

Organische Photochemie VI ¹⁾

PHOTOFRAGMENTIERUNG

VON 2-DIARYLMETHYLEN-1.3-DITHIOLANDIONEN-(4.5)

UND 3.6-BIS-DIARYLMETHYLEN-1.2.4.5-TETRATHIACYCLOHEXANEN

H.-J. Kyi ²⁾ und K. Praefcke *

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

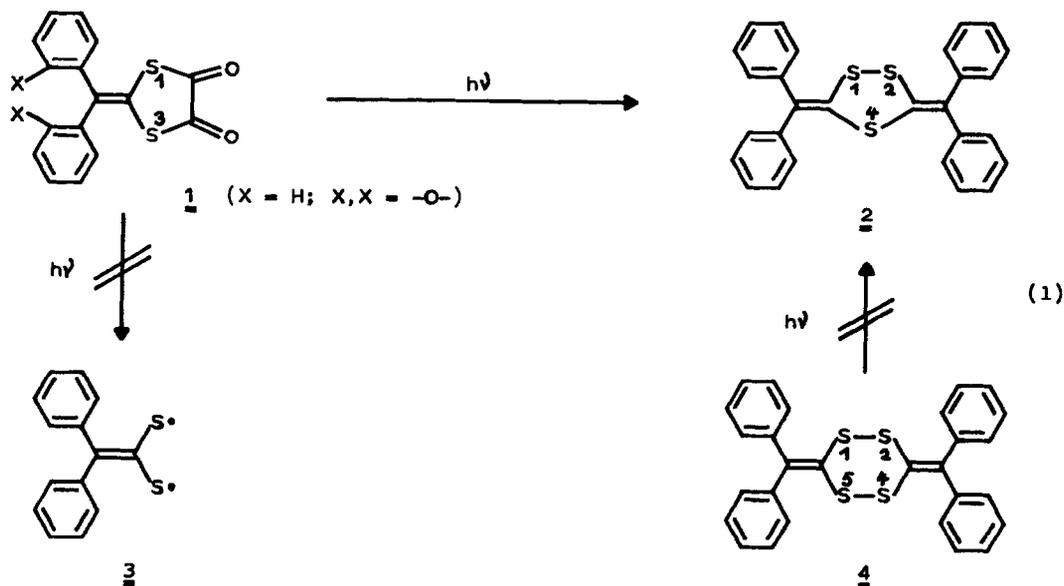
(Received in Germany 27 December 1975; received in UK for publication 14 January 1975)

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Photoreaktionen organischer Schwefelverbindungen berichten wir hier über erste Ergebnisse vergleichender photochemischer Untersuchungen von cyclischen Dithiooxalsäureestern des Typs 1 und 1.2.4.5-Tetrathiacyclohexanen (z.B. 4).

Beide Schwefelheterocyklen besitzen Ketendithioacetal-Strukturen und verfügen mit den S-Acyl-³⁾ resp. Disulfidfunktionen⁴⁾ über photolabile Gruppen; die Tetrathiacyclohexane können formal als Dimere der durch Homolyse beider S-Acyl-Bindungen und Decarbonylierung aus 1 gebildeten 1.3-Dithiadiradikale (z.B. 3) angesehen werden⁵⁾.

UV-Bestrahlungen⁶⁾ des 1.3-Dithiolandions-(4.5) 1 (X = H)⁷⁾ liefern als einziges definiertes Photoprodukt in 30proz. Ausbeute das bisher nicht beschriebene 3.5-Bis-diphenylmethylen-1.2.4-trithiolan 2⁸⁾ (Schema 1), Schmp. 193-194° C (gelbe Blättchen aus Aceton), Massenspektrum⁹⁾: 452 (19 %, M⁺), 242 (6 %, M⁺ - C₁₄H₁₀S), 210 (100 %, C₁₄H₁₀S), 178 (15 %, C₁₄H₁₀O), 165 (48 %, C₁₃H₉), 152 (8 %, C₁₂H₈).

Aus 2-[Xanthyliden-(9)]-1.3-dithiolandion-(4.5) (1, X,X = -O-)⁷⁾ entsteht unter gleichen Bestrahlungsbedingungen kein 2 entsprechendes Thioozonid, sondern neben Schwefel nur undefiniertes, polymeres Material; 52 % der Ausgangsverbindung sind zurückerhalten worden.

