

## 111. Über schwefelhaltige und andere, aromatisch substituierte Mono- und Diepoxide

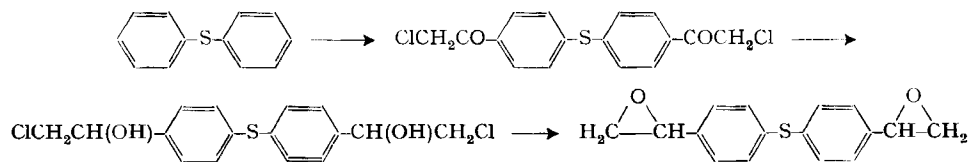
4. Mitteilung<sup>1)</sup>

von H. Hopff und R. Wandeler

(5. I. 62)

In Weiterführung früherer Arbeiten zur Synthese aromatischer Epoxide<sup>1)</sup> haben wir schwefelhaltige, aromatisch substituierte Mono- und Diepoxide dargestellt, von denen noch keine Vertreter beschrieben worden sind.

Die Synthese erfolgte aus den Chloracetylverbindungen über die Chlorhydrine nach folgendem, am Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid illustrierten Schema:



Das 2-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-thiophen wurde ausser über die Chloracetylverbindung noch aus 2-Bromthiophen mit Chloracetaldehyd nach GRIGNARD synthetisiert. Diese auf SPÄTH<sup>2)</sup> zurückgehende Methode wird trotz ihrer Einfachheit nur selten zur Gewinnung eines Chlorhydrins benutzt.

I. *IR.-Spektren*. Der ganze Synthesegang liess sich anhand der IR.-Spektren verfolgen: Bildung und Verschwinden erst der Carbonyl-, dann der Alkohol-Banden, was am Beispiel der Derivate des Diphenylsulfons illustriert sei (Fig. 1). Es sind charakteristisch:

- a)  $-\text{COCH}_2\text{Cl}$ : die Carbonylbande bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  
 b)  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ : die Alkoholbande bei  $3470\text{ cm}^{-1}$  anstelle der Carbonylbande,  
 c)  $-\text{CH}-\text{CH}_2$ : das Verschwinden der OH-Bande; Abwesenheit der Carbonylbande (keine Umlagerung); deutliche Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

### Darstellung der Chlorhydrine

Die bekannten Chloracetylverbindungen wurden nach den Literaturangaben dargestellt<sup>3)4)</sup>. Das neue Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid gewann man auf die übliche Weise nach FRIEDEL-CRAFTS. Die Stellungen der Seitengruppen konnten durch De-

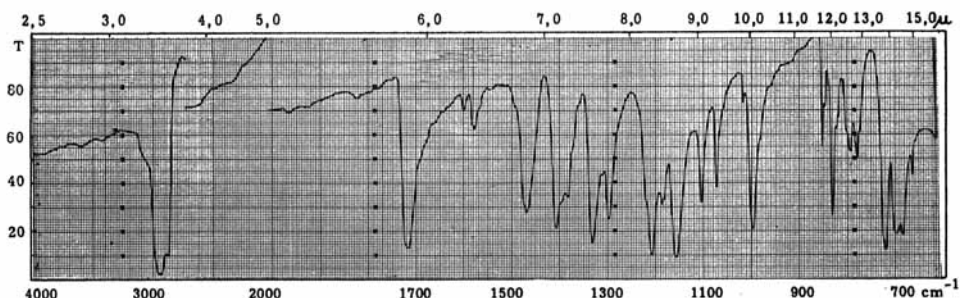
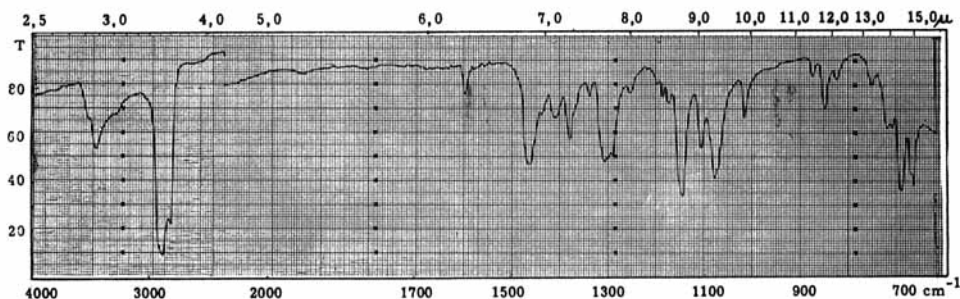
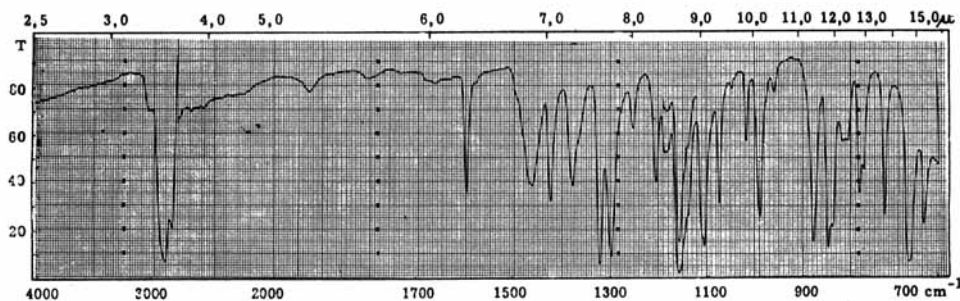
<sup>1)</sup> 1. Mitt.: H. HOPFF & P. JAEGER, *Helv.* **40**, 274 (1957); 2. Mitt.: H. HOPFF & H. HOFFMANN, *Helv.* **40**, 1585 (1957); 3. Mitt.: H. HOPFF & H. KELLER, *Helv.* **42**, 2457 (1959).

<sup>2)</sup> E. SPÄTH, *Mh. Chem.* **36**, 7 (1915).

<sup>3)</sup> M. TOMITA, *J. pharmac. Soc. Japan* **56**, 906 (deutsch: 169) (1936); **58**, 517 (deutsch: 129) (1938); W. C. J. ROSS, *J. chem. Soc.* **1950**, 752; N. R. CAMPBELL & J. H. HUNT, *ibid.* **1951**, 962; A. PETER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 540 (1885); A. v. ZELEWSKY, Diplomarbeit ETH, Zürich, Wintersemester 1959.

<sup>4)</sup> H. H. SZMANT & F. P. PALOPOLI, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1757 (1950).

Fig. 1. IR-Spektren von Diphenylsulfon-Derivaten

a) *Di-(4-chloroacetyl-phenyl)-sulfon in Nujol*b) *Di-[4-(α-hydroxy-β-chlor-äthyl)-phenyl]-sulfon in Nujol*c) *Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfon in Nujol*

halogenierung zum bekannten Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid bewiesen werden. Durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig bei höherer Temperatur ging das Di-(4-chloroacetyl-phenyl)-sulfid in sein Sulfon über.

