

Elektrophile Addition von Dischwefeldichlorid an Alkine. II¹.

Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Diphenylacetylen und einige Folgeprodukte

Walter RIED und Wolfram OCHS

Institut für Organische Chemie der Universität
D-6 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7-9

Dichlordisulfan (Dischwefeldichlorid) reagiert mit Diphenylacetylen (**1**) in absolutem Dimethylformamid (als Lösungsmittel und Katalysator) nicht zu dem erwarteten Disulfid¹ sondern, vermutlich durch *trans*-Addition³⁻⁷, zu Bis-[2-chlor-1,2-diphenyl-vinyl]-sulfid (**2**). Verbindung **2** ist sehr stabil und wird selbst von Natrium in siedendem Xylol nicht angegriffen. Erst die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in siedendem Eisessig zum Sulfon **3** aktiviert die vinyl-ständigen Chlor-Atome, so daß sie durch geeignete Nucleophile substituiert werden können. Kocht man Verbindung **3** mit Morpholin 48 Stunden unter Rückfluß, so erhält man nur das Monosubstitutionsprodukt (2-Chlor-1,2-diphenyl-vinyl)-(2-morpholino-1,2-diphenyl-vinyl)-sulfon (**4**). Die Einführung einer Amino-Gruppierung setzt also die Reaktionsfähigkeit der anderen 2-Chlor-vinyl-Gruppe entscheidend herab. Entsprechend erhält man aus **3** in siedendem Cyclohexylamin nur (2-Chlor-1,2-diphenyl-vinyl)-(2-cyclohexylamino-1,2-diphenyl-vinyl)-sulfon (**5**).

Die Spaltung des Sulfons **3** mit starken Basen¹⁴ (Kaliumhydroxid in siedendem wäßrigem Äthanol) gibt Dibenzylsulfon (**6**) und Benzoesäure, möglicherweise über ein intermediäres β -Ketosulfon¹⁵.

Mit Natriumamid in siedendem Xylol reagiert **3** unter Bildung von 2,3,5,6-Tetraphenyl-4*H*-1,4-thiazin-1,1-dioxid (**7**) in guter Ausbeute. Verbindung **7** ist thermisch stabil bis 260°; bei weiterer Temperatur-Erhöhung wird Schwefeldioxid¹⁶ abgespalten unter Bildung von 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol¹⁷ (**8**).

Bis-[2-chlor-1,2-diphenyl-vinyl]-sulfid (**2**):

Zu einer Lösung von Diphenylacetylen (20 mmol) in Dimethylformamid (2 g) tropft man unter Rühren Dischwefeldichlorid (10 mmol) langsam zu und gießt die orangefarbene Masse nach 12 Stunden in Wasser. Dann extrahiert man mit Chloroform, wäscht den Auszug mit Wasser neutral, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln; Ausbeute: 4.7 g (50%); F: 154–156°.

C₂₈H₂₀Cl₂S ber. C 73.1 H 4.39 Cl 15.43 S 6.98
gef. 72.99 4.50 15.50 7.00

Massen-Spektrum: M⁺ = 458.

I. R. (KBr): $\nu_{\text{aromat. CH}} = 3080\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1590, 1500\text{ cm}^{-1}$.

¹H-N. M. R. (CDCl₃/HMDSO/100 MHz): $\delta = 6.78\text{--}6.88$ (m, 8H), 7.1–7.32 (m, 12H).

Bis-[2-chlor-1,2-diphenyl-vinyl]-sulfon (**3**):

Man kocht ein Gemisch aus Verbindung **2** (5 mmol) und 30%igem Wasserstoffperoxid (1.8 g) und Eisessig (100 ml) 24–30 Stunden unter Rückfluß, gießt dann die erkaltete Lösung in Eiswasser, saugt die Kristallmasse ab, wäscht sie mit Wasser neutral und kristallisiert sie mehrere Male aus Aceton um; Ausbeute: 70%; farblose Nadeln, F: 240–242°.

