

ALEXANDER SCHÖNBERG, ERICH SINGER, EMIL FRESE  
und KLAUS PRAEFCKE

Organische Schwefelverbindungen, XLVI<sup>1)</sup>

Über die Äthinierung des Thiobenzophenons

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der  
Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 13. April 1965)

Bei der Einwirkung von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon entsteht Bis-benzhydrylmercapto-äthin (4) neben Tetraphenyläthylen. Die unterschiedliche Reaktionsweise von Carbonyl- und Thiocarbonylgruppen wird diskutiert und eine unabhängige Synthese für 4 beschrieben.

Im Rahmen seiner umfassenden Arbeiten über Äthinierungsreaktionen hat *Ried*<sup>1)</sup> auch die Einwirkung von Natriumacetylid auf Thioketone in flüssigem Ammoniak untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß bei aromatischen Thioketonen — andere wurden nicht untersucht — eine Anlagerung des Äthins an das Thioketon *nicht* stattfindet, ein Resultat, das er kürzlich in einer zusammenfassenden Arbeit<sup>2)</sup> bekräftigt hat.

Da Thioketone zum speziellen Arbeitsgebiet des einen von uns gehören<sup>3)</sup>, wurden die von Ried angegebenen Versuche nachgearbeitet. Das Resultat, soweit es sich um das Thiobenzophenon handelt, wird im folgenden beschrieben, es ist mit den Riedschen Feststellungen unvereinbar.

Ried gibt an, daß bei der Einwirkung von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon eine Verbindung  $C_{26}H_{20}S_2$  entsteht, die schon früher *Behr*<sup>4)</sup> aus Diphenyldichlormethan und Kaliumhydrogensulfid in Äthanol erhalten haben will. Behr gibt für diese Verbindung keine Strukturformel an; Ried schlägt die Konstitution 1 vor.



1

2

Die Verbindung  $C_{26}H_{20}S_2$  (farblose Nadeln aus Eisessig, Schmp. 152–153°; die Schmelze wird oberhalb des Schmp. blau)<sup>4)</sup> ist nach Behr niemals wieder erhalten worden. Sie ist mit Sicherheit identisch mit dem Dibenzhydryldisulfid (2) ( $C_{26}H_{22}S_2$ ,

<sup>1)</sup> XLV. Mitteil.: *A. Schönberg, B. König und E. Frese*, Chem. Ber. **98**, 3303 (1965), vorstehend.

<sup>2)</sup> *W. Ried und H. Klug*, Chem. Ber. **94**, 368 (1961).

<sup>3)</sup> *W. Ried*, Angew. Chem. **76**, 933 (1964).

<sup>4)</sup> *Vgl. u. a. A. Schönberg*, Thioketone, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 704, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

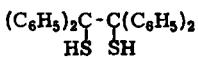
<sup>4)</sup> *A. Behr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 970 (1872).

farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 151–152°; die Schmelze wird oberhalb des Schmp. blau)<sup>5–7)</sup>. Dieser Verbindung hatte man früher auch die Konstitution eines Dithiopinakons <sup>3</sup><sup>5, 8)</sup> zugeordnet.

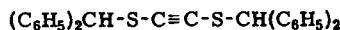
Die Struktur **2** stützt sich auf Synthesen und Reaktionen<sup>6, 7)</sup>. Das IR- und das NMR-Spektrum von **2** zeigen, wie wir fanden, keine Bande bzw. kein Signal, das einer C–S–H-Gruppierung zugeordnet werden kann, womit die Konstitution **3** endgültig ausscheidet.

Wir nahmen zunächst an, daß Ried statt **1** das um zwei Wasserstoffatome reichere Disulfid **2** erhalten hätte, obwohl der von ihm angegebene Schmp. 157–158° um rund 5° höher liegt als der für **2** allgemein angeführte<sup>9)</sup>.

