

Organische Photochemie VII ¹⁾

PHOTOSUBSTITUTIONEN VON 1-HALOGENTHIOXANTHONEN

G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke *

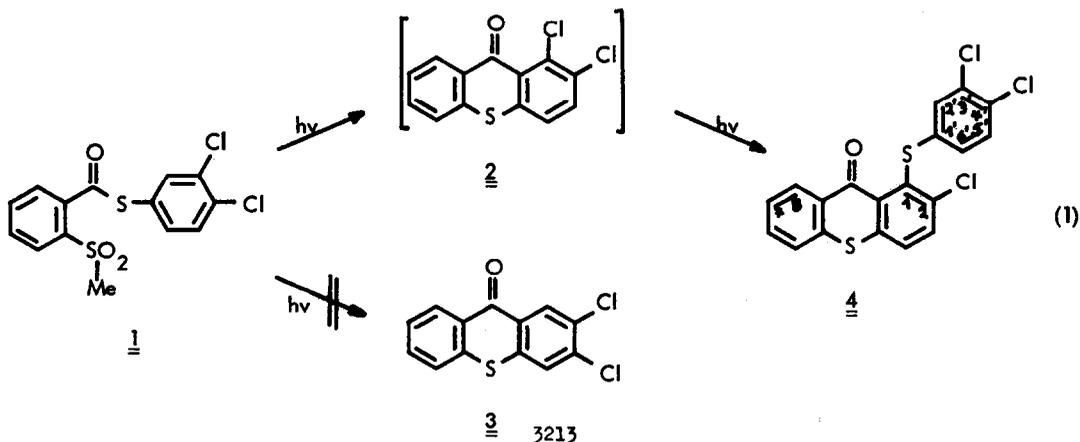
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 17 July 1975; received in UK for publication 4 August 1975)

Photosubstitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen ²⁾, die auch unter Heterocyclen-Bildung verlaufen können ³⁻⁵⁾, finden seit etwa zwei Jahrzehnten zunehmendes Interesse; darunter befinden sich auch solche in der 9.10-Anthrachinon-Reihe, z. B. Austausch von OMe, Br, SO₃H in peri-Stellung gegen NH₂, NH-alkyl etc. ^{2d, 6)}. Dagegen sind peri-Photosubstitutionsreaktionen bei Xanthon- und Thioxanthon-Derivaten, von denen nucleophile Substitutionsreaktionen bei 1-Chlor-Vertretern im Grundzustand schon länger bekannt sind ⁷⁾, unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden.

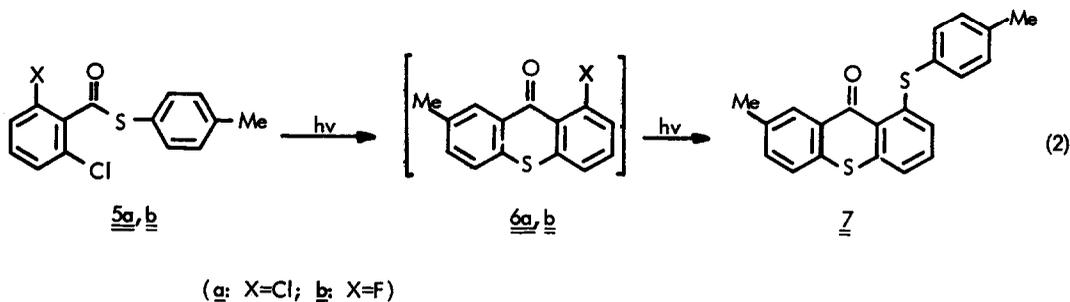
Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse lichtinduzierter Austauschreaktionen peri-ständigen Halogens (Chlor und Fluor) im Thioxanthon-System.

UV-Bestrahlungen ⁸⁾ des Thioesters 1 ⁹⁾ liefern nicht die erwarteten ¹⁰⁾ Thioxanthone 2 oder 3 als Endprodukte, sondern man erhält bei säulenchromatographischer Aufarbeitung nach 3.3':4.4'-Tetrachlor-diphenyldisulfid ¹¹⁾ (15%), 2-Methylsulfonylbenzaldehyd ¹²⁾ (27 %) und 33 % Ausgangsverbindung 1 in 18-proz. Ausbeute



1-(3'.4'-Dichlor-phenylmercapto)thioxanthon (4⁹), vgl. Schema (1).

