

# Herstellung von Aryl-thioglycidäthern und 3-Aryloxythietanen \*

Von

**M. Sander**

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt/Main

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 27. Februar 1965)*

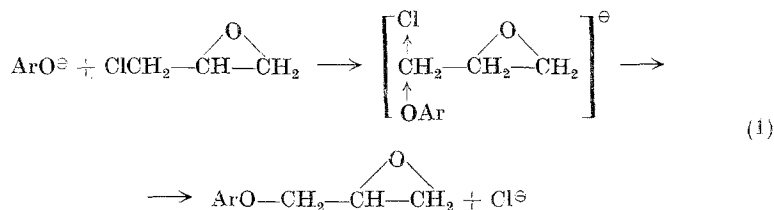
Die Reaktion von Alkaliphenolaten mit 3-Chlorpropylensulfid führt zu einem Gemisch der jeweiligen Arylthioglycidäther und 3-Aryloxythietane. Je nach dem verwendeten Lösungsmittel bildet sich dabei die eine oder andere Komponente vorzugsweise. Die Darstellung der Arylthioglycidäther erfolgt vorzugsweise in Diglyme, ihre Reinigung ist schwierig. Demgegenüber sind die Aryloxythietane stabile Substanzen, die sich gut reinigen lassen; ihre Herstellung geschieht vorzugsweise im Wasser.

The reaction of alkali phenoxides with 3-chloropropylene sulfide yields a mixture of the corresponding 3-aryloxypropylene sulfides and 3-aryloxythietanes, the ratio of them depending on the solvent used. The preparation of the aryloxypropylene sulfides preferably is carried out in diglyme, the purification is connected with difficulties. On the other side, the aryloxythietanes are stable substances which can easily be purified. Their preparation preferably is carried out in water.

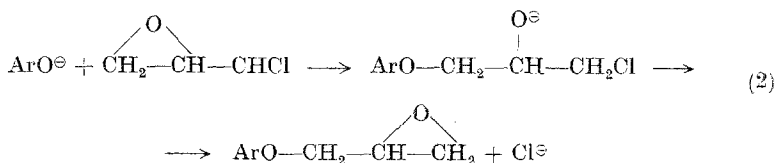
Die Umsetzung von Phenolen mit Epichlorhydrin in Gegenwart molarer Mengen an Alkali führt sowohl in wässrigem als in wasserfreiem Medium bevorzugt zur Bildung der Arylglycidäther. Diese Reaktion, die technische Bedeutung bei der Herstellung von Epoxyharzen besitzt, kann nach zweierlei Mechanismen ablaufen, einmal durch nucleophilen Angriff des Phenolat-Anions auf das das Chloratom tragende C-Atom (Einstufen-Mechanismus):

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

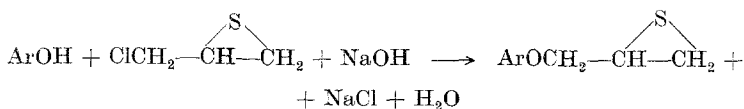


zum andernmal durch nucleophilen Angriff des Phenolat-Anions auf das primäre C-Atom des Oxiranringes unter dessen Öffnung mit anschließender Bildung eines neuen Oxiranringes (Zweistufen-Mechanismus)



Nach *Fisch* und *Hofmann*<sup>1</sup> tritt nur der Zweistufen-Mechanismus ein, während nach *Paquin*<sup>2, 3</sup> bei niedrigen Temperaturen der Einstufen-Mechanismus, bei höheren Temperaturen der Zweistufen-Mechanismus überwiegt. Exakte Untersuchungen, beispielsweise durch Isotopenmarkierung, liegen allerdings nicht vor. Fest steht jedoch, daß kein Angriff des Phenolations am sekundären C-Atom erfolgt<sup>4, 5</sup>, und dies steht in Übereinstimmung mit den allgemeinen Orientierungsregeln bei der Ringöffnung von unsymmetrischen Oxirane durch nucleophile Reagentien<sup>6</sup>.

In der Absicht, die entsprechenden Arylthioglycidäther herzustellen, setzten wir Mono- und Diphenole in Gegenwart von Alkali mit 3-Chlorpropylensulfid um und erwarteten den Ablauf nach der Bruttoreaktionsgleichung:



Die im wäßrigen Medium erhaltenen Produkte zeigten jedoch trotz der erwarteten Analysenwerte nicht die Eigenschaften von Thioglycidverbindungen. Die Vermutung, daß es sich dabei um die isomeren 3-Aryloxythietane handelt, konnte durch das magnetische Kernresonanzspek-

<sup>1</sup> *W. Fisch* und *W. Hoffmann*, *J. Polym. Sci.* **12**, 497 (1954).

<sup>2</sup> *A. M. Paquin*, *Epoxydverbindungen und Epoxydharze*, Springer-Verlag 1958, S. 317.

<sup>3</sup> *A. M. Paquin*, *Kunstst. Rdsch.* **5**, 147 (1958).

