

OTTO DANN und MICHAEL KOKORUDZ

Mehrkernige Thiophene, VI¹⁾

Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen

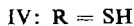
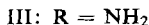
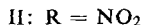
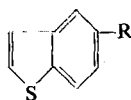
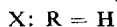
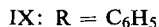
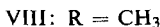
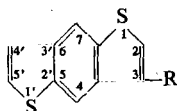
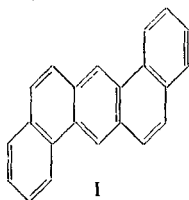
Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 10. August 1956)

Die Synthese des Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthens wird mitgeteilt; dieses liefert kein Addukt mit Maleinsäure-anhydrid.

Vom carcinogenen 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen (I) unterscheidet sich das Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen (X) dadurch, daß die Stelle von zwei Naphthalinring-systemen von zwei ähnlich reaktionsfähigen²⁾ Thiophenringen eingenommen wird.

Als Darstellungsweise bot sich zunächst die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion³⁾ von 3.4'-Dihydroxy-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen] an, dessen Herstellung aus *p*-Phenylen-bis-thioglykolsäure in einem Patent⁴⁾ angegeben wird. Jedoch bemühten wir uns vergeblich, den von vornherein schon recht fragwürdigen⁵⁾, doppelten Ringschluß nach der Versuchsbeschreibung des Patent⁴⁾ mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid durchzuführen oder auch nach unseren eigenen Erfahrungen⁶⁾ mit Fluorwasserstoff. Nachdem auch der einfache Hydroxythionaphthen-Ringschluß der *S*-[Thionaphthenyl-(5)]-thioglykolsäure sich nicht verwirklichen ließ, gliederten wir



¹⁾ V. Mitteil.: O. DANN und M. KOKORUDZ, Chem. Ber. **91**, 172 [1958], vorstehend.

²⁾ III. Mitteil.: O. DANN und H. DISTLER, Chem. Ber. **87**, 365 [1954].

³⁾ F. CHALLENGER und J. L. HOLMES, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1837.

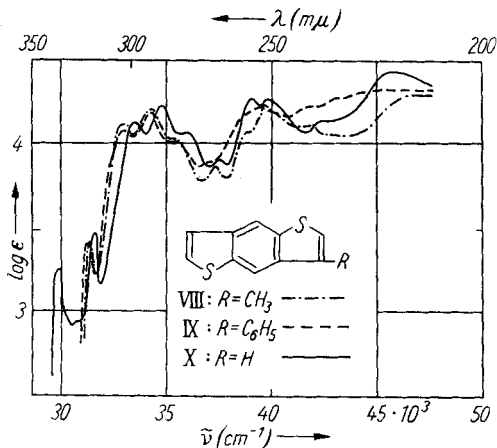
⁴⁾ Amer. Pat. 2094595 vom 14. Nov. 1935, ausgegeben am 5. Okt. 1937 und übertragen von E. HAVAS an E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.; C. **1938** I, 1670.

⁵⁾ Vgl. H. D. HARTOUGH und S. L. MEISEL, Compounds with condensed thiophene rings, S. 383 (Interscience Publishers, Inc., New York und London 1954).

auf folgendem Wege schließlich dem Thionaphthen einen Thiophenring an, ausgehend vom bekannten, in vereinfachter Weise erhaltenen 5-Amino-thionaphthen (III)⁷⁻¹⁰.

Mit der Xanthogenat-Methode¹⁰ läßt sich das 5-Amino-thionaphthen (III) sehr gut in das bei 68–70° schmelzende 5-Mercapto-thionaphthen (IV) überführen, wenn zur Bildung des Zwischenproduktes, des Dithiokohlensäure-*O*-äthylester-*S*-thionaphthenyl-(5)-esters, die Diazoniumsalzlösung nicht abgestumpft wird, wie LEUCKHARDT¹⁰ vorgeschlagen hat, sondern wenn die stark saure Diazoniumsalzlösung zu der mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Kaliumxanthogenat-Lösung gegeben wird. Die mit Chloraceton, ω -Brom-acetophenon und Bromacetaldehyd-dimethylacetal aus 5-Mercapto-thionaphthen (IV) leicht erhältlichen Sulfide V, VI und VII haben wir unter verschiedenen Bedingungen¹⁾ ringgeschlossen zu den gewünschten Verbindungen VIII, IX und X.

Das farblose 3-Methyl-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen] (VIII) liefert ein Pikrat, während die 3-Phenyl-Verbindung IX kein Pikrat bildet.



