

Received: March 24, 1982

SYNTHESE VON 1,3-DITHIETHANDERIVATEN

W. ŻANKOWSKA-JASIŃSKA und B. GAŁUSZKA

Chemisches Institut der Jagiellonischen Universität,
30-060 Kraków (Polen)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Reaktionen des Anilids der β -Anilinzimtsäure und deren Fluorderivate mit Thiophosgen untersucht. Der Acylierungsprozess lieferte in jedem Falle eine Mischung von "cis" und "trans" Isomeren des 2,4-bis-(Phenylcarbamoyl-benzalanilin-methylen)-1,3-dithiethans. Die Struktur der neu erhaltenen Substanzen wurde durch spektroskopische Daten und auf dem Wege der alkalischen Hydrolyse bestätigt.

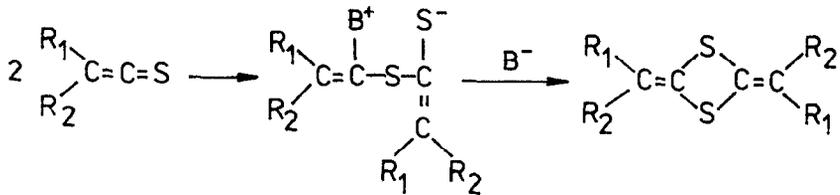
SUMMARY

The reactions of the anilide of β -anilinecinnamic acid and its fluoroderivatives with thiophosgene have been investigated. The acylation process gave in each case a mixture of 'cis' and 'trans' isomers of 2,4-bis-(phenylcarbamoyl-benzalaniline-methylene)-1,3-dithiethane. The structures of the new products were confirmed by spectroscopy and by alkaline hydrolysis.

EINLEITUNG

Derivate des 1,3-Dithiethansystems entstehen durch Dimerisierung der Thioketene, die sehr reaktiv und normalerweise unbeständig sind [1,2]. Sogar die beständigen Thioketene dimerisieren sehr leicht in Anwesenheit von tert. Aminen sowie verschiedenen N-, O- oder S-Basen. Der nukleophile Angriff der Ba-

se auf Thioketene führt zu intermediären Produkten, die nach der Basenspaltung die entsprechenden Dimeren bei niedrigen Temperaturen unter 0°C bilden [3,4].