Wir haben deshalb nach der Vorschrift von W. Ried Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon einwirken lassen und das erhaltene Rohprodukt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd in Petroläther (60–70°)/Benzol (4:1) getrennt. Neben Tetraphenyläthylen und geringen Mengen einer gelben Verbindung, die nicht weiter untersucht wurde, erhielten wir eine farblose und, wie auch Ried für **1** beschreibt, in Drusen aus wenig Benzol kristallisierende Substanz vom Schmp. 142–143° (rote Schmelze). Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit **2** zeigt eine deutliche Depression. Für diese Substanz schlagen wir die Konstitution **4** vor.



3



4

In einem weiteren Versuch untersuchten wir die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon. Dabei erhielten wir in geringer Ausbeute (23%) das Disulfid **2**.

#### KONSTITUTIONSBEWEIS FÜR **4**

1. Die Analyse stimmt mit der Summenformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{S}_2$  (422.6) überein.
2. Aus dem Massenspektrum der Verbindung ergibt sich ein Mol.-Gewicht von 422.
3. Die Reduktion von **4** mit Zink und Salzsäure in Eisessig liefert in guter Ausbeute Diphenylmethan.
4. Das IR-Spektrum von **4** zeigt keine SH-Bande. Eine Bande, die der Äthinsgruppierung zugeordnet werden kann, tritt im Einklang mit der symmetrischen Struktur von **4** nicht auf<sup>10)</sup>. Das IR-Spektrum von **4** ist praktisch identisch mit dem des Disulfids **2**, vgl. Abbild. 1 und 2.

<sup>5)</sup> C. Engler, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 922 (1878).

<sup>6)</sup> E. Bällmann, Liebigs Ann. Chem. **364**, 314 (1909).

<sup>7)</sup> H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

<sup>8)</sup> W. Manchot und P. Krische, Liebigs Ann. Chem. **337**, 170 (1904).

<sup>9)</sup> In der Lit. ist für **2** kein Schmp. oberhalb von 153° zu finden.

<sup>10)</sup> J. R. Nooit und J. F. Ahrens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 251 (1961).

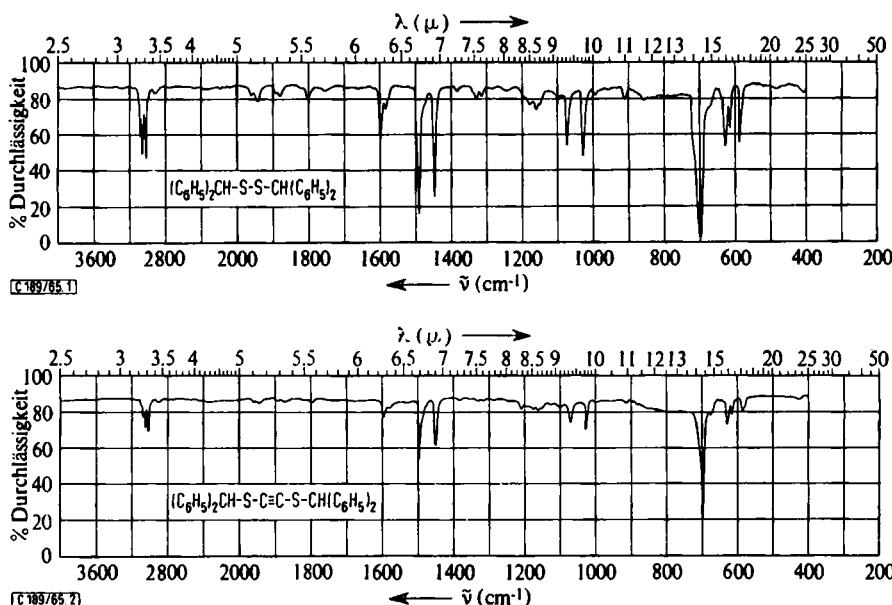


Abbildung 1 und 2. IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff von 1. Dibenzhydryl disulfid (2) und 2. Bis-benzhydryl mercapto-äthin (4) (Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 125)

5. Das NMR-Spektrum von 4<sup>11</sup>) zeigt ein Signal bei  $\delta = 7.29$  ppm, das nach Integration 20 aromatischen Wasserstoffatomen zuzuschreiben ist, und ein 2 Wasserstoffatomen entsprechendes Singulett bei  $\delta = 5.28$  ppm, das wir den beiden symmetrischen, aliphatischen Wasserstoffatomen zuordnen. Sehr ähnlich ist das NMR-Spektrum von 2<sup>11</sup>): ein Signal bei  $\delta = 7.28$  ppm (20 Wasserstoffatome) und ein Singulett bei  $\delta = 4.81$  ppm (2 Wasserstoffatome). (Lit.<sup>12</sup>):  $\delta = 7.35$  ppm und  $\delta = 4.89$  ppm<sup>13</sup>.)

