

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

## Synthese von 1,3-Oxathiolen aus Monothiobenzilen und Diaryldiazomethanen

Claudia Bak und Klaus Praefcke\*

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

Eingegangen am 22. Dezember 1978

---

### Organic Sulfur Compounds, XXXVI<sup>1)</sup>

#### Synthesis of 1,3-Oxathioles from Monothiobenzils and Diaryldiazomethanes

Four 4,4'-disubstituted monothiobenzils **2a–d** have been synthesized. They react with diaryl-substituted diazomethanes **3a–c** in solution to form tetraaryl-substituted 1,3-oxathioles **4a–g** accompanied by evolution of nitrogen. The 1,3-oxathioles **4a** and **d** have been oxidized with *m*-chloroperbenzoic acid furnishing the corresponding *S*-oxides **5a** and **b**.

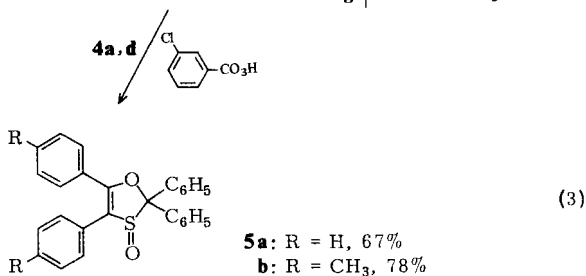
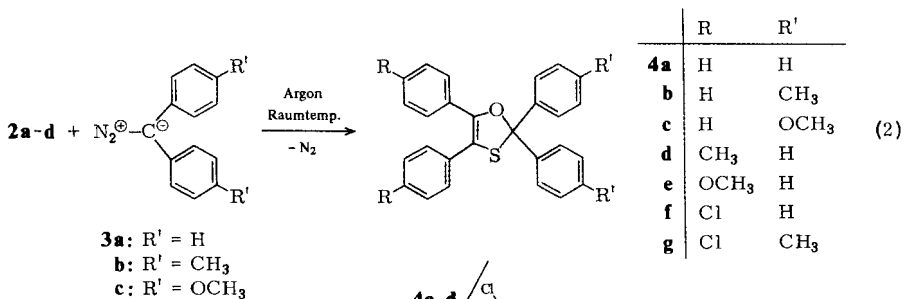
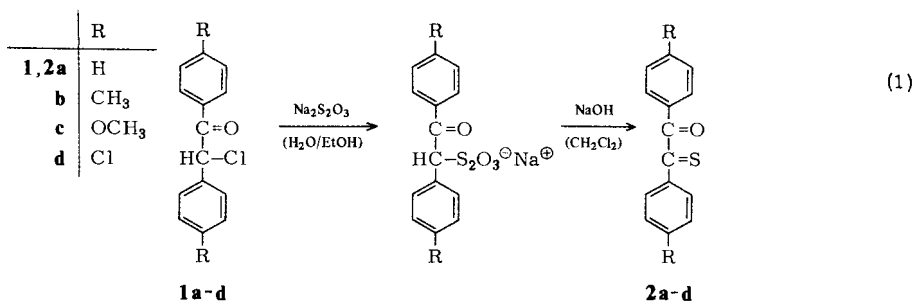
---

In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Darstellung substituierter 1,3-Oxathiole<sup>2, 3)</sup> und 1,3-Oxaselenole<sup>4)</sup> haben wir Reaktionen von  $\alpha$ -Oxo-thionen, die auch als reaktive Zwischenstufen bei Umsetzungen von  $\alpha$ -Oxo-dibromiden mit Kaliummethylxanthogenat durchlaufen werden<sup>5)</sup>, mit Diaryldiazomethanen untersucht. In kürzlich erschienenen Mitteilungen<sup>2, 6)</sup> ist bereits über Darstellungen von 1,3-Oxathiolen aus Azibenzil und Thiocarbonylverbindungen berichtet worden, von denen eines auch Gegenstand dieser Arbeit ist. Eine generelle Darstellungsmethode, die beliebig substituierte 1,3-Oxathiole in guten Ausbeuten liefert, ist bisher nicht bekannt.