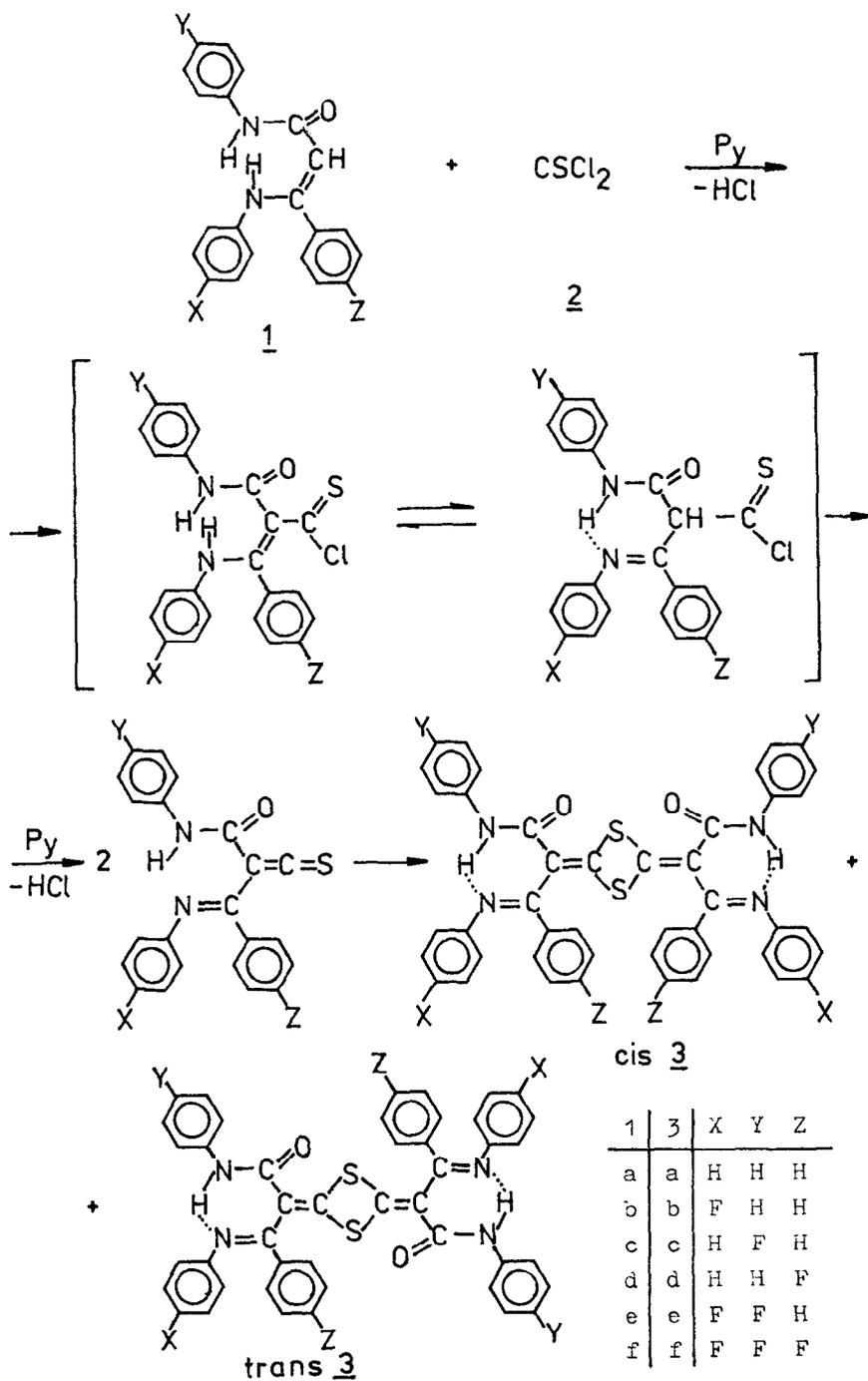


Die von uns durchgeführten Reaktionen haben ähnliche Resultate ergeben, was die Unbeständigkeit der entsprechenden Thioketene als Übergangsprodukte bestätigt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir berichten über eine neue Synthese für 2,4-bis-(Phenyl-carbamoyl-benzalanilin-methylen)-1,3-dithiethane **3**, die durch Reaktion des Anilids der β -Anilinzimtsäure **1a** [5] und deren fluorhaltigen Derivate **1b-1f** mit Thiophosgen **2** entstehen. Die Produkte bilden sich in einer einstufigen Reaktion. Äquimolaren Mengen der Ausgangssubstanzen reagieren bei -20°C in Toluol in Anwesenheit von Pyridin in Ausbeuten von 14-56%, wobei die fluorhaltigen Produkte mit dem Fluoratom im Anilidrest in grösserer Ausbeute anfallen. Als Reaktionsmechanismus wird die C-Acylierung unter Bildung des β -Ketosäurechlorides angenommen. Die Basizität des Pyridins erleichtert die Chlorwasserstoffeliminierung aus dem Säurechlorid und die Bildung eines ebenfalls nicht isolierbaren Thioketens, das wegen der Literatur bekannten Unbeständigkeit [1,2] sofort zu den zwei möglichen "cis" und "trans" Isomeren des 1,3-Dithiethans dimerisiert.

Die Tatsache, dass zwei Molekeln des entsprechenden Anilids mit zwei Molekeln Thiophosgen, bei gleichzeitiger Abspal-

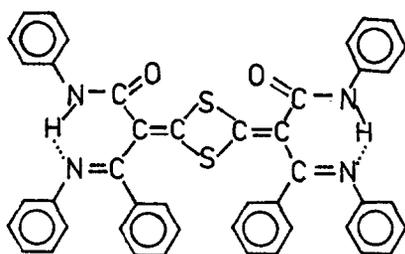
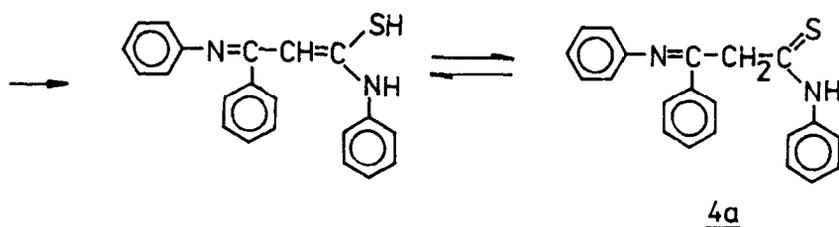
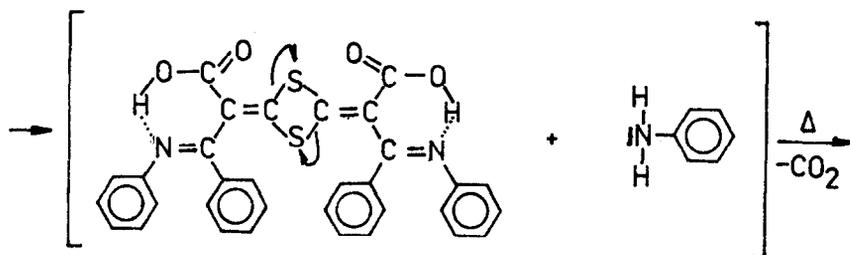
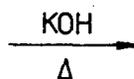


