

OTTO DANN und MICHAEL KOKORUDZ

Mehrkernige Thiophene, V¹⁾**Ringschlüsse von Arylketosulfiden zu Thionaphthenen**

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 10. August 1956)

Ringschlüsse von Arylketosulfiden zu Thionaphthenen in Schwefelsäure, in Fluorwasserstoff und in Polyphosphorsäure werden mitgeteilt. In Fluorwasserstoff bilden sich aus Aryl-phenacyl-sulfiden ebenso wie aus 3-Phenylthionaphthenen durch Phenylwanderung bei Raumtemperatur 2-Phenylthionaphthene. — Für die Cumaronreihe wird diese Umlagerung in Fluorwasserstoff durch den Ringschluß von ω -Phenoxy-acetophenon zu 2-Phenylcumaron demonstriert.

Der einladende Ringschluß der leicht zugänglichen Arylketosulfide zu Thionaphthenen durch Wasserabspaltung mit sauren Kondensationsmitteln hat schon W. AUTENRIETH²⁾ wie auch A. DELISLE³⁾ zu allerdings erfolglos gebliebenen Kondensationsversuchen verlockt; unter anderem zogen sie das *Acetonyl-phenyl-sulfid* (I) heran. Dessen Umwandlung in 3-Methylthionaphthen (II) gelang E. G. G. WERNER⁴⁾ durch halbstündiges Zusammenschmelzen eines Gemenges von I mit wasserfreiem Zinkchlorid oder Diphosphorpentoxyd auf 160–180°; unter denselben Reaktionsbedingungen ließen sich eine Reihe weiterer methylierter Thionaphthene herstellen⁴⁾. Jedoch versagte diese Methode bereits bei Acetonyl-*p*-butyl-sulfid⁴⁾ sowie beim Phenyl-phenacyl-sulfid (VII)⁴⁾, obwohl K. FRIES und Mitarbeiter⁵⁾ das für den Ringschluß allerdings aktivierte [3-Hydroxy-phenyl]-phenacyl-sulfid schon durch einfaches Lösen in konz. Schwefelsäure in 6-Hydroxy-3-phenylthionaphthen verwandeln konnten. Neuerdings ist in zwei Patenten angegeben worden, daß der Ringschluß von VII in einer Schmelze von Zinkchlorid und konz. Salzsäure^{5a)} oder von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid^{5b)} gelingt, wobei unter Wanderung des Phenylrestes 2-Phenylthionaphthen (XIII) entsteht.

Unsere nachstehenden Versuche zeigen den Anwendungsbereich dieser Thionaphthensynthese, wenn die Arylketosulfide mit Schwefelsäure oder mit Fluorwasserstoff oder mit Phosphorsäure und Diphosphorpentoxyd in Lösung kondensiert werden, wobei je nach Wahl des Kondensationsmittels 3- oder 2-Phenylthionaphthene erhältlich sind.

1) IV. Mitteil.: O. DANN und W. DIMMLING, Chem. Ber. 87, 373 [1954].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 159 [1891].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. 22a, 309 [1889]; 25, 2980 [1892].

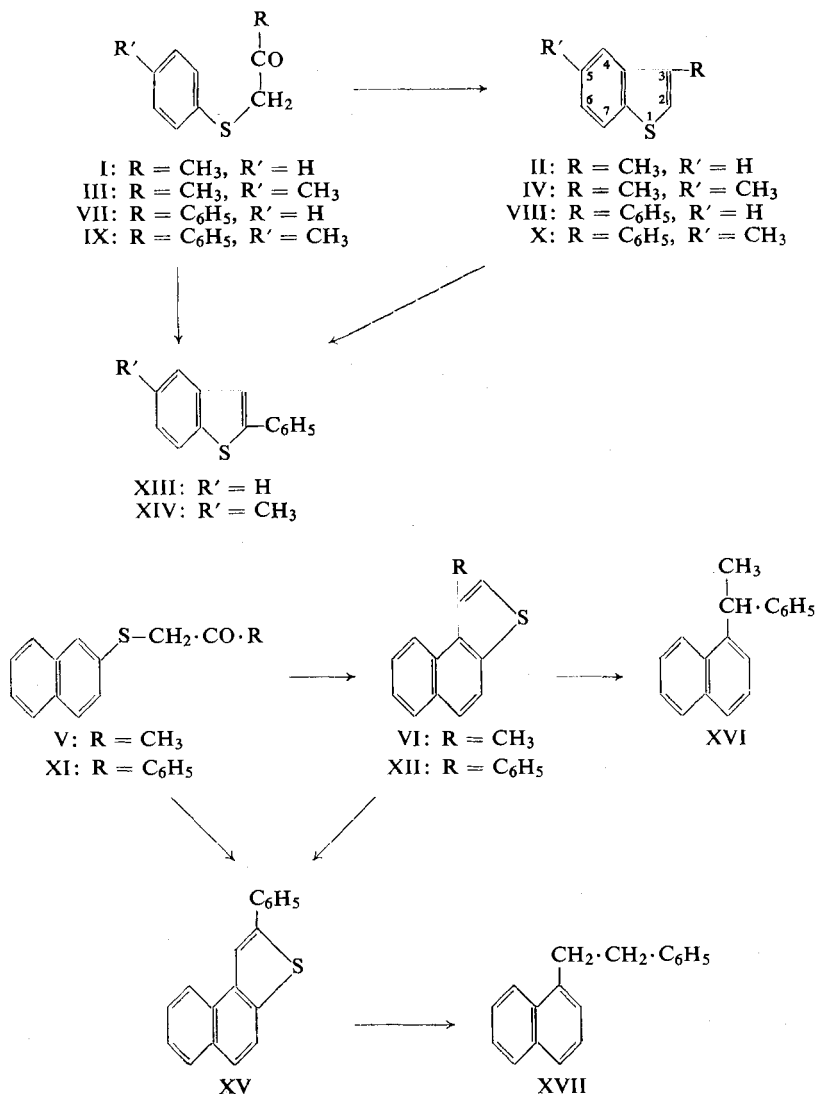
4) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 509 [1949].