Abbild. 1. Lichtabsorption von Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen (X), von dessen 3-Methyl- (VIII) und 3-Phenyl-Derivat (IX) in 96-proz. Äthanol

Der Ringschluß des Dimethylacetals VII zum farblosen Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen (X) nach B. D. TILAK¹¹) gelingt besonders gut in Xylol-Lösung. Mit Quecksilber(II)-acetat entsteht aus X in verd. Essigsäure ohne Erwärmen ein Dimercuriacetat, für welches die symmetrische Struktur als 3.4'-Bis-acetoxymcuri-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen] in Betracht kommt, nachdem Thionaphthen offenbar zuerst in 3-Stellung mercuriert wird¹²). Beim Erwärmen von X mit überschüssigem Maleinsäure-anhydrid in der Schmelze oder in Lösung haben wir *kein Addukt* gefaßt,

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

7) K. FRIES, Liebigs Ann. Chem. **454**, 126 [1927]; E. HEMMECKE, Dissertat. Techn. Hochschule Braunschweig 1929.

8) L. F. FIESER und R. G. KENNELLY, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1611 [1935].

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

10) R. LEUCKHARDT, J. prakt. Chem. [2] **41**, 179 [1890].

11) Proc. Indian Acad. Sci. **32**, 390 [1950]; **33**, 35; 71 [1951]; **39**, 14 [1954].

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

was um so bemerkenswerter ist, als nicht nur Anthracen^{13,14}, sondern auch 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen^{15,14}, wenn auch weniger leicht als Anthracen, faßbare Addukte liefern. Demnach darf erwartet werden, daß auch in anderen kondensierten Ring-systemen ein in 2.3-Stellung anellierter Thiophenring die Tendenz zur Dien-Synthese weniger fördert als ein Benzolring an derselben Stelle, während wir früher¹⁶) festgestellt haben, daß ein in 3.4-Stellung anellierter Thiophenring die Dien-Synthese stärker fördert als ein Benzolring.

Die Ultraviolettabsorptionskurve des Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthens (X) (Banden: 334, ~325, 316; 300, 288, ~278, ~266; 256, ~252, ~234, ~220 m μ) entspricht einer um etwa 50 m μ nach dem Kurzwelligen verschobenen Absorptionskurve des 1.2;5.6-Dibenzo-anthracens (I) (Banden: α , 395, 385, 373; p , 351, 336; 322, [~315]; β , 300, 290, 277, 230 m μ ¹⁴), wobei nur die Extinktion der kurzwelligsten Bandengruppe ab 256 m μ bei der Thiophenverbindung X erniedrigt ist.

Um die angenommene Struktur des Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthens (X) sicherzustellen, haben wir schließlich dessen mit Raney-Nickel erhaltenes, flüssiges Entschwefelungsprodukt zu einer nichtschmelzenden, sublimierbaren Säure oxydiert, deren Methylester ebenso wie Terephthalsäure-dimethylester bei 140–141° schmolz.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷)

5-Nitro-thionaphthen-carbonsäure-(2)^{8,9}: 140 g (1 Mol) *o*-Chlor-benzaldehyd¹⁸) wurden nach H. ERDMANN¹⁹) nitrirt; den entstandenen, scharf abgenutzten 5-Nitro-2-chlor-benzaldehyd löste man ohne weitere Reinigung in 700 ccm siedendem 96-proz. Äthanol, welche sich in einem mit mechan. Rührer, weitem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 4-l-Rundkolben befanden. Zu der siedenden Lösung ließ man portionsweise, in etwa 2 Min., so rasch es die heftige Reaktion eben erlaubte, eine heiße Natriumdisulfid-Lösung fließen, welche man kurz vorher aus 120 g (0.5 Mol) wohlkristallisiertem Natriumsulfid, 20 ccm Wasser und 16 g (0.5 g-Atom) Schwefel durch kurzes Aufkochen bereitet hatte²⁰). Als nach weiterem, 10 Min. langem Rühren die Lösung von 60 g (0.25 Mol) wohlkristallisiertem Natriumsulfid und 60 g (1.5 Mol) Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser zugesetzt wurde, färbte sich der durch ausgefallenes, gelbliches Disulfid²⁰) getrübbte Ansatz rotbraun. Innerhalb von etwa 5 Min. bildete sich eine klare, alkalische Lösung des 5-Nitro-2-mercapto-benzaldehyds⁸), der man unter starkem Rühren rasch eine bereitstehende Lösung zusetzte, welche aus 142 g (1.5 Mol) Chlor-essigsäure in 250 ccm Wasser durch Neutralisieren gegenüber Lackmuspapier mit etwa 120 g Natriumcarbonat hergestellt worden war. Die anfänglich heftige Reaktion war nach 1/4 stdg. Rühren abgeklungen, woraufhin der Ansatz über Nacht stehenblieb.