tung von vier Molekeln Chlorwasserstoff reagieren, wurde durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen an den Produkten bewiesen. Einen weiteren wichtiger Beweis ist das Auftreten von M^+ und $0,5M^+$ in Massenspektren der "cis"- "trans" Isomeren. Die aus jeder Reaktion isolierten "cis" und "trans" Produkte unterscheiden sich im Schmelzpunkt um einige Grade. (Siehe hier zu Tabelle I).

Die Strukturen aller Substanzen werden durch weitere spektroskopische Daten gestützt. Die charakteristischen Anilid- und Anilfragmente treten in den Spektren aller Produkte ähnlich wie in den Spektren der Ausgangsverbindungen auf. Dies wird in den IR, NMR und MS-Spektren auch der deuterierten Substanzen besonders deutlich.

Die Absorptionskurven der UV-Spektren beider "cis" und "trans" Isomere enthalten je zwei Banden, bei fast identischem λ_{\max} für die Substanzen 3a ("cis": 245 nm, $\epsilon=35500$, 406 nm, $\epsilon=42500$; "trans": 245 nm, $\epsilon=39010$, 404 nm, $\epsilon=46500$). Die erste Bande entspricht dem Elektronenübergang in Phenylresten und die zweite ergibt sich wahrscheinlich aus der Konjugation der Doppelbindungen mit freien Elektronenpaaren. Ähnliche Verhältnisse bezüglich der Absorptionsbanden der beiden Isomeren sind bei den Substanzen 3d und 3f zu beobachten.

Den chemischen Beweis für die "cis"- "trans" Konstitutionen von 3a versuchten wir mit einer Säurespaltungsreaktion in 20%-iger alkoholisch-wässriger Lösung zu erbringen. Eine Spaltung konnte nur bei einem der Isomeren festgestellt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dies beim "cis" Isomeren erfolgt. Als Endprodukt der Säurespaltung wurde das Thioanilid der β -Anilinzimtsäure 4a [6] annähernd quantitativ isoliert. Den Reaktionsverlauf kann man als hydrolytische Säurespaltung der Anilidgruppen [7], mit darauf folgender Dekarboxylierung und nukleophilen Angriff des abgespaltenen Anilins auf das Kohlenstoffatom des viergliedrigen Ringes [8] auffassen gemäss:

cis 3a

Dem in diesem Experiment beständigen Isomeren haben wir die "trans" Konstitution zuerkannt. Diese Beständigkeit wird nicht nur bei "trans" 3a sondern unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen (mehrstündiges Erhitzen in alkalischer Lösung), auch bei allen anderen "trans" Isomeren von 3b bis 3f beobachtet. Die Bildung der "trans" Verbindungen wird in der Synthese bevorzugt.

