

THIOPHEN-DERIVATE UND 1.2-TRITHIONE

AUS 1.2-DITHIOLON-(3)-TOSYLHYDRAZONEN UND DESAURINEN

Hans Behringer und Eike Meinetsberger

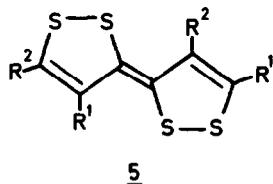
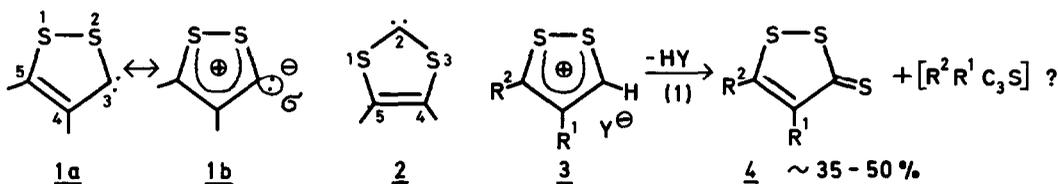
Institut für Organische Chemie der Universität München

D-8 München 2, Karlstr. 23

(Received in Germany 28 February 1973; received in UK for publication 13 April 1973)

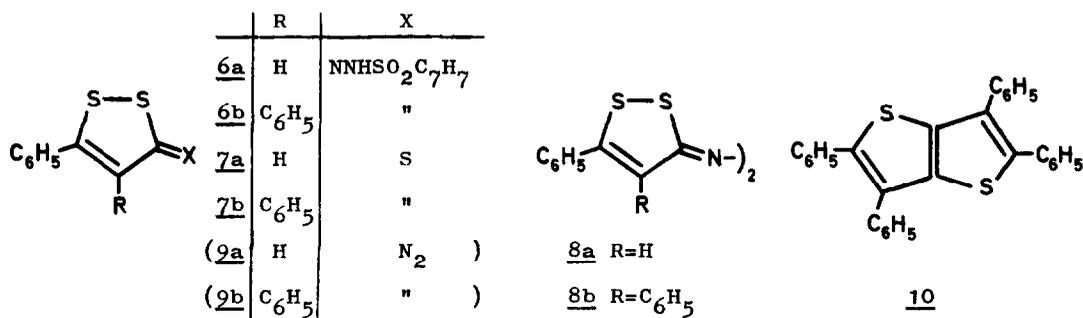
1.2-Dithiolylidene-(3), der Struktur 1b nach typische nucleophile Carbenen ¹⁾, zeigen nicht die für letztere charakteristische Bildung von "Dimeren", ganz im Gegensatz zu den isomeren 1.3-Dithiol-Carbenen 2 ²⁾³⁾.

3-Carbena-1.2-dithiole als reaktive Zwischenstufen wurden bereits für den H/D-Austausch an C₃ bei 1.2-Dithiolylium-Salzen vom Typ 2 in Anspruch genommen ⁴⁾⁵⁾. Ein weiteres Indiz für ihr Auftreten hat man in der Entstehung von 1.2-Dithiol-thionen-(3) (1.2-Trithionen) 4 bei der vollständigen Deprotonierung der 2 mit tertiären Aminen in einer Disproportionierungs-Reaktion (1) ⁶⁾; "Dimere" 5 fand man dabei nicht ⁵⁾⁷⁾. Führt man die Deprotonierung in Gegenwart elementaren Schwefels aus, so erzielt man Trithion-Ausbeuten von über 90% ⁶⁾. Elektrophile Partner der Carben-Ylide sind in diesen Reaktionen die 1.2-Dithiolylium-Kationen bzw. Schwefel.



Wir können diese Befunde für das 4.5-Diphenyl-1.2-thiolylium-Salz 2 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Y} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) bestätigen (Ausb. an Trithion: 34%; bei S-Anwesenheit 72%). Da die Suche nach anderen Produkten der Dismutierungs-Reaktion (1) vorläufig wenig Erfolg versprach, untersuchten wir die Thermolyse (160-220°) der Li(Na)-Verbindungen der Tosylhydrazone 6a, 6b (Schmpp. 163.5-1915