5) K. FRIES, H. HEERING, E. HEMMECKE und G. SIEBERT, Liebigs Ann. Chem. 527, 83 [1937].

5a) Dtsch. Bundes-Pat. 864 559 v. 29. 5. 1952, FARBWERKE HOECHST (F. QUINT und G. SCHÄFER); C. 1953, 8462.

5b) Dtsch. Bundes-Pat. 871 452 v. 31. 7. 1952, FARBWERKE HOECHST (G. SCHÄFER und F. QUINT).

Auf -15° abgekühlte konz. Schwefelsäure eignet sich, wie wir fanden, um Acetylaryl-sulfide bequem in 3-Methyl-thionaphthene zu verwandeln. Aus Acetylphenyl-sulfid (I) entsteht 3-Methyl-thionaphthen (II). Auf gleiche Weise sind 3,5-Dimethyl-thionaphthen (IV) und 3-Methyl-4,5-benzo-thionaphthen (VI) herstellbar.



Für den Ringschluß von Aryl-phenacyl-sulfiden zu 3-Phenyl-thionaphthenen eignet sich auch nach unseren Erfahrungen Schwefelsäure nicht, wohl aber Phosphorsäure, gemischt mit Diphosphorpentoxyd. Nach 2stdg. Erhitzen von Phenyl-phenacyl-sulfid (VII) in einem sirupösen Gemisch von Diphosphorpentoxyd und Phosphorsäure auf 100° erhalten wir 65 % d. Th. flüssiges 3-Phenyl-thionaphthen (VIII),

welches durch sein Sulfon⁶⁾ und sein 2-Acetoxymercuri-Derivat charakterisierbar ist. Auf dieselbe Weise haben sich 5-Methyl-3-phenyl-thionaphthen (X) und 3-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XII) unschwer herstellen lassen.

Beim Ringschluß von Acetonyl- β -naphthyl-sulfid (V) in technischer, wasserfreier Flußsäure⁷⁾ entsteht ebenso wie in Schwefelsäure 3-Methyl-4.5-benzo-thionaphthen (VI). Beim Ringschluß von Phenyl-phenacyl-sulfid (VII) jedoch bildet sich in HF wider Erwarten nicht das in Phosphorsäure und Diphosphorpentoxyd bei 100° erhaltene, flüssige 3-Phenyl-thionaphthen (VIII), sondern nur das feste 2-Phenyl-thionaphthen (XIII) als faßbares Hauptreaktionsprodukt. Ebenso werden auch bei den analogen Ringschlüssen der Arylketosulfide IX und XI in HF nur die 2-Phenyl-thionaphthene XIV und XV gefaßt.

Daraufhin haben wir festgestellt, daß 3-Phenyl-thionaphthen (VIII) sich, in HF gelöst, bei Raumtemperatur in 2-Phenyl-thionaphthen (XIII) umlagert. Besonders eindeutig läßt sich diese Wanderung des Phenylrestes in HF aus der 3-Stellung in die freie 2-Stellung mit dem bei 84–86° schmelzenden 3-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XII) verfolgen, welches sich in das bei 106–108° schmelzende 2-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XV) umlagert; die gut charakterisierten Entschwefelungsprodukte XVI und XVII schließen jeden Zweifel an der Konstitution von XII und XV aus.

