

Zur Kenntnis der Trithiokohlensäure. VI<sup>1)</sup>

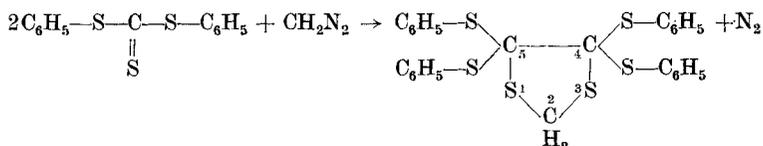
## Über die Reaktion von aromatischen und heterocyclischen Trithiokohlensäure-di-estern mit Diazomethan und Phenyldiazomethan

VON EBERHARD TAEGER, ZAKI EL-HEWEHI und FRANZ RUNGE

### Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von Diazomethan mit kern-substituierten Trithiokohlensäure-di-arylestern führt zur Bildung von 4,4,5,5-Tetra-arylmercapto-1,3-dithiolanen. Phenyldiazomethan liefert dagegen 1,1-Di-arylmercapto-2-phenyläthylensulfide.

Nach Untersuchungen von SCHÖNBERG und Mitarbeitern<sup>2)3)4)</sup> reagiert Diazomethan mit Thiocarbonylgruppen anders als mit Carbonylgruppen. Trithiokohlensäure-di-phenylester setzt sich mit Diazomethan zu 4,4,5,5-Tetra-phenylmercapto-1,3-dithiolan um:



Wir unterzogen verschiedene von uns neu synthetisierte substituierte aromatische Trithiokohlensäure-di-ester<sup>5)</sup> der Einwirkung von Diazomethan und erhielten dabei in geringen Ausbeuten in analoger Reaktion die entsprechenden bisher unbekanntenen 4,4,5,5-Tetra-arylmercapto-1,3-dithiolane. Dabei erwiesen sich die halogenhaltigen Di-arylester reaktionsfreudiger als die Ester mit Alkyl- bzw. Alkoxygruppen. Um gleich zu kristallinen Produkten zu gelangen, war es nötig, den Trithiokohlensäure-di-ester während der Reaktion in ständigem Überschuß zu halten. An-

<sup>1)</sup> Mitteilung V., J. prakt. Chem. **18**, 262 (1962).

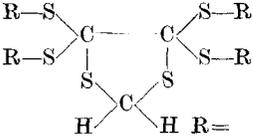
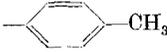
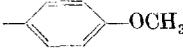
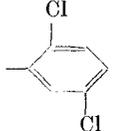
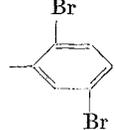
<sup>2)</sup> A. SCHÖNBERG, D. ČERNÍK u. W. URBAN, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2579 (1931).

<sup>3)</sup> A. SCHÖNBERG u. S. NICKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2326 (1931); A. SCHÖNBERG, H. KALTSCHMIDT u. H. SCHULTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 246 (1933).

<sup>4)</sup> A. SCHÖNBERG, S. NICKEL u. D. ČERNÍK, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 292 (1932).

<sup>5)</sup> F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI u. E. TAEGER, J. prakt. Chem. (4) **7**, 279 (1959); F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI, H.-J. RENNER u. E. TAEGER, J. prakt. Chem. (4) **11**, 238 (1960).

Tabelle 1

Verbindung		hergestellt aus Diazomethan +	umkristallisiert aus
4, 4, 5, 5-Tetra- $\beta$ -naphthylmercapto-dithiolan-(1,3)		Trithiokohlensäure-di-( $\beta$ -naphthyl)-ester	Chloroform + Methanol
4, 4, 5, 5-Tetra-p-tolylmercapto-dithiolan-(1,3)		Trithiokohlensäure-di-(p-tolyl)-ester	Chloroform + Äther
4, 4, 5, 5-Tetra-p-anisylmercapto-dithiolan-(1,3)		Trithiokohlensäure-di-(p-anisyl)-ester	Chloroform + Äther
4, 4, 5, 5-Tetra-2,5-dichlorphenylmercapto-dithiolan-(1,3)		Trithiokohlensäure-di-(2,5-dichlorphenyl)-ester	wenig Chloroform
4, 4, 5, 5-Tetra-2,5-dibromphenylmercapto-dithiolan-(1,3)		Trithiokohlensäure-di-(2,5-dibromphenyl)-ester	wenig Chloroform

derenfalls bildeten sich ölige Produkte, die nur schwer kristallisierten. Die reinen Dithiolane zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei höheren Temperaturen trat unter Bildung des entsprechenden Thiophenols Zersetzung ein.

