

**Die Reaktion der Phenolderivate mit Sulfoxiden. IV (einschließlich der von Sulfiden und Wasserstoffperoxid ausgehenden Reaktion).<sup>1)</sup> Die Synthese von 4-Thiosubstituierten-1,2-Naphthochinonderivaten<sup>2)</sup>**

SHIGEO UKAI und KAZUO HIROSE

*Die Pharmazeutische Hochschule, Gifu<sup>3)</sup>*

(Eingegangen am 3. März 1967)

Die Reaktion des  $\alpha$ -Naphthols mit Dialkylsulfoxid bzw. Methylarylsulfoxid bei Gegenwart der Mischung von Perchlorsäure und Phosphoroxychlorid führte leicht zu Dialkyl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorat (I—IV) sowie Methyl-aryl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorat (V—VII).

Auch durch Eintropfen der gerechneten Menge Hydroperoxid ins Reaktionsgemisch in Gegenwart der Mischung von Perchlorsäure und Phosphoroxychlorid ging die Reaktion mit Dialkylsulfid bzw. Methylarylsulfid statt Sulfoxid glatt fort, und dabei wurden gewünschte Sulfoniumsalze (I—VII) leicht mit guter Ausbeute erhalten.

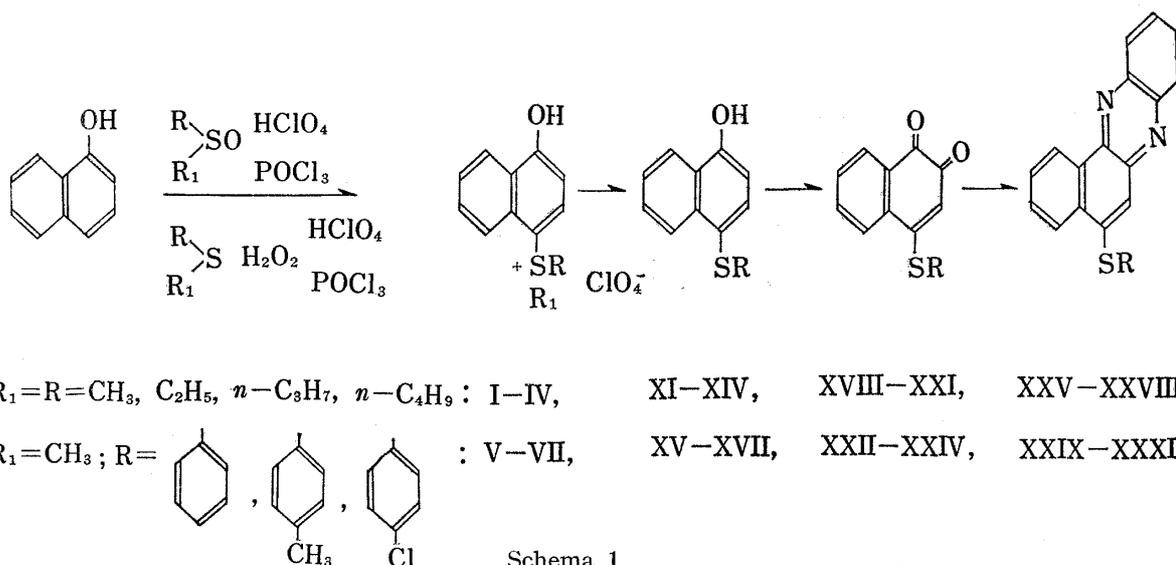
Durch Oxydation der von den Sulfoniumsalzen (I—VII) abgeleiteten 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-naphthole (XI—XVII) mit Kaliumnitrosodisulfonat wurden 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-naphthochinone (XVIII—XXIV) am zweckmäßigsten erhalten.

Von den Mono-thiosubstituierten-naphthochinonderivaten wurden die Synthese sowie die Antibakterienwirkungen der 2-Thiosubstituierten-1,4-naphthochinonderivate schon näher berichtet.<sup>4-6)</sup> Dagegen ist über die 4-Thiosubstituierten-1,2-naphthochinonderivate wenig zu sehen, ausgenommen über das 4-Methylthio-1,2-naphthochinon (XVIII),<sup>7)</sup> das aus über mehrere Zwischenstufen mühsam zugänglichem 1-Dimethylamino-4-methylthio-naphthalin durch Oxydation mit Amylnitrit gewonnen wird.

