

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

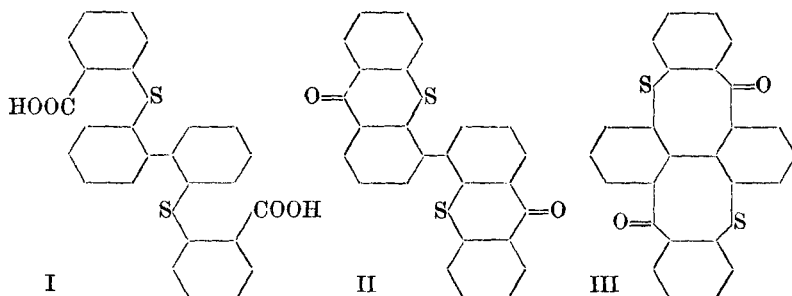
Versuch zur Darstellung eines optisch aktiven 4,4'-Di-thioxanthyls

Von Wilhelm Steinkopf und Lotar Garbe

(Eingegangen am 21. November 1938)

Wie das Verhalten des Benzidin-2,2'-disulfonsäure-diphenylesters und des *o*-(2-Dimethyl-aminophenyl)-phenyltrimethylammoniumjodids zeigt¹⁾, kann auch bei in 2,2'-Stellung disubstituierten Diphenylderivaten bei genügender Raumerfüllung der Substituenten die freie Drehbarkeit so weit behindert sein, daß das Auftreten enantiomorpher Formen möglich ist.

Wir vermuteten, daß das Gleiche bei der Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-*o,o'*-dicarbonsäure (I) der Fall sein würde, und wenn das zutraf, dann würde sich aus den optisch aktiven Formen dieser Säure vielleicht durch Wasserabspaltung optisch aktives 4,4'-Di-thioxanthyl (II) erhalten lassen. Damit wäre dann zugleich bewiesen, daß die Wasserabspaltung tatsächlich in diesem Sinne vor sich gegangen wäre und nicht etwa unter Bildung des Körpers III, da dessen Ent-



¹⁾ M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. London 1932, 2021; F. R. Shaw u. E. E. Turner, ebenda 1933, 135.

stehung nur bei ebener Stellung der Ringe möglich ist und daher optische Aktivität ausschließt.

Die Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-o,o'-dicarbonsäure entsteht aus 2,2'-Dijod-diphenyl und Thiosalicylsäure unter analogen Bedingungen wie z. B. die α,α' -Thienylen-bis-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonsäure¹⁾, nur schwerer, und zuweilen bleibt die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion ohne ersichtlichen Grund ganz aus. Erforderlich ist das Arbeiten in Kohlendioxyd-Atmosphäre. Die mit verschiedenen Alkaloiden angestellten Versuche zur Salzbildung führten am besten mit Chinin beim Arbeiten in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung zum Ziele. Wurde einmal rasch abgekühlt und dann nach 2 Stunden von ausgeschiedenem Salz filtriert, so erhielt man ein Chininsalz, das sich in seiner optischen Aktivität wesentlich von dem im Laufe von 3 Tagen ausgefallenen unterschied. Fraktion 1 ergab mit Salzsäure eine bei 259°, Fraktion 2 eine bei 265° schmelzende, analysenreine Säure, während der Schmelzpunkt der Ausgangssäure bei 254° lag. Die beiden aus den Salzen gewonnenen Säuren zeigten optische Aktivität, die aus der ersten Fraktion ergab $[\alpha]_{25}^{D_{20}} = +194,3^\circ$, die aus der zweiten Fraktion $[\alpha]_{19}^{D_{20}} = -62,3^\circ$. Eine völlige Trennung in die reinen enantiomorphen Formen war also noch nicht gelungen; wir haben uns aber bei der sehr langwierigen Darstellung des Dijod-diphenyls mit dieser grundsätzlichen Feststellung der Spaltbarkeit der Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-o,o'-dicarbonsäure begnügt.

Dann haben wir das Racemat der Säure mit konz. Schwefelsäure umgesetzt und sind zu einem Körper der Formel II oder III gekommen. Es war aber bei der geringen Löslichkeit des Körpers in allen Lösungsmitteln völlig unmöglich zu prüfen, ob er bei seiner Entstehung aus einer der optischen Komponenten in optisch aktiver Form anfiel. Trotzdem geben wir ihm die Formel II eines 4,4'-Di-thioxanthyls, weil die Bildung eines Sechsrings sich leichter vollziehen wird als die eines Achtringes, und weil der Körper so in Analogie steht mit den Thiochromonen, die aus analogen Kondensationsprodukten der Thiosalicylsäure früher erhalten worden sind.