6. Im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur ist das dominante Spaltstück im Massenspektrum von 4<sup>14</sup>) das Benzhydryl-Ion  $C_{13}H_{11}$  (167). Weitere Signale bei  $m/e$  255, entstanden durch Abspaltung des Benzhydrylrestes aus 4, und bei  $m/e$  198, Thiobenzophenon-Ion, stützen die vorgeschlagene Struktur 4 ebenfalls. Einen Peak bei  $m/e$  332 verknüpfen wir mit dem Tetraphenyläthylen-Ion, das in einem sekundären Prozeß durch Vereinigung zweier Benzhydryl-Ionen unter Wasserstoffabspaltung entstanden sein kann. Das Verhältnis der Massen 167 und 332 beträgt 920 : 8.

7. 4 konnte schließlich auf unabhängigem Wege synthetisiert werden, wie weiter unten beschrieben wird.

<sup>11</sup>) Zur Aufnahme der NMR-Spektren (in Deuterochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard) diente ein bei 60 MHz arbeitendes Spektrometer des Typs A-60 der Fa. Varian (m = Multiplett, s = Singulett).

<sup>12</sup>) G. Oster, L. Citarel und M. Goodman, J. Amer. chem. Soc. **84**, 703 (1962).

<sup>13</sup>) Diese Werte wurden mit einem bei 60 MHz arbeitenden Spektrometer der Fa. Varian relativ zu Benzol gemessen<sup>12</sup>).

<sup>14</sup>) Das Massenspektrum verdanken wir dem Zentralinstitut für Ernährungsforschung, Zeist, Niederlande.

## ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON THIOCARBONYLGRUPPEN

Die bewiesene Entstehung von Bis-benzhydrylmercapto-äthin (4) bei der Einwirkung von Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon ist ein weiteres, auffallendes Beispiel für die unterschiedliche Reaktionsweise von Thiocarbonyl- und Carbonylgruppen. Da diese Unterschiede bisher noch nicht theoretisch gedeutet wurden, seien im folgenden einige charakteristische Beispiele angeführt.

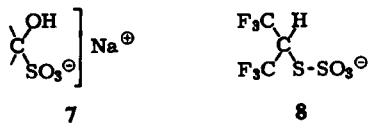
1. Während sich bei der beschriebenen Äthinierung des Thiobenzophenons zu 4 die Acetylengruppe mit dem Schwefel des ursprünglichen Doppelbindungssystems verbunden hat, lagert sie sich an Ketone, z. B. an Benzophenon, unter Bildung des Alkinols 5<sup>15)</sup> an.



2. Bei der Reduktion von Benzophenon mit Zink und Salzsäure entsteht das Pinakon 6<sup>16)</sup>. Dagegen bildet sich bei der Reduktion von Thiobenzophenon mit Natrium- oder Ammoniumhydrogensulfid das Disulfid 2<sup>7,17)</sup>. Diesen Unterschied — im ersten Fall entsteht eine Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung und im zweiten Fall eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung — hat bereits 1930 Bergmann<sup>17)</sup> herausgestellt.

3. Kürzlich konnte gezeigt werden<sup>18,12)</sup>, daß die unterschiedliche Reaktionsweise auch für die Photoreduktion von Benzophenon und Thiobenzophenon in Isopropylalkohol gilt. Dabei entsteht im ersten Fall ebenfalls das Pinakon 6 und im zweiten das Disulfid 2. Auf das Ausbleiben einer Bildung von 3 wird in dieser Arbeit<sup>12)</sup> ausdrücklich hingewiesen.