### Ergebnisse

Analog zu der bekannten Darstellung des Monothiobenzils **2a**<sup>7)</sup> sind aus den Desylchloriden **1a–d** durch Einwirkung von Natriumthiosulfat in Wasser/Ethanol und anschließende basische Hydrolyse der nicht isolierten Desylthiosulfate in guten Ausbeuten die neuen 4,4'-disubstituierten Monothiobenzile **2b–d** dargestellt worden. Die  $\alpha$ -Oxo-thione **2** sind grüne Öle, die auch unter Schutzgas unbeständig sind. Ihre blauen Lösungen in Chlorkohlenwasserstoffen sind jedoch unter Argon bei tieferen Temperaturen ( $\approx -15^\circ\text{C}$ ) haltbar. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen ihre Konstitution. Die Monothiobenzile **2** wurden ohne Reinigung für die weiteren Umsetzungen verwendet. Mit dem bereits bekannten Monothiobenzil **2a**<sup>7, 8, 9a)</sup> sind schon einige andere Reaktionen ausgeführt worden<sup>9)</sup>.

Mit Lösungen von Diaryldiazomethanen **3** in Benzin oder Benzol erfolgt, anders bei der Umsetzung mit Azibenzil<sup>2)</sup>, eine sofortige Reaktion mit den Monothiobenzilen **2** unter Stickstoffentwicklung und Verfärbung von blau nach gelb. Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte als einzige definierte Produkte die entsprechenden tetraarylsubstituierten 1,3-Oxathiole **4**, bei deren Konstitutionsaufklärung die <sup>13</sup>C-NMR-Daten wesentlich waren (siehe Exp. Teil).



Die Ausbeuten der stabilen Oxathiole **4a–d** sowie **f** und **g** liegen über 50%. **4e** ist in Lösung und auf der Kieselgelsäule instabil und kann nur zu 19% isoliert werden; es zerfällt zu einem nicht identifizierten Produktgemisch. Die Mitteilung, daß bei der kürzlich beschriebenen Reaktion von 4,4'-Dimethoxyazibenzil und Thiobenzophenon das 1,3-Oxathiol **4e** in siedendem Benzol nicht erhalten werden konnte<sup>6)</sup>, ließe sich mit dieser Instabilität erklären.

Bezüglich Gleichung (2) sei bemerkt, daß die analoge Reaktion von Benzil mit Diphenyldiazomethan unter Bildung des zum 1,3-Oxathiol **4a** analogen, unbekannten Tetraphenyl-1,3-dioxols bisher nicht beschrieben worden ist. Unseres Wissens sind überhaupt aus acyclischen, nicht enolisierbaren  $\alpha$ -Diketonen mit Diazoalkanen noch keine 1,3-Dioxole darstellbar gewesen. In den Fällen, in denen Diazoalkane mit Benzil reagieren<sup>10)</sup>, tritt entweder Epoxidierung<sup>10a)</sup>, Homologisierung<sup>10b)</sup> oder aldolartige Addition ein<sup>10c)</sup>.

Durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure wurden aus den 1,3-Oxathiolen **4a** und **d** die Sulfoxide **5a** und **b** in Ausbeuten um 70% erhalten, wobei die milderen Bedingungen im Vergleich zu der beschriebenen Darstellung von **5a**<sup>6)</sup> aus **4a** mit Wasserstoffperoxid in essigsaurer, wäßriger Lösung offenbar generell die besseren Ausbeuten bringen.

Wir danken den Herren Prof. Dr. phil. A. Schönberg und Prof. Dr.-Ing. E. Singer für Diskussionen über Fragen zur 1,3-Dioxol-Bildung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben: Pr 116/6), der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der

Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für finanzielle Unterstützung. Herrn cand. chem. H.-J. Müller sei für seine Mitarbeit im Rahmen des Organisch-Chemischen Praktikums gedankt.

## Experimenteller Teil

Aufnahmebedingungen der Spektren: IR: Beckman IR 9. — MS: Varian CH 7 oder Varian MAT 711, Ionisierungstemp. 220–230°C; wenn nicht anders angegeben direkte Probenzufuhr, Verdampfungstemp. in Klammern, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 µA, für Massenspektrenbestimmungen (Varian MAT 711) 800 µA, Auflösungsvermögen  $10^4$  bei 10% Tal-Definition. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 oder EM 390,  $^{13}\text{C-NMR}$ : Varian CFT 20 (Deuteriochloroform), TMS als innerer Standard. — Schmelzpunkte: Büchi SMP 20, unkorrigiert.