¹³) E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1682, 2194 [1931]; O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 [1931].

¹⁴) E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe (2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).

¹⁵) J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] **1931**, 3273.

¹⁶) II. Mitteil.: O. DANN, M. KOKORUDZ und R. GROPPER, Chem. Ber. **87**, 140 [1954].

¹⁷) Unkorrigierte Schmelzpunktsangaben. — Lichtabsorptionsmessungen mit einem Zeiß-Opton-Spektralphotometer, Modell M4Q. — Mikroanalysen von A. BERNHARDT, Mülheim (Ruhr).

¹⁸) Den FARBENFABRIKEN BAYER danken wir für Lieferungen dieses Produktes.

¹⁹) Liebigs Ann. Chem. **272**, 153 [1893].

²⁰) K. FRIES und G. BROTHUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1630 [1923].

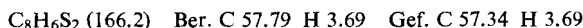
Die am nächsten Tag abgenutzten, gelbbraunen Nadeln löste man in etwa 2 l heißer 2 n NaOH unter Aktivkohlezusatz. Aus der heiß filtrierten, gut gekühlten Lösung kristallisierte gelbstichiges Natriumsalz. Es wurde nach dem Abnutzen in 2 l heißem Wasser aufgerührt und mit überschüssiger verd. Schwefelsäure versetzt. Die anfänglich gallertartige Aufschlammung verwandelte sich beim langsamen Abkühlen unter ständigem Rühren in eine sehr feinkristalline Suspension von 5-Nitro-thionaphthen-carbonsäure-(2)^{8,9)}; Ausb. 88 g (42% d. Th., bezogen auf o-Chlor-benzaldehyd).

5-Nitro-thionaphthen (II)⁸⁾: 30 g (0.14 Mol) der obigen 5-Nitro-thionaphthen-carbonsäure-(2), 150 ccm Chinolin und 8 g Kupferpulver erhitzte man unter Rühren in einem 0.5-l-Rundkolben mit Steigrohr 30 Min. zum leichten Sieden und goß dann den Ansatz in ein Gemisch von 1 l Eiswasser und 150 ccm konz. Salzsäure. Der gut getrocknete Niederschlag wurde im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen. Aus der mit Aktivkohle behandelten Acetonlösung fielen beim Versetzen mit Wasser 18.2 g (75% d. Th.) II.

5-Amino-thionaphthen (III)⁸⁾: Zu dem Gemenge von 70 g (0.4 Mol) II, 120 g (1 g-Atom) feingeraspeltem Zinn und 50 ccm Wasser in einem 2-l-Weithals-Rundkolben goß man 340 ccm (3.4 Mol) konz. Salzsäure. Die üblicherweise von selbst anspringende oder durch kurzes Erwärmen in Gang gebrachte, sehr stürmische Umsetzung mußte durch sofortiges Kühlen mit Eiswasser und Zugabe von Eisbrocken zum Reaktionsgemisch gemäßigt werden. Nach dem Abklingen der Reaktion fügte man weitere 200 ccm (2 Mol) konz. Salzsäure zu und erhitzte 1 Stde. auf dem sied. Wasserbad mit aufgesetztem Kühler. Hierauf wurden vor der Heißfiltration 1 l kochendes Wasser und Aktivkohle zugesetzt. Ein beim Abkühlen auskristallisierendes, farbloses Hexachlorostannat nutschte man ab und zerlegte es durch Aufschlännen in 1.5 l 30-proz. Natronlauge. Das abgetrennte, freie Amin wurde hierauf ohne vorheriges Waschen mit Wasser aus einer siedenden Mischung von etwa 1.2 l Wasser und 180 ccm konz. Salzsäure mit Aktivkohlezusatz und Heißwassertrichterfiltration umgelöst. Das in farblosen Nadeln auskristallisierte Hydrochlorid des 5-Amino-thionaphthens (III) wog 65 g (90% d. Th.).