<sup>4</sup> *R. Wegler*, *Angew. Chem.* **67**, 584 (1955).

<sup>5</sup> *Paquin*<sup>2</sup>, u. zw. S. 213 ff.

<sup>6</sup> *R. E. Parker* und *N. S. Isaacs*, *Chem. Rev.* **59**, 737 (1959).



Tabelle 1. Reaktion von Natriumphenolat mit 3-Chlorpropylen-sulfid im Molverhältnis 1:1 unter Standard-Bedingungen\* in verschiedenen Lösungsmitteln

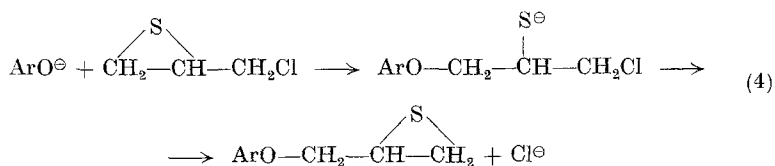
Lösungsmittel	DK	Ausb. an ätherlösl. Produkten %	Ausb. an petroläther- lösl. Prod. %	Deren Gehalt an Thiiran-S %	Errechnete Ausb. an Phenylthio- glycidäther %	Errechnete Ausb. an Phenoxy- thietan %
a) Hydroxylgruppen- freie Lösungsmittel						
Cyclohexan	2,0	50	42,9	5,8	12,7	29,7
Benzol	2,2	34,4	27,8	5,4	7,5	20,3
Dioxan	2,4	17,5	16,6	7,7	6,6	10,0
Dibutyläther	3,1	40,5	25,2	6,7	12,2	23,0
Diglyme	5,8	83,6	67,0	12,8	44,5	5,7
Chlorbenzol	6,0	40,8	30,5	6,1	9,7	21,0
Äthylacetat	6,4	13,7	13,5	12,5	8,7	4,7
Tetrahydrofuran	7,6	22,1	21,0	9,2	10,9	10,1
Methyläthylketon	18,5	67,8	53,5	12,6	35,0	18,5
Acetonitril	37	81,0	48,2	13,6	34,0	14,2
Dimethylformamid	37,6	83,5	64,5	13,6	38,7	15,8
Tetramethylensulfon	42,3	81,3	30,7	14,4	22,9	7,6
Dimethylsulfoxid	49	84,5	46,0	14,6	34,8	11,7
b) Hydroxylgruppen- haltige Lösungsmittel						
Äthanol	24	70,6	53,0	11,3	31,0	22,0
Methanol	33	74,5	51,2	11,2	29,5	21,8
Äthylenglykol	41	59,6	55,0	8,7	24,8	30,0
Wasser	80	66,6	57,6	3,4	10,1	47,5

\* 0,2 Mol  $C_6H_5ONa$  und 0,2 Mol  $C_3H_7Cl$  werden in 50 ml Lösungsmittel 30 Min. bei Raumtemp. und 3 Stdn. bei  $70^\circ C$  gerührt. Nach Zusatz von 250 ml Wasser wird mit 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung 2mal mit 100 ml  $2n-NaOH$  und 2mal mit 100 ml  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und am Wasserbad bei 12 Torr eingedampft. Der gewogene Rückstand wird 4mal mit dem 5fachen Vol. Petroläther 50—75 bei  $50^\circ C$  extrahiert. Die Petrolätherlösungen werden am Wasserbad eingedampft, der Rückstand im Vak. getrocknet.

werden, während die höchsten Ausbeuten an Phenoxythietan in Wasser und Äthylenglykol, also in polaren protonischen Lösungsmitteln erhalten werden. In unpolaren Lösungsmitteln ist bei niedriger Gesamtausbeute die Bildung des Thietans leicht bevorzugt, jedoch entstehen in allen Fällen beide Produkte nebeneinander. Die Bildung „polymerer“ Nebenprodukte geht annähernd parallel mit der Thioglycidätherbildung, was darauf schließen läßt, daß diese Nebenprodukte aus bereits gebildetem Thioglycidäther während der Reaktion entstehen. Rechnet man daher die Ausbeute an Thioglycidäther und Telomeren zusammen, so ergibt sich ein ziemlich klares Bild der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Polarität des Lösungsmittels. Allerdings dürfte neben der Polarität des Lösungsmittels auch dessen Basizität (Elektronendonatorwirkung) die Bildung der Thio-

glycidäther beschleunigen, denn Diglyme hat eine relativ geringe Dielektrizitätskonstante (5,8), übertrifft jedoch im vorliegenden Falle einige Lösungsmittel mit höherer *DK*. Wahrscheinlich erleichtert es die Lockerung des Chloratoms beim Einstufen-Mechanismus analog (1).

Spricht dies auch dafür, daß der Thioglycidäther analog Mechanismus (1) gebildet wird, so ist damit keineswegs erwiesen, ob der Thioglycidäther nicht durch eine „normale“ Ringöffnungsreaktion (nucleophiler Angriff am primären Ring-C) gemäß (4) gebildet wird.



