

FRIEDHELM KORTE und FRIEDRICH-FRANZ WIESE

Acyl-lacton-Umlagerung, XXX¹⁾**Beiträge zur Synthese von α -Acyl- δ -thiol-lactonen und Δ^2 -Dihydrothiopyranen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 18. Januar 1964)

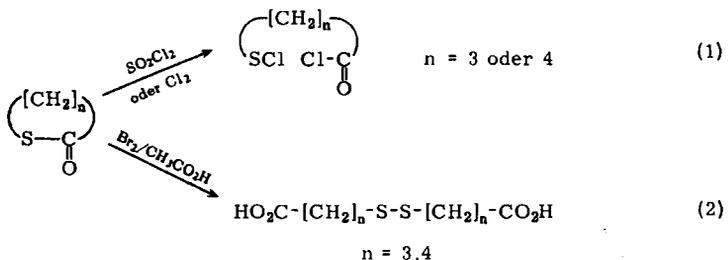
δ -Acetylmercapto- α -acyl-valeriansäureester cyclisieren unter Magnesium-äthylat-Katalyse zu α -Acyl- δ -thiol-lactonen, wobei Äthylacetat abgespalten wird. Die Darstellung einer Reihe von α -Acyl- δ -thiol-lactonen sowie des [δ -Thiol-valerolacton]- α -phosphonsäure-diäthylesters wird beschrieben. — Durch protonenkatalysierte Alkohololyse von δ -Acetylmercapto-ketonen sind eine Reihe von Δ^2 -Dihydrothiopyranen leicht darstellbar.

F. KORTE und Mitarbb.²⁻⁵⁾ berichteten kürzlich über die Darstellung verschiedener γ - und δ -Thiol-lactone, deren Acylierung und Umlagerung.

Dabei zeigte sich, daß die Acylierung von Thiollactonen durch Esterkondensation z. T. mit Schwierigkeiten verbunden ist. Es bestand somit Interesse an einem einfachen Verfahren zur Darstellung substituierter, speziell α -acylierter Thiollactone.

DIE HALOGENOLYSE VON THIOLLACTONEN

Eine allgemeine Methode, um α -acylierte Lactone, wie z. B. γ -Butyrolacton- α -phosphonsäure-diäthylester⁶⁾ oder γ -Butyrolacton- α -sulfonsäure⁷⁾, darzustellen, geht von den α -Halogen-lactonen aus. Während diese leicht zugänglich sind⁸⁾, führt der Versuch, *Thiol*-lactone nach Cl_2 oder SO_2Cl_2 zu chlorieren, zur Halogenolyse der Thioesterbindung⁹⁾ (1).



1) XXIX. Mitteil.: F. KORTE und F. WÜSTEN, Chem. Ber. 96, 2841 [1963].

2) F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. 90, 1290 [1957].

3) F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. 91, 1397 [1958].

4) F. KORTE und K. H. BÜCHEL, Chem. Ber. 93, 1021 [1960].

5) F. KORTE und H. CHRISTOPH, Chem. Ber. 94, 1966 [1961].

6) H. RÖCHLING, Dissertat. Univ. Bonn 1961.

7) D. HAUSIGK, Dissertat. Univ. Bonn 1963.

8) H. PLEININGER, Chem. Ber. 83, 265 [1950]; A. F. WAGNER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 5142 [1955].

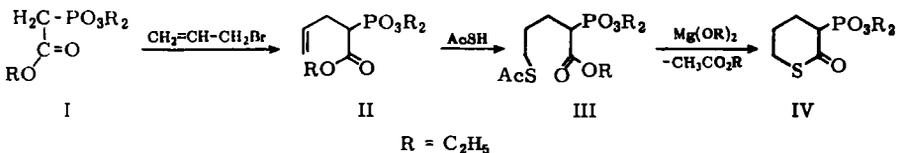
9) FR. FR. WIESE, Dissertat. Univ. Bonn 1963.

Eine analoge Reaktion beobachteten K. FRIES und W. BUCHLER¹⁰⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf Thiolbenzoesäure-[2,4-dinitro-phenylester].

Brom/Eisessig reagiert mit Thiollactonen unter Ringöffnung zu den entsprechenden Disulfid-carbonsäuren⁹⁾ (2).