Die gefundene Umlagerung von 3-Phenyl-thionaphthenen in 2-Phenyl-thionaphthene stellen wir den bereits bekannten Umlagerungen von 3-Phenyl-indolen in 2-Phenyl-indole⁸⁾, von 3-Phenyl-inden in 2-Phenyl-inden⁹⁾, von 1.1-Diphenyl-äthanol-(2) in Stilben¹⁰⁾ an die Seite und erblicken darin die allgemeine Tendenz zur Ausbildung des energieärmsten, längsten konjugierten Systems.

Die beim Thionaphthen-Ringsystem gefundenen Ringschlüsse wurden auch auf das *Cumaron-Ringsystem* ausgedehnt: Unter unseren Versuchsbedingungen führt der von R. STOERMER und P. ATENSTÄDT¹¹⁾ erfolglos versuchte Ringschluß von ω -Phenoxy-acetophenon in Phosphorsäure gemischt mit Diphosphorpentoxyd zu 3-Phenyl-cumaron und der Ringschluß in HF zu 2-Phenyl-cumaron¹²⁾.

Die Darstellungsmöglichkeiten von Thionaphthenen aus Arylketosulfiden lassen sich durch Verwendung von β -Ketosäureestern zusätzlich erweitern. So sind wir durch Ringschluß von γ -Phenylmercapto-acetessigester zur Thionaphthen-essigsäure-(3)¹³⁾ gelangt und auf ähnliche Weise zur 4.5-Benzo-thionaphthen-essigsäure-(3).

⁶⁾ H. D. HARTOUGH und S. L. MEISEL, Compounds with condensed thiophene rings (Interscience Publishers, Inc., New York und London 1954), S. 163, Tab. II—23 (M. S. CHAPMAN, Dissertation Northwestern University, Evanston (Illinois), 1951).

⁷⁾ Für die Lieferung dieses Produktes danken wir den FARBENFABRIKEN BAYER.

⁸⁾ E. FISCHER und TH. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1812 [1888]; K. VENKATARAMAN, The chemistry of synthetic dyes, Bd. II S. 729 (Academic Press Inc., New York 1952).

⁹⁾ J. v. BRAUN und G. MANZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1059 [1929].

¹⁰⁾ P. RAMART und P. AMAGAT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **179**, 899 [1924]; Ann. Chimie [10] **8**, 263 [1927].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3563 [1902].

¹²⁾ R. STOERMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3990 [1903]; R. STOERMER und O. KIPPE, ebenda **36**, 4004, 4006 [1903].

¹³⁾ E. M. CROOK und W. DAVIES, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1697; F. F. BLICKE und D. G. SHEETS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3768 [1948]; S. AVAKIAN, J. MOSS und G. J. MARTIN, ebenda **70**, 3075 [1948].

Bleibt somit bei aliphatischen und cyclischen¹⁴⁾ Ketonen, bei β -Ketoestern sowie vermutlich auch bei β -Diketonen ein Spielraum für weitere Synthesen von Thionaphthenen, so scheinen sich α -Ketosäureester und α,β -Diketone nicht zu eignen, wie wir aus erfolglosen Ringschlußversuchen mit 3-[*p*-Tolylmercapto]-2-oxo-propionsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁵⁾, und 1.4-Bis-phenylmercapto-butan-dion-(2.3), $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \text{---})_2$ ¹⁵⁾, folgern.

Die wichtigste *Nebenreaktion* bei den Ringschlüssen der Arylketosulfide ist die Thioätherspaltung. Schon DELISLE³⁾ isolierte Disulfid bei seinen erfolglosen Versuchen. Des öfteren haben wir sowohl Arylmercaptan als auch Keton bei der Aufarbeitung gerochen und gelegentlich auch identifiziert; stets traten daneben, wie schon bei den Arylthioglykolsäuren beobachtet worden war¹⁶⁾, Verharzungsprodukte auf. Es liegt nahe, die gelegentlich faßbaren, niedrigmolekularen, kristallisierten Nebenprodukte mit der Thioätherspaltung zu verknüpfen. Einem solchen Nebenprodukt bei der Kondensation von Phenyl-phenacyl-sulfid (VII) in Phosphorsäure und Diphosphorpentoxyd könnte die Struktur von 5-Phenylmercapto-3-phenylthionaphthen zukommen, weil auch die Analyse seines Disulfons stimmen würde, weil bei der Entschwefelung dasselbe α,α -Diphenyl-äthan entsteht wie bei der Entschwefelung von 3-Phenyl-thionaphthen, und weil beim analogen Ringschluß von *p*-Tolyl-phenacyl-sulfid (IX) kein entsprechendes Nebenprodukt anfällt.