Es ist jedoch schwer einzusehen, warum bei Konkurrenz von (3) und (4) die Anwesenheit von protonischen Lösungsmitteln die Reaktion (3) bevorzugen soll. Hingegen ist verständlich, daß bei Konkurrenz von (3) und (1) ein protonisches Lösungsmittel die Dissoziation des Phenolates stärker als die Abtrennung des Chloratoms, und damit (3), begünstigt.

Vor kurzem berichtete *Stewart*<sup>8</sup> über die Umsetzung von Chlorpropylensulfid mit sek. Aminen in Äther oder Petroläther zu den entsprechenden 3-Aminopropylensulfiden. Darnach soll der nucleophile Angriff am primären Ringkohlenstoff — analog Reaktion (4) — erfolgen. In Methanol überwiegt Polymerisation.

Zum praktischen Wert der Reaktion ist zu sagen, daß die präparative Isolierung der Thioglycidäther schwierig und verlustreich ist. Auch wenn im Rohprodukt bis zu 80% Thioglycidäther vorliegen, so erhält man die reinen Verbindungen nur in Ausbeuten von 10—30%. In ähnlichen Ausbeuten erhält man diese Verbindungen auch über die entsprechenden Glycidäther durch Umsetzung mit *KSCN*<sup>9</sup>. Benötigt man diese Verbindungen jedoch nur als Zwischenprodukte, so kann man die Folgereaktion meist mit dem Rohprodukt vornehmen, da die anderen Begleitsubstanzen ziemlich träge reagieren. In diesem Falle hat die Reaktion — die man dann am besten in Diglyme ausführt — auch präparativen Wert.

Demhingegen ist die Reinisolierung der Aryloxythietane einfach, da diese sich weitgehend unzersetzt destillieren und auch oft gut durch Kristallisation abtrennen lassen\*. Die erhältlichen Reinausbeuten — bei Ausführung der Reaktion in Wasser — betragen etwa 30—60%. Zu ihrer Charakterisierung können die durch Oxydation mit *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* erhältlichen

\* Die Schmp. der Aryloxythietane sind im allgemeinen um etwa 10—30°C höher als die der entsprechenden Arylthioglycidäther.

<sup>8</sup> *J. M. Stewart*, *J. Org. Chem.* **29**, 1655 (1964).

<sup>9</sup> *H. Ohta* und *M. Ohta*, *Nippon Kag. Zasshi* **77**, 198 (1956); *Chem. Abstr.* **52**, 253; *R. D. Schuetz* und *R. L. Jacobs*, *J. Org. Chem.* **26**, 3467 (1961).

Dioxide (cyclische Sulfone) dienen, die relativ hohe und scharfe Schmelzpunkte besitzen. Dagegen schmelzen die Monoxide (cyclische Sulfoxide) unscharf und neigen in der Hitze zu Disproportionierungsreaktionen.

Eine Reihe von substituierten Arylthioglycidäthern und Aryloxythietanen wurde auf dem beschriebenen Weg hergestellt, die im exper. Teil näher beschrieben werden.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages für die Firma Mobiloil N. V., Rotterdam, 1961—63 durchgeführt. An der experimentellen Durchführung waren die Herren *W. Blöchl*, *K. Gräbner* und *A. Scherer* maßgeblich beteiligt. Die NMR-Spektren wurden von Herrn Priv.-Doz. Dr. *H. Fritz* am Organisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt/Main aufgenommen und gedeutet. Der obengenannten Firma danken wir für die Erlaubnis zur Publikation.

### Experimenteller Teil

*3-Chlorpropylensulfid* wurde nach *Culvenor*, *Davies* und *Pausacker*<sup>10</sup> aus Epichlorhydrin und Thioharnstoff in Methanol hergestellt. In 10 Ansätzen wurden Ausb. von 50—55% erhalten. Sdp.<sub>16</sub> 35,5—36° C, *n*<sub>20</sub> 1,5238.

#### *Analytische Bestimmung von Thiiran-Schwefel*

Etwa 100 mg der Probe werden in ca. 20 ml Eisessig gelöst. Ist die Substanz darin unlöslich, so kann Benzol oder CHCl<sub>3</sub> zugegeben werden. Dazu gibt man 25 ml einer 0,1*n*-Lösung von Jod in Eisessig und läßt 1 Std. im Dunkeln stehen. Anschließend wird mit etwa 100 ml destill. H<sub>2</sub>O verdünnt und unter Zusatz von Stärke das unverbrauchte Jod zurücktitriert. 1 gAt Thiiran-Schwefel verbraucht 2 gAt Jod. Vorliegende Thioäther, Thietane oder höhergliedrige S-Heterocyclen sowie Oxirane (Epoxyde) stören nicht, wohl aber Verbindungen mit SH-Gruppen und Olefingruppen. Enthält die Probe Thiolverbindungen, so wird eine zweite Einwaage mit methanol. Jodlösung im Überschuß versetzt und nach Verdünnen mit Wasser sofort mit Thiosulfat zurücktitriert, wobei das Thiiran kein Jod verbraucht. Der Jodverbrauch der zweiten Bestimmung wird vom Verbrauch der ersten Bestimmung abgezogen.