Der heterocyclische Trithiokohlensäure-di-(4-phenylthiazolyl-2)-ester reagierte mit Diazomethan stürmisch zu harzigen Produkten, wobei der Heteroring ausgespalten wurde.

In eigenen Versuchen wurde erstmalig Phenyldiazomethan mit aromatischen Trithiokohlensäure-di-estern umgesetzt. Hierbei entstanden wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, keine 1,3-Dithiolane, sondern 1,1-Di-arylmercapto-2-phenyläthylensulfide:

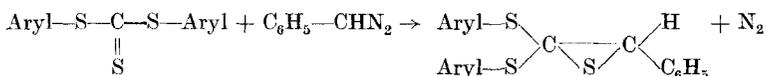
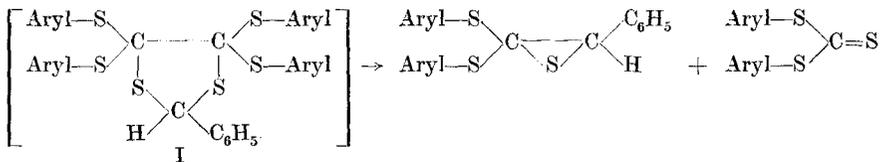


Tabelle 1

Aussehen	Ausbeute %	Schmp. °C	Summen- formel	Mol-Gew.	Analyse	
					ber.	gef.
silberglänzende, unregelmäßige Kristalle	10	117— 118	C <sub>43</sub> H <sub>30</sub> S <sub>6</sub>	(739,1)	C: 69,87 H: 4,09	70,10 4,37
wasserklare Prismen	12	129,5— 130,5	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> S <sub>6</sub>	(595,0)	C: 62,57 H: 5,08	62,73 5,10
wasserklare prismatische Nadeln	10	137,5— 138,5	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	(659,0)	C: 56,50 N: 4,59	56,21 4,64
kleine, weiße unregelmäßige Kristalle	8	121,5— 122,5	C <sub>27</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>8</sub> S <sub>6</sub>	(814,5)	C: 39,81 H: 1,73	40,01 1,86
weiße, unregel- mäßige Kristalle	10,5	133,5— 134,5	C <sub>27</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>8</sub> S <sub>6</sub>	(1170,1)	C: 27,71 H: 1,20	27,78 1,37

Diese Tatsache kann durch einen sofortigen Zerfall der intermediär gebildeten 1,3-Dithiolane(I) erklärt werden:

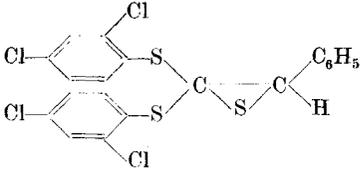
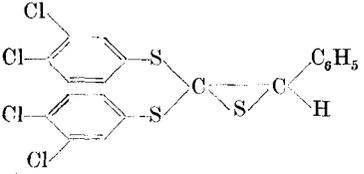
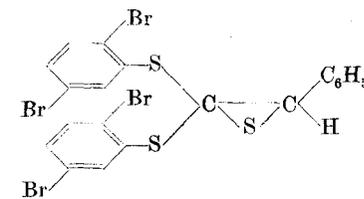


Ähnliche Beobachtungen machten bereits SCHÖNBERG und Mitarbeiter<sup>4) 6)</sup>, als sie Di-p-Tolyldiazomethan und Diazoäthan auf aromatische Trithiokohlensäure-di-ester einwirken ließen.

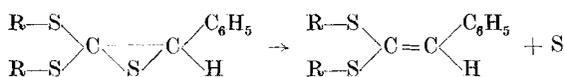
Trithiokohlensäure-di-(4-phenylthiazolyl-2)-ester reagierte mit Phenyl-diazomethan stürmisch unter Bildung einer weißen Substanz, deren Analysenwerte auf die Konstitution einer Äthylenverbindung hindeu-

<sup>6)</sup> A. SCHÖNBERG u. L. V. VARGHA, Liebigs Ann. Chem. **483**, 176 (1930).