Alle dargestellten Chlorketone, auch die schwefelhaltigen, liessen sich nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY zu den Chlorhydrinen reduzieren. Zwecks Messung der Reduktionszeiten der verschiedenen Chlorketone wurde das gebildete Aceton fortlaufend abdestilliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon<sup>5)</sup> nachgewiesen. Bei den

<sup>5)</sup> H. LUND, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1522 (1937); A. L. WILDS, Org. Reactions II, 200 (1944); A. VOGEL, A Handbook of Pract. Org. Chemistry, Longmans Green & Co., London 1959, p. 884.

angewandten Bedingungen schwankten diese Zeiten zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 3 Std. Auch für in Isopropanol schwerlösliche Chlorketone war der Zusatz eines weiteren Lösungsmittels wie Dioxan nicht nötig. Die Chlorketone gingen in der Masse, wie sie reduziert wurden, in Lösung; ihre Löslichkeit war für die Reduktionsdauer von untergeordneter Bedeutung. So wurde das 2,6-Dichloracetyl-thianthren in kürzerer Zeit als das in Isopropanol bedeutend löslichere Dichlorketon des Diphenylsulfids reduziert. Dagegen war die Reduktionszeit direkt abhängig vom Überschuss (aber nicht von der Konzentration) des verwendeten Aluminiumisopropylates. Alle Chlorhydrine konnten rein in kristalliner Form isoliert werden, mit Ausnahme des Thianthren-Derivates. Bei diesem gelang es weder durch Chromatographie noch durch Umkristallisation bei tiefen Temperaturen, ein Produkt von scharfem Schmelzpunkt zu isolieren, doch handelte es sich laut IR.-Spektrum und Analyse um die gewünschte Verbindung. Die meisten der gewonnenen Chlorhydrine sind gegenüber den entsprechenden Chloracetylverbindungen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich und schmelzen tiefer als jene. Tabelle I gibt einige Eigenschaften der neuen Chlorhydrine wieder (bei den IR.-Spektren sind nur die im Vergleich zu den Chloracetylverbindungen charakteristischen Frequenzen der OH-Funktion angegeben). Die Alkoholbanden erschienen in Chloroform sehr scharf und lagen durchwegs zwischen  $3610$  und  $3580\text{ cm}^{-1}$ , also in relativ engem Bereich. In Nujol verschoben sie sich infolge Assoziation nach kürzeren Wellenzahlen und wurden breiter. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch beim 2-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-thiophen im Vergleich mit dem Spektrum der flüssigen Substanz.

II. *Darstellung der Epoxide.* Aus den Chlorhydrinen wurden die Epoxide durch Dehydrohalogenierung bei Zimmertemperatur mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge gewonnen. Bei der Isolierung der Epoxide ergaben geringe Überhitzungen polymere Anteile. Die Farbreaktion mit Pyridin<sup>6)</sup> gab bei allen Epoxiden dasselbe schmutzige Dunkelrotbraun. Meist war ein Umkristallisieren der Epoxide wegen der Gefahr der Umlagerung oder Polymerisation nicht zweckmässig. Andererseits konnten die Diepoxide des Diphenylsulfids, Diphenylsulfons und Dibenzofurans sowie das Monoepoxid des Thiophens direkt in analysenreiner Form gewonnen werden, wenn man von reinstem Chlorhydrin ausging. Im Falle des Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-phenyl]-sulfids lieferte das rohe Chlorhydrin bei der Behandlung mit Lauge dasselbe Produkt wie reinstes, kristallines Material. Wie die Chlorhydrine sind auch die Epoxide schon bei Zimmertemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; sie schmelzen durchwegs tiefer als die Chlorhydrine. Einige Eigenschaften der neuen Epoxide sind in Tabelle II zusammengestellt.

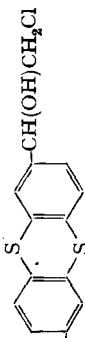
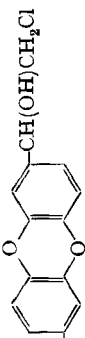
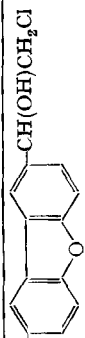

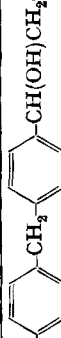

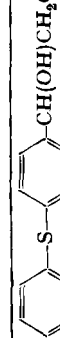
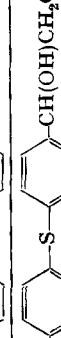
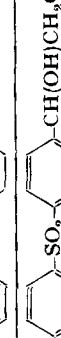
Das Auftreten der für die Epoxidgruppe spezifischen Banden im IR.-Spektrum ist wiederholt studiert worden<sup>7)</sup>. Der Bereich von  $1240$ – $1260\text{ cm}^{-1}$  gilt dabei fast allgemein als der charakteristische (vgl. z. B.<sup>8)</sup>). Daneben werden die Bereiche von  $863$ – $950$  und  $786$ – $864\text{ cm}^{-1}$  angegeben, wobei die Mehrzahl der untersuchten Epoxide

<sup>6)</sup> H. LOHMANN, J. prakt. Chem. [II] 153, 57 (1939); J. JUNGNICKEL *et al.* in MITCHEL, «Organic Analysis» I, 127–152 (1953), zitiert nach A. M. PAQUIN, «Epoxydverbindungen und Epoxydharze», Springer-Verlag, Berlin, Göttingen und Heidelberg 1958, S. 748.

<sup>7)</sup> L. J. BELLAMY, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Methuen Co., London, und John Wiley & Sons Inc., New York 1957, p. 118.

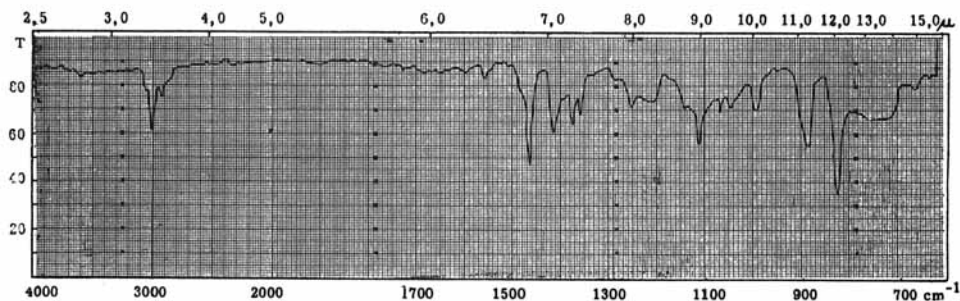
<sup>8)</sup> FIELD, COLE & WOODFORD, J. chem. Physics 18, 1298 (1950).

Tabelle I. *Eigenschaften der neuen, durch Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY dargestellten Mono- und Di-chlorhydrine*

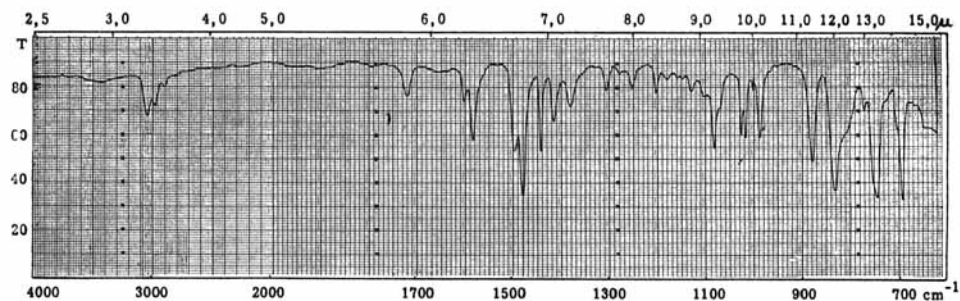
Formel	Smp. [°C]	Aussehen	Infrarot-Spektrum OH-Banden bei [cm <sup>-1</sup> ]		Acetontest neg. nach [Std.]
			Chlorof.	Nujol	
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	bis 128	schwach gelblicher, fester, etwas klebriger Schaum	3610		2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	139–141	feine, weisse Nadeln	3580		ca. 3
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	137–137,5	weisse, watteförmige Nadeln		3240, 3260	weniger als 3
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	163–164 vgl. 1)	farblose Prismen	nicht best.		2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> –3
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	94–96	weisse Plättchen		3200–3330	2
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	Sdp. 121,5–122,5 11 Torr	farblose Flüssigkeit n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5657		breite Bande bei 3380 (fl.)	ca. 3
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	72,7–73,7	feine, weisse Nadeln	3580	3470	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	108,2–109,2	weisse, hexaederrförmige Kristalle	3600		2 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>
$\text{ClCH}_2\text{CH(OH)-}$  $\text{CH(OH)CH}_2\text{Cl}$	130–132	weisse Plättchen		3470	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>