Beleganalysen: Destilliertes 3-Chlorpropylensulfid: Ber. S = 29,5% Thiiran-S, Gef. in fünf verschied. Einwaagen: 27,5, 27,9, 28,3, 27,8, 28,1%.

Äthylensulfid, gaschromatographisch rein: Ber. 53,3% S, Gef. 51,2, 51,5, 52,2, 51,5, 52,1, 51,5% S.

Propylensulfid, Ber. 43,3% S, Gef. 42,3, 42,7, 42,5% S.

Butylen-1,2-sulfid, Ber. 36,4% S, Gef. 35,7% S.

*Phenyl-thioglycidäther* (3-Phenoxy-propylensulfid) 58 g (0,5 Mol) Natriumphenolat wurden in 200 ml über Na getrocknetem Diglyme gelöst und bei Raumtemp. 70,5 g (0,7 Mol) 3-Chlorpropylensulfid (CPS) zugegeben. Anschließend wurde 24 Stdn. bei 30—35° C gerührt. Das gebildete NaCl (27,6 g = 93% d. Th.) wurde abfiltriert, das Filtrat durch Vakuumdestillation auf etwa

<sup>10</sup> *C. C. Culvenor*, *W. Davies* und *K. H. Pausacker*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 1050.

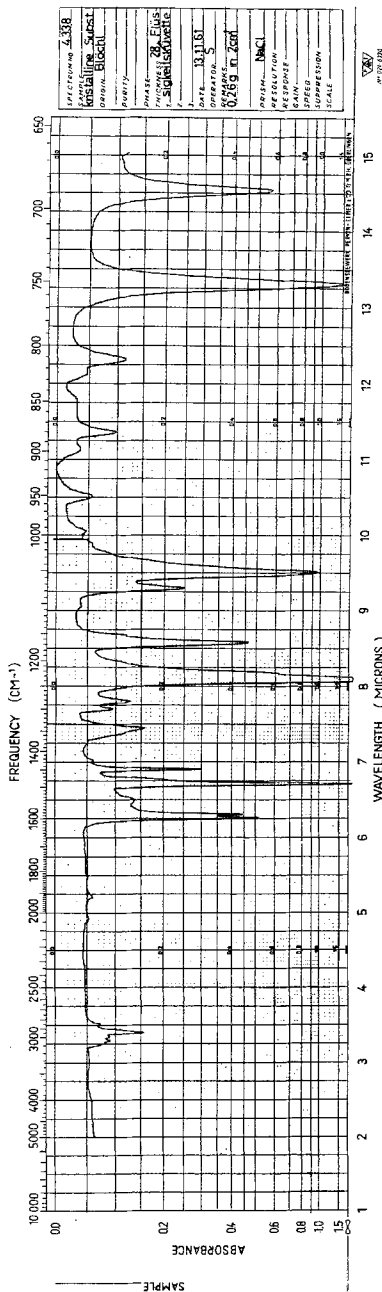


Abb. 1. IR-Spektrum von Phenylthioglycidäther

die Hälfte eingengt, mit etwa 1 l Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 5proz. NaOH und mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand (76 g = 92% Rohausbeute) wurde destilliert. Der Hauptlauf (26,3 g,  $\text{Sdp.}_{0,2} 96\text{—}106^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,5767$ , Thiiran-S = 17,1%) erstarrte in der Kälte kristallin und wurde 2mal aus Petroläther (40—60° C) in der Kälte umkristallisiert. Erhalten wurden 13,2 g (= 16% d. Th.) vom Schmp. 19,5° C.



Ber. C 65,1, H 6,0, S 19,3.

Gef. C 65,0, H 6,1, Thiiran-S 19,1,

Gesamt-S 19,9, Thiol-S 0;

Molgew. (in Benzol) 163.

Das Infrarot-Spektrum (Abb. 1) zeigt eine Aufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Bande in zwei Banden bei 1465 und 1450  $\text{cm}^{-1}$ , entsprechend dem Vorliegen zweier verschiedener Methylengruppen. Keine der von 5000 bis 675  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Banden ist dem Ringschwefel zuzuordnen.

#### *p*-Bromphenyl-thioglycidäther

102,5 g (0,59 Mol) *p*-Bromphenol wurden in 200 ml Methanol mit 13,6 g (0,59 g At) Na umgesetzt, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand in 150 ml Diglyme in der Wärme gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei 20—40° C 64,3 g (0,59 Mol) CPS unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde 3 Stdn. auf 70° C erwärmt. Nach Abfiltrieren des NaCl wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurde mit 5proz. NaOH gewaschen. Aus der Lauge wurden durch Ansäuern 27 g (= 26%) *p*-Bromphenol zurückgewonnen. Durch Eindampfen der mit Wasser

neutral gewaschenen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wurden 92 g Rohprodukt erhalten. Dieses enthielt 14,4% Gesamt-S und 6,2%

Thiiran-S (Ber. 13,1% S). Vakuumdestillation ergab 26,6 g vom Sdp.<sub>0,2</sub> 105—108° C, die in der Kälte kristallin erstarren. 3malige Umkristallisation aus Petroläther ergab 11,8 g, Schmp. 36° C.

