

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON DIARYLDIAZOMETHANEN AUF DIXANTHOGEN  
UND XANTHOGENSÄUREANHYDRID SOWIE EINE EPISULFIDUMLAGERUNG

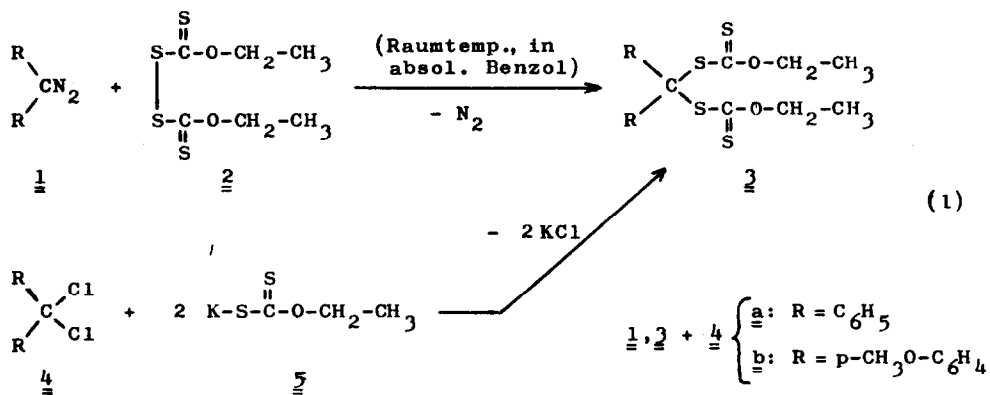
A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 12 February 1968; accepted for publication 16 February 1968)

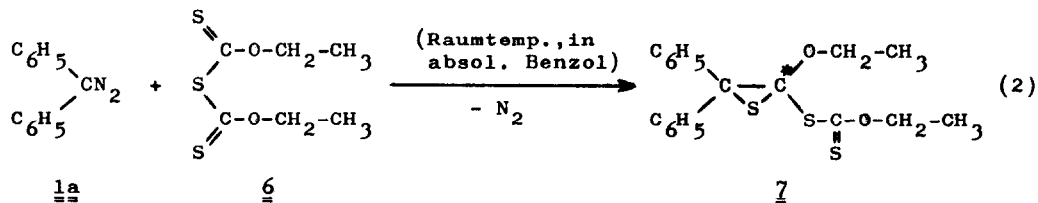
Der eine von uns (A. S.) hat bereits früher über eine Reaktion berichtet <sup>1)</sup>, bei der bestimmte Diaryldiazomethane der Formel 1 mit Disulfiden (R-S-S-R, R muß ein arom. Rest sein) unter Bildung von Mercaptolen reagieren.

Wir haben nun festgestellt, daß dieses Reaktionsprinzip im Sinne des Schemas (1) auch auf O,O-Diäthyl-dixanthogen (2) übertragbar ist <sup>2)</sup>.



Hiernach entstehen die gleichen Dixanthogenylmethane der Formel 3, die auch aus den 1 entsprechenden geminalen Dichloriden 4 und Kalium-xanthogenat 5 erhalten werden können (s. Schema 1) <sup>3)</sup>. Die Identitäten der auf beiden im Schema (1) angegebenen Wegen erhaltenen Dixanthogenylmethane 3 haben wir durch Analysen, Mischschmelzpunktsbestimmungen, durch bekannte Folgereaktionen <sup>3)</sup> und mit Hilfe des NMR-Spektrums nachgewiesen. So zeigt das NMR-Spektrum <sup>4)</sup> von z. B. 3a für die Äthoxylgruppen im Flächenverhältnis 2 : 3 nur ein Quartett bei  $\delta$  4.27 und nur ein Triplett bei  $\delta$  0.86 ppm ( $J = 7$  Hz).

Interessant ist nun die Beobachtung, daß auch das durch Schwefel-Eliminierung aus dem Dixanthogen 2 entstehende Xanthogensäureanhydrid <sup>5)</sup> 6 mit Diazomethanen unter Stickstoffentwicklung reagiert. So haben wir aus äquimolaren Mengen Diphenyldiazomethan (1a) und O.O-Diäthyl-xanthogensäureanhydrid (6) (0.01-molarer Ansatz) nach vier- bis fünftägigem Stehen bei Raumtemperatur entsprechend Schema (2) in 82-proz. Ausbeute einen farblosen Körper mit dem Schmelzpunkt bei 105° erhalten, der die Konstitution 7 besitzt.



Die Struktur des farblosen Episulfides 7 wird gestützt durch die Analyse, das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht, den Nachweis von Kupfersulfid bei der Behandlung mit Kupfer in siedendem absol. Benzol, das IR-Spektrum (in KBr), das keine  $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande aufweist, und das NMR-Spektrum, das am Schluß dieser Mitteilung diskutiert wird.

