

TRIS(PHENYLTHIO)METHYL UND BIS(PHENYLTHIO)METHYLEN DURCH PYROLYSE
VON TETRAKIS(PHENYLTHIO)METHAN UND HEXAKIS(PHENYLTHIO)ÄTHAN

Dieter Seebach und Albert K. Beck

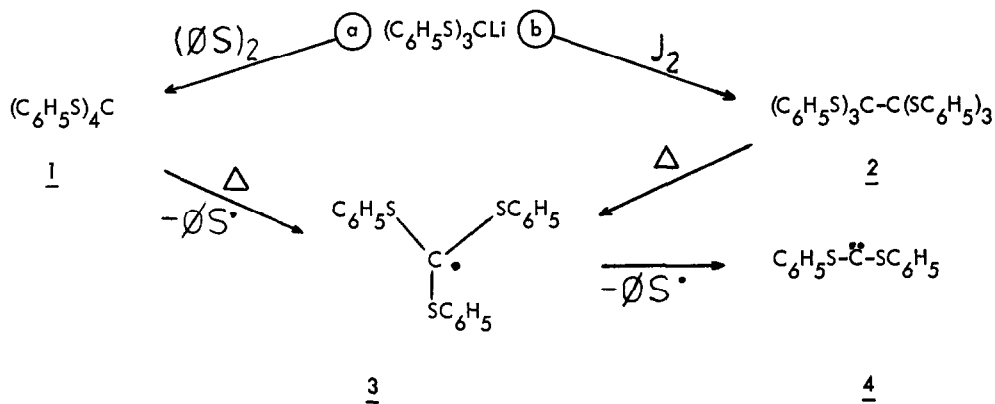
Institut für Organische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe

Hartmut B. Stegmann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 17 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Die Veröffentlichung von S. Oae et al. ¹⁾ über "Formation and Chemical Fate of Trisphenylthiomethyl Radical", 3, veranlaßt uns, einige in wesentlichen Punkten abweichende Ergebnisse unserer Untersuchungen ²⁾ auf diesem Gebiet und weitere "biographische Einzelheiten" von 3 mitzuteilen. Das Methan 1 und das Äthan 2 stellen wir - wie schon vor drei Jahren berichtet ³⁾ - nach (a) bzw. (b) aus Tris(phenylthio)methyl lithium her. Arbeiten über das thermische Verhalten von Verbindungen des Typs 1 und 2 ⁴⁻⁷⁾ sowie von C_6Cl_4 ⁸⁾ ließen vermuten, daß wir durch Thermolyse von 1 und 2 über Tris(phenylthio)methyl, 3, Bis(phenylthio)methylen, 4, auf einem neuen Weg ⁹⁾ erzeugen könnten.

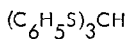
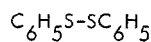
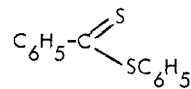
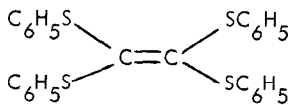
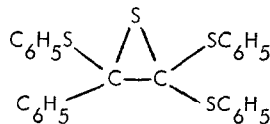
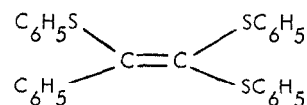




Abbildung

ESR-Spektrum des Tris(phenylthio)methyls in Xylole bei 130°C;
 $\Delta H = 0.97$ Gauss (Varian Spektrometer mit 100 KHz Feld-
 modulation).