Wir untersuchten die Anwendung der Reaktion der in den vorangehenden Mitteilungen<sup>8,9)</sup> angegebenen Phenole mit Sulfoxiden auf  $\alpha$ -Naphthol sowie die Verbesserung der Reaktionsbedingungen. Auch mit Sulfiden statt Sulfoxiden durch Eintropfen der gerechneten Menge Hydroperoxid ins Reaktionsgemisch verlief die Reaktion glatt und Dialkyl-4-oxynaphthyl-sulfoniumperchlorate (I—IV), sowie Methyl-aryl-4-oxynaphthyl-sulfoniumperchlorate (V—VII) bildeten sich leicht. Hierbei wurde die Synthese des 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-1,2-naphthochinon (XVIII—XXIV) gefunden, die aus ihren sulfoniumsalzen nach dem in der Schema 1 angegebenen Verlauf ablief.

Zuerst ließ man  $\alpha$ -Naphthol auf Dialkylsulfoxid (Alkyl = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) sowie Methylarylsulfoxid (Aryl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>(*p*), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl(*p*)) in Gegenwart der Mischung von 70% Perchlorsäure mit Phosphoroxychlorid einwirken, wobei man verschiedene Dialkyl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorate (I—IV) sowie auch Methyl-aryl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorate (V—VII) in guter Ausbeute erhielt.

- 1) Teil III: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 202 (1968).
- 2) Darüber wurde am 24. Juni 1967 in der Versammlung der Tokai-Abteilung der Japanischen Pharmazeutischen Gesellschaft in Gifu berichtet.
- 3) Standort: 492-36 *Mitahora, Gifu*.
- 4) J.E. Little und T.J. Sproston, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1124 (1949).
- 5) L.F. Fieser und R.H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3609 (1949).
- 6) K. Miyagi und N. Ikeda, *Yakugaku Zasshi*, **71**, 643 (1951); **73**, 961 (1953); **74**, 655 (1954); **75**, 645, 1073 (1955).
- 7) T. Zincke und F. Schütz, *Ber.*, **45**, 636 (1912).
- 8) K. Hirose und S. Ukai, *Yakugaku Zasshi*, **86**, 187 (1966).
- 9) S. Ukai und K. Hirose, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 195, 202 (1968)



Schema 1

Die dabei verwendeten Ausgangsmaterialien, Sulfoxide, die auch in den vorausgehenden Mitteilungen<sup>8,9)</sup> angeführt sind, wurden, außer dem leicht zugänglichen Dimethylsulfoxid, aus Dialkylsulfid oder Methylarylsulfid durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid nach gewöhnlichem Verfahren bereitet.

Hier werden die Bedingungen berichtet, unter denen nicht das fertige, sondern in dem Reaktionsgemisch aus Sulfid gebildete Sulfoxid nach seiner Entstehung unmittelbar in die Sulfoniumbildung eingezogen wird.

Da sich das Sulfid bei der Oxydation zu Sulfoxid mit Wasserstoffperoxid im sauren Medium wie Eisessigsäure im allgemeinen zur Weiteroxydation zum Sulfon neigt, oxydiert man vielfach langsam in Aceton.<sup>10)</sup>

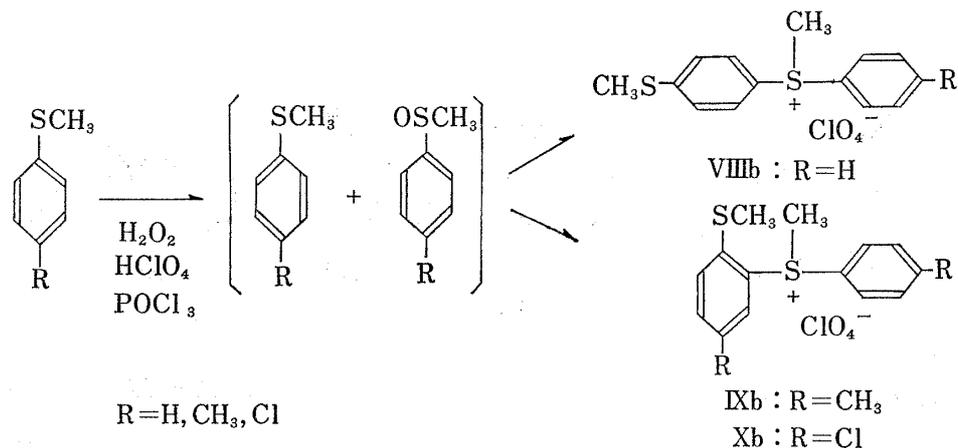
Man sollte daher erwarten, daß in Gegenwart der starken Säure (Perchlorsäure) wie bei unseren Versuchen auch die Oxydation zum Sulfon eintrete. Die Sulfoniumbildung erfolgte aber sehr glatt durch allmähliches Eintropfen des Wasserstoffperoxids bei niedrigerer Temperatur ins Gemisch von Sulfid und Phenol gelöst in der genügen reiche Phosphoroxychlorid enthaltenden Perchlorsäure. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß das gebildete Sulfoxid sofort nach seiner Entstehung der Sulfoniumsalzbildung unterworfen word und sich damit kein Anlass zur weiteren Oxydation zum Sulfon erbebe.