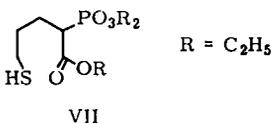
[δ -THIOL-VALEROLACTON]- α -PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER

Da α -Halogen-thiollactone nicht darstellbar waren, wurde die Synthese des [δ -Thiol-valerolacton]- α -phosphonsäure-diäthylesters (IV) auf einem anderen Wege durchgeführt. Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (I), dargestellt nach A. E. ARBUSOW und A. A. DUNIN¹¹⁾, wurde C-allyliert und an das entstandene II unter



Peroxydkatalyse¹²⁾ Thioessigsäure addiert (III). Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um III unter Essigsäure-äthylester-Abspaltung zu IV zu cyclisieren. Katalysator ist Magnesiumäthylat.

Die Reaktion gleicht formal einer basenkatalysierten Umesterung; Verwendung von Alkalialkoholaten zur Katalyse verbietet sich, da sie bei Thiollactonen zur irreversiblen Ringöffnung führt³⁾. Magnesiumäthylat erwies sich als optimal, da es basisch genug ist, um die Umesterung zu katalysieren, seine Basizität aber nicht ausreicht, den entstandenen Thiollactonring zu öffnen.



Die Verbindung IV zeigt im IR-Spektrum die für δ -Thiol-lactone charakteristische Absorption bei 1655/ cm^3). Sie ist im Gegensatz zu den Vorstufen II und III leicht wasserlöslich.

Protonenkatalysierte Alkohololyse von IV führt zum [4-Mercapto-1-äthoxycarbonyl-butan]-phosphonsäure-diäthylester (VII). Unter analogen Bedingungen entsteht VII auch aus III, womit die Struktur von IV hinreichend bestätigt ist.

SYNTHESE VON α -ACYL- δ -THIOL-LACTONEN

Die sehr glatt verlaufende Darstellung eines Thiollactonringes unter Mg(OR)_2 -Katalyse legte es nahe, dieses Syntheseprinzip auch zur Darstellung von α -Acyl- δ -thiol-lactonen auszunutzen.

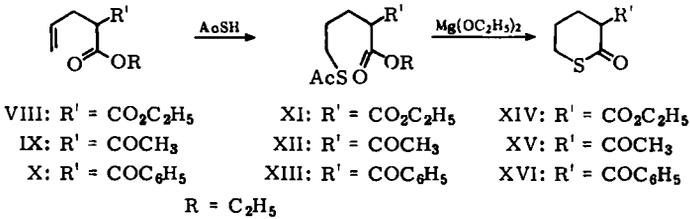
Die Addition von Thioessigsäure an Allylmalonester (VIII), -acetessigester (IX) und -benzoylessigester (X) verläuft glatt, ebenso die Cyclisierung mit $\text{Mg(OC}_2\text{H}_5)_2$.

Die Reaktion eignet sich allgemein zur Darstellung substituierter Thiollactone⁹⁾. Die Verbindung XV ist identisch mit einer authentischen³⁾ Probe, XIV und XVI

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 454, 228 [1927].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 291 [1927].

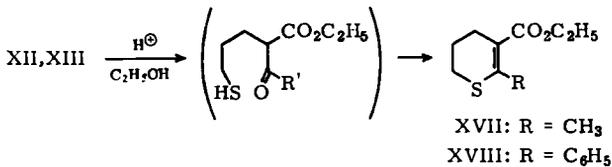
¹²⁾ R. BROWN und W. E. JONES, J. chem. Soc. [London] 1951, 2123.



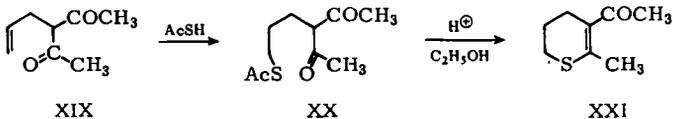
zeigen die für δ -Thiol-lactone charakteristische $\text{C}=\text{O}$ -Bande³⁾ im IR-Spektrum. XVI kristallisiert und liegt dann in der Keto-Form vor.