nahe bei 830 und 910  $\text{cm}^{-1}$  absorbierten<sup>9)</sup>. Viele andere Gruppen verursachen jedoch Absorptionen in diesen Bereichen. HENBEST<sup>10)</sup> nennt zudem einen «C–H–stretching»-Bereich bei 2990–3050  $\text{cm}^{-1}$ . Tatsächlich lässt sich beim Diepoxid des Phenylsulfons eine gegenüber der Vorstufe neue, kleine Bande bei 3050  $\text{cm}^{-1}$  beobachten. Die Auswertung der Spektren der neu dargestellten Epoxide (Fig. 2) war dadurch erschwert, dass die aromatischen Äther und Thioäther ebenfalls um 1250  $\text{cm}^{-1}$  absorbieren. Wesentlich jedoch war die Abwesenheit der CO- und OH-Banden.

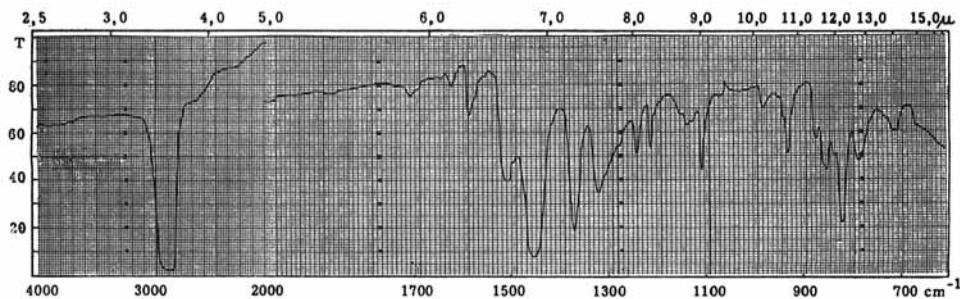
Fig. 2. IR-Spektren der neuen Mono- und Diepoxide  
(Dasjenige von Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfon siehe Fig. 1c)



a) 2,6-Di-epoxyäthyl-thianthren (5-proz. Lösung in Chloroform)



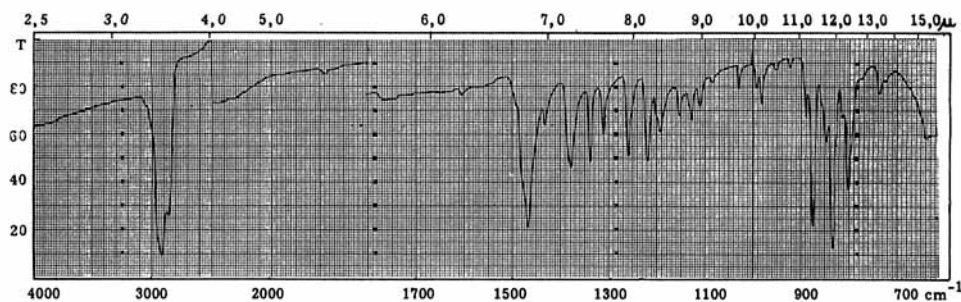
b) Unverdünntes, flüssiges (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid



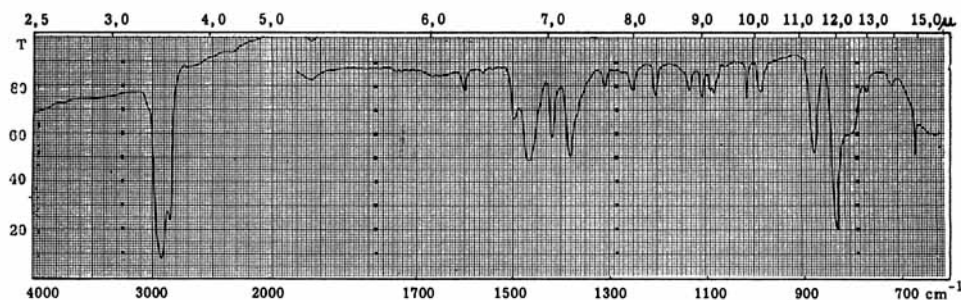
c) 2,6-Di-epoxyäthyl-diphenylendioxid in Nujol

<sup>9)</sup> W. A. PATTERSON, *Analyt. chim. Acta* **26**, 823 (1954).

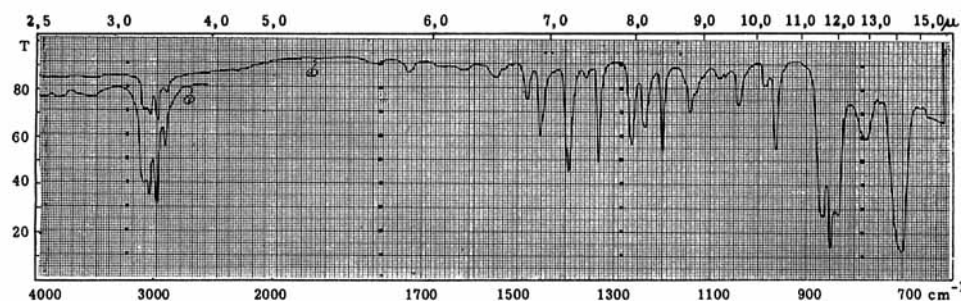
<sup>10)</sup> H. B. HENBEST *et al.*, *J. chem. Soc.* **1957**, 1459.



d) 3,6-Di-epoxyäthyl-dibenzofuran in Nujol



e) Di-(4-Epoxyäthyl-phenyl)-sulfid in Nujol



f) Unverdünntes, flüssiges 2-Epoxyäthyl-thiophen

III. *Stabilität der Epoxide.* Schon beim Umkristallisieren verschiedener unserer Epoxide bildeten sich unlösliche und nur unter Zersetzung schmelzende Anteile. Wir haben deshalb die Stabilität einiger der dargestellten Epoxide qualitativ untersucht. Für die sehr wechselnde Stabilität von Epoxiden sind schon Beispiele bekannt. So wird das 2,3-Epoxyäthyl-benzochinon bei 420° hergestellt und erträgt kurze Erwärmungen bis auf 500°<sup>11)</sup>; demgegenüber scheinen im Kern substituierte 1-Epoxyäthyl-naphtaline schon durch die Wirkung des Glases bei Zimmertemperatur in polymere Formen überzugehen<sup>12)</sup>. Parallel zum Auftreten unlöslicher Anteile traten in den

<sup>11)</sup> K. ALDER, F. H. FLOCK & H. BEUMLING, Chem. Ber. 93, 1896 (1960).

<sup>12)</sup> S. WINSTEIN, T. L. JACOBS, R. B. HENDERSON, J. H. ROBSON & B. F. DAY, J. org. Chemistry 11, 157 (1946).

IR.-Spektren im Carbonylgebiet neue Banden auf. Dasselbe konnte auch beobachtet werden, wenn die Monoepoxide im Hochvakuum unter Stickstoff destilliert wurden.

Tabelle II. Die neuen Mono- und Diepoxide

Formel	Aussehen	Smp./Sdp.
	schwach gelblich, etwas klebrig und schaumig	a)
	feine, weisse Plättchen	115–117°
	weisse Plättchen	146,5–148°
	farblose Flüssigkeit $n_D^{24} = 1,562$	80,5–81,5°/ 11 Torr
	farblose Flüssigkeit $n_D^{25} = 1,633$ ; $\sigma_{25} = 1,203$	150–151°/ 0,09 Torr
	feine, weisse Plättchen	73,5–74,5°
	körnige, weisse Kristalle	104–105,5°

a) nicht mit scharfem Smp. erhalten.

