

C. Bak und K. Praefcke (2)

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland
Eingegangen am April 25, 1980

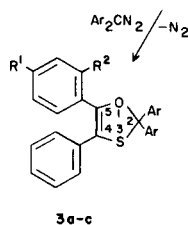
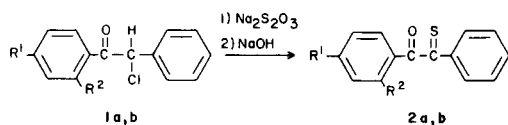
Herrn Professor Dr. phil. Alexander Schönberg zum 88. Geburtstag gewidmet.

Es werden die Synthese neuer Monothiobenzile mit unterschiedlichen Substituenten an beiden Phenyl-
ringen sowie deren Reaktionen mit Diazoalkanen unter Bildung von 1,3-Oxathiolen beschrieben.

J. Heterocyclic Chem., 17, 1655 (1980).

Synthesen von α -Oxo-thiocarbonylverbindungen mit aromatischen Resten auf beiden Seiten der α -Oxo-thiooxy-Gruppierung und nicht enolisierbare Vertreter der gemischten aromatisch-aliphatischen Reihe dieses Verbindungstyps sind vor allem erst in den letzten Jahren beschrieben worden (3,4). Aufgrund der vicinalen Anordnung ihrer Oxo- und Thiooxy-Funktion ergeben sich neue synthetische Möglichkeiten für die Heterocyclenchemie. Insbesondere sind mit diesen Verbindungen auf mehreren Reaktionswegen 1,3-Oxathiole leicht zugänglich geworden (3); in einigen Fällen werden auch andere schwefelhaltige Heterocyclen mit 4-, 5- und 6-gliedrigen Ringen erhalten (3,4).

Während alle bisher beschriebenen Monothiobenzile beidseitig gleich substituiert waren (5), haben wir aus den schwieriger zugänglichen beidseitig ungleich substituierten Desylchloriden **1a** und **1b** nach bekannter Methode (6) die Monothiobenzile **2a** und **2b** dargestellt und daraus durch Umsetzung mit zwei Diaryldiazomethanen die 1,3-Oxathiole **3a-c** erhalten.



1 - 3	R ¹	R ²	Ar	Ausbeute (%)
1a, 2a	H	F	—	85, 33
1b, 2b	OCH ₃	H	—	40 (7), 82
3a	H	F	C ₆ H ₅	71
3b	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	73
3c	OCH ₃	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	79

Die neuen Monothiobenzile sind wie bereits bekannte Derivate (6b) in Substanz grün und auch unter Schutzgas

unbeständig, so daß von ihnen keine reproduzierbaren Elementaranalysen erhalten werden konnten. Ebenso wie daher bereits bei anderen substituierten Monothiobenzilen angewendet (6b), belegen jedoch massenspektrometrische Untersuchungen einschließlich Molmassenfeinbestimmungen ihre Konstitutionen. Letztere sind mit den in Chlorkohlenwasserstoffen blaue, unter Argon bei tieferen Temperaturen ($\approx -15^\circ$) stabile Lösungen bildenden Monothiobenzilen **2a** und **2b** ausgeführt worden. Die für Thiocarbonylverbindungen auch in Lösungen charakteristische Farbe (8) - hier blau - und das Reaktionsverhalten (s. Schema) sind für **2a** und **2b** als weitere eindeutige Strukturbelege anzusehen.

Die Monothiobenzile **2a** und **2b** haben bisher in Lösungen keine Neigung zur Dimerisierung unter Bildung entsprechender 1,3-Dithietane gezeigt, wie es erst kürzlich von Monothiobenzil selbst (3) und einem Di-*t*-butyl-Derivat (4) desselben beschrieben worden ist. Die in Methylchlorid nach obigem Schema (6b) aus **1** erhältlichen **2a** bzw. **2b** sind in Lösung, ohne Reinigung mit Diaryldiazomethanen, die ihrerseits in Petrolether gelöst sind, zu den 1,3-Oxathiolen **3a-c** in Ausbeuten zwischen 70-80% umgesetzt worden. Hiermit sind nun erstmalig bzgl. der Ringpositionen 2, 4 und 5 ungleich aromatisch substituierte Vertreter dieser heterocyclischen Verbindungsklasse zugänglich. In Erweiterung früherer Mitteilungen (3) aus unserem Laboratorium ist es nun je nach Wahl geeignet substituierter α -Oxo-thiocarbonylverbindungen entweder durch Reaktion mit sich selbst (3) oder mit Diazoalkanen (3) möglich, offenbar relativ beliebig substituierte 1,3-Oxathiole zu synthetisieren.