Desgleichen isoliert man ausgehend vom Thiolester 5a⁹ nicht das 1-Halogenthioxanthon 6a sondern nur dessen Photosubstitutionsprodukt: 1-p-Tolylmercapto-7-methylthioxanthon (7⁹), 22 % - vgl. Schema (2) - neben 41 % p.p'-Ditolyldisulfid¹³) und 26 % 2.6-Dichlorbenzaldehyd¹⁴).

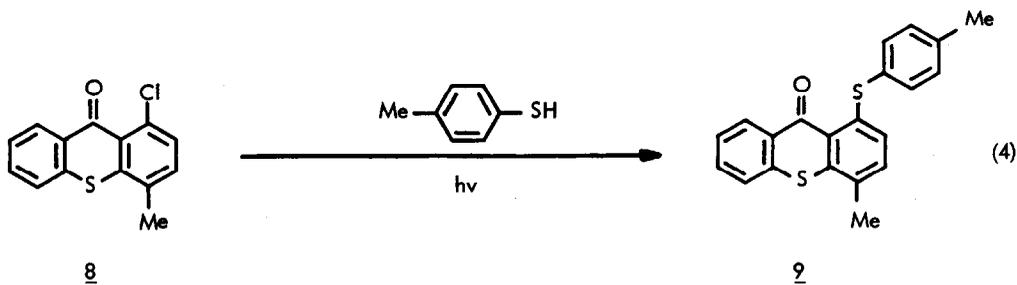
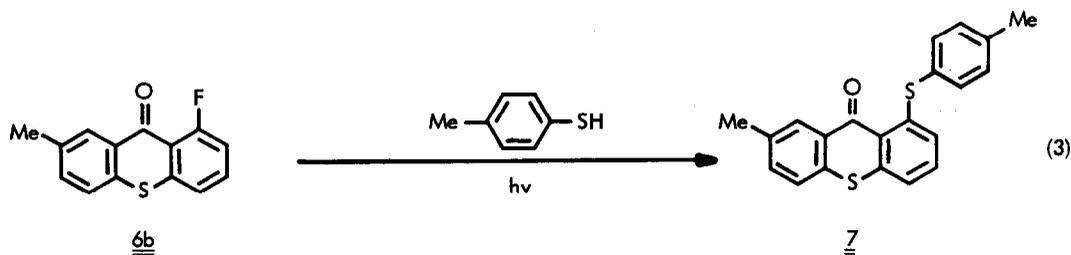


UV-Bestrahlungen⁸) des Thiolesters 5b⁹) (Schema 2) liefern nun im Unterschied zu 5a sowohl das 1-Halogenthioxanthon 6b⁹) (24 %) als auch 7⁹) (21 %) nebeneinander; weiterhin isoliert man 35 % p.p'-Ditolyldisulfid¹³), 53 % 2-Chlor-6-fluorbenzaldehyd¹⁵) und 19 % Ausgangsmaterial.

Zur Prüfung der Frage, ob die 1-Halogenthioxanthe 2 und 6 - wie in den Photoreaktionen (1) und (2) formuliert - tatsächlich Vorstufen der 1-arylmercaptosubstituierten Thioxanthe 4 und 7 sein können, haben wir die Modellreaktionen (3) und (4) ausgeführt.

Die Photosubstitutionsprodukte 7⁹) und 9¹⁶) aus 6b resp. 8¹⁷) sind von uns in Ausbeuten von 62 resp. 58 % isoliert worden¹⁸).

Damit ist gezeigt, daß Chlor und sogar Fluor in peri-Stellung zur Carbonylgruppe im Thioxanthon-System unter UV-Bestrahlung glatt gegen S-Aryl substituierbar sind. Die Ergebnisse anderer Photoreaktionen mit chlorierten Thioxanthonen (vgl. hierzu 4) deuten jedoch darauf hin, daß die Photosubstituierbarkeit von Chlor auf die peri-Position beschränkt zu sein scheint¹⁹).