Tabelle 2

Verbindung	Formel	hergestellt aus Phenyldiazo- methan +	umkristallisiert aus
1,1-Di-(2,4-dichlorphenyl-mercapto)-2-phenyl-äthylensulfid		Trithiokohlensäure-di-(2,4-dichlorphenyl)-ester	wenig Alkohol
1,1-Di-(3,4-dichlorphenyl-mercapto)-2-phenyl-äthylensulfid		Trithiokohlensäure-di-(3,4-dichlorphenyl)-ester	Chloroform + Methanol
1,1-Di-(2,5-dibromphenyl-mercapto)-2-phenyl-äthylensulfid		Trithiokohlensäure-di-(2,5-dibromphenyl)-ester	Chloroform + Äther oder Benzol + Methanol

teten. Es ist anzunehmen, daß das primär gebildete Äthylensulfid so unbeständig war, daß ein sofortiger Zerfall im Sinne der folgenden Gleichung eintrat:



### Beschreibung der Versuche

#### Herstellung der 4,4,5,5-Tetra-arylmercapto-1,3-dithiolane (s. Tab. 1)

0,012 Mol Trithiokohlensäure-di-ester wurde fein pulverisiert mit 5 cm<sup>3</sup> Äther angemischt und bei Zimmertemperatur nach und nach mit 30 cm<sup>3</sup> ätherischer Diazomethanlösung (hergestellt aus 5 g N-Nitroso-N-methylharnstoff) übergossen. Nach jeder Zugabe von Diazomethan wurde so lange gewartet, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Nach beendeter Zugabe und 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die auskristallisierten 1,3-Dithiolane abgesaugt und durch Waschen mit wenig kaltem Äther von restlichem nicht umgesetzten Ester befreit. Bei der Verwendung von Trithiokohlensäure-di-(2,5-dichlorphenyl)-ester schied sich das Reaktionsprodukt nur schwer ab, und es war nötig, den Äther in der Kälte abzdampfen. Beim Umkristallisieren mußte ein längeres Erwärmen im Lösungsmittel wegen Zersetzungsgefahr unterbleiben.

Tabelle 2

Aussehen	Ausbeute %	Schmp. °C	Summen- formel	Mol-Gew.	Analyse	
					ber.	gef.
kleine, weiße unregelmäßige Kristalle	10	104— 105	$C_{20}H_{12}Cl_4S_3$	(490,3)	C: 48,99 H: 2,47	49,06 2,31
kleine, weiße prismatische Blättchen	7,5	100,5 101,5	$C_{20}H_{12}Cl_4S_3$	(490,3)	C: 48,99 H: 2,47	48,72 2,49
kleine, weiße prismatische Blättchen	14	136,5— 137,5	$C_{20}H_{12}Br_4S_3$	(668,2)	C: 35,95 H: 1,81	36,25 1,96

Die Schmelzpunkte der frisch umkristallisierten Substanzen wurden nach BOËRIS gemessen. Bei länger gelagerten Produkten wurden leicht abweichende Werte erhalten.

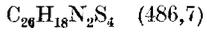
Die Ausbeuten wurden auf den eingesetzten N-Nitroso-N-methylharnstoff bezogen.

### Herstellung der 1,1-Di-arylmercapto-2-phenyläthylensulfide (s. Tab. 2)

0,04 Mol Trithiokohlensäure-di-ester wurden feinpulverisiert in kleinen Portionen in 15 cm<sup>3</sup> einer ätherischen Phenyl Diazomethan-Lösung (hergestellt aus 2 g N-Nitroso-N-benzylharnstoff) eingetragen. Die blutrote Farbe des Phenyl Diazomethans verschwand und es entstand eine klare gelbe Lösung. Die Reaktionsprodukte schieden sich als weiße Kristalle ab oder wurden durch Abdampfen des Äthers in der Kälte als gelbliche Öle, die nach längerem Stehen in der Eiskälte kristallisierten, erhalten. Verunreinigungen an nicht umgesetzten Ester wurden durch Waschen mit wenig kaltem Äther oder einer Methanol/Chloroform-Mischung entfernt.

### 1,1-Di(4-phenyl-thiazolylmercapto)-2-phenyläthylen

Durch die Umsetzung von Trithiokohlensäure-di-(4-phenyl-thiazolyl-2)-ester mit Phenyl Diazomethan. Die Ausbeute betrug 20% d. Th. Kleine weiße Nadeln aus Chloroform + Äthanol vom Schmp. 139–140°.



ber.: C 64,16; H 3,73; N 5,75;  
gef.: C 63,67; H 3,86; N 5,70.

Halle/Saale, Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1962.