165°; 209-211° (Zers.)) (BAMFORD-STEVENSON-Reaktion (vgl.¹⁾ S.29)) unter folgenden Bedingungen: Erhitzen in Substanz, in Dekalin-Suspension, in Lösung (Diäthylenglykol-diäthyläther), a) bei langsamem Aufheizen, b) beim Eintragen in das vortemperierte Reaktions-Medium. Wie erwartet, isolierte man dabei die 1.2-Dithiolthione 7a, 7b und die thermostabilen Azine 8a, 8b (Schmp.293-295°, 279-280°, ohne Zers.). Bei 6a stellten wir fest, daß das Azin gegenüber dem Trithion dominiert, wenn die Zersetzung (160-180°) im Lösungsmittel erfolgte bzw. wenn langsam aufgeheizt wurde (ca. 40% Azin, nur 3-5% Trithion)⁺. Wurde dagegen die Li(Na)-Verbindung bei der vorgegebenen Temp. von 220° zersetzt, so trat die Bildung des Azins stark zurück (3.5-8.5%) bzw. unterblieb ganz zugunsten der des Trithions (38-42%)⁺⁺.



Entsprechend der derzeitigen Ansicht (vgl.¹⁾ S. 415) kann auch im vorliegenden Fall die Entstehung der Azine durch Reaktion der Carbene mit den Diazoverbindungen 9a bzw. 9b (bei tieferer Temperatur vielleicht auch bimolekular aus den letzteren) erklärt werden.

Bei der Zersetzung der Li-Verbindung des Hydrazons 6b (190° i. Lsg., 220° i. Subst.) wurde, neben dem Trithion 7b (39-46%), das kürzlich von A. SCHÖNBERG und M. MANLUK⁺⁺⁺) bei der Photolyse von Diphenylcyclopropenthion erhaltene 2.3.5.6-Tetraphenylthieno(3.2-b)thiophen 10 in einer Ausbeute von 28-38.5% isoliert. Auch bei der Thermolyse der Li-Verbindung von 6a konnten wir, in geringer Menge, ein Disulfid, C₁₈H₁₂S₂ (Schmp. 317-318°) fassen, das wir eben-

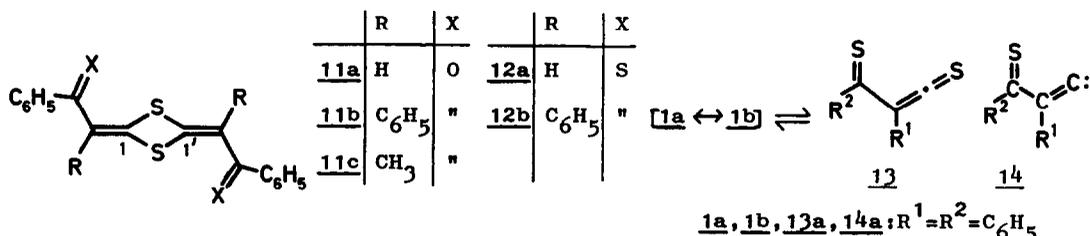
+) Ausbeuten umgerechnet auf die Diazoverbindungen.

++) Bei der Zersetzung in siedendem Diäthylenglykoläther in Gegenwart von elementarem Schwefel erreicht man Ausbeuten um 70%.

+++) Tetrahedron Letters 1971, 4993; Herrn Prof. Dr. A. SCHÖNBERG danken wir für die freundliche Hilfe bei der Identifizierung.

falls für ein Thiophthen-Derivat halten, doch ist die Struktur noch zu sichern.

Wie wir schon 1969⁹⁾ fanden, lassen sich Desaurine (2.4-Bis-(2-Oxoäthyliden)-1.3-dithiätane 11 mit P_4S_{10} in sied. Benzol bzw. Toluol in entsprechende 1.2-Dithiol-thione-(3) umwandeln. Bei dieser Reaktion gelang es jetzt aus 11b auch das Thiophthen 10 in 23-proz. Ausbeute zu isolieren. Das Trithion 7b fiel in 48-52% Ausbeute an. Analog entstand aus 11a, in sehr geringer Menge, das oben erwähnte Disulfid vom Schmp. 317-318⁰.



Desaurine haben die Struktur dimerer Keto-thioketene⁺), ihre Thioxo-Analogen 12 kennt man nicht. Die zugehörigen Monomeren können als "Ring-Ketten-Tautomere" 13 der 1.2-Dithiol-Carbene aufgefaßt werden. Die Möglichkeit einer derartigen Tautomerie $[1a \leftrightarrow 1b] \rightleftharpoons 13$ steht in Einklang mit der latenten Labilität der Disulfidbindung, die dem 1.2-Dithiolring-System ganz allgemein zukommt.