Analoge Photosubstitutionsreaktionen mit *p*-Toluidin oder *p*-Kresol anstelle von *p*-Thiokresol entsprechend Schema (4) treten nicht ein¹⁹⁾.

Mechanistische Untersuchungen und Versuche zur Übertragung dieser neuen Photosubstitutionsreaktionen auf andere aromatische Systeme sind in Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft

und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin

danken wir für finanzielle Unterstützungen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

*) Herrn Professor Dr. phil. A. Schönberg zum 83. Geburtstag gewidmet.

1) VI. Mitteilung: H.-J. Kyi und K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 555.

2) a) E. Havinga, R.O. de Jongh und W. Dorst, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 378 (1956); b) E. Havinga, R.O. de Jongh und M.E. Kronenberg, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2550 (1967); c) E. Havinga und M.E. Kronenberg, *Pure Appl. Chem.* **16**, 137 (1968); d) V.L. Ivanov, *Zh. Vses. Khim. Obshch.* **19**, 385 (1974); e) J. Cornelisse und E. Havinga, *Chem. Rev.* **75** (1975), im Druck; sowie weitere in diesen Quellen erfaßte Literatur.

3) J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron* **30**, 2565 (1974).

- 4) G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Angew. Chem.* **86**, 562 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 550 (1974).
- 5) G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Synthesis* **1974**, 666.
- 6) O.P. Studzinski, A.V. El'tsov und N.I. Rtischev, *J. Org. Chem. USSR (engl. transl.)* **7**, 1312 (1971); J. Griffiths und C. Hawkins, *J.C.S. Perkin I* **1974**, 2283; H. Inoue und M. Hida, *Chemistry Lett.* **1974**, 255; sowie weitere in diesen Quellen erfaßte Literatur.
- 7) A. Mustafa, W. Asker und M. Ezz El-Din Sobhy, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5121 (1955) und weitere dort zitierte Literatur.
- 8) 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 (Temp._{max.} 25°C) Quarztauchrohr und unter magnetischem Rühren, 0.01 mol/l. Aufarbeitung: Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor unter Erwärmen und Säulenchromatographie an 100-200 g Kieselgel (Ø 0.15 bis 0.30 mm) mit Benzin (30-70°C) mit ansteigender Konzentration an Benzol. - Vor Beginn der Aufarbeitungen kann Halogenwasserstoff nachgewiesen werden.
- 9) Von allen neuen Verbindungen: 1 (Schmp. 159-160°C), 4 (Schmp. 242°C), 5a (Schmp. 79-82°C), 5b (Schmp. 65-68°C), 6b (Schmp. 137-139°C) und 7 (Schmp. 231-233°C) liegen entweder korrekte Elementaranalysen, die wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass verdanken oder Hochauflösungen der Mol-Peaks vor.
- Die Konstitutionen ergeben sich aus spektroskopischen Daten (IR, MS, NMR).
- 10) Analog loc. cit. 3 bis 5).
- 11) K. Pilgram und F. Korte, *Tetrahedron* **21**, 1999 (1965).
- 12) B. Eistert, W. Schade und H. Selzer, *Chem. Ber.* **97**, 1470 (1964).
- 13) I.M. Dawson, A. McL. Mathieson und J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1948**, 322.
- 14) Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. J.R. Geigy, D.R.P. 199 943 (15. Juni 1907) [C. **1908** II, 363].
- 15) H. Willstaedt, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **64**, 2688 (1931).
- 16) Loc. cit. 7).
- 17) F. Ullmann und O. v. Glenck, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **49**, 2487 (1916).
- NB.: Die Trennung des nach dieser Vorschrift erhältlichen Isomergemisches aus 8 und 1-Methyl-4-chlorthioxanthon gelingt sehr einfach durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol). Das so isolierte isomerenfreie (DC, NMR) 8 schmilzt bei 140-141°C statt bei 150-150.5°C (korr.).
- 18) Bei der Schema (4) analogen thermischen Substitutionsreaktion ist 9 in 84-proz. Ausbeute isoliert worden; vgl. loc. cit. 7).
- 19) G. Buchholz und K. Praefcke, unveröffentlichte Ergebnisse.