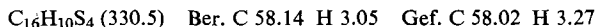
5-Mercapto-thionaphthen (IV): Zu einer auf 0–3° gekühlten Suspension von 18.6 g (0.1 Mol) 5-Amino-thionaphthen-hydrochlorid in 300 ccm Wasser und 60 ccm (0.6 Mol) konz. Salzsäure gab man unter Rühren und Zugabe von Eisstücken tropfenweise 7 g (0.1 Mol) Natriumnitrit in 30 ccm Wasser. Diese eisgekühlte Diazoniumsalzlösung ließ man aus einem Tropftrichter in Anteilen von etwa 50 ccm einer frischen Lösung von 16.1 g (0.1 Mol) Kaliumxanthogenat²¹⁾ und 60 g (0.53 Mol) Natriumcarbonat zufließen; die Lösung befand sich in einem 2-l-Weithals-Rundkolben auf dem Wasserbad und wurde während der Operation bei 70° gehalten.

Nach beendeter Verkokung setzte sich ein rotbraunes, zähes Öl ab, zum größten Teil in etwa 300 ccm Äther löslich. Den Abdampfrückstand der mit Aktivkohle geschüttelten und filtrierten Ätherlösung verseifte man durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß in 150 ccm Methanol mit 16 g (0.4 Mol) Natriumhydroxyd in etwa 20 ccm Wasser; gegen Ende der Verseifung wurden noch 0.5 l heißes Wasser und Aktivkohle zugesetzt. Den filtrierten und stark abgekühlten Verseifungsansatz säuerte man mit verd. Schwefelsäure an. Das Mercaptan IV wurde abgenutzt oder besser ausgeäthert. Der Abdampfrückstand der mit Aktivkohle geschüttelten und über wasserfreiem Calciumchlorid getrockneten Ätherlösung bestand aus 14 g (84% d. Th.) ungereinigtem, zur Weiterverarbeitung geeignetem Mercaptan IV, das aus Äthanol in grünstichig schimmernden Blättchen vom Schmp. 68–70° kristallisierte.

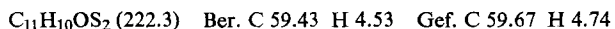


²¹⁾ Bei der Herstellung nach Org. Syntheses, 28, 82, benutzten wir ohne Nachteil Äthanol (96%) an Stelle von absol. Äthanol.

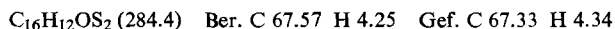
Di-thionaphthenyl-(5)-disulfid fiel beim Einleiten von Luft in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des *Mercaptans IV* aus; grünstichig glänzende Blättchen, aus Eisessig oder Äthanol, Schmp. 123–124°.



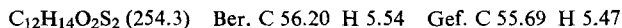
Acetonyl-thionaphthenyl-(5)-sulfid (V): Zu der eisgekühlten Lösung von 18.6 g (~ 0.11 Mol) ungereinigtem *Mercaptan IV* in 100 ccm Methanol, versetzt mit 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser, gab man tropfenweise 12 g (0.13 Mol) *Chloraceton* in 20 ccm Methanol und ließ die Mischung $\frac{1}{2}$ –1 Stde. bei Raumtemperatur weiterreagieren, bevor mit etwa 150 ccm Wasser ein Öl ausgefällt wurde, welches im Kühlschrank träge erstarrte. Aus etwa 50 ccm Methanol (mit Aktivkohlezusatz) wurden im Kühlschrank über Nacht 10 g (45% d. Th.) des schwach gelblich kristallisierten *Sulfids V* vom Schmp. 59–60° erhalten.



Phenacyl-thionaphthenyl-(5)-sulfid (VI): Zu der eisgekühlten Lösung von 18.6 g (~ 0.11 Mol) *IV* in 50 ccm 96-proz. Äthanol, versetzt mit 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser, wurde die Lösung von 20 g (0.1 Mol) ω -*Brom-acetophenon*²²⁾ in 100 ccm 96-proz. Äthanol gegeben und das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stde auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Aus dem wieder abgekühlten Gemisch fällten 500 ccm Eiswasser ein zähes, allmählich erstarrendes braunes Öl. Aus etwa 200 ccm Methanol (mit Aktivkohle) wurden 12 g (43% d. Th.) des schwach gelblich kristallisierten *Sulfids VI* vom Schmp. 82.5–83.5° erhalten.