TABELLE I

Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten von 1b-1f und 3a-3f

Verb.	Summenformel (Mol-Masse)	Schmp. °C	Ausb. %	Analyse $\frac{\text{Ber}}{\text{Gef}}$			
				C	H	N	S
<u>1b</u>	$C_{21}H_{17}N_2OF$ (332, 21)	175-6	92	$\frac{75,91}{75,87}$	$\frac{5,12}{5,13}$	$\frac{8,43}{8,34}$	
<u>1c</u>	$C_{21}H_{17}N_2OF$ (332, 21)	148-9	83	$\frac{75,91}{75,85}$	$\frac{5,12}{5,12}$	$\frac{8,43}{8,26}$	
<u>1d</u>	$C_{21}H_{17}N_2OF$ (332, 21)	161-2	72	$\frac{75,91}{75,80}$	$\frac{5,12}{5,02}$	$\frac{8,43}{8,33}$	
<u>1e</u>	$C_{21}H_{16}N_2OF_2$ (350, 21)	129-30	74	$\frac{72,02}{71,87}$	$\frac{4,57}{4,60}$	$\frac{7,99}{7,70}$	
<u>1f</u>	$C_{21}H_{15}N_2OF_3$ (368, 21)	159-60	78	$\frac{68,49}{68,21}$	$\frac{4,07}{3,90}$	$\frac{7,61}{7,62}$	
"cis" <u>3a</u>	$C_{44}H_{32}N_4O_2S_2$ (712, 60)	256-7 (Zers.)	14	$\frac{74,16}{74,38}$	$\frac{4,49}{4,71}$	$\frac{7,86}{7,57}$	$\frac{9,00}{8,66}$
"trans"		268 (Zers.)	28	$\frac{74,16}{74,29}$	$\frac{4,49}{4,56}$	$\frac{7,86}{7,81}$	$\frac{9,00}{8,76}$
"cis" <u>3b</u>	$C_{44}H_{30}N_4O_2S_2F_2$ (748, 60)	258 (Zers.)	14	$\frac{70,59}{70,41}$	$\frac{4,01}{4,00}$	$\frac{7,49}{7,31}$	$\frac{8,57}{8,44}$
"trans"		250 (Zers.)	24	$\frac{70,59}{70,60}$	$\frac{4,01}{3,90}$	$\frac{7,49}{7,20}$	$\frac{8,57}{8,31}$
"cis" <u>3c</u>	$C_{44}H_{30}N_4O_2S_2F_2$ (748, 60)	252 (Zers.)	27	$\frac{70,59}{70,57}$	$\frac{4,01}{3,95}$	$\frac{7,49}{7,22}$	$\frac{8,57}{8,41}$
"trans"		266-7 (Zers.)	48	$\frac{70,59}{70,50}$	$\frac{4,01}{4,12}$	$\frac{7,49}{7,30}$	$\frac{8,57}{8,20}$
"cis" <u>3d</u>	$C_{44}H_{30}N_4O_2S_2F_2$ (748, 60)	270 (Zers.)	18	$\frac{70,59}{70,21}$	$\frac{4,01}{3,88}$	$\frac{7,49}{7,50}$	$\frac{8,57}{8,55}$
"trans"		265 (Zers.)	27	$\frac{70,59}{70,54}$	$\frac{4,01}{4,00}$	$\frac{7,49}{7,35}$	$\frac{8,57}{8,27}$
"cis" <u>3e</u>	$C_{44}H_{28}N_4O_2S_2F_4$ (784, 60)	258 (Zers.)	20	$\frac{67,35}{67,34}$	$\frac{3,57}{3,73}$	$\frac{7,14}{6,97}$	$\frac{8,17}{8,22}$
"trans"		247 (Zers.)	56	$\frac{67,35}{67,40}$	$\frac{3,57}{3,64}$	$\frac{7,14}{6,98}$	$\frac{8,17}{7,89}$
"cis" <u>3f</u>	$C_{44}H_{26}N_4O_2S_2F_6$ (820, 60)	248-9 (Zers.)	17	$\frac{64,40}{64,22}$	$\frac{3,17}{3,06}$	$\frac{6,83}{6,65}$	$\frac{7,81}{7,53}$
"trans"		257 (Zers.)	48	$\frac{64,40}{64,20}$	$\frac{3,17}{3,10}$	$\frac{6,83}{6,72}$	$\frac{7,81}{7,60}$

EXPERIMENTELLES

Schmp.: Schmelzpunktsapparatur nach Linström, unkorrigiert.
 - IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 457 und FTS-14 DIGLAB, KBr. - $^1\text{H-NMR}$: JEOL 4H-100, δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard, CDCl_3 , 60°C . - $^{19}\text{F-NMR}$: Bruker HX 60/5, C_6F_6 als innerer Standard, CHCl_3 , 20°C . - MS-Spektren: LKB-Massenspektrometer 900s. - UV-Spektren: Spekord UV Vis, Quarzküvetten $2,0 \times 2,0$ mm, CHCl_3 . - Dünnschicht- oder Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Anilide **1b-1f** [9]

Eine aus 0,05 mol des entsprechenden Anilids der Zimtsäure, 0,05 mol des Arylamins und 0,1 g des Hydrochlorids des benutzen Arylamins oder 2-3 Tropfen konz. HCl und 100 ml wasserfreien Benzol bereitete Lösung, wird unter Rückfluss bei Benutzung des Azeotropaufsatzes bis zum Aufhören der Wasserausscheidung (3-5 Stunden) erhitzt. Nach Abkühlung wird das Produkt abfiltriert und aus Äthanol oder Benzol umkristallisiert. Ausb. 70-90% (Tabelle I).