DARSTELLUNG VON Δ^2 -DIHYDROTHIOPYRANEN

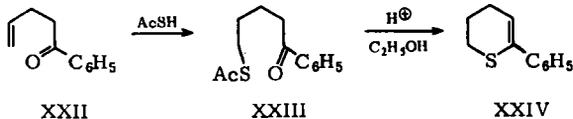
Die Umlagerung von α -Acyl-thiollactonen²⁻⁴⁾ verläuft über die Zwischenstufe der ω -Mercaptane. Da die protonenkatalysierte Alkohololyse von III zum Mercaptan VII führt, ist es möglich, die Umlagerungsprodukte von XV und XVI direkt aus den Acetylmercaptoverbindungen XII und XIII in guten Ausbeuten darzustellen:



Auch durch Acyllacton-Umlagerung nicht mehr zugängliche Δ^2 -Dihydrothiopyrane sind auf diesem Wege aus den entsprechenden Acetylmercaptoketonen leicht darstellbar. An Allylacetylaceton (XIX)¹³⁾ wird Thioessigsäure zu XX addiert und das Addukt mit siedender wäßrig-äthanolischer Salzsäure behandelt:



Schließlich wurde auf dem gleichen Wege aus dem Addukt von Thioessigsäure an Allylacetophenon (XXII) das 2-Phenyl- Δ^2 -dihydrothiopyran (XXIV) synthetisiert:



¹³⁾ K. FETTE, Dissertat. Univ. München 1894; L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3157 [1912].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Äthoxycarbonylmethan-phosphonsäure-diäthylester (I): 270 g *Chloressigsäure-äthylester* (2.20 Mol) werden mit 332 g *Triäthylphosphit* (2.00 Mol) vermengt und 3 Stdn. auf 120–135° erwärmt. Das entstehende *Äthylchlorid* wird kondensiert und ausgewogen, der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.05} 72–80°, Ausb. 420 g (93% d. Th.), n_D^{20} 1.4320.

[1-Äthoxycarbonyl- Δ^3 -buten]-phosphonsäure-diäthylester (II): 224 g *I* und 168 g *Allylbromid* (1.40 Mol) werden vermengt; dazu tropft man bei 60° im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 1.2 Mol *Na-Äthylat* (82 g, aus 27.5 g Na) in 500 ccm absol. Äthanol. Es scheidet sich NaBr ab. Anschließend erhitzt man noch 1 Stde. unter Rückfluß, destilliert dann das Äthanol i. Vak. ab, nimmt mit Äther auf, saugt vom NaBr ab, entfernt den Äther i. Vak. und destilliert den Rückstand. Sdp._{0.05} 95–110°, Ausb. 223 g (85% d. Th.), n_D^{20} 1.4490.

[4-Acetylmercapto-1-äthoxycarbonyl-butan]-phosphonsäure-diäthylester (III): 223 g *II* (0.850 Mol) — frisch destilliert — werden bei Raumtemperatur mit 0.5 g Dibenzoilperoxyd und unmittelbar danach mit 76 g (1.0 Mol) reiner *Thioessigsäure* versetzt, die zuvor bei 40°/300 Torr destilliert werden muß. Die Reaktion setzt spontan ein, evtl. nach kurzem Anwärmen auf 40–50°. Nach 5 Min. ist die Temperatur auf ca. 120° angestiegen. Man läßt 14 Stdn. stehen und saugt anschließend i. Vak. bei 90° die überschüss. Thioessigsäure ab. Destillation i. Hochvak. ergibt 249 g (86% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp._{0.05} 149–152°, n_D^{20} 1.4715, UV-Absorption: λ_{\max} 232 m μ ($\log \epsilon = 3.70$); IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ 1690 und 1730/cm.

$C_{13}H_{25}O_6PS$ (340.4) Ber. C 45.87 H 7.40 P 9.10 S 9.41

Gef. C 45.95 H 7.06 P 9.20 S 9.46

III ist in Wasser schlecht, in den gängigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

(δ -Thiol-valerolacton)- α -phosphonsäure-diäthylester (IV): 30.0 g *III* und 12.0 g *Magnesium-äthylat* sowie 150 ccm absol. Xylol werden in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben (der Kühler wird mit Wasser von 90° gespeist) zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von 40 Min. destillieren etwa 15 ccm einer Flüssigkeit ab, die zum größten Teil aus Essigester besteht.

