

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

CHALKOGENOLAT-IONEN UND IHRE DERIVATE, XVIII.¹ CYCLISCHE DIARYLDISULFIDE AUS DISCHWEFELDICHLORID UND AKTIVIERTEN AROMATEN

Klaus-Wilhelm Stender^a, Norbert Wölki^a, Günter Klar^a

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Deutschland

To cite this Article Stender, Klaus-Wilhelm , Wölki, Norbert and Klar, Günter(1989) 'CHALKOGENOLAT-IONEN UND IHRE DERIVATE, XVIII.¹ CYCLISCHE DIARYLDISULFIDE AUS DISCHWEFELDICHLORID UND AKTIVIERTEN AROMATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 42: 1, 111 – 114

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908054884

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908054884>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SHORT COMMUNICATION

CHALKOGENOLAT-IONEN UND IHRE DERIVATE, XVIII.¹ CYCLISCHE DIARYLDISULFIDE AUS DISCHWEFELDICHLORID UND AKTIVIERTEN AROMATEN

KLAUS-WILHELM STENDER, NORBERT WÖLKI und GÜNTER
KLAR†

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland*

(Received November 10, 1988)

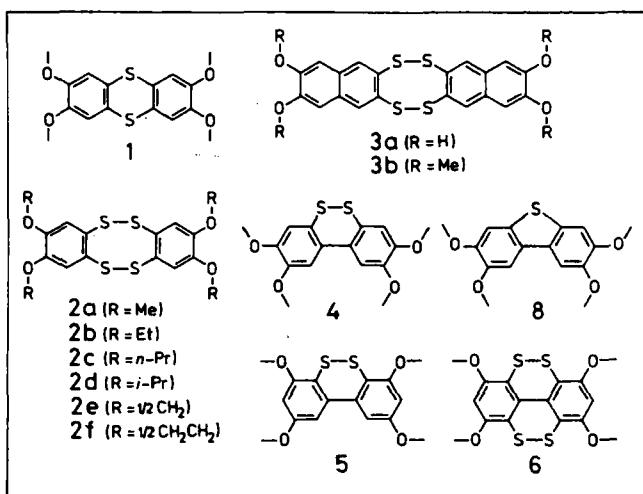
Diaryldisulfides are formed in polar solvents by reaction of disulfurdichloride with aromatic compounds activated by alkoxy substituents. Starting from 1,2-dialkoxybenzenes or 2,3-dialkoxynaphthalenes or from suitably substituted biphenyls cyclic bis- or monodisulfides, the dibenzo- or dinaphthotetrathiocines 2 and 3 and the dibenzo-1,2-dithiines 4-6, are formed in fairly good yields.

Aus Aromaten, die durch Alkoxygruppen aktiviert sind, bilden sich durch Einwirkung von Dischwefeldichlorid in polaren Solventien Diaryldisulfide. 1,2-Dialkoxybenzole und 2,3-Dialkoxynaphthaline oder geeignete Biphenyle liefern cyclische Bis- oder Monodisulfide, wie die Dibenz- oder Dinaphthotetrathiocine 2 und 3 und die Dibenzo-1,2-dithiine 4-6 in relativ guten Ausbeuten.

In der Literatur sind eine Reihe von Reaktionen zwischen Schwefelchloriden und Aromaten beschrieben, die entweder im Sinne einer Friedel-Crafts-Synthese² oder unkatalysiert in unpolaren Lösungsmitteln^{3,4} durchgeführt wurden. Im letzteren Fall erhält man i.a. Gemische aus Mono-, Di- und Polysulfiden. Verwendet man dagegen polare Lösungsmittel, so ist der Reaktionsverlauf eindeutiger, wie wir anhand der Synthese von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (1) aus 1,2-Dimethoxybenzol und Schwefeldichlorid zeigen konnten.⁵ Diese Reaktion verläuft über tieffarbene Oxidationsprodukte des Thianthrens, die mit Zinn(II)-chlorid zu 1 reduziert werden können.

In dieser Arbeit sollte nun geprüft werden, ob durch Verwendung von Dischwefeldichlorid anstelle von Schwefeldichlorid aus 1,2-Dialkoxybenzolen die dem Thianthren 1 entsprechenden Bisdisulfide 2 ebenso einfach erhalten werden können. Gegebenenfalls sollten dann auch noch 2,3-Dialkoxynaphthaline eingesetzt werden, um zu den analogen Bisdisulfiden 3 zu gelangen. Darüberhinaus sollte untersucht werden, ob mit Hilfe dieser Reaktion auch noch

† Korrespondenzautor.



weitere cyclische Disulfide wie die zu den Thianthrenen isomeren Dibenzo-1,2-dithiine 4–6 aus den entsprechend substituierten Biphenylen dargestellt werden können.