Die Konstitution aller neuen Verbindungen dieser Milleilung sind durch spektroskopische Daten, Masseneinbestimmungen und die 1,3-Oxathiole **3a-c** zusätzlich durch Elementaranalysen belegt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die zitierten Spektren gelten nachstehende Aufnahmebedingungen: IR-Spektren: Beckman IR 9 (in Chloroform); ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20 Impulspektrometer (beide in Deuteriochloroform mit TMS als inneren Standard); MS-

Spektr: Varian MAT 711 (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A bzw. 800 μ A für Massenfnebestimmungen bei einem Auflösungsvermögen von 10⁴ und 10% Tal-Definition, direkte Probenzufuhr, Ionisierungstemp. 220-230°C, Verdampfungstemp. in Klammern). Die Schmelzpunkte sind mit einem Büchi SMP 20 bestimmt worden und unkorrigiert.

1-(2-Fluorphenyl)-2-phenyl-2-thioethanon [2-Fluoromonothiobenzil (**2a**)].

Es werden 4,28 g. (0,02 mol) 1-(2-Fluorphenyl)-2-phenylethanon (9) [¹³C-NMR-Teilspektrum: δ = 49,81 (dt, CH₂), 195,94 (d, C=O)] mit 0,02 mol Sulfurylchlorid (1,17 ml.) in 20 ml. Kohlenstofftetrachlorid 3 Stunden bei 50° gerührt. Nach Stehen über Nacht bei Feuchtigkeitsschluss saugt man im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab und erhält 4,2 g. (85% Rohausbeute) 2-Chlor-1-(2-fluorphenyl)-2-phenylethanon (**1a**) als gelbes Öl, Sdp. 129-131°/≈ 0,5 Torr; IR: 1700 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR: δ = 6,07 (s, tert. H), 6,77-7,50 und 7,57-7,87 (2 m, 7 bzw. 2 Ar-H); ¹³C-NMR-Teilspektrum: δ = 65,21 (dd, CHCl), 190,42 (d, C=O); MS (Raumtemperatur): kein M⁺, m/e (%) = 212 (4) M - HCl, C₁₄H₉FO: Ber.: 212,0638, Gef.: 212,0636, 123 (100) C₇H₅FO durch α -Spaltung: Ber.: 123,0247, Gef.: 123,0252.

Anal. Ber. für C₁₄H₁₀ClFO (248,7): C, 67,61; H, 4,05; Gef.: C, 67,32; H, 4,36.

Aus 3,74 g. (0,015 mol) des rohen Zwischenproduktes **1a** erhält man mit äquimolarer Menge Natriumthiosulfat-5-Hydrat nach bekannter Vorschrift (6) 1,19 g. (33%) **2a**, grünliches Öl, das in Lösung blau ist. Die Bestimmung dieser Rohausbeute ist durch Einengen von 1/7 der 140 ml. Methylenchlorid-Lösung (**6b**) im Rotationsverdampfer und Gewichtsbestimmung des grünen, öligen Rückstandes (0,17 g.) sowie Umrechnung auf die Gesamtausbeute erfolgt; MS (Raumtemperatur): m/e (%) = 244 (6) M⁺, 123 (100) C₇H₅FO und 121 (21) C₇H₅S, beide durch α -Spaltung, 105 (73) C₇H₅O; Molmassenfnebestimmung (M⁺, C₁₄H₉FOS): Ber.: = Gef.: 244,0358.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2-thioethanon (10) [4-Methoxymonothiobenzil (**2b**)].

Aus 5,21 g. (0,02 mol) 2-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethanon (**1b**) (7) erhält man mit äquimolarer Menge Natriumthiosulfat-5-hydrat nach bekannter Vorschrift (6) und analog vorstehender Gewichtsbestimmung 4,18 g. (82%) **2b** (10) grünliches Öl, das in Lösung blau ist; ¹H-NMR: δ = 3,80 (s, 3H, OCH₃), 6,88 (d, J ≈ 9 Hz, 2H, Ar-H), 7,13-8,05 (m, 7H, Ar-H). MS (Raumtemperatur): m/e (%) = 256 (14) M⁺, 135 (100) C₉H₇O₂ und 121 (11) C₇H₅S, beide durch α -Spaltung; Molmassenfnebestimmung (M⁺, C₁₃H₁₁O₂S): Ber.: = Gef.: 256,0558.