Nach dem Erkalten nimmt man mit 200 ccm Äther auf, schüttelt kurz mit eiskalter 2*n* HCl, danach mit wenig Wasser und NaHCO₃-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittelgemisch im Wasserstrahlvak. über eine Kolonne. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.05} 95–110°, Ausb. 12.5 g (56% d. Th.), n_D^{20} 1.5020. UV: λ_{\max} 242 m μ ($\log \epsilon = 3.60$); IR: $\nu_{C=O}$ 1655/cm.

$C_9H_{17}O_5PS$ (252.3) Ber. C 42.85 H 6.79 P 12.28 S 12.71

Gef. C 43.6 H 6.9 P 12.4 S 12.3

[4-Mercapto-1-äthoxycarbonyl-butan]-phosphonsäure-diäthylester (VII): 34 g *III* werden in 150 ccm 5-proz. äthanol. Salzsäure gelöst und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.05} 115–120°, Ausb. 26 g (78% d. Th.), n_D^{20} 1.4730. UV: λ_{\max} 210 m μ ($\log \epsilon = 3.16$); IR: $\nu_{C=O}$ 1730/cm.

$C_{11}H_{23}O_5PS$ (298.3) Ber. P 10.38 S 10.75 Gef. P 10.42 S 11.17

δ -Acetylmercapto- α -äthoxycarbonyl-valeriansäure-äthylester (XI): 165 g *Allylmalonsäure-diäthylester* (VIII) werden analog zur Vorschrift für III mit 1 g Dibenzoilperoxyd und 76 g reiner *Thioessigsäure* umgesetzt. Die Reaktion verläuft heftiger als bei III. Die weitere Behandlung geschieht, wie unter III angegeben. XI ist eine farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Äthanol, Äther, Chloroform und Benzol. Sdp._{0.05}

112–114°, Ausb. 180 g (87% d. Th.), n_D^{20} 1.4685. UV: λ_{\max} 230 m μ ($\log \epsilon = 3.71$); IR: $\nu_{C=O}$ 1730 und 1695/cm.

$C_{12}H_{20}O_5S$ (276.3) Ber. C 52.16 H 7.30 S 11.58 Gef. C 52.81 H 7.25 S 12.07

α -Äthoxycarbonyl- δ -thiol-valerolacton (XIV): 30 g XI (0.11 Mol) werden mit 12 g $Mg(OC_2H_5)_2$ (0.11 Mol) und 100 ccm absol. Xylol versetzt und, wie unter IV beschrieben, 30 Min. erhitzt; Aufarbeitung wie dort. Sdp._{0.05} 85°, Ausb. 15.5 g (79% d. Th.), n_D^{20} 1.5070. UV: λ_{\max} 238 m μ ($\log \epsilon = 3.65$); IR: $\nu_{C=O}$ 1735 und 1675/cm.

$C_8H_{12}O_3S$ (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 S 17.00 Gef. C 51.53 H 6.67 S 17.09

δ -Acetylmercapto- α -acetyl-valeriansäure-äthylester (XII): 170 g Allylacetessigester (IX) werden mit 1 g Dibenzoylperoxyd und unmittelbar danach mit 84 g reiner Thioessigsäure (1.1 Mol) versetzt. Nach vorsichtigem Schütteln steigt die Temperatur unter Aufsieden der Reaktionsmischung auf 130–140°. Man läßt 14 Stdn. stehen und arbeitet entspr. III auf. XII ist ein farb- und geruchloses Öl, unlöslich in Wasser, löslich in Äthanol, Äther, Chloroform und Benzol. Sdp._{0.05} 110–120°, Ausb. 210 g (84% d. Th.), n_D^{20} 1.4784. UV: λ_{\max} 230 m μ ($\log \epsilon = 3.74$); IR: $\nu_{C=O}$ 1740, 1715 und 1690/cm.

$C_{11}H_{18}O_4S$ (246.3) Ber. C 53.65 H 7.37 S 12.99 Gef. C 53.91 H 7.26 S 13.10

α -Acetyl- δ -thiol-valerolacton (XV): 30.0 g XII werden, wie bei IV beschrieben, zur Reaktion gebracht; der nach der Reaktion zurückbleibende Sirup wird i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, die beim Aufbewahren im Kühlschrank teilweise kristallisiert. Sdp._{0.05} 65–68°, Ausb. 16.3 g (84% d. Th.). $FeCl_3$ -Reaktion: blau. UV: λ_{\max} 300 m μ ($\log \epsilon = 3.86$); IR: $\nu_{C=O}$ 1715 und 1665/cm.