Zur *Charakterisierung von 3-Methyl- und 3-Phenyl-thionaphthenen* lassen sich die mit Quecksilber(II)-acetat erhältlichen 2-Acetoxymercuri-Verbindungen heranziehen. Mit 2-Phenyl-thionaphthenen bekommen wir keine Acetoxymercuri-Verbindungen. Es wäre sehr erwünscht zu wissen, unter welchen Bedingungen 2-Methyl-thionaphthen mercuriert wird, da Thionaphthen zuerst in 3-Stellung mercuriert werden soll¹⁷⁾. Zweifellos sind weitere Versuche notwendig, um die Mercurierbarkeit von Thionaphthen-Verbindungen ebenso übersehen zu können wie die von Thiophen-Verbindungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁸⁾

3-Methyl-thionaphthen (II): 5 g *Acetylphenyl-sulfid*^{2,3)} wurden allmählich unter ständigem Rühren in 150 ccm konz. Schwefelsäure, die vorher in Eis-Kochsalz-Mischung auf $\sim -15^\circ$ abgekühlt war, eingetragen und das Gemisch 1 Stde. bei dieser Temperatur gerührt. Das tiefrote Reaktionsgemisch goß man in 1 l Eiswasser und zog die Suspension mit Äther aus. Nach dem Trocknen des wassergewaschenen, äther. Auszuges über Calciumchlorid wurde der Äther verjagt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei $50-75^\circ/0.3$ Torr gingen 3 g (70% d. Th.) *3-Methyl-thionaphthen (II)* über, dessen Pikrat bei $120-122^\circ$ ($121-122^\circ$)¹⁹⁾ schmolz.

14) V. V. GHAISO und B. D. TILAK, Proc. Indian Acad. Sci. **39**, 14 [1954].

15) Unveröffentlichte Versuche.

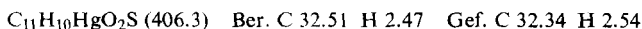
16) I. Mitteil.: O. DANN und M. KOKORUDZ, Chem. Ber. **86**, 1449 [1953].

17) F. CHALLENGER und S. A. MILLER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1005.

18) Unkorrigierte Schmelzpunktsangaben. — Mikroanalysen von A. BERNHARDT, Mülheim (Ruhr).

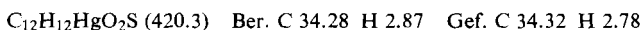
19) F. KROLLPFEIFFER, H. HARTMANN und F. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **563**, 15 [1949]; **566**, 139 [1950].

2-Acetoxymercuri-3-methyl-thionaphthen: 2 g (0.0135 Mol) *II* wurden mit 40 ccm (0.029 Mol) einer Lösung von 40 g *Quecksilber(II)-acetat* in 200 ccm 50-proz. Essigsäure bei 20° versetzt. Nach einigen Minuten bildeten sich farblose Kristalle, und schließlich erstarrte die ganze Lösung zu einem Kristallbrei. Nach etwa 1 Stde. wurde abgenutscht und mit 40 ccm 50-proz. Essigsäure nachgewaschen; beim Umlösen aus 96-proz. Äthanol wurden 5 g (91 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 189–190° erhalten.



3.5-Dimethyl-thionaphthen (IV): Beim Ringschluß von 20 g *Acetonyl-p-tolyl-sulfid (III)* in 600 ccm konz. Schwefelsäure bei –15° wurden bei 55–70°/0.5 Torr 13 g (68 % d. Th.) *3.5-Dimethyl-thiophen (IV)*¹⁹⁾ erhalten, dessen Pikrat wie angegeben¹⁹⁾ bei 113–114° schmolz.

2-Acetoxymercuri-3.5-dimethyl-thionaphthen: Aus 2 g (0.013 Mol) *IV* erhielt man 5 g (90 % d. Th.) mit dem Schmp. 178–180°.



β-Thionaphthol: Das von R. LEUCKHARDT²⁰⁾ angegebene Verfahren hat sich in folgender, teilweise abgeänderter Form bewährt: Technisches β-Naphthylamin wurde in heißer verd. Salzsäure gelöst und nach Aktivkohlezusatz im Heißwassertrichter filtriert. Die Auskristallisation des farblosen Hydrochlorids ließ sich durch Zugabe von konz. Salzsäure vervollständigen.

54 g (0.3 Mol) *β-Naphthylamin-hydrochlorid* suspendierte man in dem Gemisch von 600 ccm Wasser und 120 ccm (1.2 Mol) konz. Salzsäure und ließ unter Rühren bei 0° 21 g (0.3 Mol) Natriumnitrit in 90 ccm Wasser zutropfen, wobei die Mündung des Tropftrichters in die Suspension eintauchte und die Temperatur durch Zugabe von Eisstücken eingehalten wurde. Nach beendeter Nitritzugabe wurde noch 1/2 Stde. weitergerührt. Diese Diazoniumsalzlösung gab man aus einem Tropftrichter in Portionen von etwa 50 ccm zu einer im Wasserbad in einem 4-l-Weithals-Rundkolben auf 70° erhitzten und gerührten Lösung von 48.3 g (0.3 Mol) *Kaliumxanthogenat*²¹⁾ und 120 g (1.06 Mol) Natriumcarbonat in 600 ccm Wasser.