Die Diepoxide des Diphenylendioxyds und des Dibenzofurans schmolzen nur, wenn die Substanzen erst ca. 5° unterhalb des gemessenen Smp. in den Schmelzpunktsapparat eingebracht wurden.

Reinstes Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid – das reaktionsfähigste der hergestellten Epoxide – liess sich in einer im Vakuum abgeschmolzenen Ampulle zweieinhalb Monate unverändert aufbewahren. Im Wasserstrahlvakuum allmählich auf 150° erwärmt und 8 Std. dieser Temperatur ausgesetzt, blieb der Inhalt einer anderen Ampulle ebenfalls unverändert, verhartete aber bei stärkerer Erwärmung. Dagegen ging das Diepoxid an der Luft schon in kurzer Zeit in ein unlösliches, bis 310° nicht schmelzendes Produkt über. Die andern Epoxide, besonders das Diepoxid des Diphenylsulfons, waren stabiler. Nach Destillation unter Stickstoff zeigte das (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid unveränderten Brechungsindex und Dichte; Molekulargewicht und Analysenwerte stimmten sehr gut mit den berechneten Werten überein. Dagegen trat im sonst gleichen IR.-Spektrum eine neue Bande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  auf. Auch das 2-Epoxyäthyl-thiophen zeigte nach der Destillation eine kleine, aber deut-

liche Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ , wenn die Badtemperatur nicht möglichst tief gehalten wurde. Das Di-epoxyäthyl-dibenzofuran wies nach dem Umkristallisieren ebenfalls eine Bande bei  $1715\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  in Nujol auf.

Das Auftreten der genannten Banden kann nur durch eine teilweise Umlagerung der Epoxide in die isomeren Aldehyde erklärt werden. Die relative Leichtigkeit dieser sonst durch Lewis-Säuren katalysierten Umlagerung ist durch den aromatischen Substituenten bedingt. Der elektronenabstossende Effekt des Phenylkerns erleichtert die Öffnung der C–O-Bindung. Aus UV.-Untersuchungen ist bekannt, dass ein aromatischer Ring mit einer direkt daran hängenden Epoxygruppe in Konjugation tritt<sup>13</sup>). Die *o*- und *p*-ständigen Schwefel- und Sauerstoff-Atome aktivieren in ihrer elektronenabstossenden Wirkung die gleiche Wirkung des Phenylkerns. Andererseits ist für die Umlagerung der Epoxide bekannt, dass Arylreste leichter als Wasserstoff und Alkylreste wandern<sup>14</sup>).

IV. *Umsetzungen der Epoxide.* Das (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid wurde mit Eisessig/Essigsäureanhydrid in das [4-(1,2-Diacetoxy-äthyl)-phenyl]-phenyl-sulfid übergeführt, das mit Perhydrol in Eisessig zum entsprechenden Sulfon oxydiert wurde. – Bei der Behandlung mit 60-Vol.-proz. Schwefelsäure bei  $102^\circ$  (analog zu einem Versuch von THALMANN<sup>15</sup>) mit Styroloxid) bildete sich aus (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid ein Dimeres in Form silberglänzender schöner Plättchen vom Smp.  $166,5\text{--}167^\circ$ . Das IR.-Spektrum zeigte keine C=O- und OH-Banden. Auf Grund der Reaktionsbedingungen wurde der Substanz eine Dioxanstruktur zugeschrieben (s. Fig. 3), die durch ein NMR.-Spektrum bestätigt wurde. Das NMR.-Spektrum (mit Tetramethylsilan aufgenommen) schliesst das Vorliegen einer Acetalstruktur (Dioxolanderivat) aus: Die in einer derartigen Molekel am aromatischen Kern haftende

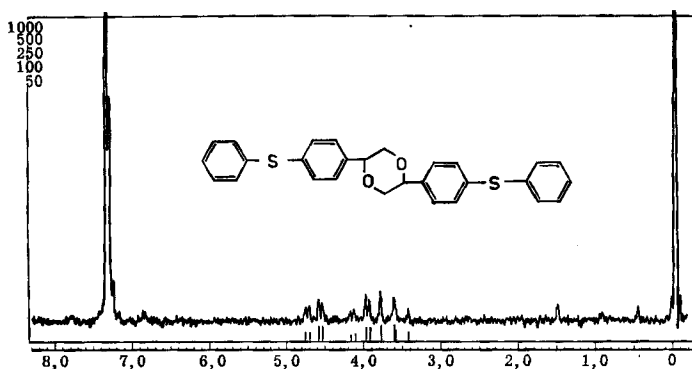


Fig. 3. NMR.-Spektrum<sup>16</sup>) und wahrscheinliche Struktur<sup>17</sup>) des Dimerisationsproduktes (2,5-Di-(*p*-phenylthio-phenyl)-dioxan-(1,4))

<sup>13</sup>) T. W. CAMPBELL, S. LINDEN, S. GODSHALK & W. G. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 69, 880 (1947); M. T. ROGERS, *ibid.* 69, 2544 (1947).

<sup>14</sup>) R. E. PARKER & N. S. ISAACS, Chem. Reviews 1959, 737.

<sup>15</sup>) P. THALMANN, Diss. ETH, Zürich 1959, S. 29.

<sup>16</sup>) Das NMR.-Spektrum wurde von Dr. A. MELERA, VARIAN AG., Zürich, aufgenommen, dem wir auch, neben Herrn BOMMER, dipl. Ing.-Chem. ETH, für die Interpretation herzlich danken.

<sup>17</sup>) Eventuell 2,6-Di-(*p*-phenylthio-phenyl)-dioxan-(1,4).



CH<sub>2</sub>-Gruppe der cyclischen Acetalstruktur müsste eine viel grössere Verschiebung aufweisen, die bei 2,2-2,4 in Form eines Dubletts erscheinen müsste.

Aus dem Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid wurden einige Polyaddukte hergestellt: Mit Hexamethyldiamin erhielt man bei niedriger Temperatur nach kurzer Zeit ein unlösliches, hellgelbes, klares und elastisches Produkt, das sich härten liess. Mit Phtal-säureanhydrid reagierte das Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid sehr schnell: Beim vorsichtigen Zusammenschmelzen äquimolarer Mengen erhielt man nach wenigen Sekunden einen glasklaren und unlöslichen, sehr harten Körper, der jedoch infolge der zu schnellen Bildung nicht ganz homogen war. Schon nach 1 Minute Erhitzen bei 140° erweichte er nicht mehr.

Versuche, homogene Harze mit den Diepoxiden des Diphenylsulfons und Dibenzofurans zu erhalten, scheiterten an deren hohem Smp., bzw. infolge der bei der Schmelztemperatur grossen Reaktionsgeschwindigkeit. Untersuchungen mit gelösten Systemen wurden nicht durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit dem Eichthermometersatz Nr. 5/20747 des Eidg. Amtes für Masse und Gewichte gemessen. – Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. MANSER und Dr. U. WYSS ausgeführt, denen wir für die sorgfältige Arbeit herzlich danken. – Die IR.-Spektren wurden von Fr. KLOPFSTEIN aufgenommen. – Die Molekulargewichte wurden nach einem neueren Verfahren durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit der gelösten Substanzen bestimmt. Fr. KLOPFSTEIN und Hrn. Dr. SIMON, in dessen Laboratorium die Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt wurden, danken wir herzlich.