$C_9H_9BrOS$ . Ber. Br 32,7, S 13,1.  
Gef. Br 32,4, S 13,2, Thiiran-S 12,9.

#### *p*-Chlorphenyl-thioglycidäther

Das aus 115 g (0,768 Mol) *p*-Chlorphenol und 17,7 g Na in Methanol hergestellte, im Vak. getrocknete Phenolat wurde in 150 ml Diglyme (warm) gelöst. Dazu wurden innerhalb von 30 min. 83,5 g (0,765 Mol) *CPS* zugetropft und der Ansatz weitere 3 Stdn. bei 70° C gerührt. Nach Absaugen des angefallenen NaCl (42,5 g = 94% d. Th.) wurde die Hauptmenge des Diglyme im Vak. abdestilliert, der Rückstand in  $CHCl_3$  aufgenommen, die Lösung mit 5proz. NaOH und Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Durch Eindampfen der  $CHCl_3$ -Lösung wurden 144,1 g Rohprodukt (94% d. Th.) erhalten, aus der Lauge wurden 4,6 g Chlorphenol zurückgewonnen. Destillation des Rohproduktes im Vak. ergab 56,3 g Hauptlauf, Sdp.<sub>0,2</sub> 125—130° C, neben 77 g Destillerrückstand. Das Destillat erstarrte im Kühlschrank kristallin und wurde 3mal aus Petroläther (50—70°) umkristallisiert. Erhalten wurden 31,8 g vom Schmp. 27,5° C.

$C_9H_9ClOS$ . Ber. Cl 17,7, S 16,0.  
Gef. Cl 17,6, S 16,2, Thiiran-S 16,0.

#### *m*-Chlorphenyl-thioglycidäther

Analog aus 0,79 Mol *m*-Chlorphenol-Na und 84,6 g (0,79 Mol) *CPS* in 180 ml Diglyme. Retourphenol 40,5 g = 40%, Rohprodukt 89,8 g = 57%. Vakuumdestillation gab 29 g vom Sdp.<sub>0,6</sub> 118—125° C, ( $n_D^{22}$  1,5805), neben viel Rückstand. Neuerliche Destillation ergab 17,4 g gelbes Öl,  $n_D^{21}$  1,5826.

$C_9H_9ClOS$ . Ber. S 16,0. Gef. S 16,5, Thiiran-S 15,8.

#### 2,4-Dichlorphenyl-thioglycidäther

a) Aus 139 g (0,75 Mol) 2,4-Dichlorphenol-Na und 81,4 g (0,75 Mol) *CPS* in 150 ml Diglyme wie oben. Retourphenol 12 g = 9,8%, Rohprodukt 143,8 g = 81,4%. Vakuumdestillation ergab 56,2 g gelbes Öl, Sdp.<sub>0,2</sub> 190—192° C, das im Kühlschrank langsam kristallisiert. Kristallisation aus Petroläther ergab 7,5 g 2,4-Dichlorphenoxy-thietan vom Schmp. 61° C. Aus der Mutterlauge wurde der Thioglycidäther erhalten, der nach 3maliger Umkristallisation bei 32° C schmolz. Ausb. 18,4 g = 10% d. Th.

$C_9H_8Cl_2OS$ . Ber. Cl 30,2, S 13,6.  
Gef. Cl 30,3, S 13,6, Thiiran-S 13,4.

b) Aus 80 g (0,363 Mol) 2,4-Dichlorphenyl-glycidäther (hergestellt aus dem Phenol und Epichlorhydrin in NaOH<sup>11</sup> in 48% Ausb.) und 46,5 g (0,48 Mol) KCNS in 75 ml 60proz. Äthanol 70 Stdn. bei Raumtemp., anschließend 30 Min. bei 60° C. Durch Verdünnen mit 500 ml Wasser und Ausäthern wurden 84 g Rohprodukt erhalten. S = 10,8%, Thiiran-S = 9,0%. Umkristallisation aus Petroläther, neuerliche Destillation und 2malige Umkristallisation ergab

<sup>11</sup> M. S. Newman, W. Fones und M. Renoll, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 718 (1947).



18 g vom Schmp. 31—31,5° C, Gesamt-S = 12,1%, Thiiran-S = 11,8%, Cl = 29,9%, Oxiran-O = 0,5%.

### 3,4-Dichlorphenyl-thioglycidäther

Aus 0,23 Mol 3,4-Dichlorphenol-Na und 25,5 g (0,23 Mol) *CPS*, wie oben in 100 ml Diglyme. Retourphenol 7,5 g = 20%, Rohprodukt 34,8 g = 64%. 1. Destillation 11,8 g Öl, Sdp.<sub>0,3</sub> 132—139° C, Thiiran-S 10,5%. 2. Destillation 7,7 g gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,05</sub> 110—114° C,  $n_D^{21}$  1,5930.