Das beim Abkühlen ausgeschiedene rotbraune Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert und eingedampft. Den rotbraunen Rückstand verseifte man durch 2 stdg. Kochen unter Rückfluß in 300 ccm Methanol mit 90 g 50-proz. Natronlauge. Gegen Ende der Verseifung wurde 1 l heißes Wasser sowie Aktivkohle zugegeben. Den filtrierten und stark abgekühlten Verseifungsansatz säuerte man unterm Abzug mit verd. Salzsäure stark an. Der abgenutschte, schwach gelbstichige, feinkristalline Niederschlag wog nach dem Trocknen unter Stickstoff im Vak.-Exsikkator über Calciumchlorid 30 g (62 % d. Th.) und wurde meistens gleich feucht weiterverarbeitet.

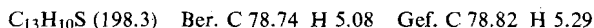
Acetonyl-β-naphthyl-sulfid (V): Das feuchte *β-Thionaphthol*, welches aus 48 g (0.3 Mol) *β-Naphthylamin-hydrochlorid* erhalten wurde, löste man in der Siedehitze in 300 ccm Methanol, gab dazu eine Lösung von 12 g (0.3 Mol) Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser und erhitze kurz zum Sieden. Nach starkem Abkühlen wurden 30 g (0.3 Mol) *Chloraceton* unter Wasserkühlung zugegeben und anschließend 1/2 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eingießen in 2 l Eiswasser schieden sich 42 g eines braunen Produktes ab, welches im Schwertkolben bei 153–155°/0.4 Torr 30 g (52 % d. Th.) hellbraunes, bald erstarrendes Destillat lieferte; dieses kristallisierte aus Methanol mit dem Schmp. 45–47°.

²⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] 41, 179 [1890].

²¹⁾ Für die Herstellung nach Org. Syntheses 28, 82, benutzen wir ohne Nachteil 96-proz. Äthanol an Stelle von absolutem.

3-Methyl-4,5-benzo-thionaphthen (VI)

a) Nach dem Ringschluß von 10 g *Acetonyl-β-naphthyl-sulfid (V)* in 300 ccm konz. Schwefelsäure bei -12° wurden, aus Methanol umgelöst, 7 g (77% d. Th.) *VI* vom Schmp. $58-60^{\circ}$ erhalten.

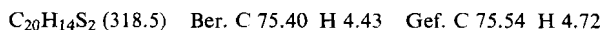


b) Nachdem die Lösung von 5 g *Acetonyl-β-naphthyl-sulfid (V)* in 100 ccm HF 2 Tage bei Raumtemperatur gestanden hatte, ergab die Aufarbeitung *3-Methyl-4,5-benzo-thionaphthen (VI)* vom Schmp. $58-60^{\circ}$.

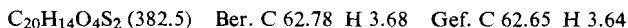
Entschwefelung: 1.5 g *VI* wurden in 250 ccm 75-proz. Äthanol mit etwa 30 g *frisch bereitetem Raney-Nickel* 5 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Die filtrierte Lösung goß man in Wasser und ätherte aus. Der Rückstand der über Calciumchlorid getrockneten äther. Lösung ergab bei $65-80^{\circ}/0.2$ Torr 1 g farbloses 2-[*α-Naphthyl*]-propan, n_D^{25} 1.590, dessen *Pikrat* aus Alkohol in zitronengelben Nadeln vom Schmp. $81-83^{\circ}$ ($85-86^{\circ}22$) kristallisierte.

3-Phenyl-thionaphthen (VIII): Zu 60 ccm Phosphorsäure, $d=1.7$, in einem 250-ccm-Enghals-Rundkolben gab man solange portionsweise etwa 80 g P_2O_5 , bis sich die zähe Mischung stark trübte. Die auf etwa 70° abgekühlte Mischung wurde mit 10 g *Phenyl-phenacyl-sulfid*³⁾ (*VII*) versetzt und 2 Stdn. im Trockenschrank auf 100° erhitzt, wobei der mit einem Gummistopfen verschlossene Ansatz öfters herausgenommen und kräftig geschüttelt wurde. Anschließend goß man in 1 l Eiswasser und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Die mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete äther. Lösung hinterließ nach Verjagen des Äthers einen öligen Rückstand. Daraus destillierten unter 0.1 Torr im Kugelrohr als Vorlauf bei $75-90^{\circ}$ etwa 0.5 g *Acetophenon*, als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. $240-243^{\circ}$ charakterisiert (Mischprobe). Der bei $100-120^{\circ}$ übergehende Hauptlauf bestand aus 6 g (65% d. Th.) zäh-öligem *3-Phenyl-thionaphthen (VIII)*, n_D^{25} 1.6792, das durch sein Sulfon charakterisiert wurde.