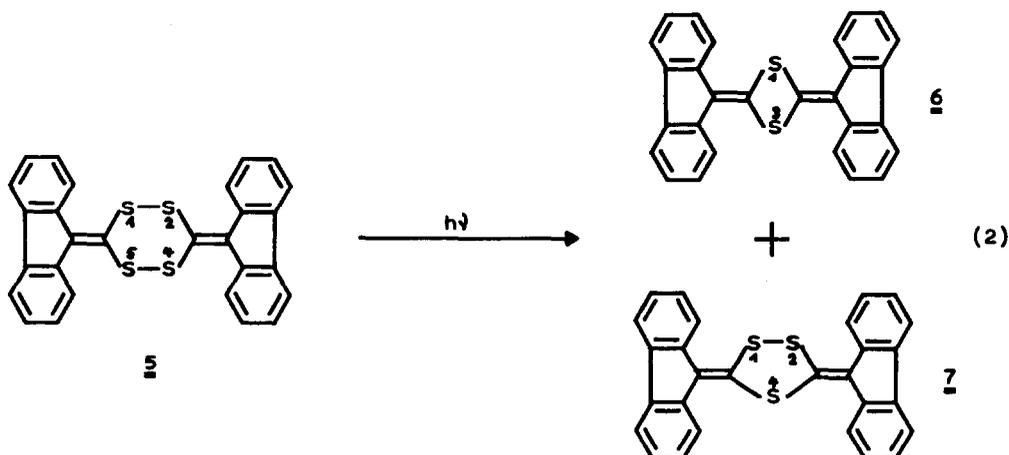


Da einerseits Photolysen⁶⁾ des Dithiolandions $\underline{1}$ (X = H) in Gegenwart der doppelten Menge Tetramethyläthen resp. Diphenylacetylen oder in Cyclohexen als Lösungsmittel nicht zu Abfangprodukten des 1,3-Dithiadiradikals $\underline{3}$ geführt haben¹⁰⁾ und andererseits UV-Bestrahlungen⁶⁾ von authentischem Tetrathiacyclohexan $\underline{4}$ ^{11,12)} nicht das Thioozonid $\underline{2}$, sondern Überraschenderweise neben 11 % Ausgangsmaterial eine völlig desulfurierte, farblose, kristalline Verbindung (Schmp. 155–156° C, C₂₈H₂₀⁸⁾, Ausbeute 37 %) z.Zt. noch unbekannter Struktur ergeben haben, können weder $\underline{3}$ als freie Diradikale noch $\underline{4}$ Zwischenstufen der Photoreaktion von $\underline{1}$ nach $\underline{2}$ sein.

Um zu prüfen, ob die bei $\underline{4}$ gefundene totale Photodesulfurierung möglicherweise typisch ist für das in $\underline{4}$ vorliegende, bisher noch nicht photochemisch untersuchte cyclische Bis-disulfid-System haben wir auch $\underline{5}$ ¹¹⁾ bestrahlt⁶⁾ (Schema 2).

Im Unterschied zur Photolyse von $\underline{4}$ entsteht aber aus $\underline{5}$ in 65proz. Ausbeute das bekannte, bisher nur auf thermischem Wege aus $\underline{5}$ mit Kupferpulver in siedendem Diäthylenglykol-diäthyläther erhaltene¹³⁾ 1,3-Dithiacyclobutan-Derivat $\underline{6}$ ⁸⁾, Schmp. ca. 360° C (Lit.¹³⁾ ca. 373° C), Massenspektrum⁹⁾: 416 (42 %, M⁺), 208 (100 %, M⁺/2) neben 6 % des bisher nicht beschriebenen 3,5-Difluorenyliden-

1.2.4-trithiolans 7⁸⁾, Schmp. ca. 325° C (Zers., orange Kristalle aus Benzol), Massenspektrum⁹⁾: 448 (34 %, M⁺), 416 (14 %, M⁺ - S), 372 (23 %, M⁺ - CS₂), 208 (100 %, C₁₄H₈S).