**2-Chlor-1,2-bis(4-methylphenyl)ethanon (1b)**: Zu 12 g (50 mmol) Toluol ( $^{11}$ ) werden unter Eiskühlung in 2 Portionen 4 ml (6.56 g, 55 mmol) Thionylchlorid gegeben. Während 1 h wird auf 50°C erwärmt, dann 1 h bei 50°C gerührt und schließlich das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpenvakuum abgedampft. Bei Zugabe von Benzin (30–70°C) erstarrt der Rückstand. Nach Umkristallisieren aus Ether/Benzin (30–70°C) Ausb. 8.41 g (65%), weißgelbe Kristalle vom Schmp. 58–60°C. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1670, 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.27 (s;  $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s;  $\text{CH}_3$ ), 6.27 (s; Benzyl-H), 7.03–7.53 (m; 6 Ar-H), 7.87 (d,  $J \approx 8$  Hz; 2 Ar-H). — MS (60°C):  $m/e$  (%) = u. a. 258 ( $\approx 1$ )  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{35}\text{ClO}$ , 139 (3)  $\text{C}_8\text{H}_8^{35}\text{Cl}$ , 119 (100)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}$  (258.7) Ber. C 74.27 H 5.84 Gef. C 74.20 H 5.65

**Darstellung der 4,4'-disubstituierten Monothiobenzile 2a–d**: 20 mmol des entsprechenden Chlorids 1 und 4.96 g (20 mmol) Natriumthiosulfat-5-Hydrat werden mit 16 ml Ethanol und 20 ml dest. Wasser ca. 2 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wird mit 100 ml dest. Wasser verdünnt und fünfmal mit je 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird unter Argon und heftigem Rühren zu einem Gemisch aus 200 ml 1 N NaOH und 200 ml Methylenchlorid ( $^{12}$ ) getropft. Die organische Phase färbt sich intensiv blau. Es wird 30 min nachgerührt, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und bei –15°C unter Argon bis zur weiteren Umsetzung aufbewahrt. Die Bestimmung der Rohausbeute erfolgte durch Einengen von 10 ml Lösung im Rotavapor und Gewichtsbestimmung des grünen, öligen Rückstandes sowie Umrechnung auf die Gesamtausbeute.

**4,4'-Dimethylmonothiobenzil (2b)**: Aus 5.18 g (20 mmol) 1b; Ausb. 2.50 g (49%), grünliches Öl, in Lösung blau. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 2.31 (s; 2  $\text{CH}_3$ ), 7.16 (d,  $J \approx 9$  Hz; 4 Ar-H), 7.77 (d,  $J \approx 9$  Hz; 2 Ar-H), 7.83 (d,  $J \approx 9$  Hz; 2 Ar-H). — MS (Raumtemp.):  $m/e$  (%) = u. a. 254 (33)  $\text{M}^+$ , 135 (100)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}$ , 119 (100)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{OS}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 254.0765, gef. 254.0758.

**4,4'-Dimethoxymonothiobenzil (2c)**: Aus 5.82 g (20 mmol) 2-Chlor-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethanon (4,4'-Dimethoxydesylchlorid) (1c) ( $^{13}$ ); Ausb. 2.78 g (49%), grünliches Öl, in Lösung blauviolett. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2835 ( $\text{OCH}_3$ ), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 3.77 (s; 2  $\text{OCH}_3$ ), 6.77 (d,  $J \approx 9$  Hz; 4 Ar-H), 7.80 (d,  $J \approx 9$  Hz; 2 Ar-H), 7.87 (d,  $J \approx 9$  Hz; 2 Ar-H). — MS (65°C):  $m/e$  (%) = u. a. 286 (16)  $\text{M}^+$ , 151 (64)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OS}$ , 135 (100)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 286.0664, gef. 286.0651.

**4,4'-Dichlormonothiobenzil (2d)**: Aus 5.99 g (20 mmol) 2-Chlor-1,2-bis(4-chlorphenyl)ethanon (4,4'-Dichlordesylchlorid) (1d) ( $^{14}$ ); Ausb. 3.16 g (54%), grünliches Öl, in Lösung blaugrün. — MS (140°C, indirekter Einlaß):  $m/e$  (%) = u. a. 294 (7)  $\text{C}_{14}\text{H}_8^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$ , 155 (50)  $\text{C}_7\text{H}_4^{35}\text{ClS}$ , 139 (100)  $\text{C}_7\text{H}_4^{35}\text{ClO}$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{14}\text{H}_8^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 293.9663, gef. 293.9663.

