

Adolf W. Wagner

Notiz über eine vereinfachte Methode zur Darstellung von Thiophenolen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 22. Juni 1965)

Als Ausgangsprodukte für die Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen benötigten wir größere Mengen verschiedener Thiophenole. Diese können aus aromatischen Sulfochloriden durch Reduktion mit Metallen und Säure¹⁾ dargestellt werden. Da sich die Ansätze bei diesem Verfahren jedoch im Laboratorium nicht ohne weiteres vergrößern lassen, haben wir eine einfachere Methode zur Darstellung dieser Verbindungen ausgearbeitet.

Über die Reduktion von Sulfochloriden mit Jodwasserstoff liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor. Erstmals wurde sie wohl von Cleve beschrieben²⁾. Es wurden jedoch, auch bei Anwendung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure³⁾, im wesentlichen Disulfide isoliert; bei der Reduktion mit Alkalijodiden in Aceton oder Eisessig wurden Disulfide und deren Oxydationsprodukte erhalten⁴⁾. Kawahara⁵⁾, der neuerdings die Reduktion der Sulfochloride mit Phosphor und katalytischen Mengen Jod untersuchte, isolierte in allen Fällen mit guten Ausbeuten die Disulfide. Miescher und Billeter⁶⁾ sowie Kiss und Vinkler⁷⁾ konnten dagegen in Phosphorsäure Sulfochloride in kleinen Ansätzen mit Phosphor und Kaliumjodid zu den Thiophenolen reduzieren.

Wir haben nun aromatische Sulfochloride in siedendem Eisessig mit rotem Phosphor und katalytischen Mengen Jod reduziert und die entstandenen Thiophenole durch Wasserdampfdestillation isoliert. Wir erhielten so auch bei relativ großen Ansätzen die Thiophenole in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

- 1) A. Schöberl und A. Wagner in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 29, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955. Gattermann-Wieland, Praxis des organischen Chemikers, 40. Aufl., S. 177, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1961. Organikum, 2. Aufl., S. 513, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963. A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 827, Verlag Longmans, Green & Co. Ltd., London 1961. Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 504, Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1932.
- 2) P. T. Cleve, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1534 (1887); **21**, 1099 (1888); **23**, 962 (1890).
- 3) A. Ekblom, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 335 (1891); **35**, 651 (1902); F. Challenger, S. A. Müller und G. M. Gibson, J. chem. Soc. [London] **1948**, 769.
- 4) E. Gebauer-Fühlneegg und F. Riesenfeld, Mh. Chem. **47**, 185 (1926); E. Gebauer-Fühlneegg, E. Riesz und S. Ilse, ebenda **49**, 41 (1928); A. Perret und R. Perrot, Bull. Soc. chim. France [5] **1**, 1531 (1934), C. **1935**, II, 1519.
- 5) K. Kawahara, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **77**, 959, 963, 965, 969, 972, 977, 980, 982 (1957), C. A. 2791 (1958).
- 6) K. Miescher und J. R. Billeter, Helv. chim. Acta **22**, 601 (1939).
- 7) J. Kiss und E. Vinkler, Acta Univ. Szeged., Chem. et Phys. **3**, 75 (1950), C. A. **47**, 110 (1953).

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter bzw. Steigrohr (für feste Sulfochloride) werden unter Rühren 1 l Eisessig, 250 g (8 Mol) *roter Phosphor* und 12 g (95 mMol) *Jod* im Ölbad zum Sieden erhitzt. Dann wird 0.1 Mol *Sulfochlorid* zugetropfelt bzw. portionsweise durch das Steigrohr eingetragen. Nachdem die Reduktion unter Aufsieden der Lösung und Entwicklung von Joddämpfen angesprochen ist, wird die Heizung abgestellt und das restliche *Sulfochlorid* (3.3 Mol) nach und nach derart zugegeben, daß das Gemisch im Sieden bleibt, aber keine Joddämpfe aus dem Rückflußkühler entweichen. Nach beendeter Zugabe des Sulfochlorids wird noch 2–3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann vorsichtig Wasser zugegeben (180 ccm), nochmals 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend mit Wasserdampf destilliert.

Bei flüssigen Thiophenolen wird die organische Phase des Destillats im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. Phase mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird das *Thiophenol* i. Vak. destilliert. Bei festen Thiophenolen wird das Destillat filtriert und das Produkt aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Beispiele

Thiophenol: Aus 600 g (3.4 Mol) *Benzolsulfochlorid* werden 342 g (91%) farbloses Öl, Sdp.₅₀ 87°, erhalten. Lit.⁸⁾: Sdp.₅₀ 86.2°.

p-Thiokresol: Aus 648 g (3.4 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* werden 380 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 43°, erhalten. Lit.⁸⁾: Schmp. 43°.

p-Chlor-thiophenol: Aus 718 g (3.4 Mol) *p-Chlor-benzolsulfochlorid* werden 450 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 53°, erhalten. Lit.⁸⁾: Schmp. 54°.

p-Methoxy-thiophenol: Aus 530 g (2.57 Mol) *p-Methoxy-benzolsulfochlorid*, 200 g *rotem Phosphor* und 9 g *Jod* in 750 ccm Eisessig werden 226 g (63%) farbloses Öl, Sdp.₂₀ 138–140°, n_D^{20} 1.5868, erhalten. Lit.⁹⁾: Sdp. 227–229°, n_D^{20} 1.5872.

β -*Thionaphthol*: Aus 185 g (0.82 Mol) β -*Naphthalinsulfochlorid*, 60 g *rotem Phosphor* und 4 g *Jod* in 170 ccm Eisessig werden 117 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 81°, erhalten. Lit.⁸⁾: Schmp. 81°.

8) E. E. Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol. I, S. 71–73, Chemical Publishing Co., Inc., New York 1958.

9) F. Taboury, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 837 (1905), C. 76 II, 618 (1905). [286/65]

© Verlag Chemie, GmbH, 1966 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchwh d — Telegrammadresse: Chemie Verlag Weinheim/Bergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 260. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 23. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.