Zur Mischung von 70% Perchlorsäure und Phosphoroxychlorid (1:0.8) fügte man unter Umrührung in der Kältemischung mit Kochsalz  $\alpha$ -Naphthol und Dialkylsulfid (Alkyl =  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), oder Methylarylsulfid (Aryl =  $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}(p)$ ) hinzu, ließ man dann die für die Oxydation des Sulfids zum Sulfoxid errechnete Menge 30% Wasserstoffperoxid eintropfen. So entstanden verschiedene Dialkyl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorate (I-IV) oder Methyl-aryl-4-oxynaphthyl-sulfoniumperchlorate (V-VII) mit guter Ausbeute.

Bei der Reaktion mit Methylarylsulfid fürchtete man, daß die folgenden Nebenreaktionen eintreten sollten. Krollpfeiffer und Hahn<sup>11)</sup> haben folgendes berichtet: Wenn man diese Methylarylsulfide (Aryl =  $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl}(p)$ ) in konz. Schwefelsäure bei der Zimmertemperatur jedes für sich stehen läßt, so lassen sie sich teilweise mit konz. Schwefelsäure zu Sulfoxiden oxydieren, die sich mit den unverändert vorhandenen Sulfiden zu Methylphenyl-4-methylthiophenyl-sulfoniumhydrosulfat (VIIIa), Methyl-*p*-tolyl (2-methylthio-5-methylphenyl)sulfoniumhydrosulfat (IXa) sowie Methyl-*p*-chlorphenyl-(2-methylthio-5-chlorphenyl)sulfoniumhydrosulfat (Xa) kondensieren, und zwar bildet sich beim Methylphenyl-

10) D.S. Tarbell und C. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2939 (1941).

11) F. Krollpfeiffer und W. Hahn, *Ber.*, **86**, 1049 (1953).



Schema 2

sulfid, das in der *p*-Stellung der Arylgruppe keinen Substituenten hat, Sulfoniumsalz (VIIIa) nur in geringerer Menge; dagegen ist die nebeneinander entstandene *p*-Methylthiobenzol-sulfonsäure vorwiegend.

Die Reaktion der Methylarylsulfide mit Wasserstoffperoxid in der Mischung von 70% Perchlorsäure und Phosphoroxychlorid (1:0.8) verlief fast analog wie die nach Krölpfeiffer. Aus Methyl-*p*-tolylsulfid wurde in guter Ausbeute Perchlorat (IXb) gewonnen, aus Methylphenylsulfid sehr leicht nur Perchlorat (VIIIb) im Gegensatz zum Verfahren mit konz. Schwefelsäure. Methyl-*p*-chlorphenylsulfid lieferte eine geringe Menge Perchlorat (Xb). Durch Behandlung von  $\alpha$ -Naphthol und Methylarylsulfiden mit Wasserstoffperoxid bei Gegenwart der Mischung von Perchlorsäure und Phosphoroxychlorid kam man wie oben beschrieben zu verschiedenen Methylaryl-4-oxynaphthylsulfoniumperchloraten (V–VII) in guter Ausbeute, dabei kam die Bildung von VIIIb, IXb und Xb nicht zustande, die sich bei jedem einzelnen Methylarylsulfid beobachten ließ. Als besonders bequem und zweckmäßig erwies sich diese Methode mit Sulfid, denn sie war auf das schon berichtete Phenol, Anisol, Resorcin und 1,3-Dimethoxybenzol sowie Hydrochinon anwendbar,<sup>8,9</sup> und stand der Methode mit Sulfoxid nicht nach, und zwar ließ sich die Arbeit für die Herstellung des Sulfoxids ersparen.