**Darstellung der tetraarylsubstituierten 1,3-Oxathiole 4a–g**: 10 mmol des entsprechenden Benzophenon-hydrazons, 2 g Natriumsulfat, wasserfrei, und 3.25 g (15 mmol) gelbes Quecksilber-

oxid werden in 30 ml trockenem Benzin (30–70°C) oder Benzol mit einigen Tropfen alkoholischer Kaliumhydroxidlösung<sup>15)</sup> zur Reaktion gebracht und 3 h unter Argon und Lichtausschluß gerührt, wobei die intensiv rotviolette Lösung des Diazomethans **3** entsteht. Vom Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung auf 100 ml verdünnt und aus einem kalibrierten Tropftrichter zu einer Lösung von 10 mmol des entsprechenden Monothiobenzils **2** (nach der im Rotavapor eingeeengten Probe berechnete Menge an Lösung, auf 100 ml aufgefüllt) in Methylenchlorid solange getropft, bis die Lösung hellgelb geworden ist und die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die verbrauchte Menge Diaryldiazomethanolösung wird jeweils angegeben. Das Lösungsmittelgemisch wird im Rotavapor bei max. 30°C Badtemp. im Wasserstrahlpumpenvakuum abgedampft und der Rückstand an 150 g Kieselgel (0,2–0,3 mm) mit Benzin (30–70°C)/Ether- oder Benzin (30–70°C)/Benzol-Gemischen chromatographiert (Säuleninnendurchmesser 3 cm). Die Ausbeuten beziehen sich auf die verbrauchten Mengen der Diaryldiazomethanolösungen unter der Annahme, daß die Oxidation des Hydrazons quantitativ erfolgt ist.

*Tetraphenyl-1,3-oxathiol (4a)*<sup>6)</sup>: Aus 1,96 g (10 mmol) Benzophenon-hydrazon<sup>16)</sup>, 2,26 g (10 mmol) **2a**<sup>7)</sup> [Verbrauch der Lösung von Diphenyldiazomethan (**3a**)<sup>17)</sup> in Benzin (30–70°C): 100%] erhält man nach SC mit 3 l Benzin (30–70°C)/Benzol (3:1) 3,16 g (81%) **4a**, Schmp. 145–146°C [gelbliche Kristalle aus Benzin (30–70°C)/Benzol, Lit.<sup>6)</sup> Schmp. 146–146,5°C]. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1635 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,00–7,80 (m; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 99,70 (C-2)<sup>18)</sup>, 111,74 (C-4)<sup>18)</sup>, 141,55 (C-5)<sup>18)</sup>. – MS (125°C): *m/e* (%) = u. a. 392 (45) M<sup>+</sup>, 360 (35) C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O, 359 (100) C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O, 287 (40) C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>S, 165 (78) C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>, 105 (38) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O. Hochauflösung: C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>OS (M<sup>+</sup>) ber. 392,1235, gef. 392,1238; C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O (M<sup>+</sup> – SH) ber. 359,1436, gef. 359,1436.

*2,2-Bis(4-methylphenyl)-4,5-diphenyl-1,3-oxathiol (4b)*: Aus 2,24 g (10 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon-hydrazon<sup>19)</sup> und 2,26 g (10 mmol) **2a** [Verbrauch der Lösung von Bis(4-methylphenyl)diazomethan (**3b**)<sup>19)</sup> in Benzin (30–70°C): 100%] erhält man nach SC mit 3 l Benzin (30–70°C)/Ether (19:1) 3,60 g (86%) **4b**, Schmp. 124°C [gelbliche Kristalle aus Benzin (30–70°C)/Ether]. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,33 (s; 2 CH<sub>3</sub>), 7,03–7,70 (m; 18 Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 20,95 (CH<sub>3</sub>), 99,89 (C-2), 111,91 (C-4), 141,50 (C-5). – MS (200°C): *m/e* (%) = u. a. 420 (25) M<sup>+</sup>, 388 (37) C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O, 387 (100) C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>O, 315 (24) C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>S, 193 (7) C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>, 165 (12) C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>, 105 (12) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O. Hochauflösung: C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>OS (M<sup>+</sup>) ber. 420,1548, gef. 420,1537. C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>OS (420,5) Ber. C 82,81 H 5,75 Gef. C 82,63 H 5,73