¹⁾ Steinkopf, Schmitt u. Fiedler, Liebigs Ann. Chem. 527, 255 (1937).

Die Versuche

Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-o,o'-dicarbonsäure I

2 g 2,2'-Dijod-diphenyl, 1,54 g Thiosalicylsäure, 2 g gepulvertes wasserfreies Kaliumcarbonat und 0,2 g Kupferacetat werden mit 40 ccm Amylalkohol in einem 100 ccm-Kolben im Ölbad, so daß sich Ölspiegel und Flüssigkeitsspiegel in gleicher Höhe befinden, in Kohlendioxydatmosphäre 12 Stunden auf 220° (Bad) unter Rückfluß erhitzt. Dann wird Flüchtigtes mit Wasserdampf abgetrieben und aus der filtrierten alkalischen Flüssigkeit die Säure mit verd. Salzsäure ausgefällt. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet farblose Mikronadeln vom Schmp. 254°. Löslich in warmem Aceton, Essigester, nicht löslich in Wasser, Benzol, Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst gelb ohne Fluorescenz.

0,02485 g Subst.: 0,06204 g CO₂, 0,00870 g H₂O. — 0,02308 g Subst.: 0,02289 g BaSO₄.

C ₂₆ H ₁₈ O ₄ S ₂	Ber. C 68,09	H 3,96	S 13,99
	Gef. „ 68,10	„ 3,92	„ 13,72

Spaltung des Racemates: 2 g Chinin und 2,3 g der Säure werden mit 150 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol auf lebhaft siedendem Wasserbad unter häufigem Schütteln etwa 1 Stunde erhitzt. Die filtrierte Lösung wird schnell auf Zimmertemperatur heruntergekühlt und durch Reiben mit einem Glasstab Krystallisation eingeleitet. Nach 2 Stunden wird von den Krystallen abfiltriert (Fraktion I). Im Laufe von 3 Tagen fallen weitere Mengen aus (Fraktion II). Beide Fraktionen werden aus Wasser bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert.

Fraktion I: Schmp. 228°.

0,002043 g Subst.: 0,05264 g CO₂, 0,00984 g H₂O.

C ₂₆ H ₁₈ O ₄ S ₂ · C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 70,55	H 5,41
	Gef. „ 70,27	„ 5,39

Fraktion II: Schmp. 222°.

0,02238 g Subst.: 0,05769 g CO₂, 0,01060 g H₂O.

C ₂₆ H ₁₈ O ₄ S ₂ · C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 70,55	H 5,41
	Gef. „ 70,30	„ 5,32

Die Salze wurden mit verd. Salzsäure zerlegt, anfallende Säuren mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und aus

Alkohol umkrystallisiert. Die Drehungen wurden in absolut alkoholischen Lösungen ($c = 0,79$) bestimmt.

Säure I: Schmp. 259°.

0,02221 g Subst.: 0,05568 g CO₂, 0,00789 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₄S₂ Ber. C 68,09 H 3,96 Gef. C 68,28 H 3,98
 $[\alpha]_{22}^{D_0} = + 194,3^{\circ}$

Säure II: Schmp. 265°.

0,02322 g Subst.: 0,05782 g CO₂, 0,00831 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₄S₂ Ber. C 68,09 H 3,96 Gef. C 68,14 H 4,02
 $[\alpha]_{19}^{D_0} = - 62,3^{\circ}$

4,4'-Di-thioxanthyl, II

1 g Diphenyl-2,2'-bis-[phenylsulfid]-o,o'-dicarbonsäure in 20 ccm konz. Schwefelsäure auf 90° einige Zeit erhitzen, wobei die gelbe Farbe der Lösung in Braunrot umschlägt. Nach dem Abkühlen in Wasser gießen, ausfallenden Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther waschen und zweimal aus Benzoesäureester umkrystallisieren. Goldgelbe, glänzende Blättchen, die nicht schmelzen, sich aber bei 350° dunkelbraun gefärbt haben. Ausbeute 70% d. Th.

0,02543 g Subst.: 0,06873 g CO₂, 0,00734 g H₂O.

C₂₆H₁₄O₂S₂ Ber. C 73,90 H 3,34 Gef. C 73,71 H 3,23

100 ccm Benzoesäureester lösen bei Zimmertemperatur 0,081 g. In anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.