Es entstanden leicht 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-naphthole-1 (XI–XVII) in guter Ausbeute aus den wie oben erhalten Perchloraten (I–VII) mit überschüssigem Pyridin.

Die Stellung der infolge der Reaktion des  $\alpha$ -Naphthols mit Sulfoxiden eingeführten Sulfoniumgruppe ist wahrscheinlich 4-ständig, denn die electrophile aromatische Substitution  $\alpha$ -Naphthols<sup>12)</sup> durch Kationidreagenzien tritt, besonders bei der niedrigeren Temperatur, zunächst an der *p*-Stellung der Oxygruppe auf, was die folgenden Ergebnissen stützen.

Man oxydierte die aus Sulfoniumperchloraten (I–VII) gewonnenen Sulfiden (XI–XVII) einzeln in der wäßrigen Methanol-lösung unter Eiskühlung mit Kaliumnitrosodisulfonat, wobei sich 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-1,2-naphthochinon (XVIII–XXIV) in guter Ausbeute bildete.

*p*-Naphthochinonderivat wurde dagegen nicht erhalten. XVIII–XXIV lieferten in Essigsäure mit *o*-Phenylendiamin 6-Alkylthio- oder 6-Arylthionaphthophenazin (XXV–XXXI), wiesen sich als *o*-Naphthochinonderivate nach.

Andererseits haben Teuber und Rau<sup>13)</sup> berichtet, daß sich aus Phenolen, in denen die *p*-Stellung der phenolischen Oxygruppe frei oder durch Oxygruppe besetzt ist, läßt sich *p*-Chinon mit Kaliumnitrosodisulfonat darstellen, während die Phenole, in denen nur die *p*-Stellung ihrer phenolischen Oxygruppe (in *o*-Stellung ist kein Substituent) durch einen Substituenten (Alkyl- oder Alkoxy-) besetzt ist, zum *o*-Chinon führen.

12) L.F. Fieser und M. Fieser, "Textbook of Organic Chemistry," Maruzen Co., 1952, p. 578.

13) H.J. Teuber und W. Rau, *Ber.*, **86**, 1036 (1953).

Die Entstehung der *o*-Naphthochinone (XVIII—XXIV) aus Sulfien (XI—XVII) zeigt also, daß die *o*-Stellung der Oxygruppe mit keinem Substituenten besetzt ist und die Alkylthio- oder Arylthio-gruppe in die *p*-Stellung eingeführt ist. Daher ist es selbstverständlich, daß die Sulfoniumgruppe bei dieser Reaktion in die *p*-Stellung des  $\alpha$ -Naphthols eingeführt ist. Bei der Cravenschen Probe färben sich diese *o*-Naphthochinone (XVIII—XXIV) rotviolett, während 2-Methylthio-1,4-naphthochinon sowie 2-Phenylthio-1,4-naphthochinon blauviolett; übrigens zeigten die ultravioletten Spektren der Verbindungen (XVIII—XXI) bei 250—251 m $\mu$ , 262—264 m $\mu$  und 324—327 m $\mu$ , die der Verbindungen XXII—XXIV bei 252—259 m $\mu$  und 323—325  $\mu$ m die Absorptionsmaxima. Die Spektren dieser Verbindungen (XVIII—XXIV) im sichtbaren Gebiete hatten bei 432—438 m $\mu$  ihre Absorptionsmaxima. Ihre Absorptionsmaxima sind nach längeren Wellenlängen als die des 2-Methylthio- oder 2-Phenylthio-1,4-naphthochinons (vgl. Tabelle III) verschoben. Sie zeigten zwei von Chinoncarbonyl verursachte infrarote Absorptionsbande bei 1647—1650 cm<sup>-1</sup> und 1700 cm<sup>-1</sup> (Alle hier angegebenen Absorptionsmaxima s. Tabelle III).