Unsere Vorschläge für die in Frage kommenden, auch sterisch plausiblen Chemismen für die beiden in Rede stehenden Reaktionen, können hier nur skizziert werden.

Es liegt nahe, die Entstehung von Thiophthen und 1.2-Dithiolthion in der BAMFORD-STEVENSON-R. auf nucleophile Reaktionen des Carben-Ylids mit entsprechenden Elektrophilen zurückzuführen. Die Thiophthen-Bildung, scheinbar eine bimolekulare C₃/C₃-Verknüpfung des Carbens, wird durch die erwähnte Tautomerie besser verständlich: Im Thioxo-thioketen 13a ist der Thioketen-Kohlenstoff elektrophil, C₃ im Carben-Ylid 1b naturgemäß nucleophil ("Symmetrisierung" bzw. "Umpolung" der Reaktivität). Den Addukten aus 1 und 13 könnte die Struktur der vergeblich gesuchten "Dimeren" 5 der Carbene 1 zukommen; sie wä-

+) Monomere Thioketene, R₂C=C=S, sind nur in speziellen Fällen (R=CF₃, t-C₄H₉) isolierbar und geben leicht Dimere mit der typischen Dithiethan-Ringstruktur.

ren dann nur instabile Zwischenprodukte, welche unter Abgabe von 2 S-Atomen Thiophthene des Typs 10 liefern sollten. Die Bildung der Trithione 4, formulierbar als Dismutation der Carbene, könnte durch einen nucleophilen Angriff der letzteren am Thioketen-S der 13 eingeleitet werden. Stöchiometrisch müssen dabei Fragmente auftreten, denen möglicherweise die Struktur von Vinylidencarbenen 14 zukommt. Eine Dimerisierung zu Thiophthenen scheidet wohl aus. Sie könnten dagegen bei der Abreaktion der Tetrasulfide 5 als S-Acceptoren eingeschaltet sein, um so - letztlich wieder über die Tautomerie [1a, 1b] \rightleftharpoons 13 - die Dismutationskette zu schließen. Unter den Thermolyse-Produkten der Li-Verbindung von 6b war elementarer Schwefel auch nicht nachzuweisen.

Die Entstehung von Trithion und Thiophthen nebeneinander bei der Schwefelungs-Reaktion des Desaurins 11b zeigt, daß der Verknüpfungsprozeß der beiden C_1, C_{1f} -Atome im Dithiötan-Ring (als Voraussetzung der Thiophthen-Bildung) erfolgreich mit der Weiterschwefelung zum Trithion konkurriert. Rechnet man mit einer Umlagerung 12b \rightarrow 5 ($R^1 = R^2 = C_6H_5$), so kann man für den zugehörigen Übergangszustand an eine analoge Umpolung von C_1, C_{1f} denken wie bei den Tautomeren 1a, b; 13. Für die Umwandlung von 12b ins Trithion wird wohl die S-Übertragung vom P_4S_{10} den Hauptweg darstellen. Es ist jedoch möglich, daß als Vorstufe, statt der Tetrasulfide 12, unter Erweiterung des Vierrings, Penta- bzw. Hexa-Sulfide auftreten, denn wir isolierten bei der Schwefelung in Pyridin (25°), als Zwischenprodukt zum 7a, das (3.5-Bis-(2-Oxo-2-phenyl-äthyliden)-1.2.4-trithiol 9).

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1) W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Acad. Press New York and London 1971, S. 159, 191
- 2) K.M. PAZDRO, W. POLACZKOWA, Roczniki Chemii 45, 811, 1249, 1487 (1971) (C.A. 75, 110, 213c, 76, 34145k, 126832k); 45, 889 (1972) und früher.
- 3) H.D. HARTZLER, J. Amer. chem. Soc. 92, 1412, 1413 (1970)
- 4) R.A. OLOFSON, J.M. LANDEBERG, R.O. BERRY; D. LEAVER, W.A.H. ROBERTSON, D.M. MCKINNON, Tetrahedron 22, 2119 (1966)
- 5) H. PRINZBACH, E. FUTTERER, A. LÜTTINGHAUS, Angew. Chemie 78, 402 (1966)
- 6) E. KLINGSBERG, J. Org. Chem. 28, 569 (1963)
- 7) J. BIGNEBAT, H. OUNIOU, Bull. Soc. Chim. France 1972, 645
- 8) Unveröffentlichte Versuche von Hannelore KNAB, 1969
- 9) R. GOMPPER, M. TÖPFI, Chem. Berichte 95, 2861 (1962)