4. Bei der Addition von Natriumhydrogensulfit an Ketone entstehen Additionsverbindungen vom Typ 7<sup>19)</sup>. Dagegen addiert Hexafluor-thioaceton das Hydrogensulfit-Anion unter Bildung des Anions eines Bunte-Salzes 8<sup>20)</sup>.



5. Als weiteres Beispiel sei die Einwirkung von Diazomethan auf Thioketone und Ketone angeführt. Während mit aromatischen Thioketonen, soweit in der Literatur beschrieben, ausschließlich 1,3-Dithia-cyclopentane 9 entstehen<sup>21)</sup>, bilden sich mit

15) K. N. Campbell, B. K. Campbell und L. T. Eby, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 (1938).

16) E. Linnemann, Liebigs Ann. Chem. **133**, 1 (1865).

17) E. Bergmann, M. Magat und D. Wagenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2576 (1930).

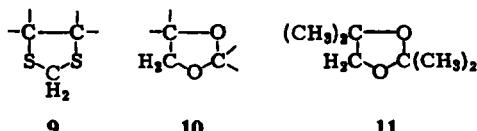
18) J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1068 (1959).

19) Vgl. u. a. O. Wichterle, Allgemeine organische Chemie, 2. Aufl., S. 536, Akademie-Verlag, Berlin 1959.

20) W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2589 (1961).

21) A. Schönberg, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 158 und 734, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

aliphatischen Ketonen zwar überwiegend das entsprechende Äthylenoxyd bzw. das homologe Keton, daneben aber in einigen Fällen<sup>22)</sup> cyclische Acetale 10.

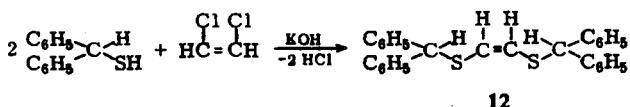


9 analoge *O*-Verbindungen konnten bei der Einwirkung von Diazomethan auf Ketone bisher nicht isoliert werden und treten vermutlich auch nicht auf. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Photolyse von Diazomethan in Aceton verwiesen<sup>23)</sup>, bei der neben Methyläthylketon und 1.1-Dimethyl-äthylenoxyd das cyclische Ketal 11 entsteht.

Ein Vergleich der Reaktionsprodukte der Beispiele 1, 4 und 5 zeigt, daß bei den Thioketonen die eingeführte Gruppe ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{SO}_3^{\ominus}$  oder  $-\text{CH}_2-$ ) mit dem Schwefel und bei den Ketonen mit dem Kohlenstoffatom der ursprünglichen Doppelbindungssysteme verbunden wird. Haben die Thiocarbonyl- oder Carbonylverbindungen zusätzlich zu den erwähnten Gruppen (Beispiele 1 und 4) oder ausschließlich Wasserstoff (Beispiele 2 und 3) aufgenommen, so fällt auf, daß im Falle der Thioketone C—H-Bindungen und im Falle der Ketone O—H-Bindungen entstanden sind.

#### UNABHÄNGIGE SYNTHESE DES BIS-BENZHYDRYL MERCAPTO-ÄTHINS (4)

In Analogie zu bekannten Verfahren<sup>24)</sup> haben wir Thiobenzhydrol, dargestellt aus Diphenyldiazomethan<sup>25)</sup>, mit *cis*-1,2-Dichlor-äthen und Kaliumhydroxyd zu *cis*-1,2-Bis-benzhydrylmercapto-äthen (12) umgesetzt.



Durch Bromaddition und Abspaltung von zwei Mol Bromwasserstoff nach bekanntem Verfahren<sup>26)</sup> wurde 12 über das nicht isolierte Dibromprodukt in Bis-benzhydrylmercapto-äthin (4) übergeführt.

Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß die Äthinierung anderer Thioketone (z. B. Thiofluoren, Xanthion) ebenfalls zu Verbindungen führt, die aus zwei Molen Thioketon und einem Mol Acetylen entstehen. Die Konstitutionsaufklärung dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen. Wir werden in Kürze darüber berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

22) C. D. Gutsche, Org. Reactions, Bd. 8, S. 396, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

23) J. N. Bradley und A. Ledwith, J. chem. Soc. [London] 1963, 3480.