Gef. Cl 30,2, S 12,9, Thiiran-S 11,0.

### 3,5-Dichlorphenyl-thioglycidäther

Aus 0,146 Mol 3,5-Dichlorphenol-Na und 15,8 g (0,146 Mol) *CPS* in 50 ml Diglyme wie oben. Retourphenol 11 g = 47%, Rohprodukt 19,8 g = 44%. 1. Destillation: 10,9 g Öl, Sdp.<sub>0,6</sub> 126—135° C,  $n_D^{20}$  1,5879, Thiiran-S = 10,9%. 2. Destillation: 8,6 g gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 116—117° C,  $n_D^{21}$  1,5910.

Gef. Cl 30,4, S 12,7, Thiiran-S 11,3.

### m-Trifluormethylphenyl-thioglycidäther

Aus 0,59 Mol m-Trifluormethylphenol-Na und 64,5 g (0,59 Mol) *CPS* in 150 ml Diglyme wie vorher. Retourphenol: 21,6 g = 23%, Rohprodukt 78,7 g = 58%. 1. Destillation: 36,2 g, Sdp.<sub>0,4</sub> 75—85° C,  $n_D^{21}$  1,5085, Thiiran-S = 11,8%. 2. Destillation: 32,0 g hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 72—73° C.

$C_{10}H_9F_3OS$ . Ber. F 24,3, S 13,7.

Gef. F 24,3, Thiiran-S 12,0.

### o-Brom-p-cresyl-thioglycidäther

Aus 0,575 Mol o-Brom-p-cresol-Na und 64 g (0,59 Mol) *CPS* in 150 ml Diglyme wie oben. Retourphenol 24,8 g = 23,1%, Rohprodukt 88,6 g = 59,6%. 1. Destillation: 53 g, Sdp.<sub>0,4</sub> 115—135° C, gelbes Öl,  $n_D^{21}$  1,5886, Thiiran-S = 11,0%. 2. Destillation: 30,5 g vom Sdp.<sub>0,1</sub> 112—115° C, gelbes Öl,  $n_D^{23}$  1,5930.

$C_{10}H_{11}BrOS$ . Ber. Br 30,8, S 12,4.

Gef. Br 30,5, S 12,2, Thiiran-S 11,1.

### 2,4-Dichlor-o-cresyl-thioglycidäther

Aus 0,5 Mol 2,4-Dichlor-o-cresol-Na und 54,6 g (0,5 Mol) *CPS* in 100 ml Diglyme wie oben. Retourphenol 48 g = 54%, Rohprodukt 48,3 g = 39% d. Th., Thiiran-S = 10,0% (ber.: 12,9%). Destillation ergab 37,5 g vom Sdp.<sub>0,5</sub> 138—142° C, gelbes Öl, das unterhalb — 10° C kristallisiert. 2malige Umkristallisation aus Petroläther (in der Kälte) ergab 18 g hellgelbes Öl (Schmp. ca. — 3° C),  $n_D^{21}$  1,5787.

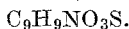
$C_{10}H_{10}Cl_2OS$ . Ber. Cl 28,5, S 12,9.

Gef. Cl 28,2, S 12,8, Thiiran-S 12,9.

### p-Nitrophenyl-thioglycidäther

Aus 0,6 Mol p-Nitrophenol-Na und 0,6 Mol *CPS* in 150 ml Dimethylsulfoxid (in Diglyme ist das Phenolat zu wenig löslich), sonst wie vorher.

Retourphenol 12,7 g = 15%, Rohprodukt 88,4 g = 70% d. Th. Umkristallisation aus Petroläther (Sdp. 100—140°) ergab 25,2 g weiße Kristalle vom Schmp. 93,5° C.

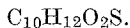


Ber. S 15,2,

Gef. S 15,3, Thiiran-S 15,0.

*p*-Methoxyphenyl-thioglycidäther

Aus 140,2 g (0,96 Mol) Hydrochinonmonomethyläther-Na und 104,2 g (0,96 Mol) CPS in 150 ml Diglyme. Rohprodukt 135 g = 70,5% d. Th.; kristallisiert in der Kälte. 3malige Umkristallisation aus Petroläther (100—140°) ergab 25 g weiße Kristalle vom Schmp. 67° C.

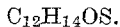


Ber. S 16,3,

Gef. S 16,3, Thiiran-S 15,9.

*o*-Allylphenyl-thioglycidäther

Aus 0,37 Mol *o*-Allylphenol-Na und 41,5 g (0,38 Mol) CPS in 100 ml Diglyme. Rohprodukt 68,5 g Öl (= 89% d. Th.), Gesamt-S = 15,9%. 1. Destillation: 34,7 g, Sdp.<sub>0,1</sub> 98—105° C,  $n_D^{20}$  1,5627; 2. Destillation: 25,7 g, Sdp.<sub>0,05</sub> 96—98° C,  $n_D^{21}$  1,5652, hellgelbes Öl.