#### Experimentelles<sup>14,15)</sup>

**Dialkyl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorate (I—IV) und Methyl-aryl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorate (V—VII)**—1) Sulfoxid-Methode: Behandlung mit 3.6 g (0.025 Mol) fein pulverisiertes  $\alpha$ -Naphthol, 12 ml 70% HClO<sub>4</sub>, 9.6 ml POCl<sub>3</sub> sowie Dialkylsulfoxid oder Methylarylsulfoxid (0.025 Mol) nach B-Methode<sup>8,9)</sup> in der vorangehenden Berichte. Auf Eis ließ man das Reaktionsgemisch fließen, filtrierte die abgeschiedenen Kristalle ab. Dann kristallisierte man aus BuOH um, die Verbindungen I und II zu erhalten. Für V—VII wurden die Kristalle in Aceton aufgelöst, mit Äther kristallisiert. Zur Darstellung III sowie IV filtrierte man die im Reaktionsgemisch sich ausscheidenden Kristalle durch Glassfilter und trocknete auf der Ton-platte ab. Das Filtrat ließ man dann auf Eis fließen, trennte die darin abgeschiedene ölige Masse ab, löste in wenig AcOEt, wusch mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> wurde die Schicht von AcOEt mit absol. Äther versetzt und abgekühlt wobei sich Kristalle ausschieden. Umkristallisieren mit den vorhergewonnenen aus BuOH (vgl. Tabelle I).

2) Wasserstoffperoxid-Methode: 3.6 g (0.025 Mol) fein pulverisiertes  $\alpha$ -Naphthol und Dialkylsulfid oder Methylarylsulfid (0.025 Mol) brachte man im mit Eis abgekühlten Gemisch von 12 ml 70% HClO<sub>4</sub> mit 9.6 ml POCl<sub>3</sub> in Lösung, tropfte 2.82 ml (0.025 Mol) 30% w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Abkühlung mit der Kältemischung und Umrühren bei der Temperatur unter 5° allmählich hinein. Nach etwa 2 Stdn. wurde die Mischung nochmals bei der Temperatur von 15—20° 2—3 Stden. lang umgerührt. Absitzen über Nacht bei der Zimmertemperatur. Weitere Arbeit war gleich wie bei der oben angegebenen Sulfoxid-Methode.

**Methyl-phenyl-4-methylthiophenylsulfoniumperchlorat (VIIIb)**—Behandlung mit 3.1 g (0.025 Mol) Methylphenylsulfid, 12 ml 70% HClO<sub>4</sub>, 9.6 ml POCl<sub>3</sub> sowie 2.82 ml (0.025 Mol) 30% w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der oben beschriebenen Wasserstoffperoxid-Methode. Auf Eis goß man die Reaktionsmischung über, nahm man die ausgeschiedene viskose Masse in EtOAc auf, wusch mit H<sub>2</sub>O aus. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> schied sich mit absol. Äther wieder viskose ölige Substanz aus. Ausbeute 3.9 g. Pikrat: Umkristallisieren aus BuOH, hellgelbe Prismen, Schmp. 134—136°. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ber.: C, 50.52; H, 3.60. Gef.: C, 50.68; H, 3.74.

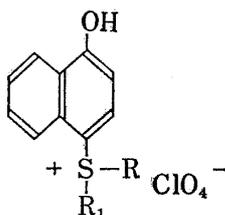
**Methyl-*p*-tolyl-(2-methylthio-5-methylphenyl)sulfoniumperchlorat (IXb)**—Behandlung mit 3.45 g (0.025 Mol) Methyl-*p*-tolylsulfid, 12 ml 70% HClO<sub>4</sub>, 9.6 ml POCl<sub>3</sub> und 2.82 ml (0.025 Mol) 30% w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der oben angegebenen Wasserstoffperoxid-Methode. Die Mischung ließ man auf Eis zufließen, die dabei ausgeschiedenen Kristalle filtrierte man ab und trocknete sie. Umkristallisierung aus der Mischlösungsmittel von EtOH und Aceton. Schmp. 153—155°. Auch bei der Mischprobe<sup>11)</sup> zeigte sich keine Schmelzpunkterniedrigung.

**Methyl-*p*-chlorphenyl-(2-methylthio-5-chlorphenyl)sulfoniumperchlorat (Xb)**—Behandlung mit 3.96 g (0.025 Mol) Methyl-*p*-chlorphenylsulfid, 12 ml 70% HClO<sub>4</sub>, 9.6 ml POCl<sub>3</sub> und 2.82 ml (0.025 Mol) 30% w/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach der oben beschriebenen Wasserstoffperoxid-Methode. Auf Übergießen der Mischung auf Eis, schieden sich Kristalle und ölige Substanz aus. Man filtrierte die Kristalle ab, wusch mit Äther aus, um von der darin löslichen öligen Substanz zu befreien. Die Kristalle wurden in heißem MeOH in Lösung gebracht, und nach dem Erkalten schieden mit absol. Äther farblose Nadeln aus. Ausbeute 0.4 g, Schmp. 166—168°. Auch bei der Mischprobe<sup>11)</sup> ließ sich keine Schmelzpunkterniedrigung erkennen.

14) Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

15) Alle Operationen mit HClO<sub>4</sub> wurden in Abzug ausgeführt.

TABELLE I.

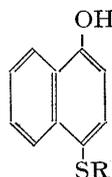


Verb. Nr.	R	R <sub>1</sub>	Schmp. (°C)	Ausb. (%)		Aussehen	Summen-Formel	Analyse (%)			
				a	b			Ber.		Gef.	
								C	H	C	H
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	209—210	91	89	farblose Nadelchen	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> SCl	47.29	4.30	47.50	4.55
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	161—162.5	90	91	farblose Prismen	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> SCl	50.53	5.15	50.74	5.45
III	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	149—151	85	88	farblose Prismen	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub> SCl	53.25	5.87	53.30	5.88
IV	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	184—185	89	86	farblose Prismen	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> SCl	55.59	6.48	55.86	6.65
V		CH <sub>3</sub>	172—173	83	85	farblose Blättchen	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> SCl	55.67	4.12	55.80	4.18
VI		CH <sub>3</sub>	177—178	92	91	weiße Kristalle	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> SCl	56.77	4.50	56.75	4.63
VII		CH <sub>3</sub>	165—166	79	80	weiße Nadelchen	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> SCl <sub>2</sub>	50.88	3.52	50.96	3.80

a) Sulfoxid-Methode

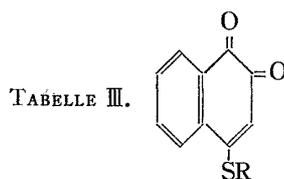
b) Sulfid-Methode

TABELLE II.



Verb. Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Aussehen	Summen-Formel	Analyse (%)			
						Ber.		Gerf.	
						C	H	C	H
XI <sup>16)</sup>	CH <sub>3</sub>	112—113	88	farblose Nadelchen	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> OS	69.44	5.30	69.37	5.17
XII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68—69	84	farblose Platten	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> OS	70.55	5.92	70.71	5.94
XIII	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81—82	87	farblose Blättchen	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> OS	71.52	6.46	71.75	6.50
XIV	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63—64	86	farblose Blättchen	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> OS	72.37	6.94	72.53	6.94
XV		72—73	75	farblose Blättchen	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> OS	76.16	4.79	76.23	4.88
XVI		124—125	89	farblose Prismen	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> OS	76.66	5.30	76.60	5.50
XVII		111—122.5	70	farblose Blättchen	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> OSCl	67.01	3.87	67.23	3.99

16) T. Zincke und J. Ruppertsberg, *Ber.*, **48**, 120 (1915).



Verb. Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Aussehen (Umkrist. aus)	Summen-Formel
XVIII <sup>7)</sup>	CH <sub>3</sub>	195—196	74	orange Nadeln (EtOH)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S
XIX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	129—130	69	orange Nadeln (EtOH)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S
XX	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	127—128	67	orange Nadeln (EtOH)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S
XXI	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	116—117	65	orange Nadeln (EtOH)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S
XXII		184—185	67	rotorange Nadeln (EtOH)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S
XXIII		203—205	68	rotorange Nadeln (Benzol)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S
XXIV		198—199	63	rotorange Nadeln (Benzol + Benzin)	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> SCl

Verb. Nr.	Analyse (%)				IR $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CHCl}_3}$ cm <sup>-1</sup>	UV	
	Ber.		Gef.			$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ m $\mu$ (log $\epsilon$ )	
	C	H	C	H			
XVIII <sup>7)</sup>	64.69	3.95	64.96	3.96	1647 1700	250 (4.27) 262 (4.27)	324 (4.00) 430 (3.95)
XIX	66.03	4.62	66.21	4.59	1647 1700	250 (4.24) 263 (4.24)	325 (3.97) 433 (3.96)
XX	67.21	5.21	67.09	5.29	1648 1700	250 (4.28) 263 (4.24)	325 (4.00) 433 (4.00)
XXI	68.26	5.73	68.10	6.00	1650 1700	251 (4.27) 264 (4.24)	327 (4.01) 435 (3.98)
XXII	72.16	3.78	72.07	3.88	1650 1700	256 (4.32)	325 (3.96) 435 (3.92)
XXIII	72.83	4.31	72.88	4.36	1650 1700	252 (4.38)	323 (3.99) 438 (3.96)
XXIV	63.89	3.02	64.14	3.23	1650 1700	259 (4.40)	325 (4.00) 432 (3.91)

vgl. 2-Methylthio-1,4-naphthochinon IR  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 1652, 1670, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 259 (4.36), 306 (3.98), 414 (3.93).