*2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1,3-oxathiol (4c)*: Aus 2,56 g (10 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon-hydrazon<sup>17)</sup> und 2,26 g (10 mmol) **2a** [Verbrauch der Lösung von Bis(4-methoxyphenyl)diazomethan (**3c**)<sup>17)</sup> in Benzol: 100%] erhält man nach SC mit 2,5 l Benzin (30–70°C)/Ether (9:1) 2,30 g (51%) **4c**, Schmp. 137°C [gelbliche Kristalle aus Benzin (30–70°C)/Ether]. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2840 (OCH<sub>3</sub>), 1630 cm<sup>-1</sup> (Sch; C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,83 (s; 2 OCH<sub>3</sub>), 6,87 (d, *J* ≈ 9 Hz; 4 Ar-H), 7,10–7,47 (m; 10 Ar-H), 7,60 (d, *J* ≈ 9 Hz; 4 Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 55,18 (OCH<sub>3</sub>), 99,87 (C-2), 112,06 (C-4), 141,50 (C-5). – MS (95°C): *m/e* (%) = u. a. 452 (3) M<sup>+</sup>, 420 (47) C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, 419 (60) C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>, 347 (5) C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S, 225 (5) C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>, 105 (100) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O. Hochauflösung: C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S (M<sup>+</sup>) ber. 452,1446, gef. 452,1446.

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S (452,5) Ber. C 76,96 H 5,35 Gef. C 76,90 H 5,50

*4,5-Bis(4-methylphenyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxathiol (4d)*: Aus 1,96 g (10 mmol) Benzophenon-hydrazon und 2,54 g (10 mmol) **2b** [Verbrauch der Lösung von Diphenyldiazomethan (**3a**) in Benzin (30–70°C): 70%] erhält man nach SC mit 3 l Benzin (30–70°C)/Ether (19:1) 2,47 g (84%) **4d**, Schmp. 118–120°C [gelbliche Kristalle aus Benzin (30–70°C)/Ether]. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,27 (s; 2 CH<sub>3</sub>), 6,90–7,47 (m; 14 Ar-H), 7,53–7,73

(m; 4 Ar-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 21.13 ( $\text{CH}_3$ ), 99.47 (C-2), 111.00 (C-4), 141.37 (C-5). — MS ( $135^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = u. a. 420 (76)  $\text{M}^+$ , 388 (55)  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}$ , 387 (100)  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}$ , 301 (42)  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{S}$ , 165 (40)  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ , 119 (55)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{OS}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 420.1548, gef. 420.1537.

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{OS}$  (420.5) Ber. C 82.81 H 5.75 Gef. C 83.08 H 5.54

**4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxathiol (4e)**: Aus 1.96 g (10 mmol) Benzophenonhydrazon und 2.86 g (10 mmol) **2c** [Verbrauch der Lösung von Diphenyldiazomethan (**3a**) in Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ ): 100%] erhält man nach SC mit 3 l Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )/Ether (9:1) 0.88 g (19%) **4e**, Schmp.  $105^\circ\text{C}$  [gelbliche Kristalle aus Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )/Ether, die sich teilweise auf der Kieselgelsäule und in der Lösung zersetzen]. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2840 ( $\text{OCH}_3$ ),  $1625\text{ cm}^{-1}$  (Sch; C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.77 (s; 2  $\text{OCH}_3$ ), 6.57–6.87 (m; 4 Ar-H), 7.13–7.50 (m; 10 Ar-H), 7.60–7.77 (m; 4 Ar-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 55.13 ( $\text{OCH}_3$ ), 99.31 (C-2), 109.62 (C-4), 140.96 (C-5). — MS ( $105^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = u. a. 452 (35)  $\text{M}^+$ , 420 (83)  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , 419 (60)  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_3$ , 317 (15)  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{OS}$ , 165 (31)  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ , 135 (100)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 452.1446, gef. 452.1460.

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$  (452.5) Ber. C 76.96 H 5.35 Gef. C 76.90 H 5.36

**4,5-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxathiol (4f)**: Aus 1.96 g (10 mmol) Benzophenonhydrazon und 2.95 g (10 mmol) **2d** [Verbrauch der Lösung von Diphenyldiazomethan (**3a**) in Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ ): 89%] erhält man nach SC mit 2.5 l Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )/Benzol (9:1) 3.17 g (77%) **4f**, Schmp.  $114-115^\circ\text{C}$  [gelbliche Kristalle aus Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )/Benzol]. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.07–7.50 (m; 14 Ar-H), 7.53–7.70 (4 Ar-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 100.25 (C-2), 111.52 (C-4), 140.96 (C-5). — MS ( $105^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = u. a. 460 (15)  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$ , 428 (49)  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}^{35}\text{Cl}_2\text{O}$ , 427 (100)  $\text{C}_{27}\text{H}_{17}^{35}\text{Cl}_2\text{O}$ , 321 (27)  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}^{35}\text{ClS}$ , 165 (73)  $\text{C}_{13}\text{H}_9$ , 139 (53)  $\text{C}_7\text{H}_4^{35}\text{ClO}$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 460.0445, gef. 460.0445.