24) E. Fromm, H. Benzingier und F. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 394, 325 (1912); W. E. Parham und J. Heberling, J. Amer. chem. Soc. 77, 1175 (1955).

25) H. Staudinger und J. Siegwart, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2019 (1916).

26) W. E. Truce, H. E. Hill und M. M. Boudakian, J. Amer. chem. Soc. 78, 2760 (1956).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Äthinierung des Thiobenzophenons:* Nach der von *W. Ried* angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> wurde *Thiobenzophenon* (aus 40 g Benzophenon), in 500 ccm Äther gelöst, unter Rühren einer Lösung von *Na-Acetylid* aus 15 g Na in 500 ccm flüss. Ammoniak zugetropft. Nach 1 Stde. neutralisierte man mit 45 g NH<sub>4</sub>Cl und dampfte Ammoniak und Äther ab. Den Rückstand kochte man mit insgesamt etwa 500 ccm Benzol mehrmals aus, brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne und chromatographierte den braunen, ölichen Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd<sup>27)</sup>. Man eluierte mit Petroläther (60–70°)/Benzol (4:1) und erhielt so 3 Fraktionen.

Die 1. Frakt. wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der kristalline Rückstand aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert und durch Mischprobe als *Tetraphenyläthylen* identifiziert.

Die 2. Frakt. enthielt nach Verjagen des Lösungsmittels geringe Mengen einer gelben, kristallinen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Die 3. Frakt. wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der gelbliche, kristalline Rückstand aus wenig Benzol umkristallisiert. Man erhielt *Bis-benzhydrylmercapto-äthin* (4) in farblosen Drusen vom Schmp. 142–143°, rote Schmelze. Misch-Schmp. mit Dibenzhydryldisulfid (2) 127–129°.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> (422.6) Ber. C 79.58 H 5.25 S 15.17  
Gef. C 79.46, 79.42 H 5.24, 5.26 S 15.10, 15.25

Ist 4 durch wenig Tetraphenyläthylen verunreinigt, so erhält man Schmp. zwischen 150 und 160°. 4 löst sich bei Raumtemperatur in konz. Schwefelsäure zunächst mit gelber Farbe, die nach einigen Minuten in ein intensives, längere Zeit haltbares Rotorange umschlägt.

*Reduktion von 4:* 2.00 g 4 wurden mit 15 g *Zinkpulver p. a.* in 150 ccm Eisessig unter Rückfluß erwärmt und im Laufe von 3 Stdn. mit 35 ccm konz. *Salzsäure* in kleinen Portionen versetzt (Schwefelwasserstoff-Entwicklung!). Man erwärmt weitere 2 Stdn. unter Rückfluß, verdünnte mit viel Wasser und schüttelte mit Benzol mehrmals aus. Die vereinigten benzolischen Auszüge wurden mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verjagt. Den Rückstand, ein bräunliches Öl, chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxyd<sup>27)</sup> mit Petroläther (60–70°). Man erhielt so 1.15 g (72%) *Diphenylmethan*, identifiziert durch IR-Spektrum und Brechungsindex  $n_D^{25}$  1.5753 im Vergleich mit authent. Material<sup>28)</sup> ( $n_D^{25}$  1.5753).

*Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Thiobenzophenon:* Die Lösung von 2.40 g *Thiobenzophenon* in 50 ccm absol. Äther wurde in etwa 200 ccm flüss. Ammoniak eingetropft. Man ließ bei Raumtemperatur abdampfen, verjagte den Äther i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol um. Farblose Nadeln, Schmp. 151–152° (Lit.<sup>5–9)</sup>: 151–152°), Ausb. 0.55 g (23%) *Dibenzhydryldisulfid* (2).

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> (398.6) Ber. C 78.35 H 5.56 S 16.09 Gef. C 78.04 H 5.77 S 16.68

*Synthese des Bis-benzhydrylmercapto-äthins (4)*

*Thiobenzhydrol*<sup>25)</sup>: Aus 80 g *Benzophenonhydrazon* wurden 77.2 g (62%) *Thiobenzhydrol* erhalten.  $n_D^{25} = 1.6100$ ; Sdp.<sub>0.1</sub> 123–124° (Lit.<sup>25)</sup>: Sdp.<sub>1.2</sub> 128–130°).