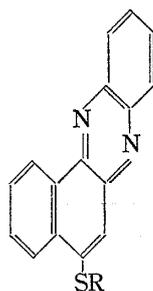
2-Phenylthio-1,4-naphthochinon IR  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 1650, 1668, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 260 (4.42), 300 (3.93), 414 (3.91).

**4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-naphthol-1 (XI—XVII)**—Behandlung des 0.018 Mol Dialkyl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorats (I—IV) oder Methyl-aryl-4-oxynaphthylsulfoniumperchlorats (V—VII) mit 40 ml Pyridin analog wie bei den letzten Versuchen,<sup>9)</sup> ferner Umkristallisierung aus Ligroin bzw. aus der Mischung von Ligroin und Benzol.

**4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-1,2-naphthochinon (XVIII—XXIV)**—0.005 Mol 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-naphthol-1 (XI—XVII) löste sich im Gemisch von 200 ml MeOH und 50 ml H<sub>2</sub>O, die Lösung brachte man in die Suspension von 2.68 g (0.01 Mol) NO(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> in 120 ml Eiswasser unter Eiskühlung in einem Zug hinein. Auf heftiges Schütteln verwandelte sich die für NO(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub> charakteristische Violettenfarbe augenblicklich in Orangefarbe, wobei sich die gelbbraunen Niederschläge ausschieden. Nach ein stündiger Eiskühlung filtrierte man sie ab, trocknete und kristallisierte aus verschiedenen Lösungsmitteln wie in der Tabelle III um.

**6-Alkylthio- oder 6-Arylthio-naphthophenazin (XXV—XXXI)**—Die Lösung von 0.32 g (0.003 Mol) *o*-Phenylendiamin in 10 ml AcOH wurde mit der Lösung von 4-Alkylthio- oder 4-Arylthio-1,2-naphtho-

TABELLE IV.



Verb. Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Aussehen (Umkrist. aus)	Summen-Formel	Analyse (%)					
						Ber.			Gef.		
						C	H	N	C	H	N
XXV	CH <sub>3</sub>	170—171	87	hellgelbe Nadeln (EtOH)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	73.88	4.38	10.14	73.60	4.63	10.09
XXVI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	152—153	84	orange Nadeln (EtOAc)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	74.45	4.86	9.65	74.33	4.94	9.61
XXVII	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	151—152	84	hellgelbe Nadeln (EtOH)	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	74.97	5.30	9.20	74.82	5.45	9.42
XXVIII	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	128—129	79	gelbe Nadeln (EtOH)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	75.44	5.70	8.80	75.41	5.89	8.81
XXIX		207—208	78	gelbe Nadeln (Me <sub>2</sub> CO + EtOAc)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	78.08	4.17	8.28	78.00	4.31	8.24
XXX		202—203	78	hellgelbe Nadeln (EtOH)	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	78.38	4.58	7.95	78.21	4.71	8.06
XXXI		228—229	71	hellgelbe Nadeln (Me <sub>2</sub> CO + EtOAc)	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SCl	70.86	3.51	7.51	70.76	3.74	7.51

chinon (0.002 Mol) in 5 ml AcOH verestert, dann in Wasserbad auf 50° etwa 30 Min. erwärmt, wobei sich nach einiger Zeit die gelben Kristalle ausschieden. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen kristallisierte man sie aus verschiedenen Lösungsmitteln wie in der Tabelle IV um.

**Anerkennung** Für ihre freundliche Ratschläge und herzliche Unterstützungen bei der Ausführung dieser Arbeit sind wir den Herren Prof. M. Akagi an der Universität zu Hokkaido und Prof. T. Shimano, dem Rektor der Pharmazeutischen Hochschule zu Gifu zu großem Dank verpflichtet.

Außerdem haben wir allen Mitgliedern des Abteils für Elementaranalyse unserer Hochschule für ihre unermüdliche Mithilfe wärmstens zu danken.