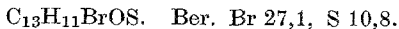


Ber. S 15,5,

Gef. S 15,9, Thiiran-Bestimmung ist hier nicht durchführbar.

1-Brom-2-naphthyl-thioglycidäther

Aus 0,224 Mol 1-Brom-2-naphthol-Na und 24,4 g (0,224 Mol) CPS in 150 ml Diglyme, Reaktionszeit bei 70° C 5 Stdn., sonst wie vorher. Retourphenol 22 g = 44%. Rohprodukt 33,1 g = 50% d. Th., kristallisiert in der Kälte. 2malige Umkristallisation aus Petroläther (40—60°) ergab 10 g, Schmp. 65° C.



Ber. Br 27,1, S 10,8.

Gef. Br 26,6, S 10,8, Thiiran-S 10,5.

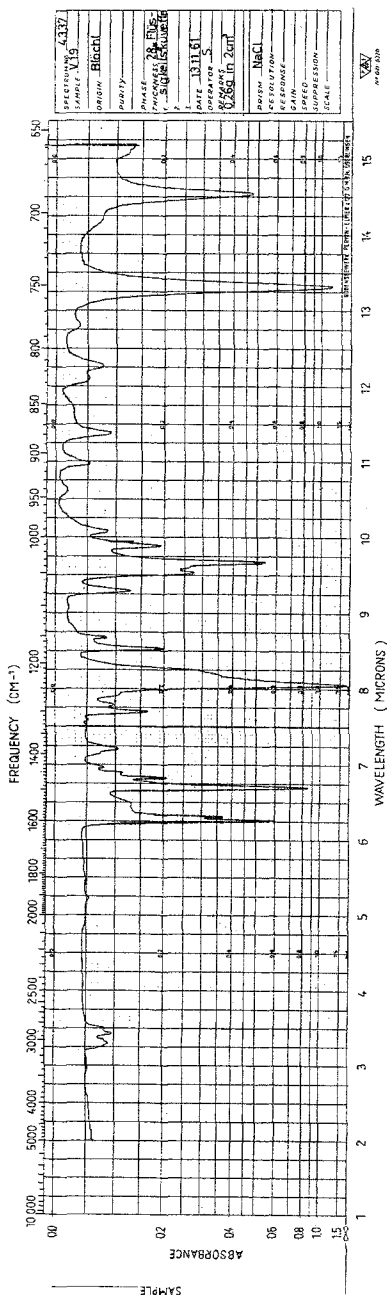


Abb. 2. IR-Spektrum von 3-Phenoxythietan

*p*-tert. Butylphenyl-thioglycidäther

Aus 0,79 Mol *p*-tert. Butylphenol-Na und 85,8 g (0,79 Mol) CPS in 170 ml Diglyme. Retourphenol 11,8 g = 10%, Rohprodukt 150,5 g = 86% d. Th., Öl, Thiiran-S = 14,1%. Destillation ergab 36 g gelbes Öl vom Sdp. 0,2 121—125° C, das im Kühlschrank kristallisiert. Zweimal aus Petroläther bei —30° C umkristallisiert: 24 g, Schmp. 17,5° C.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>OS. Ber. S 14,4. Gef. S 14,5, Thiiran-S 13,5.

*3*-Phenoxythietan

In eine Lösung aus 94 g (1 Mol) Phenol und 40 g NaOH in 125 ml Wasser wurden 108,5 g (1 Mol) CPS innerhalb 30 Min. zugetropft, wobei die Temp. auf 35—40° C steigt. Anschließend wurde 5 Stdn. bei 70° C gerührt, das entstandene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit 5proz. NaOH, dann mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. (Rückstand 118 g = 71% d. Th., öliges Rohprodukt, S = 22%, Thiiran-S = 4,3%). Bei 130—140° C/12 Torr gingen 84 g Rohprodukt über, das in der Kälte kristallisierte. 2malige Umkristallisation aus Äthanol ergab 43 g farblose Kristalle vom Schmp. 39° C.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS. Ber. C 65,1, H 6,0, S 19,3.

Gef. C 64,7, H 6,1, S 19,2, Molgew. (in Benzol) 164,  
Thiiran-S = 0%, Cl = 0%, Thiol-S = 0%.

Das Protonen-Kernresonanz-Spektrum zeigt drei Signalgruppen bei 415, 312 und 204 cps (bezogen auf Tetramethylsilan = 0). Die Signalgruppe bei 415 cps entspricht fünf Protonen (Phenylgruppe), das Signal bei 312 cps entspricht einem Proton und die Signalgruppe bei 204 cps vier Protonen. Das IR-Spektrum ist in Abb. 2 wiedergegeben. Gegenüber dem des Phenylthioglycidäthers tritt keine Absorption bei 1035 cm<sup>-1</sup> auf. Die CH<sub>2</sub>-Bande bei 1445 cm<sup>-1</sup> ist nicht aufgespalten.