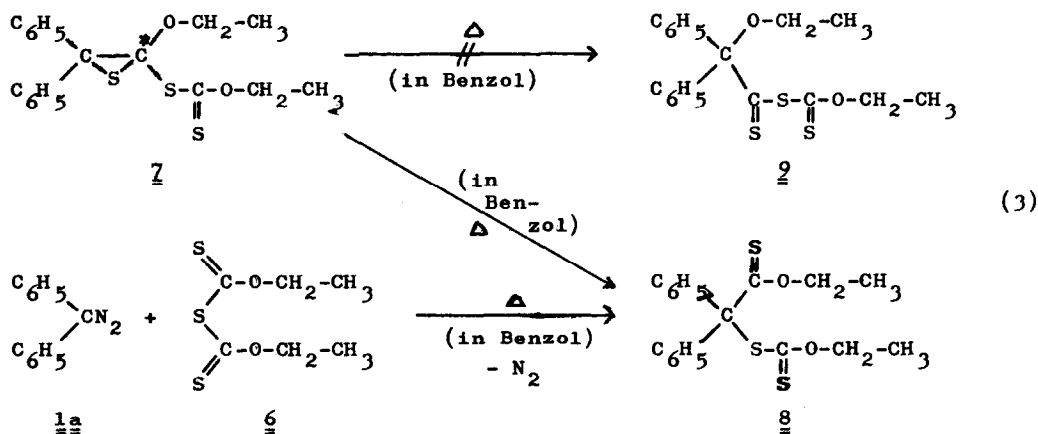
Das Bis-episulfid:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$  wird bei Verwendung von 1a im Überschuß nicht beobachtet.

Diese Episulfid-Bildung mit dem Anhydrid 6 nach Schema (2) ist umso überraschender, da Verbindungen mit der Gruppierung -S-CS-O- bzw. -O-CS-O- z.B. Xanthogensäure-äthylester bzw. Thionkohlenensäure-diphenylester unter ähnlichen Reaktionsbedingungen keine Episulfide geliefert haben <sup>6)</sup>: Im Unterschied dazu sind Episulfide bei Reaktionen von Diaryldiazomethanen mit Verbindungen, die die Gruppierung -S-CS-S- (Trithiokohlenensäureestern) enthalten, beobachtet worden <sup>6)</sup>.

Ebenso wie einige andere Episulfide, die wärmlabil sind und beim Erhitzen Schwefel abgeben und in entsprechende Äthylene übergehen <sup>6,7)</sup>, ist auch 7 wärmeempfindlich, jedoch mit dem Unterschied, daß 7 während mehrstündiger Erwärmung in siedendem absol. Benzol keinen Schwefel verliert, sondern sich umlagert. Die Menge des nach der Wärmebehandlung isolierten neuen, jetzt hellgelben, bei 64° schmelzenden Körpers stimmt mit der eingesetzten Menge überein.

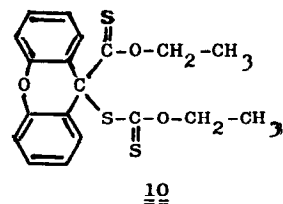
Die Analyse zeigt die gleiche Zusammensetzung wie bei 7 an. Dieses aus dem Episulfid erhaltene Umlagerungsprodukt hat die Konstitution 8 (Schema 3).

Das Umlagerungsprodukt 8 kann auch direkt aus den Ausgangsstoffen Diphenyldiazomethan (1a) und Xanthogensäureanhydrid 6 erhalten werden, wenn beide Komponenten nicht wie nach Schema (2) bei Raumtemperatur in Benzol zur Reaktion gebracht, sondern einige Zeit in siedendem Benzol erhitzt werden (Schema 3).