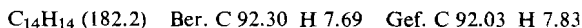
5-Phenylmercapto-3-phenyl-thionaphthen: Den dunkelbraunen Destillationsrückstand löste man zuerst aus 10 ccm siedendem Eisessig mit Aktivkohlezusatz, dann aus 96-proz. Äthanol um, wodurch 0.25 g farblose Nadeln vom Schmp. $122-123.5^{\circ}$ anfielen.



Das mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig erhaltene *Disulfon* schmolz bei $175-177^{\circ}$.

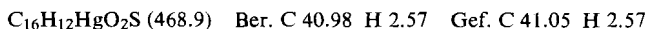


Durch Entschwefelung der Verbindung vom Schmp. $122-123.5^{\circ}$ mit *Raney-Nickel* erhielt man ein Destillat bei $80-90^{\circ}/0.4$ Torr, n_D^{25} 1.5726, von *1,1-Diphenyl-äthan* (n_D^{25} 1.5732³⁾; n_D^{24} 1.5755²⁴⁾).



*3-Phenyl-thionaphthen-sulfon*⁶⁾: Das in Eisessig mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd erhaltene Sulfon schmolz bei $161-163^{\circ}$ ($159-161^{\circ}6$).

2-Acetoxymercuri-3-phenyl-thionaphthen: 1 g *VIII* wurde mit 3 g *Quecksilber(II)-acetat* und 30 ccm Eisessig $1/4$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Der beim Einrühren in 100 ccm Eiswasser ausfallende, schneeweiße, krist. Niederschlag wurde aus 96-proz. Äthanol umgelöst. Schmp. $140-142^{\circ}$; Ausb. 2 g (90% d. Th.).



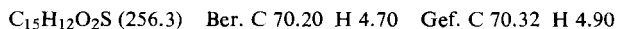
²²⁾ R. O. ROBLIN JR., D. DAVIDSON und M. T. BOGERT, J. Amer. chem. Soc. **57**, 151 [1935].

²³⁾ P. SABATIN und M. MURAT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **154**, 1772 [1912]; Ann. Chimie [9] **4**, 303 [1915].

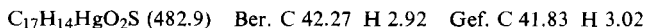
²⁴⁾ A. KLAGES und S. HEILMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1450 [1904].

5-Methyl-3-phenyl-thionaphthen (X): Der Ringschluß von 10 g *p-Tolyl-phenacyl-sulfid (IX)*, welcher ebenso, wie unter VIII beschrieben, ausgeführt wurde, lieferte bei der Destillation einen Vorlauf von 0.6 g *Acetophenon*, dem bei 110–130°/0.3 Torr der schwachgelbliche Hauptlauf von 7 g (77% d. Th.) folgte. Das nochmals destillierte *X*¹⁹⁾ wies n_D^{20} 1.6604 auf.

5-Methyl-3-phenyl-thionaphthensulfon: Das in Eisessig mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd erhaltene Sulfon von X schmolz bei 108–110°.

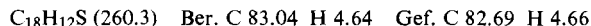


2-Acetoxymercuri-5-methyl-3-phenyl-thionaphthen: 1 g *X* wurde mit 3 g *Quecksiber(II)-acetat* in 25 ccm Eisessig bis zur Lösung erhitzt; es erstarrte auf Zugabe von 5 ccm Wasser nach 2 Stdn. zu einem weißen Kristallbrei, der aus etwa 10 ccm 96-proz. Äthanol umgelöst wurde, wobei 2 g (93% d. Th.) vom Schmp. 131–133° anfielen.



β-Naphthyl-phenacyl-sulfid (XI): 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, wurden 100 ccm Methanol zugesetzt. Darin löste man 16 g (0.1 Mol) *β-Thionaphthol* in der Siedehitze und goß nach dem Abkühlen eine Lösung von 20 g (0.1 Mol) *ω-Brom-acetophenon*²⁵⁾ in 100 ccm Methanol zu. Die Mischung wurde 1/2 Stde. auf dem Wasserbad gekocht und dann in etwa 300 ccm Eiswasser gegossen. Der hellbraune Niederschlag, 26 g (93% d. Th.), lieferte aus Methanol Kristalle vom Schmp. 91–93°.

3-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XII): Der Phosphorsäure-Ringschluß von 10 g *XI*, wie unter VIII beschrieben ausgeführt, lieferte bei der Destillation, 220–225°/0.7 Torr, ein gelbes, erstarrendes Öl, welches aus etwa 25 ccm Eisessig 7.6 g (80% d. Th.) fast farblose Kristalle vom Schmp. 80–82° ergab; dieser erhöhte sich beim weiteren Umlösen aus Methanol auf 84–86°.