$C_7H_{10}O_2S$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.17 H 6.96

δ -Acetylmercapto- α -benzoyl-valeriansäure-äthylester (XIII): 116 g Allyl-benzoylessigsäure-äthylester (0.50 Mol) werden mit 1 g Dibenzoylperoxyd und unmittelbar danach mit 42 g (0.55 Mol) reiner Thioessigsäure versetzt. Nach Vorerwärmen auf 50° setzt die Reaktion ein, die jedoch träger verläuft als die Thioessigsäureadditionen bei III, XI und XII. Die Temperatur steigt langsam auf 120° an. Danach läßt man unter Wärmeisolation langsam abkühlen und 14 Stdn. stehen. Die weitere Aufarbeitung geschieht analog zu III. XIII ist ein farb- und geruchloses Öl, unlöslich in Wasser, löslich in Äthanol, Äther, Ligroin, Aceton, Chloroform und Benzol. Sdp._{0.05} 155°, Ausb. 111 g (72% d. Th.), n_D^{20} 1.5343. UV: λ_{\max} 208, 242 m μ ($\log \epsilon = 4.23, 4.27$); IR: $\nu_{C=O}$ 1735 und 1685/cm.

$C_{16}H_{20}O_4S$ (308.4) Ber. S 10.47 Gef. S 10.4

α -Benzoyl- δ -thiol-valerolacton (XVI): 20 g XIII (65 mMol) (es kann auch das undestillierte Rohaddukt XIII verwendet werden) versetzt man mit 10 g $Mg(OC_2H_5)_2$ (85 mMol) und 100 ccm absol. Xylol. Die weitere Behandlung geschieht, wie unter III angegeben. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel zurückbleibende, zähe Sirup wird mit 20 ccm Methanol versetzt und 14 Stdn. bei 0° aufbewahrt; es scheidet sich ein feines Kristallpulver ab. Das Filtrat wird eingengt, erneut mit etwas Methanol versetzt und analog behandelt; nach nochmaliger Wiederholung erhält man insgesamt 10.5 g eines farblosen Pulvers. Ausb. 73.5% d. Th., Schmp. 113–115° (3 mal aus Methanol). UV: λ_{\max} 208, 247, 315 m μ ($\log \epsilon = 3.95, 4.26, 3.62$); IR: $\nu_{C=O}$ 1685 und 1635/cm. $FeCl_3$ -Reaktion nach 2stdg. Stehenlassen: blauviolett.

$C_{12}H_{12}O_2S$ (220.3) Ber. C 65.44 H 5.49 S 14.53 Gef. C 65.76 H 5.52 S 14.31

2-Methyl-3-äthoxycarbonyl- Δ^2 -dihydrothiopyran (XVII): 30 g XII (0.12 Mol) werden in 300 ccm 10-proz. äthanol. Salzsäure gelöst und 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird

das Äthanol i. Vak. so lange abdestilliert, bis die Flüssigkeit sich trübt. Man nimmt in Methylenchlorid auf, wäscht mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung und trocknet mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rest i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp._{0.05} 69°, Ausb. 18.5 g (82% d. Th.), n_D^{20} 1.5350. UV: λ_{max} 283 m μ (log ϵ = 4.18); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1695/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (186.3) Ber. S 17.18 Gef. S 17.15

2-Phenyl-3-üthoxycarbonyl- Δ^2 -dihydrothiopyran (XVIII): In 350 ccm Äthanol werden 30 g HCl gelöst und dazu 20 g XIII gegeben; die Lösung wird 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Behandlung geschieht analog zu VII. Farbloses Öl, Sdp._{0.05} 120°, Ausb. 13 g (81% d. Th.), n_D^{20} 1.5905. UV: λ_{max} 208, 232, 287 m μ (log ϵ = 3.87, 3.93, 4.05); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1690/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 S 12.89 Gef. C 67.62 H 6.81 S 12.9