*cis-1,2-Bis-benzhydrylmercapto-äthen* (12)<sup>24)</sup>: Zu einer Lösung aus 10.4 g (185 mMol) *Kaliumhydroxyd*, 21.0 g (105 mMol) *Thiobenzhydrol* und 160 ccm absol. Äthanol tropfte man unter Rühren in einer Reinstickstoffatmosphäre eine Lösung von 5.2 g (54 mMol) *cis*-

<sup>27)</sup> Aluminiumoxyd, neutral, für Säulenchromatographie der Fa. Riedel-de Haen, Berlin.

<sup>28)</sup> Präparat der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

*1,2-Dichlor-äthen*<sup>29)</sup> in 58 ccm absol. Äthanol. Die klare, gelbe Lösung wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dabei fiel bereits nach 10 Min. ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Dann kühlte man auf etwa 0° ab, filtrierte und wusch den Niederschlag mit Wasser chloridfrei. Farblose Nadeln aus Aceton, Schmp. 157°, Ausb. 21.1 g (95%).

$C_{28}H_{24}S_2$  (424.6) Ber. C 79.20 H 5.70 S 15.10 Gef. C 79.34 H 5.83 S 15.39

**12** löst sich in Chloroform gut, in Aceton mäßig und in Äthanol schlecht.

IR (Chlf.): aromat. CH 3095, 3097, 1605, 1500 und 1455/cm; *cis*-CH=CH 3030, 1550 und 830/cm<sup>30)</sup>.

NMR<sup>11)</sup>:  $\delta = 7.29$  ppm (m, 20 Wasserstoffatome),  $\delta = 5.89$  ppm (s, 2 Wasserstoffatome, olefinisch),  $\delta = 5.38$  ppm (s, 2 Wasserstoffatome, tertiar).

**12** löst sich bei Raumtemperatur in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die nach einigen Minuten in ein intensives, längere Zeit haltbares Olivgrün umschlägt.

*Bis-benzhydrylmercapto-äthin* (**4**): Zu 10.61 g (25 mMol) **12**, gelöst in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 100 ccm Chloroform, wurde unter Rühren bei maximal 19° eine Lösung von 4.00 g (25 mMol) *Brom* in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Die nicht vollständig entfärbte Lösung wusch man nach kurzem Stehenlassen zweimal mit je 50 ccm Natriumhydrogencarbonat-Lösung (dabei färbte sich die Lösung gelb), trocknete über Natriumsulfat und verjagte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand, 16.4 g orangefarbenes Öl, wurde mit einer Lösung aus 3 g (ca. 50 mMol) *Kaliumhydroxyd* und 50 ccm Äthanol 20 Min. unter Rückfluß erwärmt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abkühlen nahm man das Reaktionsgemisch in 200 ccm Äther auf, wusch mehrmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verjagte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand, 12.3 g zähes, rotbraunes Öl, wurde an neutralem Aluminiumoxyd<sup>27)</sup> mit Benzol/Petroläther (60–70°) (1:4) chromatographiert. Neben 4 g eines grünlichen Öls ( $n_D^{25}$  1.5882), das nicht weiter untersucht wurde, wurden 3.6 g (34%) **4** erhalten. Farblose Nadeln aus Benzol, Schmp. 139–142°, rote Schmelze, Misch-Schmp. mit **4** aus Thiobenzophenon 139–141°, Misch-Schmp. mit **2** 125–128°, Misch-Schmp. mit **12** 126–132°, Farbreaktion in konz. Schwefelsäure wie bei **4** aus Thiobenzophenon beschrieben. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von **4** aus Thiobenzophenon.

$C_{28}H_{22}S_2$  (422.6) Ber. C 79.58 H 5.25 S 15.17 Gef. C 79.54 H 5.26 S 15.07

<sup>29)</sup> Präparat der Fa. *Fluka AG*, Buchs SG, Schweiz.

<sup>30)</sup> *H. J. Boonstra und L. C. Rinzema*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 969 (1960).