Generell war davon auszugehen, daß die als Ausgangssubstanzen einzusetzenden Aromaten durch Substituenten 1. Ordnung aktiviert sein müssen. Denn wegen der Fähigkeit des Schwefels zur Oktetaufweitung und insbesondere wegen der Polarisierung der SCl-Bindung, die durch polare Lösungsmittel verstärkt wird, sind die Schwefelchloride als elektrophile Agentien anzusehen.

In der Tat ließen sich in Eisessig oder Acetonitril als Solventien die o.a. alkoxysubstituierten Aromaten mit Dischweifeldichlorid glatt zu den entsprechenden Disulfiden 2–6 umsetzen. Damit sind Tetrathiocine 2 (und 3), die bisher nur über die Zwischenstufen Dialkoxydibrombenzole—Dialkoxydi(*n*-butylthio)benzole—Dialkoxybenzoldithiole synthetisiert worden waren,¹ leicht zugänglich geworden. Das gleiche gilt für die Dithiine 4–6, deren Grundkörper, das unsubstituierte Dibenzo-1,2-dithiin, dagegen nur über eine 4-Stufen-Synthese erhalten worden war.⁶

Bei der Darstellung des (tiefgelben) 4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-dithiobiphenyls (4) entsteht in wechselnden Mengen auch noch eine farblose Substanz 7, die durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann. 7 stellt vermutlich eine an der Disulfidbrücke oxidierte Form von 4 dar, bei der laut NMR-Spektrum die beiden Arylringe äquivalent sein müssen. Die Verbindung 7 ist aber so instabil, daß sie bei dem Versuch, sie zu reinigen, in das schon bekannte^{7,8} 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiophen (8) übergeht.

Alle Verbindungen 2–6 wurden durch Elementaranalysen und mit Hilfe der ¹H-NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. In den *Massenspektren* der Tetrathiocine 2 und 3 findet man das für 2a und 2c bereits beschriebene¹ Fragmentierungsverhalten, d.h. die sukzessive Abspaltung von Schwefelatomen, Alkyl- bzw. Alkylidengruppen und Kohlenmonoxid (bei den Propylverbindungen auch von Ethen) aus dem Molekül selbst, dem halben Molekül und auch dem Benzotriithiolan, das aus den Tetrathiocinen durch Abspaltung eines Arylenrestes

und eines Schwefelatoms entsteht (nur bei der schwer sublimierbaren Verbindung **3a** ist das Teilchen mit der höchsten Masse das halbe Molekül). Die in den Massenspektren der Dithiinderivate **4–6** auftretenden Fragmente lassen sich durch Eliminierung von Schwefelatomen, Methyl- bzw. Methylengruppen und z.T. auch von Formaldehyd aus den Molekülen erklären.

EXPERIMENTELLES

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80-Sy, CDCl₃, also Lösungsmittel, TMS als Standard (die Kopplungskonstanten ³J(H—H) in den Alkoxygruppen von der üblichen Größenordnung um 7 Hz werden nicht angegeben).

Massenspektren: Satkos MS3, Anregungsenergie 90 eV für die Verbindungen **2** und **3**; MAT CH7, Anregungsenergie 70 eV für die Verbindungen **4–6** (nur Massenpeaks $\geq 10\%$ werden angegeben).

Die folgenden **Ausgangsverbindungen**, die nicht im Handel erhältlich waren, wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: 1,2-Di(*n*-propoxy)benzol,⁹ 1,2-Di(*i*-propoxy)benzol,¹⁰ 2,3-Dimethoxynaphthalin,¹¹ 3,4,3',4'-Tetramethoxybiphenyl,¹² 3,5,3',5'-Tetramethoxybiphenyl.¹³

2,3,8,9-Tetraalkoxy-dibenzo[*c,g*]-1,2,5,6-tetrathiocene **2 und 2,3,10,11-Tetraalkoxy-dinaphtho[2,3-*c*;2',3'-*g*]-1,2,5,6-tetrathiocene **3**.** Zu der Lösung von 50 mmol der Dialkoxyverbindung in 100 ml Eisessig wurde die Lösung von 50 mmol (6.8 g, 4.0 ml) Dischweifeldichlorid in 25 ml Eisessig langsam unter Rühren zugetropft. Die Reaktion setzte unter Entwicklung von Chlorwasserstoff sowie Erwärmung und Eintrübung der Lösung ein und war nach ca. 18 Std. beendet. Der entstandene, meist blaugrüne Niederschlag wurde abgesaugt, noch auf der Fritte mit Chloroform aufgenommen und mit der eben erforderlichen Menge an methanolischer Zinn(II)-chlorid-Lösung entfärbt. Das gelbe Filtrat wurde stark eingeeignet und daraus i.a. durch Zugabe von Petrolether das Produkt ausgefällt.