5-(2-Fluorphenyl)-2,2,4-triphenyl-1,3-oxathiol (**3a**).

Es werden 490 mg. (2,5 mmol) Benzophenonhydrazon (11), 1,0 g. Natriumsulfat, wasserfrei, und 813 mg. (3,75 mmol) gelbes Quecksilberoxid in 20 ml. Benzin (30-70°) mit einigen Tropfen alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung (12) zur Reaktion gebracht und 3 Stunden unter Argon und Lichtausschluss gerührt, durch einen doppelten Faltenfilter filtriert und die so erhaltene rotviolette Lösung des Diphenyldiazomethans (2,5 mmol) zu 610 mg. (2,5 mmol) **2a** in 20 ml. Methylenchlorid bis zur Entfärbung getropft (Verbrauch: 100%). Nach Abdampfen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum am Rotationsverdampfer verbleibt ein gelbliches Öl, das an 150 g. Kieselgel (ϕ 0,2 bis 0,3 mm) chromatographiert wird (Säuleninnendurchmesser: 3 cm). Mit 3 l. Benzin (30-70°/Ether = 19:1 eluiert man 717 mg. (71%) **3a**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 128-129°; IR: 1638 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR: δ = 6,90-7,53 und 7,60-7,80 (2 m, 15 bzw. 4 Ar-H). ¹³C-NMR-Teilspektrum: δ = 100,39 (C-2), 114,56 (C-4) und 136,94 (C-5); MS (100°): m/e (%) = 410 (68) M⁺, 378 (7) M - S, 377 (100) C₂₂H₁₈FO, 333 (7) M - C₆H₅, 287 (85) M - C₇H₅FO, 178 (25) C₁₄H₁₀, 165 (42) C₁₃H₉, 123 (10) C₇H₅FO, 121 (7) C₇H₅S, 105 (13) C₇H₅O; Molmassenfnebestimmung (M⁺, C₂₇H₁₉FOS): Ber.: = Gef.: = 410,1141.

Anal. Ber. für C₂₇H₁₉FOS (410,5): C, 79,00; H, 4,67. Gef.: C, 78,73; H, 4,90.

5-(4-Methoxyphenyl)-2,2,4-triphenyl-1,3-oxathiol (**3b**).

Analog vorstehender Vorschrift erhält man aus 980 mg. (5 mmol) Benzophenonhydrazon (11) und 1,28 g. (5 mmol) **2b** in jeweils den doppelten vorstehend verwendeten Lösungsmittelmengen [Verbrauch der Lösung von Diphenyldiazomethan in Benzin (30-70°): 100%] ohne säulenchromatographische Aufarbeitung nach Umkristallisation aus Benzin (30-70°/Ether 1,53 g. (73%) **3b**, gelbliche Kristalle vom Schmp. 102-103°; IR: 2845 (OCH₃), 1630 (Sch) cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR: δ = 3,73 (s, 3H, OCH₃), 6,73 (d, J ≈ 9 Hz, 2H, Ar-H), 7,07-7,50 und 7,53-7,77 (2 m, 13 bzw. 4H, Ar-H); ¹³C-NMR-Teilspektrum: δ = 55,00 (q, OCH₃), 99,48 (s, C-2), 109,76 (s, C-4) und 141,66 (s, C-5); MS (Raumtemperatur): m/e (%) = 422 (66) M⁺, 390 (39) M - S, 389 (100) C₂₈H₂₁O₂, 287 (15) M - C₈H₇O₂, 165 (34) C₁₃H₉, 135 (95) C₈H₇O₂, 121 (10) C₇H₅S, 105 (11) C₇H₅O; Molmassenfnebestimmung (M⁺, C₂₈H₂₁O₂S): Ber.: = Gef.: = 422,1340.

Anal. Ber. für C₂₈H₂₁O₂S (422,5): C, 79,57; H, 5,25. Gef.: C, 79,61; H, 5,50.

5-(4-Methoxyphenyl)-2,2-bis(4-methylphenyl)-4-phenyl-1,3-oxathiol (**3c**).