2-Phenyl- Δ^2 -dihydrothiopyran-carbonsäure-(3): 3 g XVIII werden mit 50-proz. Kalilauge in der Hitze verseift. Nach dem Erkalten wird mit 2n HCl angesäuert, die ausgefallene Carbonsäure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Ligroin farblose Säulen, Schmp. 162°. Ausb. 2 g (75% d. Th.). UV: λ_{max} 210, 227, 283 m μ (log ϵ = 3.84, 3.97, 3.97); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1650/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.44 H 5.49 S 14.53 Gef. C 65.29 H 5.38 S 14.40

6-Acetylmercapto-3-acetyl-hexanon-(2) (XX): 95 g Allylacetylaceton (XIX)¹³⁾ (0.68 Mol) werden analog III unter Zusatz von 1 g Dibenzoylperoxyd mit 60 g reiner Thioessigsäure (0.79 Mol) umgesetzt. Die Reaktion ist heftig; die Temperatur steigt auf über 150°. Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter III angegeben. Sdp._{0.05} 98–102°, Ausb. 128 g (88% d. Th.), n_D^{20} 1.4978. UV: λ_{max} 232, 290 m μ (log ϵ = 3.68, 3.58); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1690/cm. FeCl_3 -Reaktion: violett.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (216.3) Ber. S 14.80 Gef. S 14.63

2-Methyl-3-acetyl- Δ^2 -dihydrothiopyran (XXI): 21.6 g XX (100 mMol) werden in 150 ccm Äthanol gelöst und dazu 50 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure gegeben. Man erhitzt unter Rückfluß und entnimmt alle 10 Min. eine kleine Probe (0.1 ccm), löst sie in Methanol, neutralisiert mit festem NaHCO_3 und prüft mit FeCl_3 auf Enolreaktion. Tritt keine violette Färbung mehr auf, kühlt man ab, neutralisiert mit festem NaHCO_3 , nimmt mit 300 ccm Wasser auf und extrahiert mit 2 mal 100 ccm Methylenchlorid. Die organische Phase trocknet man mit MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei 20°. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.05} 59°, Ausb. 10.5 g (68% d. Th.), n_D^{20} 1.5705. UV: λ_{max} 208, 300 m μ (log ϵ = 3.48, 4.14); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1665/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}$ (156.2) Ber. C 61.51 H 7.57 S 20.49 Gef. C 61.24 H 7.68 S 20.45

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 156° (3 mal aus Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (336.4) Ber. N 16.66 Gef. N 16.43

Semicarbazon: Schmp. 212–213° (2 mal aus Methanol).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$ (213.3) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 S 15.01
Gef. *) C 51.0 H 6.76 N 19.5 S 15.3

*) CHN-Automat

5-Acetylmercapto-1-phenyl-pentanon-(1) (XXIII): 40 g Allylacetophenon (0.25 Mol) werden mit 0.5 g Dibenzoylperoxyd und 23 g Thioessigsäure, wie unter III beschrieben, umgesetzt. Nach dem Abdampfen der überschüss. Thioessigsäure läßt man den Rückstand erkalten, wobei er, evtl. nach Anreiben mit einem Glasstab, kristallisiert. Aus Ligroin farblose Blätt-

chen vom Schmp. 67–69°. Ausb. 31 g (53 % d. Th.). UV: λ_{\max} 209, 237 m μ ($\log \epsilon = 4.00, 4.32$). IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1685/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (236.2) Ber. S 13.55 Gef. S 13.73

2-Phenyl- Δ^2 -dihydrothiopyran (XXIV): 30 g *XXIII* werden in 300 ccm Äthanol gelöst und dazu 20 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach 3 stdg. Sieden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung in 2000 ccm Wasser gegossen und anschließend mit 3 mal 100 ccm Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit NaHCO_3 -Lösung, trocknet anschließend mit MgSO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei 30° Badtemperatur. Destillation des Rückstandes ergibt 19 g (85 % d. Th.) eines farblosen Öles, Sdp._{0.05} 82°. Die Substanz kristallisiert beim Anreiben mit einem Glasstab, Schmp. 36° (3 mal aus Methanol), n_D^{20} 1.6205 (unterkühlt). UV: λ_{\max} 210, 224, 275 m μ ($\log \epsilon = 4.00, 4.16, 3.65$). IR: $\nu_{\text{aromat. C=C}}$ 1595, 1610/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}$ (176.3) Ber. C 74.97 H 6.86 S 18.16 Gef. C 74.75 H 6.87 S 17.89