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{OS}$  (461.4) Ber. C 70.28 H 3.93 Gef. C 70.22 H 4.06

**4,5-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-bis(4-methylphenyl)-1,3-oxathiol (4g)**: Aus 2.24 g (10 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenonhydrazon und 2.95 g (10 mmol) **2d** [Verbrauch der Lösung von Bis(4-methylphenyl)diazomethan (**3b**) in Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ ): 75%] erhält man nach SC mit 2 l Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )/Benzol (9:1) 2.04 g (56%) **4g**, Schmp.  $119^\circ\text{C}$  [gelbliche Kristalle aus Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ )]. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1635\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.35 (s; 2  $\text{CH}_3$ ), 7.07–7.37 (m; 12 Ar-H), 7.50 (d,  $J \approx 8\text{ Hz}$ ; 4 Ar-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 21.00 ( $\text{CH}_3$ ), 100.40 (C-2), 111.60 (C-4), 140.92 (C-5). — MS ( $105^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = u. a. 488 (21)  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$ , 456 (55)  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}_2\text{O}$ , 455 (100)  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}^{35}\text{Cl}_2\text{O}$ , 349 (21)  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}^{35}\text{ClS}$ , 193 (8)  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ , 139 (21)  $\text{C}_7\text{H}_4^{35}\text{ClO}$ . Hochauflösung:  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}^{35}\text{Cl}_2\text{OS}$  ( $\text{M}^+$ ) ber. 488.0758, gef. 488.0758.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{OS}$  (489.4) Ber. C 71.17 H 4.53 Gef. C 71.14 H 4.57

**Darstellung der tetraarylsubstituierten 1,3-Oxathiol-S-oxide 5a und b**: Zu 5.0 mmol der 1,3-Oxathiole **4a** bzw. **d** in 50 ml Chloroform p. a. werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 1.17 g (5 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Chloroform p. a. getropft. Über Nacht wird bei Raumtemp. nachgerührt, wobei sich die Lösung entfärbt. Man verdünnt mit 100 ml Chloroform, schüttelt dreimal mit je 100 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung aus und wäscht anschließend mit Wasser neutral. Beim Einengen kristallisieren die Sulfoxide **5a** bzw. **b** aus. Farblose Kristalle erhält man beim Umkristallisieren aus Chloroform/Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ ).

**Tetraphenyl-1,3-oxathiol-S-oxid (5a)**<sup>6)</sup>: Aus 1.96 g (5.0 mmol) **4a**; Ausb. 1.37 g (67%), Schmp.  $191^\circ\text{C}$  [farblose Kristalle aus Chloroform/Benzin ( $30-70^\circ\text{C}$ ), die sich im Licht bläulich verfärben, Lit.<sup>6)</sup> Schmp.  $192-193^\circ\text{C}$ ]. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.17 bis 7.90 (m; Ar-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 106.84 (C-2)<sup>20)</sup>, 119.78 (C-4)<sup>20)</sup>, 159.32 (C-5)<sup>20)</sup>. — MS ( $105^\circ\text{C}$ ):

kein  $M^+$ ,  $m/e$  (%) = u. a. 392 (11)  $C_{27}H_{20}OS$ , 359 (23)  $C_{27}H_{19}O$ , 226 (69)  $C_{14}H_{10}OS$ , 165 (21)  $C_{13}H_9$ , 121 (90)  $C_7H_5S$ , 105 (100)  $C_7H_5O$ .

