunreinigungen. Nach Verjagen der Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisation aus n-Butanol erhielt man **8** in Form farbloser Prismen vom Schmp. 223–225°C. Die Ausbeuten an reinem **8** lagen zwischen 6.0 und 8.0 g. Misch-Schmp. mit **6** (Schmp. 229–231°C): 186–195°C.

UV (in Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 224 \text{ s} (52600), 272 (23100), 298 \text{ s} (6490), 306 \text{ s nm} (4970)$. – IR (in KBr): 1450 (ar C=C), 740 (ar >C-H), $645 \text{ cm}^{-1} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array} \right)$. – $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = 5.78$ (dm, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times 1\text{-H}$), 6.58 (dt, $J = 8, 8$ und 1.5 Hz , 2H, $2 \times 2\text{-H}$), 6.64 (s, 2H, S-CH=CH-S), 6.94 (dt, $J = 8, 8$ und 1.5 Hz , 2H, $2 \times 3\text{-H}$), 7.22 (dm, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times 4\text{-H}$), 7.33–7.55 (m, 6H, $2 \times 5\text{-H}$, $2 \times 6\text{-H}$, $2 \times 7\text{-H}$), 8.00 ppm (m, $W_{1/2} = 10 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times 8\text{-H}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = 54.4$ ($2 \times \text{C-9}$), 115.7 (S-CH=CH-S), 118.3 ($2 \times$), 124.5, 125.8, 126.7, 127.3, 127.8 und 128.0 ($2 \times \text{C-1 bis C-8}$), 139.2, 140.1, 141.7 und 149.2 ppm ($2 \times \text{C-4a}$, $2 \times \text{C-4b}$, $2 \times \text{C-8a}$, $2 \times \text{C-9a}$). – MS: $m/e = 418$ (25, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_2$, M^+), 328 (31, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, $\mathbf{9}^+$), 327 (37, $\text{C}_{26}\text{H}_{15}$), 326 (24, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$), 325 (12, $\text{C}_{26}\text{H}_{13}$), 324 (18, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$), 221 (100, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{S}$, \mathbf{A}^+), 209 (5, M^{++}), 196 (24, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}$, $\mathbf{7}^+$), 165 (14), 164 (16, $\mathbf{9}^{++}$), 163 (13), 162 (11), 152 (14, C_{12}H_8 , \mathbf{B}^+)^{*)}, 90 (9, $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$, $\mathbf{11}^+$), 64 (4, S_2).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (418.6) Ber. C 80.35 H 4.33 S 15.32 Gef. C 80.24 H 4.39 S 15.46

Roten Reaktionsprodukt: Die roten Fraktionen der beschriebenen Aufarbeitung wurden mehrfach aus Toluol/Benzin (90–100°C) umkristallisiert und lieferten rote Kristalle vom Schmp. 226 bis 228°C.

$(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_2 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{16})$ (747.0) Ber. C 86.83 H 4.59 S 8.58

Gef. C 86.85 H 4.89 S 8.45

C 86.37 H 4.74 S 9.15

C 86.12 H 4.47 S 9.48

Die Analysenproben stammten aus verschiedenen Ansätzen und hatten den gleichen Schmp. von 226–228°C.

Versuche, die roten Kristalle durch Säulenchromatographie, wie bei **8** beschrieben, zu reinigen, lieferten stets Spuren von **8** im Vorlauf und die Hauptmenge an roten Kristallen zurück.

Darstellung der roten Kristalle: 100 mg Dispiro[fluoren-9,2'(3'H)-[1,4]dithiin-3',9'-fluoren] (**8**) und 100 mg 9,9'-Bifluorenylid (**9**) wurden gemeinsam aus einem Gemisch Toluol/Benzin (90 bis 100°C) umkristallisiert. Man erhielt 175 mg roter Kristalle vom Schmp. 229–230°C, die in allen Eigenschaften und Spektren mit dem vorstehend beschriebenen Produkt übereinstimmten.

Reduktion des Dispiro[fluoren-9,2'(3'H)-[1,4]dithiin-3',9'-fluorens] (8**):** 1.00 g **8** wurden in 100 ml Eisessig mit 10 g Zinkpulver unter Rückfluß erwärmt. Im Laufe von 3 h fügte man 25 ml konz. Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Dann erhitze man weitere 2 h unter Rückfluß und verdünnte die fast klare Lösung mit 100 ml Wasser. Es kristallisierten 0.78 g (98%) 9,9'-Bifluoren (**10**). Mischprobe mit authent. Material.

Aus 0.50 g des roten Reaktionsproduktes entstand unter analogen Bedingungen 0.43 g (97%) **10**.

*)