2a (R = Me): Gelbe Kristalle aus Chloroform, Fp. 254°C, Ausbeute 65% C₁₈H₁₆O₄S₄ (400.6). Ber. (gef.) C 47.98 (47.93) H 4.03 (4.13) S 32.02 (31.90) ¹H-NMR: δ = 7.25 (s, 4H, Ar—H), 3.88 (s, 12H, O—CH₃) ppm. MS: 400 (56%), 336 (80%), 304 (13%), 200 (100%), 85 (25%).

2b (R = Et): Gelbes Pulver, Fp. 166°C, Ausbeute 16% C₂₀H₂₄O₄S₄ (456.7). Ber. (gef.) C 52.60 (52.20) H 5.30 (5.30) ¹H-NMR: δ = 7.23 (s, 4H, Ar—H), 4.03 (q, 8H, C—CH₂—O), 1.44 (t, 12H, CH₃) ppm. MS: 456 (12%), 392 (42%), 260 (100%), 232 (18%), 228 (26%), 204 (41%), 203 (84%), 171 (36%), 140 (14%), 175 (21%), 85 (51%), 69 (10%).

2c (R = *n*-Pr): Gelbes Pulver, Fp. 149°C, Ausbeute 29% C₂₄H₃₂O₄S₄ (512.8). Ber. (gef.) C 56.22 (55.87) H 6.29 (6.42). ¹H-NMR: δ = 7.22 (s, 4H, Ar—H), 3.96 (t, 8H, C—CH₂—O), 1.81 (m, 8H, C—CH₂—C), 1.00 (t, 12H, CH₃) ppm. MS: 512 (24%), 456 (37%), 448 (65%), 260 (63%), 256 (32%), 232 (12%), 204 (35%), 203 (57%), 172 (100%), 140 (12%), 175 (17%), 85 (86%), 69 (12%).

2d (R = *i*-Pr): Hochviskose, gelbe Flüssigkeit (nach Verdampfen des Lösungsmittels), Ausbeute 65%. C₂₄H₃₂O₄S₄ (512.8). Ber. (gef.) C 56.22 (55.87) H 6.29 (6.86) ¹H-NMR: δ = 7.15 (s, 4H, Ar—H), 4.40 (m, 4H, C—CH—C), 1.29 (d, 12H, CH₃), 1.27 (d, 12H, CH₃) ppm. MS: 512 (4%), 448 (71%), 288 (32%), 280 (57%), 204 (100%), 203 (11%), 172 (23%), 280 (57%), 142 (47%), 140 (17%), 85 (21%).

2e (R = $\frac{1}{2}$ CH₂): Gelbes Pulver, Fp. 220°C, Ausbeute 52% C₁₄H₈O₄S₄ (368.5). Ber. (gef.) C 45.64 (45.34) H 2.19 (2.30). ¹H-NMR: δ = 7.02 (s, 4H, Ar—H), 5.90 (s, 4H, O—CH₂—O) ppm. MS: 368 (4%), 304 (11%), 216 (100%), 184 (29%), 152 (57%), 85 (14%), 69 (24%).

2f (R = $\frac{1}{2}$ CH₂CH₂): Hellgelbes Pulver, Fp. 285°C, Ausbeute 52%. C₁₆H₁₂O₄S₄ (396.5). Ber. (gef.) C 48.47 (48.39) H 3.05 (3.08). ¹H-NMR: δ = 7.02 (s, 4H, Ar—H), 4.21 (m, 8H, O—CH₂CH₂—O) ppm. MS: 396 (44%), 364 (11%), 332 (60%), 300 (12%), 230 (34%), 198 (100%), 170 (16%), 166 (10%), 142 (34%), 85 (59%), 69 (12%).

3a (R = H): Gelbes Pulver (nach dem Umfällen aus NaOH/HCl), Fp. 260°C (Zers.), Ausbeute 29%. C₂₀H₁₂O₄S₄ (444.6). Ber. (gef.) C 54.04 (54.32) H 2.72 (3.02). MS: 222 (2%), 192 (29%), 161 (11%), 160 (100%), 131 (18%), 114 (44%), 77 (10%).

3b (R = Me): Gelbes Pulver, Fp. 245°C, Ausbeute 33% C₂₄H₂₀O₄S₄ (500.7). Ber. (gef.) C 57.57 (56.83) H 4.03 (4.43). MS: 500 (7%), 470 (10%), 438 (46%), 406 (10%), 252 (45%), 251 (20%), 250 (17%), 235 (14%), 220 (100%), 219 (25%), 218 (16%), 207 (12%), 205 (56%), 204 (17%), 192 (10%), 190 (11%), 189 (13%), 188 (20%), 187 (11%), 177 (45%), 175 (16%), 164 (10%), 163 (17%), 162 (20%), 161 (11%), 160 (15%), 145 (31%), 134 (25%), 133 (16%), 132 (14%), 131 (17%), 120 (10%), 115 (30%), 89 (26%), 76 (31%), 69 (13%).