4,5-Bis(4-methylphenyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxathiol-S-oxid (**5b**): Aus 2.10 g (5.0 mmol) **4d**; Ausb. 1.70 g (78%), Schmp. 172–174°C [farblose Kristalle aus Chloroform/Benzin (30–70°C), die sich im Licht bläulich verfärben]. – IR ( $CHCl_3$ ): 1620  $cm^{-1}$  (C=C). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.33 (s; 2  $CH_3$ ), 7.00–7.87 (m; 18 Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 21.16 ( $CH_3$ ), 21.35 ( $CH_3$ ), 106.51 (C-2)<sup>20</sup>, 118.98 (C-4)<sup>20</sup>, 159.17 (C-5)<sup>20</sup>. – MS (109°C): kein  $M^+$ ,  $m/e$  (%) = u. a. 420 (3)  $C_{29}H_{24}OS$ , 377 (5)  $C_{29}H_{23}O$ , 254 (59)  $C_{16}H_{14}OS$ , 165 (16)  $C_{13}H_9$ , 135 (98)  $C_8H_7S$ , 119 (100)  $C_8H_7O$ .

$C_{29}H_{24}O_2S$  (436.5) Ber. C 79.78 H 5.54 Gef. C 79.60 H 5.48

## Literatur

- <sup>1)</sup> XXXV. Mitteil.: B. Kohne, K. Praefcke und Ch. Weichsel, Phosphorus Sulfur, im Druck; gleichzeitig IX. Mitteilung über Aliphatische Diazoverbindungen; VIII. Mitteilung: s. Lit. 2).
- <sup>2)</sup> C. Bak und K. Praefcke, Chem.-Ztg. **102**, 456 (1978).
- <sup>3)</sup> C. Bak, G. Höhne und K. Praefcke, Chem.-Ztg. **102**, 66 (1978).
- <sup>4)</sup> C. Bak und K. Praefcke, Chem.-Ztg. **102**, 361 (1978).
- <sup>5)</sup> G. Höhne, F. Marschner, K. Praefcke und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **108**, 673 (1975).
- <sup>6)</sup> S. Mataka, S.-Ishi-I und M. Tashiro, J. Org. Chem. **43**, 3730 (1978).
- <sup>7)</sup> B. Saville und M. Steer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 616.
- <sup>8a)</sup> D. C. Dittmer, G. C. Levy und G. E. Kuhlmann, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2793 (1967). – <sup>8b)</sup> D. C. Dittmer, G. E. Kuhlmann und G. C. Levy, J. Org. Chem. **35**, 3676 (1970).
- <sup>9a)</sup> D. C. Dittmer und G. E. Kuhlmann, J. Org. Chem. **35**, 4224 (1970). – <sup>9b)</sup> M. J. Loadman, B. Saville, M. Steer und B. K. Tidd, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1167. – <sup>9c)</sup> B. A. Arbuzov, N. A. Polezhaeva, V. V. Smirnov und A. A. Musina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1975**, 1658 [Chem. Abstr. **83**, 179 226 s (1975)]. – <sup>9d)</sup> S. A. Bone, S. Trippitt und P. J. Whittle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 80.
- <sup>10a)</sup> B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim, Chem. Ber. **91**, 2710 (1958). – <sup>10b)</sup> A. Schönberg und G. Schütz, ebenda **95**, 2394 (1962). – <sup>10c)</sup> E. Wenkert und C. A. McPherson, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8084 (1972).
- <sup>11)</sup> R. Stierlin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 377 (1889).
- <sup>12)</sup> Für die Anfertigung der  $^1H$ -NMR- und IR-Spektren sind etwa 10 ml der Desylthiosulfat-Lösung analog mit Tetrachlorkohlenstoff aufgearbeitet worden.
- <sup>13)</sup> Z. Földi und J. Demjén, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 930 (1941).
- <sup>14)</sup> R. E. Lutz und R. S. Murphey, J. Am. Chem. Soc. **71**, 478 (1949).
- <sup>15)</sup> A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **95**, 2810 (1962).
- <sup>16)</sup> T. Curtius und F. Rauterberg, J. Prakt. Chem., N. F. **44**, 192 (1891).
- <sup>17)</sup> H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2197 (1911).
- <sup>18)</sup> S. Lit<sup>6)</sup>:  $\delta$  = 99.7 (C-2), 111.4 (C-4) und 143.8 (C-5). Letzteres Signal betrachten wir als falsch zugeordnet.
- <sup>19)</sup> H. Staudinger und J. Goldstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1923 (1916).
- <sup>20)</sup> Zuordnung analog entsprechender  $^{13}C$ -NMR-Daten des 2-Benzoyl-2,4,5-triphenyl-1,3-oxathiol-S,S-dioxids von U. Jacobson, T. Kempe und T. Norin, J. Org. Chem. **39**, 2722 (1974).

[473/78]