

Organische Schwefelverbindungen I

PHOTOLYSE VON ARYLESTERN DER MONOTHIO- UND DITHIOPHTHALSAURE

K. Praefcke *)

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 27 December 1972; received in UK for publication 6 February 1973)

Photochemische Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben ¹⁾, daß die CO-S-Bindungen in S-Arylestern und S-Acyl-Derivaten ²⁾ von Thiocarbonsäuren bei UV-Bestrahlung homolytisch gespalten werden. Photo-Fries-Reaktionen werden bei S-Arylestern ^{1a,b)} im Unterschied zu O-Arylestern ³⁾ entweder gar nicht ^{1b)} oder nur in ganz geringem Maße ^{1a)} beobachtet.

Gegenstand dieser Mitteilung ist die Photolyse von Thioestern des Typs 1 und 2.

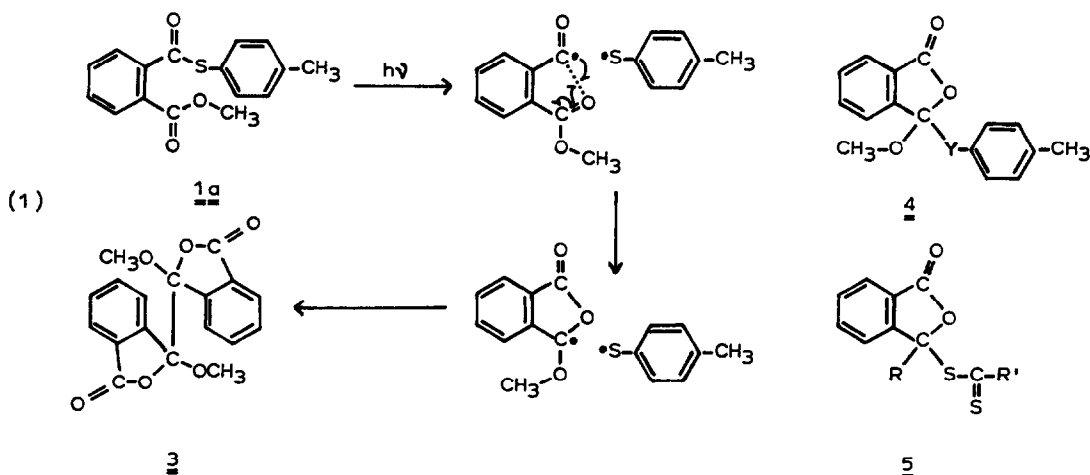
		X	Ar	
<u>1</u>		<u>1a</u>	O-CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄
		<u>1b</u>	S-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
		<u>1c</u>	S-C ₆ H ₄ -CH ₃ -(p)	p-CH ₃ -C ₆ H ₄
<u>2</u>		<u>2a</u>	—	C ₆ H ₅
		<u>2b</u>	—	p-CH ₃ -C ₆ H ₄

Während die symmetrischen bzw. unsymmetrischen Thiophthalsäureester 1a ⁴⁾, 1b ⁵⁾ und 2a ⁵⁾ in der Literatur eindeutig beschrieben sind, bedürfen die Angaben ⁶⁾ bezüglich 1c der Korrektur. Der mit der Konstitution 1c beschriebene Ester ⁶⁾ mit dem von mir auch beobachteten Schmelzpunkt ⁷⁾ 149° weist ebenso wie 2a im IR eine γ -Lactonbande bei 1780/cm auf. Danach besitzt diese Verbindung die

Struktur des unsymmetrischen Isomeren 2b. Der Dithiophthalsäureester 1c wird hier erstmalig beschrieben ⁸⁾.

Die Massenspektren (MAT CH 7) der fünf Schwefelverbindungen obiger Tabelle haben zwei gemeinsame Merkmale: 1) Fehlen eines Molpeaks, 2) Peak größter Intensität entspricht der durch Abspaltung eines Restes "SAr" aus den Molekülen resultierenden Masse.