1b IR: 3240-3360, 1635, 1620, 1600, 1550; $^{19}\text{F-NMR}$: 118,78; MS: 332 (15,3) $[\text{M}]^+$, 240 (100) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$.

1c IR: 3200-3360, 1630, 1610, 1590, 1540; $^{19}\text{F-NMR}$: 115,30; MS: 332 (14,5) $[\text{M}]^+$, 222 (100) $[\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$.

1d IR: 3210-3360, 1640, 1615, 1590, 1540; $^{19}\text{F-NMR}$: 107,64; MS: 332 (16,9) $[\text{M}]^+$, 240 (100) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$.

1e IR: 3220-3360, 1640, 1620, 1595, 1540; $^{19}\text{F-NMR}$: 115,29, 116,76; MS: 350 (9,3) $[\text{M}]^+$, 240 (100) $[\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$.

1f IR: 3300-3340, 1650, 1610, 1585, 1545; $^{19}\text{F-NMR}$: 107,36, 115,18, 116,37; MS: 368 (10,8) $[\text{M}]^+$, 258 (100) $[\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,3-Dithiethane **3a-3f**

0,02 Mol des entsprechenden Anilids der β -Anilinzimtsäure **1a-1f** werden in wasserfreiem Toluol (100-200 ml) gelöst und nach Zugabe von 0,04 mol Pyridin auf -20°C gekühlt. Nach dem Eintropfen von 0,02 mol Thiophosgen gelöst in 5 ml Toluol,

wird die Lösung 2 h bei -20°C und 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das abgesaugte Rohprodukt wird mit Methanol gewaschen und unter Benutzung der Säulenchromatographie (Kieselgel MN 60-0,08 mm, Eluent CHCl_3) in die "cis" und "trans" Isomeren getrennt. Aus Benzol oder einer Mischung Chlorobenzol - n-Hexan (2:1) (Tabelle I) werden gelbe Kristalle 3a-3f erhalten.

"cis" 3a IR: 2800-3120, 1650, 1600, 1580, 1550; UV: 245 (35500), 406 (42500); $^1\text{H-NMR}$: 6,58-7,68 (m, 3OH), 11,89 (s, 2H) MS: 356 (16,3) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 358 (5,5), 264 (77,7) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$, 266 (9,2), 180 (15,6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 93 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (43,4) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"cis" 3a $[\text{D}_2]$ IR: 2250, 1640.

"trans" 3a IR: 2800-3100, 1645, 1600, 1580, 1545; UV: 245 (39010), 404 (46500); $^1\text{H-NMR}$: 6,69-7,56 (m, 3OH), 12,08 (s, 2H) MS: 356 (5,1) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 358 (1,5), 264 (35,3) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$, 266 (7,5), 180 (25,9) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 93 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (67,4) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"trans" 3a $[\text{D}_2]$ IR: 2260, 1638.