$[\beta$ -*Dimethoxy-äthyl*]-*thionaphthenyl-(5)-sulfid (VII)*: Die Mischung von 10 g (0.06 Mol) *IV*, 50 ccm Methanol, 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 17 g (0.1 Mol) *Bromacetaldehyd-dimethylacetal*²³⁾ kochte man unter Rückfluß auf dem Wasserbad etwa $\frac{1}{2}$ Stde., versetzte mit etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser und ätherte aus. Bei der Destillation des Rückstandes der getrockneten Ätherlösung gingen unter 0.4 Torr bei 154–156° als Hauptfraktion 8 g (60% d. Th.) *Sulfid VII*, n_D^{21} 1.6226, über.



Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon des [Thionaphthenyl-(5)-mercaptop]-acetaldehyds* schied sich ohne Erwärmen allmählich ab aus dem Ansatz von 1 g VII in 10 ccm Eisessig und 50 ccm einer 3-proz. Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Schwefelsäure-Wasser-Gemisch 1:1. Die aus Eisessig umgelösten, roten Kristalle schmolzen bei 140–141.5°.



3-Methyl-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen] (VIII): Zu 60 ccm, in Eis-Kochsalz-Gemisch auf –15° abgekühlter, konz. Schwefelsäure gab man unter Rühren 1.2 g (5 mMol) feingepulvertes *Sulfid V* und beließ eine weitere Stunde bei –12° bis –15°, bevor das Gemisch in $\frac{1}{2}$ l Eiswasser eingerührt wurde. Man ätherte aus und wusch den Ätherauszug mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser vor dem Trocknen über Calciumchlorid. Der Rückstand der eingedampften Ätherlösung destillierte unter 0.6 Torr im Kugelrohr bei 150–170° Luftbadtemperatur. Das sofort erstarrende Destillat, 0.85 g (77% d. Th.), lieferte beim Um-

²²⁾ 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 $\frac{1}{2}$ –1 Stde. erfolgt, sofort in die 4–5fache Menge Eiswasser gegossen und, wie angegeben, 80% d. Th. farbloses Produkt erhalten. Diese Herstellungsweise ist der Vorschrift nach Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 480, vorzuziehen.

²³⁾ E. M. FILACHIONE, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1705 [1939].

lösen aus Methanol das in farblosen Sternchen kristallisierende *3-Methyl-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen]* (VIII) vom Schmp. 99–100°.

$C_{11}H_8S_2$ (204.3) Ber. C 64.46 H 3.94 S 31.38 Gef. C 64.50 H 3.70 S 30.97

Die orangeroten, aus 96-proz. Alkohol umgelösten Nadeln des *Pikrates* schmolzen bei 154–156°.

$C_{11}H_8S_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (433.4) Ber. N 9.69 Gef. N 9.48

3-Phenyl-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen] (IX): Zu 20 ccm Phosphorsäure, $d = 1.7$, gab man in einem 250-ccm-Enghals-Rundkolben portionsweise 40 g P_2O_5 und ließ das Gemisch etwas abkühlen, bevor man 5 g feingepulvertes *Sulfid VI* unter Umschwenken zufügte. Der mit Gummistopfen verschlossene Ansatz blieb anschließend 2 Stdn. im Trockenschrank bei 100°, wobei öfters kräftig geschüttelt wurde. Dann wurde in etwa 300 ccm Eiswasser eingegossen und ausgeäthert. Der Abdampfdruckstand der mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschenen und über Calciumchlorid getrockneten Ätherlösung destillierte bei 0.4 Torr/180–200° im Kugelrohr. Das gelbstichige, ölige Destillat, 2.8 g (60% d. Th.), erstarrte beim Anreiben mit Äthanol sofort. Aus etwa 50 ccm Äthanol kristallisierte farbloses *3-Phenyl-[thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen]* (IX) vom Schmp. 70.5–71.5°.

$C_{16}H_{10}S_2$ (266.4) Ber. C 72.12 H 3.78 Gef. C 72.05 H 3.59

Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen (X): Zu 60 ccm Phosphorsäure, $d = 1.7$, in einem 250-ccm-Enghals-Rundkolben gab man portionsweise 120 g P_2O_5 und ließ das Gemisch auf etwa 70° abkühlen, bevor man die Lösung von 12 g *Sulfid VII* in 50 ccm wasserfreiem Xylol unter Umschwenken zugeb. Die gleiche Aufarbeitung wie bei IX (2 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 100°, 1 l Eiswasser) ergab einen festwerdenden Ätherrückstand, der, bei 0.4 Torr/125–145° im Kugelrohr destilliert, 7 g (78% d. Th.) eines rasch erstarrenden Öls lieferte. Aus Alkohol kristallisierte das *Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen* (X) in farblosen Blättchen vom Schmp. 117–117.5°.