### Darstellung der Ausgangs- und Zwischenprodukte

*Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid.* Zu 248,9 g weissem, körnigem, wasserfreiem Aluminiumchlorid (CIBA; 4 $\frac{1}{3}$  Mol) liess man im Verlauf von 1 $\frac{3}{4}$  Std. eine Lösung von 125,9 g reinem, farblosem Diphenylsulfid ( $\frac{2}{3}$  Mol) und 225,9 g Chloracetylchlorid *puriss.* (SIEGFRIED; 2 Mole = 50% Überschuss) in 200 ml über Sikkon getrocknetem und destilliertem Schwefelkohlenstoff unter kräftigem Rühren langsam zutropfen. Sofort setzte eine sehr starke Chlorwasserstoffentwicklung unter Bildung einer roten Aluminiumchlorid-Komplexverbindung ein. Schon vor Zugabe der ersten Hälfte des Reaktionsgemisches ging das Aluminiumchlorid in Lösung. Die rote Farbe vertiefte sich. Die Temperatur wurde unter 35° gehalten. Nach beendetem Zutropfen liess man 3 Std. bei Zimmertemperatur weiterrühren, erwärmte nachher langsam bis zum Sieden und hielt das Reaktionsgemisch noch  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss. Beim Abkühlen hatten sich zwei Schichten gebildet: eine dunkle untere und eine hellgelbe obere. Das im Vakuum unter 50° getrocknete violette, grünlich schimmernde Komplexbgemisch wurde langsam in ein Eis-Wasser-Gemisch eingetragen, das freigesetzte Chlorketon mit 15 l dest. Wasser gewaschen, nochmals mit einem Eis-Wasser-Gemisch  $\frac{1}{2}$  Std. gerührt, filtriert und dann mit wenig Äther und Alkohol gewaschen. Das bei 50° und 11 Torr zur Gewichtskonstanz getrocknete Rohprodukt war kakao-farben (164,3 g; 72,7%). Zur Reinigung wurde die Verbindung aus Aceton und Aceton/Petroläther bis zur Smp.-Konstanz umkristallisiert und mit Aktivkohle entfärbt: hellgelbe Nadeln oder Prismen vom Smp. 106–106,5° (124,5 g; 55,1%).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S (339,3) Ber. C 56,65 H 3,57 Cl 20,90% Gef. C 56,82 H 3,63 Cl 20,68%

*Dehalogenierung von Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid zum bekannten Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid.* Unter kräftigem Rühren und Erwärmen auf 55° wurden 1,7 g Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid (50 Mole) in 250 ml 94-proz. Alkohol gelöst. Dazu fügte man 15 g Eisenpulver und liess dann zur hellgelben Lösung während  $\frac{1}{4}$  Std. 20 ml konz. Salzsäure unter kräftigem Rühren und allmählicher Steigerung der Temperatur bis 75° tropfen. Nach 1 Std. wurden der sauren Lösung weitere 5 g Eisen und 2 ml konz. Salzsäure beigelegt. Mit der Zeit bildete sich ein brauner Niederschlag.

<sup>18)</sup> W. DILTNEY, J. prakt. Chem. [II] 124, 108 (1930); vgl. 4).

Nach 3stg. Rühren wurde filtriert und die hellgelbe Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle entfärbt und die farblose Lösung eingengt. Man versetzte bei Siedehitze mit Petroläther (60–90°) und erhielt nach Abkühlen der auf 50 ml eingengten Lösung farblose, silberglänzende Plättchen vom Smp. 88–90°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther (60–90°) erhielt man 1,057 g (78%) Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid vom Smp. 89,5–91°. Misch-Smp. mit der nach DILTHEY<sup>18</sup>) hergestellten Diacetylverbindung: 89,5–91°. Zur Analyse gelangte eine 2 $\frac{1}{2}$  Tage bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr getrocknete Probe.

$C_{16}H_{14}O_2S$  (270,4) Ber. C 71,08 H 5,22 S 11,86% Gef. C 70,85 H 5,17 S 11,66%

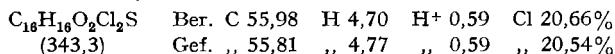
*Oxydation von Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid.* 40,71 g feinst pulverisiertes Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid (0,12 Mol) wurden unter kräftigem Rühren in 300 ml Eisessig (CIBA) bei 69° gelöst. Zur gelben Lösung fügte man innerhalb von 5 Min. 36 ml Perhydrol, wobei keine wesentliche Wärmetönung auftrat. Nun erwärmte man innert 40 Min. unter stetigem Rühren auf 95°, liess noch  $\frac{1}{4}$  Std. bei derselben Temperatur weiterrühren und fügte dann noch 14 ml Perhydrol zu. Dabei fiel das Sulfon in weisser, flockiger Form aus. Während der Reaktion hatte sich die gelbe Lösung vollkommen entfärbt. Man erhitze langsam bis zum Rückfluss und liess dann während 2 $\frac{1}{2}$  Std. abkühlen. Der abgenutzte Niederschlag wurde der Reihe nach mit 10 l Wasser, 200 ml Methanol und 150 ml trockenem Äther gewaschen: Smp. 174,5–176,5°. Dreimal aus Aceton und Aceton/Petroläther umkristallisiertes Chlorketon schmolz konstant bei 177–178,5° (38,4 g; 86,3%). Zur Analyse wurden die waffelförmigen, weissen Nadelchen bei Zimmertemperatur 44 Std. bei 0,01 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{12}O_4Cl_2S$  (371,3) Ber. S 8,64 Gef. S 8,64%

*Reduktion der Chloracetylverbindungen zu den  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl-Derivaten nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY.* – Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-phenyl]-sulfid. In einem 1-l-Rundkolben wurden 31,253 g 98-proz. Aluminiumisopropylat (FLUKA;  $\frac{3}{20}$  Mol) unter Feuchtigkeitsausschluss in 600 ml über Bariumoxid destilliertem Isopropanol unter Rückfluss gelöst (Konzentration 0,25M; 0,5M Reduktionslösungen ergaben keine wesentliche Beschleunigung der Reduktion).

Darauf liess man ein wenig abkühlen und fügte auf einmal 16,962 g fein pulverisiertes, reines Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid ( $\frac{1}{20}$  Mol) zu. Hierauf vertauschte man den Kugelkühler mit einem VIGREUX-Aufsatz von 30 cm Länge, der mit einem absteigenden Energiekühler mit Thermometer, Chlorcalciumrohr und kalibriertem Tropftrichter verbunden wurde, und erhitze wieder zum Sieden. Nach 10 Min. destillierte ein Gemisch von Aceton/Isopropanol. Die Temperatur des Ölbadetes wurde auf 107–109° konstant gehalten. Schon die ersten Tropfen Destillat ergaben einen deutlichen Niederschlag mit einer frisch dargestellten 0,1-proz. salzsauren Testlösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>5</sup>). Eine kleine Menge dieses Niederschlags wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: Smp. 123,5–124,5°; Misch-Smp. mit authentischem Aceton-2,6-dinitrophenylhydrazon: 123,5–124,5° (Smp. des reinen Hydrazons nach der Literatur: 126°). Schon nach kurzer Zeit hatte sich das Gemisch fast völlig geklärt. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug weniger als 100 ml/Std. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Std. erzeugten 5 Tropfen Destillat in 5 ml Testlösung innert 30 Sek. keinen Niederschlag mehr, nach 2 $\frac{3}{4}$  Std. auch nicht 40 Tropfen Destillat in 2 ml Hydrazinlösung. Nach weiteren 20 Min. Destillation dampfte man das Isopropanol im Kolben im Dünnschichtverdampfer bei 40° ab. Der weisse, feste Rückstand wurde 15 Std. bei 35°/10 Torr weitergetrocknet und mit einem Gemisch von 262,5 ml Wasser und 52,5 ml konz. Salzsäure bei 0° in Gegenwart von Eis hydrolysiert. Dabei schied sich das Dichlorhydrin in hell gelber, fester aber etwas klebriger Form ab und wurde in 400 ml Äther vollständig gelöst. Die ätherische Lösung wurde fünfmal mit je 40 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle entfärbt und bei 40° im Dünnschichtverdampfer zur Trockne eingedampft. Bei weiterer Trocknung bei Zimmertemperatur und 10 Torr begannen sich im gelben Öl Kristallkeime zu bilden, und nach einer weiteren Stunde war der ganze Kolbeninhalt zu einem klebrigen Kristallbrei erstarrt. Nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz verblieben 17,12 g rohes Di-chlorhydrin vom Smp. 98–100°; Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial: 82–85°. Bei Umkristallisationsversuchen fiel zuerst ein hellgelbes Öl aus der Äther-Petroläther-Lösung aus. Die darüberstehende Lösung wurde dekantiert und eingengt, wobei beim Abkühlen erneut wenig gelbes Öl ausfiel. Dieser Prozess wurde im ganzen viermal wiederholt. Dabei entfärbte sich die Lösung immer mehr und war schliesslich farblos. Nun kristallisierte das Di-chlorhydrin beim Kühlen in