2-Phenyl-thionaphthen (XIII)

a) *Ringschluß in HF*: 5 g *Phenyl-phenacyl-sulfid (VII)* blieben, in 100 ccm technischer, wasserfreier Flußsäure⁷⁾ gelöst, 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Den Ansatz goß man hierauf in etwa 1 l Eiswasser und nahm das Reaktionsprodukt in Wasser auf. Die mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschene, ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid eingengt. Der nach Thionaphenol und Acetophenon riechende Rückstand gab bei 130–175°/2 Torr ein sofort erstarrendes Destillat, welches, zuerst aus Eisessig dann aus Äthanol umgelöst, 1.1 g (24% d. Th.) *2-Phenyl-thionaphthen (XIII)* als farblose Blättchen vom Schmp. 174–175° (175.5–176°²⁶⁾) lieferte.

Ein 12 Stdn. bei 0° aufbewahrter Ansatz von 10 g VII lieferte nur 0.7 g XIII.

b) *Umlagerung in HF*: Eine Lösung von 5 g *3-Phenyl-thionaphthen (VIII)* in 100 ccm HF blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Aufgearbeitet wurde wie oben beschrieben. Der Abdampfrückstand der äther. Lösung kristallisierte aus Eisessig. Die fast farblosen Kristalle, 1.2 g (24% d. Th.), schmolzen bei 172–174° und ein Gemisch mit reinem XIII unverändert bei 172–175°.

²⁵⁾ Bei der Herstellung nach R. MÖHLAU, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2465 [1882], haben wir nicht die dort angegebene Entfärbung abgewartet, sondern haben nach dem sehr deutlichen Farbumschlag, welcher innerhalb von 1/2–1 Stde. erfolgt, sofort in das 4–5 fache Volumen Eiswasser eingegossen und wie angegeben 70–80% d. Th. farbloses *ω-Brom-acetophenon* erhalten. Diese Herstellungsweise hat sich im Studentenpraktikum viel besser bewährt als die Vorschrift nach Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 480.

²⁶⁾ A. W. HORTON, J. org. Chemistry **14**, 761 [1949].

5-Methyl-2-phenyl-thionaphthen (XIV): Eine Lösung von 3.5 g *p-Tolyl-phenacyl-sulfid (IX)* in 100 ccm HF blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Bei der Aufarbeitung befreite man die äther. Lösung des Reaktionsproduktes durch Ausschütteln mit 10-proz. Natronlauge von entstandenem *p*-Methyl-thiophenol. Das bei 120–150°/0.2 Torr erhaltene, rasch erstarrte Destillat ergab beim Umlösen aus Eisessig 1.2 g (37% d. Th.) *XIV* vom Schmp. 158–159°.

$C_{15}H_{12}S$ (224.3) Ber. C 80.31 H 5.39 Gef. C 80.37 H 5.59

2-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XV)

a) *Ringschluß* in HF: Die Lösung von 10 g β -Naphthyl-phenacyl-sulfid (*XI*) in 200 ccm HF blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Beim Eingießen in etwa 2 l Eiswasser schied sich das feste Reaktionsprodukt ab, welches aus etwa 50 ccm Eisessig umgelöst, 5 g (53% d. Th.) gelbliche, sternförmige Kristalle vom konstanten Schmp. 106–108° ergab.

$C_{18}H_{12}S$ (260.3) Ber. C 83.04 H 4.64 Gef. C 82.41 H 4.51

b) *Umlagerung* in HF: Die Lösung von 2 g *XII* in 40 ccm HF blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Man goß in etwa 500 ccm Eiswasser und nahm in Äther auf. Die Ätherlösung wurde mit verd. Natronlauge sowie Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Verjagen des Äthers ließ sich der Rückstand bei 160–195°/0.4 Torr destillieren. Die 1.4 g Destillat ergaben beim Umlösen aus wenig Eisessig 0.4 g *XV* in schwachgelben Kristallen vom Schmp. 106–108°. Die weitere Aufarbeitung der Mutterlauge führte zu einem Kristallinat, welches von 65–78° schmolz und wahrscheinlich ein Gemisch von Ausgangsmaterial *XII* und Umlagerungsprodukt *XV* darstellte.

1-Phenyl-1-[α -naphthyl]-äthan (XVI): Bei der *Entschwefelung* von 1.5 g *3-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XII)*, welche, wie unter VI beschrieben, ausgeführt wurde, erhielt man bei 125–150°/0.2 Torr 1 g farbloses Destillat, welches durch Anspritzen mit Methanol zu Nadeln vom Schmp. 62–63° erstarrte, die kein Pikrat lieferten.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.02 H 6.93 Gef. C 92.58 H 6.98

1-Phenyl-2-[α -naphthyl]-äthan (XVII): Die entsprechende *Entschwefelung* von 1.5 g *2-Phenyl-4.5-benzo-thionaphthen (XV)* lieferte bei 140–160°/0.2 Torr ein schwachgelbes, dickflüssiges Destillat, n_D^{20} 1.6307, dessen *Dipikrat* aus 96-proz. Äthanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 115–116° (116–118°²⁷⁾) kristallisierte.