Beim Erhitzen von sorgfältig gereinigtem 2 unter Stickstoff in Pyridin, Toluol oder Xylole (Isomerenmischung) tritt bei etwa 110°C ein ESR-Signal ($g = 2.00495$) auf (siehe Abbildung)^{10 a)}, das für Stunden aufrecht erhalten werden kann und beim Abkühlen um wenige Grade wieder verschwindet. Das gleiche Signal entwickelt sich auch beim Erhitzen des Methanderivates 1 in Toluol ab 140°C. Eine polykristalline Probe des Äthans 2 zeigt ein in bezug auf Linienbreite und g-Faktor identisches Signal, das allerdings erst bei 180°C zu beobachten ist. Für eine Zuordnung der Signale zur Struktur 3 spricht der g-Faktor^{11 a)}, die fehlende Hyperfeinstruktur^{11 b), 12)}, insbesondere aber die Isolierung der Produkte 5 - 9^{10 b)} (> 90 % des eingesetzten Materials) nach Erhitzen von 2 in Mesitylen (s. Versuchsbeschreibung); die Bestandteile des Pyrolysates sind mit dem erwarteten Zerfall von 3 in das Carben 4 vereinbar; 3 liefert durch Wasserstoffaufnahme den Ortho-trithio-ameisensäureester 5; das Disulfid 6 bildet sich über das Phenylmercaptoradikal; der Dithiobenzoësäure-phenylester 7, ist das Ergebnis einer S-C-Phenylwanderung in 4 nach Art der Wolff-Umlagerung, ein erwarteter¹³⁾ Stabilisierungsprozess des Dithiocarbens; 4 dürfte auch für die Entstehung des "Dimeren" 8 (eventuell aus 3 + 4) verantwortlich sein; das Episulfid 9 ist nach unserer Ansicht

5678910

das Additionsprodukt des Methylens 4 an den Dithioester 7¹⁴⁾ (eine Alternative ist die Bildung aus 3 + 7; Ausführung der Pyrolyse in Gegenwart von 7 erniedrigt das Isomerenverhältnis 8 / 9 beträchtlich).

Die Struktur von 9 bewiesen wir durch Entschwefelung zu 10, das auf unabhängigem Wege hergestellt wurde. Zur Identifizierung von 5 - 9 siehe die Angaben in der Versuchsbeschreibung.

Wir stellten auch substituierte Hexakis(arythio)äthane dar [2, Ar statt C_6H_5 (Zers.P.): p- $CH_3-C_6H_4$ (193 - 197°); p-t- $C_4H_9-C_6H_4$ (219 - 221°); p-F- C_6H_4 (203 - 209°); p-Cl- C_6H_4 (171 - 181°); p- $CH_3O-C_6H_4$ (184 - 185°); β -Naphthyl (193 - 196°)]. Alle führen beim Erhitzen im ESR-Spektrometer zu einem Signal ohne Hyperfeinstruktur (Linienbreite ca. 1 Gauss); bei der präparativen Pyrolyse entstehen entsprechend substituierte Verbindungen vom Typ 5 - 9.

Beschreibung eines Pyrolyseversuches:

Eine Mischung von 3.74 g 2 [Zers.P. = 202 - 204°C (Erhitzungsgeschwindigkeit 2°/Min.)] und 40 ml frisch dest. Mesitylen wurde unter Argon für 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Der Bodenkörper des sehr schwer löslichen 2 (ca. 150 mg/l bei 20°C) verschwand, es bildete sich eine tiefrote Lösung. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer im Pumpenvakuum entfernt, und der Rückstand in ein farbloses kristallines Gemisch A und eine pentanlösliche Fraktion B getrennt. Aus A isolierten wir durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan und Auslesen der Kristalle 0.92 g 8 (feine Nadeln) und 0.65 g 9 (Prismen; Fp = 158 - 159°C; Misch-Fp mit 8 130 - 150°C; Anal.: Ber. 67.78 C 4.38 H 27.84 S, Gef. 67.94 C 4.50 H 28.03 S; Molekülion im Massenspektrum $m/e = 460$; Entschwefelung mit C_6H_5Li ergibt 10 vom Fp = 77 - 78°C, das unabhängig aus $(C_6H_5S)_3ClLi$ und C_6H_5Li erhalten wurde¹⁵⁾, Fp, Misch-Fp und IR-Spektrum identisch). B wurde an Silicagel mit n-Hexan chromatographiert, wobei 0.36 g 6, 0.41 g 7, 0.80 g 5 und 0.31 g 8 hintereinander eluiert wurden. Die IR-, NMR- und UV-Spektren, sowie Fp und Misch-Fp von 5⁹⁾, 6¹⁶⁾, 7¹⁷⁾ und 8⁹⁾ waren mit denen authentischer Proben identisch. Beim Erhitzen in niedriger siedenden Lösungsmitteln (Xylol, Chlorbenzol) bis zur vollständigen Auflösung des Äthans 2 erhält man ebenfalls 5 - 9. Bei der langsamer verlaufenden Zersetzung von 1 identifizierten wir bisher mit Sicherheit nur die Pyrolyseprodukte 5 - 8.