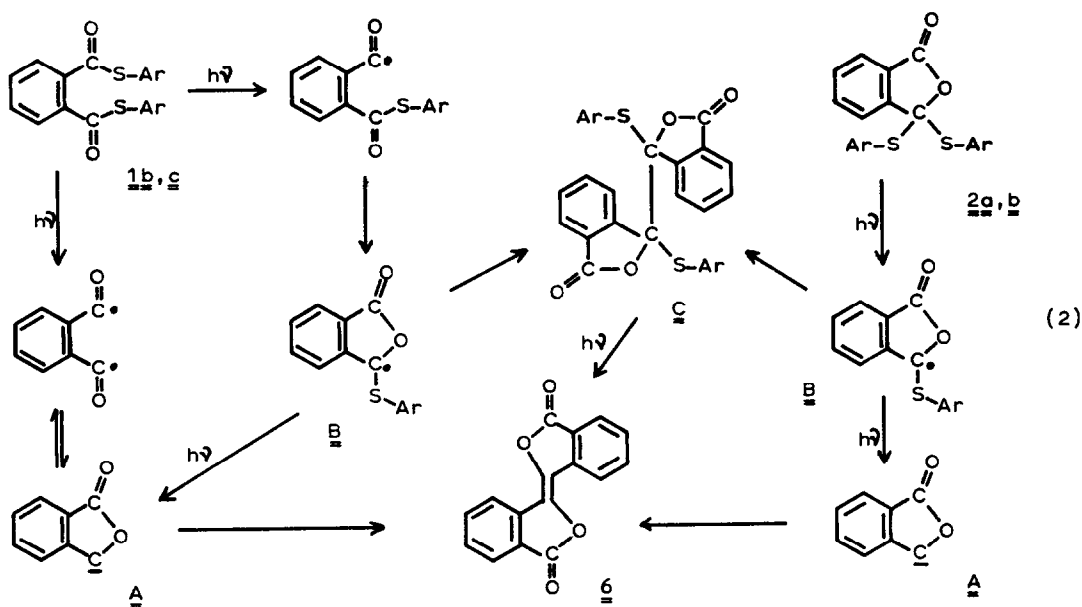
Die Photolyse ¹⁰⁾ des Monothio-phthalsäureesters 1a ergibt ein gelbes Öl, aus dem nach Stehen bei Raumtemperatur 3 [3,3'-Dimethoxy-diphthalidyl-(3,3')] in farblosen Nadeln ¹¹⁾ kristallisiert.



Wie in Schema 1 formuliert, führt die Homolyse der CO-S-Bindung mit anschließender Lactonring-Bildung zwischen Carbonylradikal und benachbartem Carbonyl-Sauerstoff zu einem Benzylradikal, das zu 3 dimerisiert ¹²⁾.

Das unbekannte Phthalid 4 (Y=S) wird nicht isoliert; eine Beobachtung, die im Einklang steht mit der Photolyse von 5 ¹³⁾, bei der Dilactone des Typs 3 (statt Methoxy: Alkyl oder Aryl) entstehen. Im Unterschied hierzu ist das Phthalid 4 (Y=O) unter vergleichbaren Bedingungen photostabil ¹⁴⁾.

Sowohl die symmetrischen als auch die unsymmetrischen Dithiophthalsäure-diarylester 1b, 1c, 2a und 2b geben bei UV-Bestrahlung ¹⁰⁾ trans-Biphthalyl 6 ¹⁵⁾.



Die Fragmentierungen nach Schema 2 sind vergleichbar mit den photolytischen Umwandlungen von Bis-N,N-dialkyl-thiocarbamoyl-dithiophthalsäureanhydriden $1c$), 3.3-Dixanthogenyl-phthaliden $1c, 16$) und 9.9-Dixanthogenyl-xanthen 17).

Die Bildung von 6 aus $1b$ und $1c$ einerseits sowie aus $2a$ und $2b$ andererseits ist nicht nur über die gemeinsame Carben-Zwischenstufe A (gleichzeitiger Bruch beider CO-S-Bindungen), sondern auch über das gemeinsame Radikal B via C (stufenweiser Bruch beider CO-S-Bindungen) denkbar. Für die Photolyse von 3.3-Dixanthogenyl-phthaliden zu 6 wird z.B. die Carben-Zwischenstufe A angenommen $1c, 16$). Prinzipiell sollten die benzyllischen C-S-Bindungen in der diskutierten Zwischenstufe C im Vergleich zur photochemischen Umwandlung von 5 in Dilactone des Typs 3 13) (statt Methoxy; Alkyl oder Aryl) bzw. von 9.9'-Bis-(phenylthio)-9.9'-bifluoren in $\Delta^{9.9'}$ -Bifluoren 18) durch UV-Bestrahlung unter Ausbildung einer CC-Doppelbindung fragmentierbar sein.