weissen Hexaedern. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther und Benzol/Petroläther, Smp. konstant 108,2–109,2° (7,8 g, entspr. 45,5%). Die Analysenprobe wurde 64 Std. bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr getrocknet.



Aus den öligen Anteilen konnte noch weiteres kristallines Di-chlorhydrin isoliert werden. Erstaunlicherweise wurde das Diepoxid aus rohem wie aus rein-kristallinem Di-chlorhydrin in gleicher Ausbeute und Reinheit erhalten.

Tabelle III. *Analysenwerte der Chlorhydrine*

Substanz	Bruttoformel (M.-Gew.)	Ber. %					Gef. %				
		C	H	H <sup>+</sup>	Cl	S	C	H	H <sup>+</sup>	Cl	S
2-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-thiophen	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OCIS}$ (162,645)	44,31	4,34		21,80	19,71	44,15	4,37		21,73	19,44
[4-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-phenyl]-phenyl-sulfid <sup>a)</sup>	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{OCIS}$ (264,781)	63,50	4,95	0,38	13,39	12,09	63,48	4,91	0,38	13,50	
Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-phenyl]-sulfon	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$ (375,284)	51,21	4,29	0,54	18,89	8,54	51,08	4,34	0,56	18,88	8,46
4,4'-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-diphenyl-methan	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (325,245)	62,78	5,58		21,80		62,80	5,61		21,89	
2,6-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-thianthren <sup>b)</sup>	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ (373,334)	51,47	3,78		19,00	17,18	52,17	4,26		18,43	17,11
2,6-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-diphenylendioxyd	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ (341,202)	56,32	4,14	0,59	20,78		56,38	4,11	0,60	20,78	
3,6-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-dibenzo-furan	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (325,202)	59,09	4,35	0,62	21,81		58,88	4,45	0,62	21,67	
<sup>a)</sup> Reinst, dreimal umkristallisiert. Rohprodukt (vgl. unten) Gef. C 63,53 H 5,01 Cl 13,22 S 12,14%.											
<sup>b)</sup> Rohprodukt; konnte nicht besser gereinigt werden.											

Die Reduktion der übrigen Chloracetylverbindungen erfolgte genau gleich mit je  $1\frac{1}{2}$  Mol Aluminiumisopropylat pro Mol Chlorketogruppe. Das rohe, leicht gelbliche [4-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-phenyl]-phenyl-sulfid (Ausbeute 82,7%), Smp. 70,5–72°, war schon analysenrein; nach Umlösen farblose Kristalle vom Smp. 72,7–73,7°. Das rohe Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-phenyl]-sulfon konnte nach der Hydrolyse direkt abfiltriert werden, ebenfalls das vergleichsweise hier erstmals durch Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF erhaltene 1,4-Di-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-benzol. Beide Rohprodukte schmolzen nur 3–5° tiefer als die reinen Di-chlorhydrine.

*Die Darstellung von Chlorhydrinen aus Chloracetaldehyd mit Grignard-Verbindungen:* 2-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -chlor- $\alpha$ thyl)-thiophen. Zu 2,4 g mit abs. Äther gewaschenen Magnesiumspänen (ca. 0,1 Grammatom) gab man tropfenweise eine Lösung von 16,3 g dest. 2-Bromthiophen (0,1 Mol) in 100 ml trockenem Äther. Nach Zugabe etwa eines Drittels der ätherischen Lösung und nach Erwärmen setzte eine verhältnismässig milde Reaktion ein. Die Lösung wurde milchig und färbte

sich gelbbraun. Nach dem Zutropfen der ätherischen Halogenidlösung (15 Min.) kochte man noch  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss. Nun liess man 7,25 g (0,923 Mol) monomeren Chloracetaldehyd (aus 8 g trimerem Chloracetaldehyd durch trockene Destillation über freier Flamme erhalten) in 50 ml trockenem Äther unter kräftigem Rühren langsam zutropfen. In exothermer Reaktion entstand eine hellgelbe Lösung, die noch  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss gekocht wurde. Diese Lösung wurde bei 0° mit 2N Salsäure hydrolysiert, neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (11,838 g gelbbraunes Öl) wurde zweimal unter Stickstoff destilliert (erste Destillation: Sdp. 125–129,5°/13 Torr, 8,249 g schwach gelbliches, viskoses Öl; zweite Destillation: Sdp. 120,5–122,5°/11 Torr; 7,203 g farblose Flüssigkeit (Ausbeute bezogen auf Chloracetaldehyd: 48,1%),  $n_D^{20} = 1,5657$ ;  $\rho_{20} = 1,356$ ).

### Darstellung der Epoxide

*Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid.* Zur Lösung von 9,82 g reinem Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-phenyl]-sulfid vom Smp. 108–109° (28,6 mMole) in 60 ml 99,7-proz. Äthanol tropfte man bei Zimmertemperatur unter Rühren während 20 Min. langsam 23,83 ml frisch dargestellte 2,16N alkoholische Kalilauge (90%). Sofort bildete sich ein feiner, weisser Niederschlag von Kaliumchlorid, der immer dichter wurde. Nun schüttelte man den mit einem Schließzapfen verschlossenen Kolben kräftig 5 Min. Das Gemisch reagierte alsbald neutral (Universalindikatorpapier). Innerhalb von 5 Min. wurden weitere 10,6 ml Lauge (30% Überschuss) zugefügt. Nach weiterem  $\frac{1}{4}$ stdg. Schütteln nahm man in 400 ml Äther + 20 ml Wasser auf, wusch die ätherische Lösung viermal mit je 30 ml Wasser aus (das letzte Waschwasser war neutral; Alkaliverbrauch theoretisch laut Ergebnis der Titration der Waschwässer), trocknete über wasserfreiem Natriumsulfat, engte im Vakuum ein und fügte zur siedenden Lösung Petroläther (60–90°). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, bis das Destillat einen Sdp. von 50° erreicht hatte. Beim Abkühlen der Lösung fielen feine, weisse Plättchen aus (6,47 g; 87,8%), die bei 71–72,5° schmolzen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und Äther/Petroläther unter Vermeidung jeglicher Überhitzung, Smp. konstant 72,5–73,5°. (Einmal ausgefallenes Diepoxid geht bei längerer Einwirkung von Wärme an der Glaswandung unter leichter Gelbfärbung in eine in org. Lösungsmitteln praktisch unlösliche Form über, die unter Zersetzung und Rotfärbung erst über 300° schmilzt und im IR.-Spektrum eine deutliche, breite Bande bei 1710  $\text{cm}^{-1}$  zeigt.)