Literatur und Fußnoten

- 1) K. Uneyama, T. Sadakage u. S. Oae, Tetrahedron Letters 1969, 5193.
- 2) D. Seebach, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, April 1969.
- 3) D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967).
- 4) F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 384, 322 (1911), 396, 1 (1913).
- 5) A. Schönberg, S. Nickel u. D. Cernik, Chem. Ber. 65, 289 (1932); A. Ohno et al., J. Amer. chem. Soc. 90, 7038 (1968).
- 6) J.F. Harris, J. org. Chem. 32, 2063 (1967).
- 7) D.L. Coffen, Privatmitteilung und Tetrahedron Letters, im Druck.

- 8) L.D. Wescott u. P.S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 87, 1721 (1965); P.S. Skell u. M.S. Cholod, *ibid.* 91, 6035, 7131 (1969); vgl. auch: G. Köbrich, H. Büttner u. E. Wagner, *Angew. Chem.* 82, 177 (1970).
- 9) D. Seebach, *Angew. Chem.* 79, 469 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 443 (1967); D. Seebach u. A.K. Beck, J. Amer. chem. Soc. 91, 1540 (1969) u. dort zit. Lit.
- 10) Die japanischen Autoren ¹⁾ a) beobachteten beim Erhitzen (Xylol, 130°C) einer Probe von 2 [vermutlich "Hexaphenyläthan"- oder $(C_6H_5)_3C-C(SC_6H_5)_3$ -haltig, schmolz um 25°C tiefer als unsere Reinsubstanz] ein unsymmetrisches 23-Linienspektrum, das sie ohne Angabe des g-Faktors 3 zuordnen, und b) isolierten und identifizierten nur 5, 6 und 8.
- 11) Lit. zit. in: K. Scheffler u. H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin, 1970, a) S. 216 ff., b) S. 352 ff. und S. 358.
- 12) D.H. Geske u. M.V. Merrit, J. Amer. chem. Soc. 91, 6921 (1969).
- 13) U. Schöllkopf u. E. Wiskott, *Liebigs Ann. Chem.* 694, 44 (1966); vgl. auch die "Wolff-Umlagerung" vom Phosphor an ein benachbartes Carben-C-Atom: M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, *Tetrahedron Letters* 1970, 753.
- 14) Siehe die Darstellung von Episulfiden aus Thiocarbonyl- und Diazo-Verbindungen: A. Schönberg, Houben-Weyl, Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. 9, S. 148 ff.
- 15) Vergleiche die analoge Darstellung von 1.1.2-Tris(phenylthio)hexen-1 aus $(C_6H_5S)_3ClLi$ und *n*-Butyllithium: G.A. Wildschut, H.J.T. Bos, L. Brandsma u. J.F. Arens, *Monatshefte Chem.* 98, 1043 (1967).
- 16) W. Authenrieth u. A. Geyer, *Chem. Ber.* 41, 4256 (1908).
- 17) H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, *Chem. Ber.* 96, 2671 (1963); R. Mayer u. S. Scheithauer, *J. prakt. Chem.* [4], 21, 214 (1963).