Analog der Vorschrift zur Synthese von **3b** erhält man aus 1,12 g. (5 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenonhydrazon (13) und 1,28 g. (5 mmol) **2b** [Verbrauch der Lösung von Bis(4-methylphenyl)diazomethan in Benzin (30-70°): 100%] ohne säulenchromatographische Aufarbeitung nach Umkristallisation aus Benzin (30-70°/Ether 1,79 g. (79%) **3c**, gelbliche Kristalle vom Schmp. 141-142°; IR: 2845 (OCH₃), 1630 (Sch) cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR: δ = 2,32 (s, 6H, 2 CH₃), 3,73 (s, 3H, OCH₃), 6,68 (d, J ≈ 8 Hz, 2H, Ar-H), 7,00-7,63 (m, 15H, Ar-H); ¹³C-NMR-Teilspektrum: δ 21,00 (q, CH₃), 55,05 (q, OCH₃), 99,64 (s, C-2), 109,87 (s, C-4), 141,67 (s, C-5). MS (80°): m/e (%) = 450 (31) M⁺, 418 (62) M - S, 417 (93) C₃₀H₂₅O₂, 315 (21) M - C₈H₇O₂, 135 (100) C₈H₇O₂; Molmassenfnebestimmung (M⁺, C₃₀H₂₅O₂S): Ber.: = Gef.: = 450,1653.

Anal. Ber. für C₃₀H₂₅O₂S (450,6): C, 79,97; H, 5,82. Gef.: C, 79,86; H, 5,80.

Danksgung.

Wir danken den Studenten cand.-chem. O. Kocian und B. Rathke für ihre Mitarbeit im Rahmen des organisch-chemischen Praktikums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben: Pr 116/6) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sei für finanzielle Förderung gedankt.

English Summary.

The synthesis of new monothiobenzils with different substituents on both phenyl rings and their reactions with diazo alkanes into 1,3-oxathiois is described.

LITERATUR

(1) LII. Milleilung über Organische Schwefelverbindungen und XII. Milleilung über Aliphatische Diazoverbindungen; als LI. bzw. XI. Milleilung gelten K. Beelitz und K. Praefcke, *Ann. Chem.*, (1980), im Druck, bzw. W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organomet. Chem.*, **194**, 173 (1980).

(2) Autor, an den Anfragen zu richten sind.

(3) C. Bak und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.*, **35b**, 372 (1980); und darin zitierte Literatur.

(4) B. Hahn, B. Köpke und J. Voß, *Ann. Chem.*, (1980), zum Druck eingereicht; und dort zitierte Literatur. Für die vorzeitige Überlassung des Manuskriptes mit dem Titel "Darstellung von Diaryl- und Aryl-t-butyl- α -thioxoketonen" danken wir Herrn Prof. Voß, Universität Hamburg, Deutschland, sehr herzlich.

(5) In Lit. (4) wird jedoch erstmalig das 2-(3,5-Di-t-butylphenyl)-1-phenyl-2-thioethanon beschrieben.

(6a) B. Saville und M. Steer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 616 (1972); (b) C. Bak und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, **112**, 2744 (1979). Anstelle des hier verwandten und in organischen Lösungsmitteln unlös-

lichen Natriumthiosulfats wird von J. Voß, *et al.* (4) erstmalig Triethylammoniumthiosulfat verwendet, das nach einer Vorschrift von M. M. Markowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 983 (1957), für analoge Salze hergestellt worden ist.

(7) B. Maeda und M. Kojima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 239 (1977).

(8) A. Schönberg und O. Schütz, *Ann. Chem.*, **454**, 47 (1927). A. Schönberg in "Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge", Neue Folge, Heft 19, S. 1, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1933. Referenz (6b) und dort zitierte Literatur. E. Campaigne in "The Chemistry of the Carbonyl Group", S. Patai, Hrsg., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1966, und dort zitierte Literatur.

(9) Bereits erstmalig von C. Bak, G. Höhne und K. Praefcke, *Chem. Z.*, **102**, 66 (1978), beschrieben, jedoch in Unterschied zu den anderen Verbindungen dieser Mitteilung irrtümlich *nicht* im *Chem. Abstr.*, **88**, 190648e (1978) referiert.

(10) Das Monothiobenzil-Derivat **2b** wurde unabhängig von J. Voß, *et al.* synthetisiert, jedoch noch nicht publiziert; J. Voß, Universität Hamburg, Deutschland, Privatmitteilung vom 27. Juli 1979.

(11) T. Curtius und F. Rauterberg, *J. Prakt. Chem., N. F.*, **44**, 192 (1891)

(12) A. Schönberg und E. Frese, *Chem. Ber.*, **95**, 2810 (1962).

(13) H. Staudinger und J. Goldstein, *Ber.*, **49**, 1923 (1916).