"cis" 3b IR: 2900-3140, 1640, 1595, 1580, 1545; MS: 748 (14,1) $[\text{M}]^+$, 750 (6,7), 374 (29,4) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (11,8), 281 (24,0) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 198 (95,2) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 93 (64,2) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (64,5) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"trans" 3b IR: 2830-3240, 1640, 1592, 1580, 1545; MS: 374 (11,8) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (4,1), 281 (66,0) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 198 (18,1) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 93 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (23,4) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"cis" 3c IR: 2860-3100, 1640, 1610, 1570, 1550; MS: 374 (29,3) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (6,1), 264 (100) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, 180 (26,5) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 111 (97,6) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (20,7) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$, 77 (39,0) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"trans" 3c IR: 2860-3100, 1640, 1610, 1580, 1545; MS: 374 (24,3) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (9,7), 264 (95,1) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, 180 (39,5) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 111 (100) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (26,5) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$, 77 (58,4) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"cis" 3d IR: 2800-3200, 1640, 1595, 1575, 1545; UV: 238,7 (28750), 406,7 (35750); $^1\text{H-NMR}$: 6,62-7,70 (m, 28H), 12,05 (s, 2H); MS: 748 (19,2) $[\text{M}]^+$, 750 (11,1), 374 (26,9) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (14,8), 282 (59,6) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$, 198 (89,2) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_4\text{F-p}]^+$, 93 (94,3) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"trans" 3d IR: 2840-3200, 1635, 1590, 1580, 1540; UV: 238,2 (33250), 400 (37000); $^1\text{H-NMR}$: 6,69-7,62 (m, 28H), 11,98 (s, 2H); MS: 748 (21,5) $[\text{M}]^+$, 750 (5,5), 374 (32,9) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 376 (14,9), 282 (41,1) $[\text{O},5\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$, 198 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NCC}_6\text{H}_4\text{F-p}]^+$, 93 (70,6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^+$, 77 (100) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

"cis" 3e IR: 2800-3100, 1640, 1610, 1572, 1550; MS: 784 (18,4) $[\text{M}]^+$, 786 (5,3), 392 (22,2) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 394 (9,7), 282 (28,1) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, 198 (100) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 111 (39,7) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (43,1) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$.

"trans" 3e IR: 2840-3100, 1635, 1610, 1575, 1545; MS: 784 (10,7) $[\text{M}]^+$, 786 (4,5), 392 (24,6) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 394 (9,8), 281 (64,3) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 198 (96,4) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_5]^+$, 111 (100) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (62,1) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$.

"cis" 3f IR: 2800-3200, 1640, 1600, 1535-1575; UV: 238,7 (30500), 402 (35250); MS: 410 (17,5) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 412 (4,9), 300 (32,3) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, 216 (39,5) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_4\text{F-p}]^+$, 111 (100) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (54,3) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$.

"trans" 3f IR: 2840-3200, 1640, 1600, 1540-1580; UV: 238,2 (36000), 409,3 (43750); MS: 820 (22,2) $[\text{M}]^+$, 822 (7,8), 410 (21,1) $[\text{O},5\text{M}]^+$, 412 (10,0), 300 (18,8) $[\text{O},5\text{M} - \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, 216 (100) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NCC}_6\text{H}_4\text{F-p}]^+$, 111 (48,8) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$, 95 (68,1) $[\text{p-FC}_6\text{H}_4]^+$.

Alkalische Hydrolyse des "cis" 2,4-bis-(Phenylcarbamoyl-benzalanilin-methylen)-1,3-dithiethans "cis" 3a

0,5 g "cis" 3a gelöst in 30 ml einer 20%-igen alkoholisch-wässrigen Kaliumhydroxydlösung werden 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingiessen der erhaltenen Lösung in 50 ml Wasser kristallisiert ein Niederschlag von 0,4 g 4a (F. 179°C) aus. Die "trans" Verbindung bleibt unter den erwähnten Reaktionsbedingungen unverändert.

DANKSAGUNG

Herrn Professor Dr. mult. A. Haas, dem Leiter des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität-Bochum (BRD), möchten wir unseren herzlichsten Dank für die Ermöglichung der Anfertigung der Elementaranalysen, sowie der IR- und ^{19}F -NMR-Spektren sämtlicher fluorhaltigen Substanzen, aussprechen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 R. Mayer und H. Kröber, Z. Chem. 15 (1975) 91.
- 2 G. Seybold und Ch. Heibl, Angew. Chem. 87 (1975) 171.
- 3 M.S. Raasch, J. Org. Chem. 35 (1970) 3470.
- 4 M.S. Raasch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1966) 577.
- 5 L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. 245 (1882) 372.
- 6 J. Moszew, A. Inasiński, K. Kubiczek und J. Zawrzykraj, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem. 7 (1962) 107.
- 7 W. Żankowska-Jasińska und A. Kolasa, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem. 18 (1973) 151.
- 8 W. Schroth, H.F. Uhlig, H. Bahn, A. Hildebrandt und D. Schmiedl, Z. Chem. 14 (1974) 186.
- 9 J. Moszew und A. Inasiński, Zesz. Nauk. UJ, Prace Chem. 7 (1962) 131.