Das Studium der Photochemie der in dieser Mitteilung angesprochenen Schwefelheterocyclen und die Untersuchungen zur Strukturaufklärung des aus 4 erhaltenen Kohlenwasserstoffs werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft
und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin
danken wir für finanzielle Unterstützungen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) Zugleich XV. Mitteilung über Organische Schwefelverbindungen. XIV. Mitteil.: J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, Tetrahedron 31 (1975), im Druck. Folgende Photoarbeiten werden zu dieser Serie zusammengefaßt: a) V. Mitteil.: G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, Synthesis 1974, 666; b) IV. Mitteil.: G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, Angew. Chem. 86, 562 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 550 (1974); c) III. Mitteil.: J. Martens und K. Praefcke, Chem. Ber. 107, 2319 (1974); d) II. Mitteil.: J. Martens und K. Praefcke, Tetrahedron 30, 2565 (1974); e) I. Mitteil.: K. Praefcke, Tetra-

hedron Lett. 1973, 973.

- 2) Teil der am 18. 7. 1974 eingereichten Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin, und neuere Ergebnisse.
- 3) Loc. cit. 1a-e) sowie dort zitierte diesbezügliche Literatur.
- 4) E. Block, Quart. Rept. Sulfur Chem. 4, 237 (1969), dort ab Seite 283.
- 5) Offenkettige Dithiooxalsäure-bis-S-arylester decarboxylieren unter UV-Bestrahlung, wobei Thiylradikale entstehen, die zu Diaryldisulfiden dimerisieren. Vgl. H.-G. Heine und W. Metzner, Liebigs Ann. Chem. 724, 223 (1969).
- 6) Ca. 70 h in Benzol, reinst, der Firma Merck AG., Darmstadt, über Natrium destilliert, nach Spülen mit Reinststickstoff, stationäre N₂-Atmosphäre, Philips-Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W, wassergekühltes (ca. 25° C) Soli-dex-Tauchrohr und unter magnetischem Rühren, 0.01 mol/l (4: 0.02 mol/l). Aufarbeitung: Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor unter Erwärmen und Säulen-chromatographie an 100-200 g Kieselgel (Ø 0.15 bis 0.30 mm) mit Benzin (30-70° C) mit ansteigender Konzentration an Benzol.
- 7) Dargestellt nach A. Schönberg, B. König und E. Frese, Chem. Ber. 98, 3303 (1965).
- 8) Eine korrekte Elementaranalyse, für die wir Frau Dr. U. Faass in unserem Institut danken, und eine Massenfeinbestimmung des Molpeaks liegen vor. Der Schmelzpunkt ist unkorrigiert.
- 9) Bei 70 eV mit einem CH 7 oder MAT 711 aufgenommen. Die Verdampfungstemperaturen betragen bei 2 155° C, bei 6 235° C und bei 7 245° C.
- 10) Die Ausbeuten an 2 erhöhen sich bei diesen Photoversuchen sogar auf 39 bis 42 %. - Bezüglich Abfangreaktionen anderer 1.3-Dithiadiradikale (1.3-Dithio-lan-Ringbildung) unter ähnlichen Bedingungen: vgl. R. Okazaki, K. Okawa und N. Inamoto, Chem. Commun. 1971, 843.
N.B.: Wie unveröffentlichte Photoversuche⁶⁾ vergleichsweise gezeigt haben, liefert auch der nach J. Goerdeler und H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960) dargestellte cyclische Monothiooxalsäureester: 2-Phenyl-thiazolindion-(4.5) in wasserfreiem Cyclohexan als Lösungsmittel keine Abfangprodukte; als Photo-produkt wird lediglich Thiobenzamid isoliert (Ausbeute: 57 %), das auch bei analoger UV-Bestrahlung in wasserfreiem Benzol in 42proz. Ausbeute entsteht.
- 11) Dargestellt nach A. Schönberg, E. Frese und K.-H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962).
- 12) Vgl. Thermolyse von 4 in siedendem Diäthylenglykol-diäthylather mit Kupfer-pulver, die in 84proz. Ausbeute zu 2.4-Bis-diphenylmethylen-1.3-dithiacyclo-butan führt; loc. cit. 11).
- 13) Loc. cit. 11).