Weitere 3-Aryloxythietane wurden wie oben beschrieben hergestellt. Ihre Ausbeuten, Reinigung und Eigenschaften sind in Tab. 2 aufgeführt.

*Oxydation von 3-Aryloxythietanen zu den Sulfoxiden*

*3-Phenoxythietan-monoxid*. 30 g (0,18 Mol) 3-Phenoxythietan wurden in 120 ml Eisessig gelöst und dazu unter Rühren 21 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> so langsam zutropfen gelassen, daß die Temp. nicht über 25° C stieg. Nach 1stdg. Nachrühren bei Raumtemp. wurde mit 600 ml Wasser verdünnt und einige Stunden stehen gelassen. Die ausgefallene Substanz wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: 12,5 g vom Schmp. 90—95° C.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 17,6. Gef. S 17,7.

Analog wurden hergestellt:

*3-(2,4-Dichlorphenoxy)-thietan-monoxid*. Schmp. (aus Äthanol) 124—128° C, Ausb. 42% d. Th.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 43,1, H 3,2, S 12,8, Cl 28,3.  
Gef. C 43,2, H 3,2, S 13,1, Cl 28,4.

*3-(4-Nitrophenoxy)-thietan-monoxid*. Schmp. (aus Äthanol) 118—122° C, Ausb. 51%.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>S. Ber. S 14,1. Gef. S 14,6.

Tabelle 2. Herstellung und Eigenschaften substituierter 3-Aryloxythietane  $R-O-CH_2-\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} S$ 

R =	Rohausbeute	Reinigung	Rein- ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Formel	S	Cl
4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83% kristallin	1. Umkrist. aus Petr. Ae-CHCl <sub>3</sub> 2. Umkrist. aus Äthanol	23	53	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClOS	Ber. 16,0 Gef. 16,1	17,6 17,6
2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88% ölig	1. Destill., Sdp. <sub>0,2</sub> 112—115° C 2. Umkrist. aus Petr. Ae (50°)	41,5	27	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClOS	Ber. 16,0 Gef. 16,2*	17,6 17,6
2,4-Di-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	87% kristallin	2mal Umkrist. aus Petr. Ae	46,8	62	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> OS	Ber. 13,6 Gef. 13,8*	30,2 30,2
2,4,5-Tri-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	89% kristallin	2mal Umkrist. aus Petr. Ae	38,4	72,5	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> OS	Ber. 11,8 Gef. 12,2*	39,5 39,1
2,6-Di-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	81% kristallin	2mal Umkrist. aus Äthanol	61	62	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> OS	Ber. 13,6 Gef. 14,0	30,2 30,2
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68% kristallin	2mal Umkrist. aus Äthanol	49	105	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S	Ber. 15,2 Gef. 15,3*	— —
4- <sup>t</sup> Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87,9% ölig	1. Destill., Sdp. <sub>0,2</sub> 112—125° C 2. 3mal Umkrist. aus Petr. Ae	25	25,5	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> OS	Ber. 14,4 Gef. 14,6*	— —
4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92% ölig-kristallin	1. Destill., Sdp. <sub>0,1</sub> 125—130° C 2. 2mal Umkrist. aus Petr. Ae	19	65	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. 16,3 Gef. 16,3*	— —
α-Naphthyl	87% ölig-kristallin	2mal Umkrist. aus Äthanol	12	85	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> OS	Ber. 14,8 Gef. 14,9	— —
α-Br-β-naphthyl	77% viskos	3mal Umkrist. aus Äthanol	19	125	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BrOS	Ber. 10,8 Gef. 11,1	27,1 27,1

\* Die Verbindung war frei von Thiran-Schwefel.

*Oxydation von 3-Aryloxythietanen zu den Sulfoxen*

Das Thietan wurde in Eisessig oder Äthanol gelöst, mit 3 Mol  $H_2O_2$  (30proz.) versetzt und nach Abklingen der Reaktion 30 Min. zum Rückfluß erhitzt. Die beim Einengen, in manchen Fällen schon beim Abkühlen quantitativ ausfallenden Rohprodukte wurden 2—3mal aus Äthanol umkristallisiert.

3-Phenoxythietan-dioxid: Schmp.  $147^\circ C$ , Ausb. 63% d. Th.

$C_9H_{10}O_3S$ . Ber. S 16,2. Gef. S 16,4.

3-(4-Chlorphenoxy)-thietan-dioxid: Schmp.  $190^\circ C$ , Ausb. 43% d. Th.

$C_9H_9ClO_3S$ . Ber. S 13,8. Gef. S 13,7.

3-(2,4-Dichlorphenoxy)-thietan-dioxid: Schmp.  $134^\circ C$ , Ausb. 44% d. Th.

$C_9H_8Cl_2O_3S$ . Ber. S 12,0. Gef. S 12,1.

3-(4-Nitrophenoxy)-thietan-dioxid: Schmp.  $154^\circ C$ , Ausb. 50% d. Th.

$C_9H_9NO_5S$ . Ber. S 13,2. Gef. S 13,1.