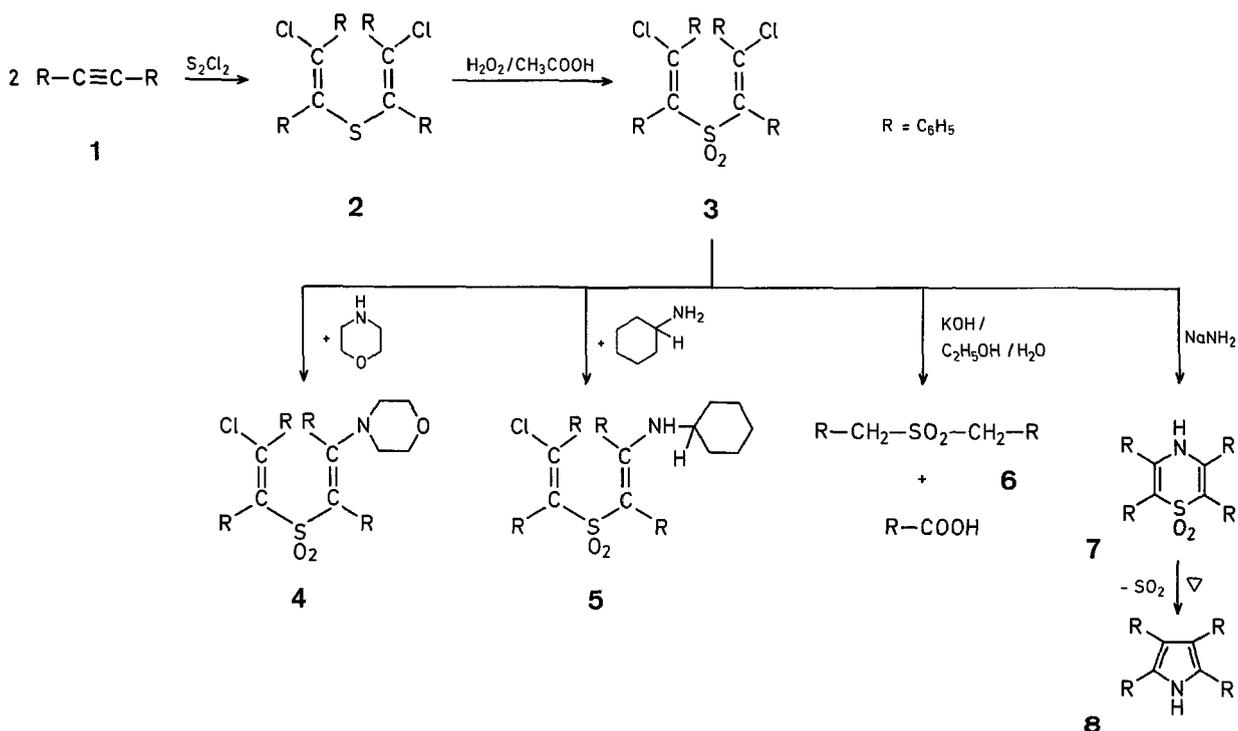
C₂₈H₂₀Cl₂O₂S ber. C 68.50 H 4.07 Cl 14.40 O 6.52 S 6.52
(491.2) gef. 68.37 4.12 14.33 6.51 6.67

I. R. (KBr): $\nu_{\text{aromat. CH}} = 3060\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1620, 1590\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2} = 1330, 1150\text{ cm}^{-1}$.

¹H-N. M. R. (CDCl₃/HMDSO/100 MHz): $\delta = 6.64\text{--}6.76$ (m, 4H), 7.06–7.2 (m, 12H), 7.29–7.36 (m, 4H).

(2-Chlor-1,2-diphenyl-vinyl)-(2-morpholino-1,2-diphenyl-vinyl)-sulfon (**4**):

Verbindung **3** (1 mmol) wird in Morpholin (10 ml) 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man gießt dann die abgekühlte, gelbe Lösung in Wasser, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, nimmt sie mit Chloroform auf und wäscht mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen der Lösung reinigt man sie mit Chloroform säulenchromatographisch an Silica-Gel. Neben einer Vorfraktion erhält man eine gelbe, mit



Essigsäure-äthylester eluierbare Zone, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (100/140°) schwach gelbe, warzenförmige Kristalle liefert; Ausbeute: 65%; F: 176° (Zers.).

C₃₂H₂₈ClNO₃S ber. C 70.70 H 5.17 Cl 6.55 N 2.59 O 8.86 S 5.92 (542.0) gef. 70.58 5.14 6.66 2.84 8.51 5.83

I.R. (KBr): $\nu_{\text{aromat. CH}} = 3060\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 2980, 2860\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1610, 1590, 1520\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2} = 1300, 1130\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{COC}} = 1115, 865\text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/HMDSO/100 MHz): $\delta = 2.29$ (tr, 4H), 3.21 (tr, 4H), J = 6 Hz, 6.64–7.32 (m, 20H).

(2-Chlor-1,2-diphenyl-vinyl)-(2-cyclohexylamino-1,2-diphenyl-vinyl)-sulfon (5):

Ein Gemisch von Verbindung 3 (1 mmol) und Cyclohexylamin (10 ml) wird 48 Stunden unter Rückfluß gekocht, anschließend in Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und an Silica-Gel mit Chloroform säulen-chromatographisch gereinigt. Neben einer Vorfraktion erhält man mit Essigsäure-äthylester ein Eluat, aus dem nach Zusatz von Petroläther (Kp: 100–140°) farblose Nadeln kristallisieren; Ausbeute: 85%; F: 218–220°.

C₃₄H₃₂ClNO₂S ber. C 73.80 H 5.82 Cl 6.40 N 2.53 O 5.78 S 5.78 (554) gef. 73.70 5.90 6.60 2.70 5.10 6.00

I.R. (KBr): $\nu_{\text{NH}} = 3320\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{aromat. CH}} = 3060\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2} = 2940, 2860\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1580, 1560\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2} = 1290, 1110\text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/HMDSO/100 MHz): $\delta = 0.64\text{--}1.0$ (br. m 5H), 1.2–1.6 (br. m 6H), 2.4 (br. s 1H), 6.58–6.78 (m, 4H), 6.92–7.06 (m, 12H), 7.3–7.45 (m, 4H).