Dibenzo-1,2-dithiin-Derivate **4–6.** Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte in Analogie zu der Tetrathiocine.

4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-dithiobiphenyl (4). Das bei der Umsetzung von 3,4,3'4'-Tetramethoxybiphenyl mit Dischweifeldichlorid (Molverhältnis 1:1) in Eisessig anfallende blaue Produkt lieferte nach der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid ein Gemisch aus einer gelben und farblosen Substanz (4 bzw. 7). Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril/Ethanol konnte 4 in reiner Form als tiefgelbe Kristalle vom Fp. 214°C in einer Ausbeute von 32% erhalten werden. $C_{16}H_{16}O_4S_2$ (336.4). Ber. (gef.) C 57.12 (57.16) H 4.79 (4.82) S 19.06 (19.20) 1H -NMR: δ = 7.10 und 6.98 (jeweils s, 2H, Ar—H), 3.95 und 3.90 (jeweils s, 6H, O—CH₃) ppm. MS: 336 (100%), 321 (15%), 304 (21%), 289 (11%). Die Verbindung 7 [1H -NMR: δ = 7.29 und 6.75 (jeweils s, 2H, Ar—H), 3.96 und 3.89 (jeweils s, 6H, O—CH₃) ppm] ging während der Reinigung durch Chromatographie über Aluminiumoxid in das 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiophen (8) über [Fp. 189 bis 191°C, 1H -NMR: δ = 7.41 und 7.26 (jeweils s, 2H, Ar—H), 4.03 und 3.96 (jeweils s, 6H, O—CH₃) ppm].

3,5,3'5'-Tetramethoxy-2,2'-dithiobiphenyl (5). Bei der Reaktion von 3,5,3',5'-Tetramethoxybiphenyl mit Dischweifeldichlorid (Molverhältnis 1:1) in Eisessig entstand direkt 5 als gelber Niederschlag in einger Ausbeute von 45%. Umkristallisation aus Acetonitril/Ethanol ergab gelbe Kristalle vom Fp. 218°C. $C_{16}H_{16}O_4S_2$ (336.4). Ber. (gef.) C 57.12 (56.98) H 4.79 (4.89) S 19.06 (19.12) 1H -NMR: δ = 6.78 und 6.48 (jeweils d, J = 0.85 Hz, 2H, Ar—H), 3.89 und 3.85 (jeweils s, 6H, O—CH₃) ppm. MS: 336 (100%), 321 (15%), 304 (20%), 289 (11%), 275 (15%), 246 (14%).

3,5,3'5'-Tetramethoxy-2,2';6,6'-bis(dithio)biphenyl (6). Die Reaktion von 3,5,3',5'-Tetramethoxybiphenyl mit Dischweifeldichlorid im Molverhältnis 1:2 und in Eisessig als Lösungsmittel führte direkt zu 6 in Form eines gelben Niederschlags (Ausbeute 58%). Durch Umkristallisieren aus Acetonitril wurden gelbe, solvathaltige Kristalle vom Fp. 298°C erhalten. $3C_{16}H_{14}O_4S_4 \cdot 2CH_3CN$ (1277.7). Ber. (gef.) C 48.88 (49.00) H 3.79 (4.01) N 2.19 (2.08) S 30.11 (30.01). 1H -NMR: δ = 6.55 (s, 2H, Ar—H), 3.95 (s, 12H, O—CH₃). MS: 398 (100%), 366 (54%), 351 (46%), 334 (23%), 319 (50%), 336 (13%), 293 (12%).

DANKSAGUNG

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATURHINWEISE

1. Teil XVII: N. Wölki und G. Klar, *Phosphorus and Sulfur*, **36**, 261 (1988).
2. A. Schöberl und A. Wagner in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 136, Thieme, Stuttgart 1955.
3. Z. S. Ariyan und L. A. Wiles, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4510 und **1962**, 4709.
4. Z. S. Ariyan und R. L. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1972**, 1987.
5. T. Weiß und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 785.
6. H. J. Barber und S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1141.
7. H.-J. Goldmann, Staatsexamensarbeit, Universität Hamburg 1974.
8. L. Engman, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 413 (1984).
9. D. F. Page und R. O. Clinton, *J. Org. Chem.*, **27**, 218 (1962).
10. N. Barroeta, G. Chuchani und J. Zabicky, *J. Org. Chem.*, **31**, 2330 (1966).
11. H. Kauffmann und A. Beisswenger, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **36**, 561 (1903).
12. C. Seer und E. Karl, *Mh. Chem.*, **34**, 631 (1913).
13. W. Kern, H. W. Ebersbach und I. Ziegler, *Makromol. Chem.*, **31**, 154 (1959).