Farbreaktion mit Pyridin: Beim Kochen von ca. 30–40 mg Produkt in 2 ml Pyridin während 2 Min. trat eine gelbgrüne Farbe auf, die sich nach einem schmutzigen Dunkelrotbraun vertiefte.

Zur Analyse (s. Tab. IV) wurde eine Probe 62 Std. bei 25°/0,01 Torr getrocknet. Chlorfrei (BEILSTEIN-Reaktion; Aufschluss nach LASSAIGNE).

Rohes Di-chlorhydrin kann direkt zum Diepoxid umgesetzt werden. Eine ätherische Lösung, die das aus 33,925 g Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY dargestellte rohe Chlorhydrin enthielt, wurde analog wie oben bei Zimmertemperatur mit 81,9 ml frisch dargestellter und titrierter 3,175N alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur dehydrohalogeniert und aufgearbeitet. Ausbeute (bezogen auf Di-(4-chloracetyl-phenyl)-sulfid): 88,93%.

*Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfon.* Zur Lösung von 1,865 g Di-[4-( $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -chlor-äthyl)-phenyl]-sulfon (5 mMole) vom Smp. 130–132° in 15 ml 99,7-proz. Alkohol bei Zimmertemperatur fügte man auf einmal 10 ml 1N wässrige Natronlauge (100%). Zuerst bildete sich ein feiner Niederschlag, der sich beim kräftigen Schütteln unter leichter Gelbfärbung aber ohne wesentliche Temperatursteigerung verteilte. Man schüttelte den mit einem Schließzapfen verschlossenen Rundkolben unter zeitweiligem Öffnen kräftig während 10 Min. Nun fiel das Diepoxid plötzlich in kristalliner, weisser Form aus. Nach Beigabe von 3 ml 1N wässriger Natronlauge (30% Überschuss) und abermaligem 10minütigem Schütteln nahm man in 150 ml Äther auf. Von einem kleinen, unlöslichen Anteil wurde abfiltriert. Die gelbe, ätherische Lösung wurde fünfmal mit je 20 ml Wasser gewaschen (Waschwasser nach dreimaligem Auswaschen neutral; die gelbe Farbe ging in die wässrige Phase), über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und wie oben aufgearbeitet. Die Titration der vereinigten Waschwässer zeigte, dass die Chlorwasserstoffabspaltung zu mindestens 97% eingetreten war.

Das erste Kristallinat ergab 1,314 g (87%) Diepoxid vom Smp. 104–105,5°. Die Mutterlauge wurde schon nach 2 Std. gelb. Sie wurde zur Bestimmung der Totalausbeute eingedampft. Die so bestimmte gesamte Ausbeute betrug 95,5%. Farbreaktion mit Pyridin: schon nach wenigen

Sekunden färbt sich die Lösung bei Zimmertemperatur ockerfarben, wird dann nach wenigen Min. himbeerrot und zeigt nach  $\frac{1}{2}$ minütigem Kochen das gewohnte schmutzige Dunkelrotbraun. Beim Ansäuern schlägt die Farbe nach hellgelb bis farblos um. Das Erstkristallinat vom Smp. 104–105,5°, aus Benzol/Petroläther (60–90°) umkristallisiert, schmolz bei 103–104°. Eine Reinigung des dargestellten Diepoxids schien sich also zu erübrigen. Zur Analyse (Tab. IV) gelangte das körnige Rohprodukt nach 44stdg. Trocknen bei Zimmertemperatur und 0,02 Torr. Chlorfrei (LASSAIGNE-Aufschluss).

Nach analogem Verfahren wurden die andern Mono- und Diepoxide gewonnen, wobei die Chlorwasserstoffabspaltung bei den Di-chlorhydrinen des Diphenylendiooxids und des Dibenzofurans langsamer verlief. Das Diepoxid-Derivat des Thianthrens, ein klebriger, hellgelber Schaum, konnte weder durch Umlösen noch durch Chromatographie an Alox I (WOELM) in rein-kristalliner Form isoliert werden. Der Pyridintest war deutlich positiv, das Produkt löste sich spielend in Äther, Alkohol und andern Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur.

Bei der Destillation des (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfids trat teilweise Umlagerung in den isomeren Aldehyd ein, obwohl unter Stickstoff im Hochvakuum bei möglichst niedrig gehaltener Ölbadtemperatur schnell aus einem CLAISEN-Kolben destilliert wurde. Die Dichte und der Brechungsindex des (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfids (s. Tab. II) blieben jedoch unverändert; das Destillat war farblos. Analysenwerte der dargestellten Epoxide siehe Tabelle IV. IR.-Spektren und physikalische Daten vgl. Fig. 2 und Tab. II.

Tabelle IV. *Analysenwerte der Epoxide*

Substanz	Bruttoformel (M.-Gew.)	Ber. %				Gef. %			
		C	H	S	O	C	H	S	O
Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid	$C_{16}H_{14}O_2S$ (270,354)	71,08	5,22	11,86		71,25	5,40	12,01	
Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfon	$C_{16}H_{14}O_4S$ (302,354)	63,56	4,66	10,61		63,61	4,71	10,43	
2,6-Di-epoxyäthyl-thianthren	$C_{16}H_{12}O_2S_2$ (300,404)	63,97	4,03			64,20	4,27		
2,6-Di-epoxyäthyl-diphenylendioxid	$C_{16}H_{12}O_4$ (268,272)	71,63	4,51			71,42	5,00		
3,6-Di-epoxyäthyl-dibenzofuran	$C_{16}H_{12}O_3$ (252,272)	76,18	4,79		19,02	76,02	4,57		19,17
(4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid <sup>a)</sup>	$C_{14}H_{12}OS$ (228,32)	73,65	5,30	14,04		73,60	5,32	13,98	
2-Epoxyäthyl-thiophen	$C_6H_8OS$ (126,180)	57,11	4,79			56,86	4,64		

<sup>a)</sup> Molekular-Gewicht gef. 225,0.

### Umsetzungen mit Epoxiden

**a) Reaktionen mit (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid.** – Darstellung von [4-(1,2-Diacetoxy-äthyl)-phenyl]-phenyl-sulfid und dessen Oxydation zum [4-(1,2-Diacetoxy-äthyl)-phenyl]-phenyl-sulfon. 1,387 g (4-Epoxyäthyl-phenyl)-phenyl-sulfid (6,05 mMole) wurden in 40 ml Eisessig (CIBA) und 20 ml Essigsäureanhydrid  $4\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf verdünnte man mit Wasser und schüttelte mit 200 ml Äther aus, wusch die ätherische Lösung neutral, trocknete sie über wasserfreiem Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand (1,884 g rotgelbes Öl) wurde aus einem 5-ml-CLAISEN-Kolben unter Stickstoff destilliert.

Bei 194°/0,1 Torr ging 1,234 g konstant siedendes, hellgelbes Öl über. Dieses wurde in 30 ml Eisessig (CIBA) gelöst und mit 5 ml Perhydrol versetzt. Man erwärmte langsam, fügte nach 20 Min. noch 14,3 ml Acetanhydrid hinzu und kochte 3 Std. unter Rückfluss. Die anfänglich gelbe Lösung entfärbte sich schliesslich vollständig. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser kristallisierte das diacetylierte Sulfon langsam aus (600 mg Rohprodukt vom Smp. 129–136°; Mutterlauge nicht aufgearbeitet). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton und Aceton/Petroläther bis zur Schmelzpunktskonstanz (138,5–140°) erhielt man das Diacetat in Form weisser Nadeln.