Dibenzylsulfon (6):

Verbindung 3 (1 mmol) wird in einer Lösung von Kaliumhydroxid (1 g) in 70%igem Äthanol (20 ml) 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend gießt man die gelbe Mischung in Wasser, extrahiert mit Chloroform, wäscht den Extrakt mit Wasser neutral, trocknet mit Natriumsulfat, engt ein und reinigt den Rückstand durch Säulen-Chromatographie an Silica-Gel mit Chloroform. Nach einer Vorfraktion eluiert man mit Essigsäure-äthylester und kristallisiert die Hauptfraktion aus Petroläther (Kp: 100–140°) um; Ausbeute: 50%; F: 152° (Lit.¹⁸, F: 151–152°).

2,3,5,6-Tetraphenyl-4H-1,4-thiazin-1,1-dioxid (7):

Ein Gemisch von Verbindung 3 (1 mmol) und Natriumamid (1 g) wird in Xylol 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend hydrolysiert man vorsichtig mit Wasser, trennt die Xylol-Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Chloroform und wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral. Die Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft, und der gelbe Rückstand durch Säulen-Chromatographie an Silica-Gel mit Chloroform gereinigt. Nach einer Vorfraktion eluiert man mit Benzol/Essigsäure-äthylester (6:4) und kristallisiert das Produkt aus Petroläther (Kp: 100–140°) um; Ausbeute: 81%; farblose Nadeln, Umwandlungspunkt: 264°.

C₂₈H₂₁NO₂S ber. C 77.3 H 4.83 N 3.22 O 7.36 S 7.36 (435.2) gef. 77.26 4.87 3.42 7.61 7.36

Massen-Spektrum: M⁺ = 435.

I.R. (KBr): $\nu_{\text{NH}} = 3370\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{aromat. CH}} = 3060\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1600\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{SO}_2} = 1280, 1135\text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/HMDSO/100 MHz): $\delta = 1.53$ (s, 1H, D₂O-Austausch), 6.9–7.36 (m, 20H).

2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol (8):

Man erhitzt Verbindung 7 (1 mmol) unter Stickstoff 5 Min. über ihren Schmelzpunkt, zerkleinert den erkalten Schmelzkuchen und reinigt ihn säulenchromatographisch mit Benzol/Essigester

(9:1) an Silica-Gel. Nach einer Vorfraktion erhält man das Hauptprodukt, das aus Äthanol/Wasser in farblosen Nadeln kristallisiert; Ausbeute: 91%; F: 212° (Lit.¹⁷, F: 212°).

W. O. dankt dem Land Hessen für ein Promotionsstipendium.

Eingang: 23. Dezember 1971

- ¹ 1. Mitteilung: W. RIED, W. OCHS, Chem. Ber. **105**, im Druck.
- ² Zur Addition von Dischwefel-dichlorid an 1-Diäthylamino-propin siehe: N. SCHINDLER, Synthesis **1971**, 656.
- ³ T. J. BARTON, R. G. ZIKA, J. Org. Chem. **35**, 6, 1729 (1970).
- ⁴ W. J. ORR, N. KHARASCH, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1201 (1956).
- ⁵ G. H. SCHMID, M. HEINOLA, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3466 (1968).
- ⁶ F. LAUTENSCHLÄGER, J. Org. Chem. **33**, 2620 (1968).
- ⁷ V. CALÒ, G. SCORRANO, G. MODENA, J. Org. Chem. **34**, 2020 (1969).
- ⁸ S. GHERSETTI et al., J. Chem. Soc. **1965**, 2227.
- ⁹ E. ELIEL, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 439, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- ¹⁰ D. E. JONES, R. O. MORRIS, C. A. VERNON, R. F. WHITE, J. Chem. Soc. **1960**, 2349.
- ¹¹ S. J. MILLER, P. K. YONAN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5031 (1957).
- ¹² G. MODENA, *Ricerca Sci.* **28**, 341 (1958).
- ¹³ L. MAIOLA, G. MODENA, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 854 (1959).
- ¹⁴ A. SCHÖBERL, A. WAGNER, *Umwandlung von Sulfonen*, in HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von EU. MÜLLER, Band IX, S. 243, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- ¹⁵ E. OTTO, *J. Prakt. Chem.* [2] **36**, 401 (1888).
- ¹⁶ G. PAGANI, S. MAIORANA, *Chim. Ind. (Milano)* **49**, 11, 1194 (1967); *C. A.* **68**, 105130 (1968).
- ¹⁷ J. C. GARRETT, *Chem. Ber.* **21**, 3107 (1888).
- ¹⁸ L. N. LEWIN, *J. Prakt. Chem.* [2] **119**, 214 (1928).