3-Phenyl-cumaron: 5 g ω -Phenoxy-acetophenon gab man zu einem auf etwa 30° abgekühlten Gemisch von 20 ccm Phosphorsäure, $d=1.7$, und 35 g P_2O_5 und beließ unter öfterem Umschütteln 1 Stde. bei Raumtemperatur. Hierauf erhitze man noch $\frac{1}{4}$ Stde. im 70° heißen Wasserbad. Durch die übliche Aufarbeitung wurde bei 120–140°/0.6 Torr 1.6 g (35% d. Th.) öliges Destillat erhalten, n_D^{20} 1.632 (n_D^{20} 1.6313¹²⁾).

2-Phenyl-cumaron: Die Lösung von 10 g ω -Phenoxy-acetophenon in 200 ccm HF blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend goß man in 2 l Eiswasser und löste das ausgeschiedene, feste Reaktionsprodukt aus 96-proz. Äthanol um. Es wurden 4 g (45% d. Th.) *2-Phenyl-cumaron* vom Schmp. 115–117° (120–121°¹²⁾) erhalten.

Die Ausbeute betrug nur 1.2 g, wenn derselbe Ansatz bei 0° statt bei Raumtemperatur gehalten wurde.

Thionaphthen-essigsäure-(3): Zu einer Lösung von 2.3 g (0.1 Mol) Natrium und 11 g (0.1 Mol) Thiophenol in 100 ccm Methanol gab man die Mischung von 16.5 g (0.1 Mol) γ -Chlor-acetessigester²⁸⁾ und 20 ccm Methanol, kochte 1 Stde. unter Rückfluß, goß in Wasser

²⁷⁾ J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1934, 365.

²⁸⁾ D. K. ALEXANDROW, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1022 [1913].

und ätherte aus. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung gab bei 160–180°/0.4 Torr ein gelbliches, öliges Destillat.

3 g davon wurden in 15 ccm wasserfreiem Xylol aufgenommen und zu dem abgekühlten Gemisch von 20 ccm Phosphorsäure, $d=1.7$, und etwa 40 g P_2O_5 gegossen. Einstündiges Erhitzen auf 100° und öfteres Umschütteln vervollständigten den Ringschluß. Bei der üblichen Aufarbeitung destillierten bei 130–145°/0.4 Torr 2 g des schwachgelben, öligen Esters, n_D^{20} 1.588.

Zur Verseifung wurde er in 50 ccm Methanol aufgenommen und, nach Zusatz von 10 g 50-proz. Natronlauge $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad gekocht, in etwa 100 ccm Wasser gegossen. Man schüttelte die klare Lösung mit Aktivkohle und säuerte das Filtrat mit Salzsäure an. Es fielen 1.2 g *Thionaphthen-essigsäure*-(3) in farblosen Nadeln vom Schmp. 107–109° (108–109°¹³).

4.5-Benzo-thionaphthen-essigsäure-(3): Die etwa 5 Min. im Sieden gehaltene Lösung von 5 g (0.22 Mol) Natrium und 30 g (0.2 Mol) β -*Thionaphthol* in 200 ccm absol. Äthanol wurde abgekühlt, bevor man eine Lösung von 33 g (0.2 Mol) γ -*Chlor-acetessigester*²⁸) in 50 ccm absol. Äthanol unter Rühren zutropfen ließ. Dann erwärmte man 1 Stde. auf 50°. Durch Abkühlen in Eiswasser und spätere Filtration wurden hierauf die Hauptmengen an Kochsalz und Di- β -naphthyl-disulfid abgetrennt. Das Filtrat goß man in Eiswasser und säuerte mit verd. Schwefelsäure an. Das ausgefallene Produkt ließ sich leicht in Äther aufnehmen. Beim Eindampfen der wassergewaschenen und getrockneten Ätherlösung hinterblieben 38 g rotbraunes, flüssiges, nicht näher charakterisiertes Reaktionsprodukt.

19 g davon wurden in 30 ccm trockenem Xylol gelöst und der Ringschluß durch einstündiges Erhitzen auf 100° mit dem Gemisch von 70 ccm Phosphorsäure, $d=1.7$, und etwa 140 g P_2O_5 bewirkt, wie vorstehend beschrieben. Das Ringschlußprodukt wurde nicht destilliert, sondern gleich verseift. Die erhaltenen, fast farblosen Kristalle der *4.5-Benzo-thionaphthen-essigsäure*-(3) schmolzen bei 209–211°.

$C_{14}H_{10}O_2S$ (242.3) Ber. C 69.39 H 4.17 Äquiv.-Gew. 242.3
Gef. C 68.66 H 4.03 Äquiv.-Gew. 239