$C_{16}H_{18}O_6S$  (362,4) Ber. C 59,66 H 5,01 S 8,95% Gef. C 59,59 H 5,08 S 8,90%

**Die Reaktion mit Schwefelsäure.** Zu einer 102° warmen Mischung aus 36 ml konz. Schwefelsäure und 30 ml Wasser liess man während 15 Min. 9,63 g frisch dargestelltes (4-Epoxyäthylphenyl)-phenyl-sulfid  $C_{14}H_{12}OS$  (40 mMole) tropfen. Dabei wurde das Gemisch mit einem Vibromischer heftig gerührt und seine Temperatur mit einem Thermostaten konstant gehalten. Beim Zutropfen entstand sofort eine starke Rotfärbung. Nach beendeter Zugabe liess man bei der gleichen Temperatur noch weitere 15 Min. rühren und goss dann auf 200 g Eis. Man nahm in 300 ml Benzol auf, wusch die stark fluoreszierende Lösung neutral und schüttelte sie 3 Std. mit 100 ml einer gesättigten Natriumhydrogensulfid-Lösung. Es wurde jedoch kein Aldehyd isoliert. Die benzolische Lösung wurde dreimal mit 40 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 8,42 g, wurde an 256 g Alox der Aktivität I (WOELM) chromatographiert. Petroläther/Benzol(1:4) und (1:1) eluierten 2,3 g hellgelbe Substanz. Nach Entfärben mit Aktivkohle und dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und Aceton/Petroläther erhielt man 1,73 g weisse, silberglänzende Plättchen eines Dimeren vom konstanten Smp. 166,5–167°. Zur Analyse wurde eine Probe 50 Std. bei Zimmertemperatur und 0,02 Torr getrocknet.

$(C_{14}H_{12}OS)_2$  Ber. C 73,67 H 5,30 S 14,04% Mol.-Gew. 456,6  
Gef. „ 73,67 „ 5,26 „ 14,08% „ „ 473,3; 422,8

Mit Chloroform wurden aus der Säule noch 6,225 g rotes Öl eluiert, das nicht untersucht wurde.

Das gleiche Dimerisationsprodukt konnte auch durch Versetzen von reinem (4-Epoxyäthylphenyl)-phenyl-sulfid mit einem Tropfen Schwefelsäure erhalten werden. In exothermer Reaktion bildete sich ein fester, gelber Körper, aus dem sich das Dimere durch Umkristallisieren in mehr als 17% Ausbeute isolieren liess. Laut NMR.-Spektrum (s. Fig. 3) handelt es sich wahrscheinlich um das 2,5-Di-(*p*-phenylthio-phenyl)-dioxan-(1,4).

**b) Darstellung von Polyaddukten.** – Aus Di-(4-epoxyäthyl-phenyl)-sulfid mit Hexamethylen-diamin. 3,16 g reines, frisch dargestelltes Diepoxid (11,7 mMole) und 1,35 g destilliertes Hexamethylen-diamin (11,7 mMole) wurden in einem Reagensglas vorsichtig zusammengeschmolzen und im Wasserstrahlvakuum von Blasen befreit. Die Schmelze wurde immer zähflüssiger und erstarrte schliesslich zu einem hellgelben, durchsichtigen Produkt. Man erwärmte  $\frac{5}{4}$  Std. auf 40° und belies über Nacht bei 50°. Das anfallende Polymere war vollkommen klar, homogen, etwas elastisch und klebte am Glas, von dem sich das Harz nur durch Abschaben trennen liess. Das Harz löste sich auch beim Kochen nicht in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Dioxan und Tetrahydrofuran, und begann erst über 140° zu erweichen.

In einem analogen Versuch war nach einem  $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen auf 65° ein hartes Harz vorhanden, das sich spanabhebend bearbeiten liess. Beim Belassen im Trockenschrank während  $\frac{1}{2}$  Std. bei 150° erweichte es unter Rotbraunverfärbung zu einer gummiartigen, knetbaren Masse, die beim völligen Abkühlen sehr hart und spröde wurde.

Mit Phtalsäureanhydrid. Zu 2,034 g (7,5 mMole) geschmolzenem Diepoxid fügte man bei 120° rasch 1,11 g geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (7,5 mMole). Die beiden Reaktionspartner reagierten sofort miteinander: es bildete sich eine gelbe, glasklare, aber spröde und nicht ganz homogene Masse, die nach wenigen Sekunden auch bei 140° nicht mehr zum Schmelzen zu bringen war.

Mit Adipinsäure oder mit Malonsäure lieferte das Diepoxid uneinheitliche, poröse oder schaumartige Addukte. Glycerin reagierte sehr langsam.

## SUMMARY

1. The synthesis of several new aromatic, sulfur containing epoxides *via* the equally unknown corresponding chlorohydrins is described.

2. Some properties and the stability of the new compounds have been investigated.

3. 4-Epoxyethyl-phenyl phenyl sulfide has been transformed into the diacetate of the corresponding glycol. Treated with hot diluted sulfuric acid this same epoxide gives rise to a mixture from which a dimerisation product – probably a dioxane derivative – has been isolated. With hexamethylene-1,6-diamine and phthalic anhydride, respectively, di-(4-epoxyethyl-phenyl) sulfide yields clear yellowish resins.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 112. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe

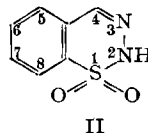
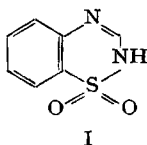
31. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Benzo-1,2,3-thiadiazine mit hypotensiver und diuretischer Wirkung

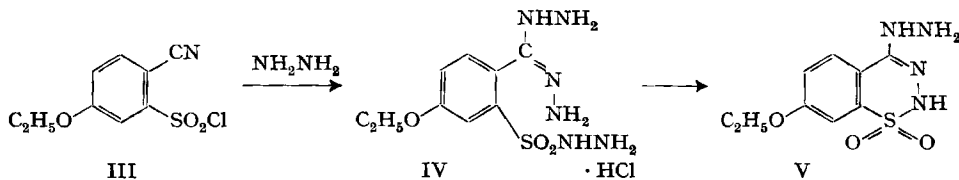
von P. Schmidt, K. Eichenberger und M. Wilhelm

(7. III. 62)

In den letzten Jahren ist das Benzo-1,2,4-thiadiazin-1,1-dioxid-Ringsystem I im Zusammenhang mit der salidiuretischen Wirkung, die verschiedene Vertreter dieser Klasse aufweisen<sup>2)</sup>, intensiv bearbeitet worden. Im Gegensatz dazu sind die schwerer zugänglichen Benzo-1,2,3-thiadiazin-1,1-dioxide II bis jetzt erst einmal



in der Literatur erwähnt worden<sup>3)</sup>. Wir haben deshalb die Synthese und die Eigenschaften des Ringsystems II näher untersucht. Dabei sind wir auf Derivate gestossen, die sich durch hohe hypotensive und zugleich diuretische Eigenschaften auszeichnen.



<sup>1)</sup> 30. Mitteilung, s. A. F. THOMAS & A. MARXER, *Helv.* 43, 469 (1960).

<sup>2)</sup> L. H. WERNER, A. HALAMANDARIS, S. RICCA, L. DORFMAN & G. DE STEVENS, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1161 (1960); W. E. BARRETT, J. J. CHART & A. A. RENZI, *Arch. int. pharmacodynamie* 137, 325 (1961).

<sup>3)</sup> E. SCHRADER, *J. prakt. Chem.* [2] 96, 183 (1917).