$C_{10}H_6S_2$ (190.3) Ber. C 63.14 H 3.17 Gef. C 63.51 H 3.39

Das in Alkohol- oder Benzol-Lösung in orangeroten Nadeln erhältliche, aus 96-proz. Alkohol umgelöste *Pikrat* schmolz bei 150–151°.

$C_{10}H_6S_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (419.4) Ber. N 10.01 Gef. N 9.71

Die *Bis-acetoxymercuri*-Verbindung entstand bei Raumtemperatur, als die heiß bereitete und wieder abgekühlte Lösung von 0.5 g X in 30 ccm Eisessig mit 10 ccm einer Lösung von 40 g *Quecksilber(II)-acetat* in 200 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt wurde. Am nächsten Tage wusch man den feinpulverigen, weißen, nichtschmelzbaren und unlöslichen Niederschlag gründlich mit Eisessig und Methanol. Ausb. 1.1 g.

$C_{14}H_{10}Hg_2O_4S_2$ (707.5) Ber. C 23.70 H 1.42 Gef. C 22.69 H 1.65

Terephthalsäure-dimethylester aus *Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen* (X): Die Mischung von 1 g X, 150 ccm 75-proz. Äthanol und 30 g frisch vorbereitetem Raney-Nickel wurde auf dem Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend filtrierte man und ätherte das mit etwa 0.5 l Wasser versetzte Filtrat aus. Der Rückstand, welcher nach Verjagen des Äthers hinterblieb, lieferte bei 35–45°/0.4 Torr im Kugelrohr etwa 0.5 ccm *Destillat*, $n_D^{20.5} 1.5103$, welches im wesentlichen aus 1.4-Diäthyl-benzol bestanden haben dürfte.

Das in 10 ccm Eisessig aufgenommene *Destillat* oxydierte man in einer auf dem sied. Wasserbade erhitzten Mischung von 10 g Chromtrioxyd in 15 ccm Wasser, 50 ccm Eisessig und 16 ccm konz. Schwefelsäure²⁴⁾. Nach 1 Stde. wurde in Eiswasser gegossen, wobei ein geringer, kristalliner *Niederschlag* ausfiel.

²⁴⁾ J. N. OSPENSON, Acta chem. scand. 3, 211 [1949], ref. nach C. 1950 I, 521.

Der Niederschlag löste sich in heißer, verd. Natronlauge und fiel beim Ansäuern in der Hitze als farbloses Kristallpulver aus, welches beim trockenen Erhitzen sublimierte, ohne zu schmelzen.

Beim Überschichten mit überschüssiger äther. Diazomethanlösung löste sich das Kristallpulver über Nacht. Der Ätherrückstand lieferte aus wenig Methanol Kristalle vom Schmp. 140–141°. *Terephthalsäure-dimethylester* schmilzt bei 140°²⁵⁾, 141–142°²⁶⁾.

S-[Thionaphthyl-(5)]-thioglykolsäure: Zu einer Lösung von 18.6 g (~0.11 Mol) ungereinigtem *5-Mercapto-thionaphthen (IV)* in 100 ccm Methanol goß man eine Lösung von 4 g (0.1 Mol) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und hierauf eine mit Na₂CO₃ neutralisierte Lösung von 15 g (0.15 Mol) *Chloressigsäure*, kochte 1/2 Stde. unter Rückfluß und goß anschließend in 1/2 l Wasser. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel ein krist. Niederschlag, der aus etwa 50 ccm verd. Äthanol 10 g (44% d. Th.) *S-[Thionaphthyl-(5)]-thioglykolsäure* vom Schmp. 98–99° ergab.

Bei der Äquivalentgewichtsbestimmung neutralisierten 210 mg Säure, C₁₀H₈O₂S₂ (224.3), 9.43 ccm 0.1 n methanol. KOH, was einem Mol.-Gew. 223 entspricht.

Das bei 24stdg. Aufbewahren von 5 g Säure in 150 ccm techn., wasserfreier Flußsäure erhaltene Reaktionsprodukt löste sich in verd. Natronlauge. Diese Lösung lieferte mit K₃[Fe(CN)₆] keine Spur eines Thioindigo-Farbstoffes.

²⁵⁾ H. SCHWANERT, Liebigs Ann. Chem. **132**, 269 [1864].

²⁶⁾ N. ZELINSKY und N. GLINKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2310 [1911].