Die Untersuchungen über Nachbargruppeneinflüsse bei der Photolyse anderer geeignet substituierter Thiolcarbonsäureester sowie deren Sauerstoffanaloga werden fortgesetzt.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

*) Herrn Professor Dr. phil. A. Schonberg zum 80. Geburtstag gewidmet.

- 1) a) E. Block, Quarterly Reports on Sulfur Chemistry 4 (4), 237 (1969), dort S. 259-260 und S. 338-340; b) J.R. Grunwell, Chem. Commun. 1969, 1437; c) S.N. Singh und M.V. George, J. org. Chemistry 36, 615 (1971).
- 2) R-CO-SR' (α -Ketosulfide): R = Alkyl oder Aryl, R' = -CS-O-Alkyl oder -CS-N-dialkyl, loc. cit. 1a,c).
- 3) J.C. Anderson und C.B. Reese, Proc. Chem. Soc. [London] 1960, 217 und J.Chem.Soc. [London] 1963, 1781. H. Kobsa, J.org.Chemistry 27, 2293 (1962).
- 4) J.W. Cook, G.T. Dickson, J. Jack, J.D. Loudon, J. McKeown, J. MacMillan und W.F. Williamson, J. Chem. Soc. [London] 1950, 139.
IR (Beckman IR 9,CCl₄): CO-S 1700, CO-O 1737, CH₃O 2845/cm. NMR (Varian A 60, CDCl₃, δ -Skala): C-CH₃ s 2.38 (3H), O-CH₃ s 3.92 (3H), ArH m 7.2-8.0 ppm (8H).
- 5) J.C. Sheehan und G.F. Holland, J. Amer. chem. Soc. 78, 5631 (1956).
- 6) G.C. Chakravarti und J.M. Saha, J. Indian chem. Soc. 4, 141 (1927); C.A. 21, 3192⁴ (1927).
- 7) Der Schmelzpunkt ist unkorrigiert.
- 8) 1c: Darstellung analog loc. cit. ⁵⁾ aus symm. o-Phthaloylchlorid und p-Toluyll-mercaptan in Benzol/Methanol mit aquimolaren Mengen Natrium-methylat. Ausbeute: 93 %, lange, farblose Nadeln aus Athanol/Chloroform, Schmp. ⁷⁾ 160.5°. C₂₂H₁₈O₂S₂ (378.13), ber.: C 69.79, H 4.79, S 16.94 %; gef. ⁹⁾: C 69.76, H 4.85, S 16.97 %. IR (Beckman IR 9, KBr): CO-S 1680/cm.
- 9) Für die Elementaranalyse danke ich Frau Dr. U. Faass in unserem Institut.
- 10) Bestrahlung 0.04-molarer benzolischer Lösungen mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) unter Verwendung eines mit Leitungswasser gekühlten Quarztauchrohres unter Stickstoff.
- 11) Ausbeute: 21 %. C₁₈H₁₄O₆ (326.29), ber.: C 66.26, H 4.32 %; gef. ⁹⁾: C 66.46, H 4.26 %. Schmp. ⁷⁾ 283° (aus Aceton), vgl. Schmp. 275°: A. Hantzsch und A. Schwiete, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 216 (1916).
MS (MAT CH 7): Kein M⁺, Peak größter Intensität: m/e 163 (M⁺/2).
IR (Beckman IR 9, KBr): γ -Lacton 1780, CH₃O 2845/cm. NMR (Varian A 60, CDCl₃, δ -Skala): OCH₃ s 2.97, ArH m 7.5-8.2 ppm (Protonenverhältnis 3 : 4).
- 12) Definierte Folgeprodukte des Thiokresyl-Radikals, wie z.B. Ditoluyll-disulfid werden nicht isoliert. Die Elementaranalyse ⁹⁾ der gelben, oligen Nebenprodukte ergab ca. 15 % Schwefel.
- 13) S.N. Singh und M.V. George, J. org. Chemistry 37, 1375 (1972).
- 14) A.S. Kende und J.L. Belletire, Tetrahedron Letters [London] 1972, 2145.
- 15) Die Ausbeuten betragen 20 - 35 %; Schmp. und Mischschmp. 351°. Definierte Folgeprodukte der im Schema 2 nicht gezeigten ArS-Bruchstücke (z.B. Disulfide) werden nicht isoliert.
- 16) A. Shah, S.N. Singh und M.V. George, Tetrahedron Lett. [London] 1968, 3983.
- 17) A. Schonberg und U. Sodtke, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4977.
- 18) A. Schonberg und T. Stolpp, Liebigs Ann. Chem. 483, 90 (1930).