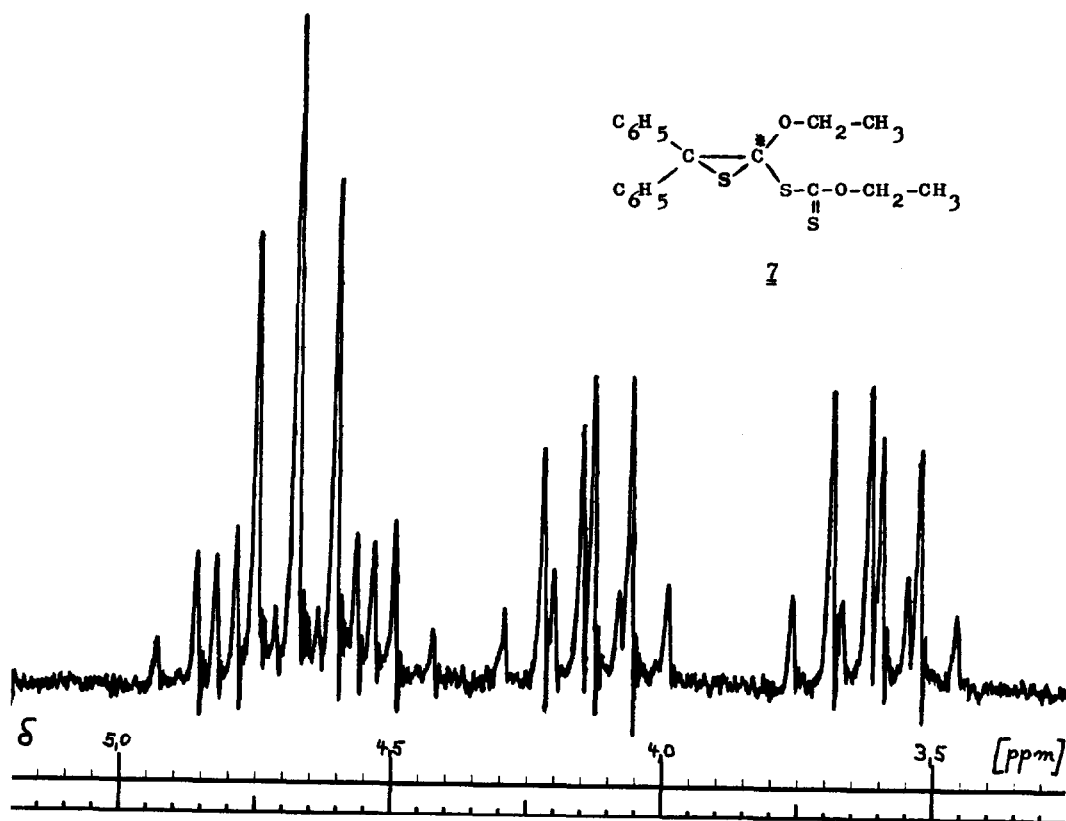
Die Konstitution des hellgelben 8 wird belegt durch die oben zitierte Analyse, das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht, das Fehlen einer  $\nu_{C=O}$ -Bande im IR-Spektrum (in KBr), das NMR-Spektrum <sup>4)</sup> (2 CH<sub>3</sub>: 2 t 1.16 und 1.21, insgesamt 6 H, J = 7 Hz; 2 OCH<sub>2</sub>: 2 q 3.90 und 4.67, je 2 H, J = 7 Hz; arom. H: m von 7.13 bis 7.50, 10 H) im Vergleich mit dem des Dixanthogenylmethans 3a und des Xanthogensäureanhydrides 6 sowie durch Abbaureaktionen, die andere Konstitutionen für das Umlagerungsprodukt wie z. B. 9 ausschliessen.

Die bei Raumtemperatur durchgeführte Umsetzung von 9-Diazoxanthen mit dem Xanthogensäureanhydrid 6 führt nicht zu dem 7 entsprechenden Episulfid, sondern direkt zu dem umgelagerten, 8 entsprechenden, ebenfalls hellgelben, bei 124-125° schmelzenden Produkt der Konstitution 10.



DAS NMR-SPEKTRUM DES EPISULFIDES 7

Im Unterschied zu den Kernresonanzspektren von 3a (s. weiter oben), 6 <sup>5)</sup> und



HA 100 NMR-Teilspektrum von 7 in  $\text{CDCl}_3$  (bei RT, TMS innerer Standard)

auch dem Umlagerungsprodukt 8 (s. weiter oben) ist das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus 1a und 6 (nach Schema 2) wesentlich komplizierter, wie das Teilspektrum für die  $\beta$ -Methylenprotonen beweist (s. Abbildung).

Neben zwei Triplets ( $J = 7 \text{ Hz}$ ) bei  $\delta$  1.13 und 1.54 ppm für je eine aliphatische Methylgruppe und einem Multiplett von  $\delta$  7.08 bis 7.81 ppm für zehn aromatische Protonen aus zwei Phenylkernen zeigt es die in der Abbildung wiedergegebenen drei Multipletts, die wegen der Lage und des Integrals (nicht abgebildet) von insgesamt vier  $\text{OCH}_2$ -Protonen hervorgerufen werden: zwei Protonen für das im Bild linke <sup>8</sup>) sowie je ein Proton einer zweiten  $\text{OCH}_2$ -Gruppe für das mittlere und rechte Multiplett. Dieses aus 29 Linien bestehende Resonanzbild der Methylenprotonen wird nur verständlich, wenn man für das nach Schema (2) erhaltene Reaktionsprodukt ein Episulfid der Konstitution 7 mit asymmetrischer

Struktur annimmt, die die vier Protonen beider Methylengruppen in unterschiedlicher Umgebung anordnet. Damit ist die Voraussetzung gegeben, daß diese Protonen im Unterschied zu den vergleichbaren in 2a und 8 magnetisch ungleich sind. Für das beobachtete Ausmaß dieser magnetischen Ungleichheit (s. Tabelle) dürften vornehmlich die magnetische Anisotropie der Phenylkerne und die Entfernungen der OCH<sub>2</sub>-Gruppen vom Asymmetrie-Zentrum verantwortlich zu machen sein<sup>9)</sup>.

Chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) und Kopplungskonstanten (J in Hz) der Methylenprotonen im Episulfid 7

	$\delta_A$	$\delta_B$	$\Delta\delta_{AB}$	$J_{AB}$	$J_{AC}$
$C^* - O - C \begin{matrix} \swarrow H_A \\ \searrow H_B \end{matrix} CH_3^C$	4.14	3.62	0.522	9	7
$C^* - S - C \begin{matrix} \swarrow H_A \\ \searrow H_B \end{matrix} CH_3^C$	4.75	4.61	0.146	11	7

Aus dem abgebildeten HA-100-NMR-Teilspektrum lassen sich die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Parameter ermitteln, deren erfolgte Zuordnung vor allem aus folgenden Gründen verständlich wird:

- 1) Die chemischen Verschiebungen der OCH<sub>2</sub>-Resonanzen bei  $\delta$  4.61 und 4.75 ppm zeigen gute Übereinstimmung mit denen der OCH<sub>2</sub>-Protonen der Teilstücke  $S - C - O - CH_2 - CH_3$  in 2a:  $\delta$  4.27 ppm, in 6:  $\delta$  4.70 ppm und in 8:  $\delta$  4.67 ppm.
- 2) Die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den zwei magnetisch ungleichen Protonen einer Methylengruppe ( $\Delta\delta_{AB}$ ) nimmt - wie zu erwarten - mit der Entfernung der jeweiligen Gruppe vom Asymmetrie-Zentrum ab. Diese Differenz beträgt für die vom Asymmetrie-Zentrum um vier  $\sigma$ -Bindungen<sup>10)</sup> entfernte Methylengruppe bei 100 Mhz noch 14.6 Hz resp. für die um nur zwei  $\sigma$ -Bindungen entfernte Methylengruppe sogar 52.2 Hz !

Über Einzelheiten dieser neuen Reaktionen, Reaktionsmechanismen, weitere Beispiele sowie Abbau- und Folgereaktionen von 7, 8 und 10 berichten wir ausführlich in einer umfangreichen Zusammenfassung.

LITERATURVERZEICHNIS UND HINWEISE

- 1) A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 440 (1929).
- 2) Wir möchten sogleich betonen, daß Diaryldiazomethane jedoch nicht mit analogen Verbindungen des Typs R-CO-S-S-CO-R - z.B. Dibenzoyl-disulfid - reagieren.
- 3) A. Schönberg und E. Frese, Angew. Chem. 76, 98 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 313 (1964) und Chem. Ber. 101, 716 (1968).
- 4) Die NMR-Spektren ( $\delta$ -Skala) sind in  $\text{CDCl}_3$  bei ca.  $35^\circ$  mit dem Varian A 60 gegen TMS als inneren Standard aufgenommen worden; t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett.
- 5) NMR-Spektrum <sup>4</sup>):  $\text{OCH}_2$  q 4.70 ppm und  $\text{CH}_3$  t 1.48 ppm, Flächenverhältnis 2 : 3.
- 6) A. Schönberg, B. König und E. Frese, Chem. Ber. 98, 3303 (1965). Bezüglich der Episulfid-Bildung siehe auch die Literaturzusammenstellung in A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem. Ber. 100, 767 (1967).
- 7) A. Schönberg in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. IX, Seite 166, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 8) Dieses linke Multiplett besteht anstatt der erforderlichen 16 nur aus 13 Resonanzlinien, da sich in dieser  $\text{OCH}_2$ -Gruppe die Beträge der  $\Delta\delta_{AB}$  und  $J_{AB}$  nicht ausreichend unterscheiden.
- 9) a) G. M. Whitesides, D. Holtz und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 86, 2628 (1964). b) J. C. Randall, J. J. McLeskey, III, P. Smith und M. E. Hobbs, ebenda 86, 3229 (1964). c) W. L. Meyer, D. L. Davis, L. Foster, A. S. Levinson, V. L. Sawin, D. C. Shew und R. F. Weddleton, ebenda 87, 1573 (1965). d) C. Van der Vlies, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 1289 (1965).
- 10) Es sind nur wenige Arbeiten bekannt, die sich mit Verbindungen befassen, in denen mehr als zwei  $\sigma$ -Bindungen zwischen einem Asymmetrie-Zentrum und magnetisch ungleichen, geminalen Protonen oder Methylgruppen vorhanden sind, siehe z. B. loc. cit. <sup>9</sup>).