

Karl Gewald und Gerhard Neumann¹⁾

Heterocyklen aus CH-aciden Nitrilen, XIV²⁾

2-Amino-thionaphthene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 11. Dezember 1967)

2-Amino-4.5-tetramethylen-thiophene werden mit Schwefel zu 2-Amino-thionaphthen-Derivaten dehydriert. Über die 2-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(3), deren chemisches Verhalten beschrieben wird, ist auch das 2-Amino-thionaphthen zugänglich.

Die Darstellungsmöglichkeiten für 2-Amino-thionaphthene (mit freier 3-Stellung, sonst vgl. I. c.³⁾) sowie deren Folgereaktionen sind bekanntlich dadurch eingeschränkt, daß einmal die Nitrierung des Thionaphthens nur in untergeordnetem Maße in der 2-Stellung erfolgt^{4, 5)} und daß andererseits die Elektrophilie des Ring-C-Atoms in Position 2 leicht zu unerwünschten Reaktionen (z. B. zur hydrolytischen Ringspaltung) führt⁵⁾. 2-Amino-thionaphthen selbst wurde erst in jüngster Zeit von Stacy und Mitarbb.⁶⁾ aus *o*-Benzylmercapto-benzylcyanid erstmals in Substanz synthetisiert. Inzwischen ist auch von Van Zyl et al.⁴⁾ ein weiterer Weg zum 2-Amino-thionaphthen, ausgehend vom 3-Brom-2-nitro-thionaphthen, angegeben worden.

Eine vor einiger Zeit von uns beschriebene, einfache Synthesemöglichkeit für 2-Amino-thiophene, die auf der basenkatalysierten Umsetzung von Carbonylverbindungen mit methylenaktiven Nitrilen und Schwefel basiert, liefert insbesondere mit Cyclohexanon als Carbonylkomponente sehr gute Ausbeuten, wobei die 2-Amino-4.5-tetramethylen-thiophene **1** (Ac = H) entstehen^{7, 8)}. Es lag deshalb nahe, die Methode (wie wir bereits angedeutet haben⁹⁾) auch zur Darstellung von 2-Amino-thionaphthen-Derivaten heranzuziehen¹⁰⁾.

Die Dehydrierung der acetylierten Amino-tetrahydro-thionaphthene vom Typ **1** läßt sich am besten mit Schwefel bei 210—220°, vorteilhaft in Phthalsäure-dimethyl-

1) Diplomarb. G. Neumann, Techn. Universität Dresden 1966.

2) XIII. Mittel.: K. Gewald, Chem. Ber. **101**, 383 (1968).

3) D. A. Shirley, M. J. Danzig und F. C. Canter, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3278 (1953).

4) G. Van Zyl, C. J. Bredeweg, R. H. Rynbrandt und D. C. Neckers, Canad. J. Chem. **44**, 2283 (1967).

5) Vgl. H. D. Hartough und S. L. Meisel, Compounds with condensed thiophene rings, S. 51, Interscience Publishers, Inc., New York 1954.

6) G. W. Stacy, F. W. Villaescusa und T. E. Wollner, J. org. Chemistry **30**, 4074 (1965).

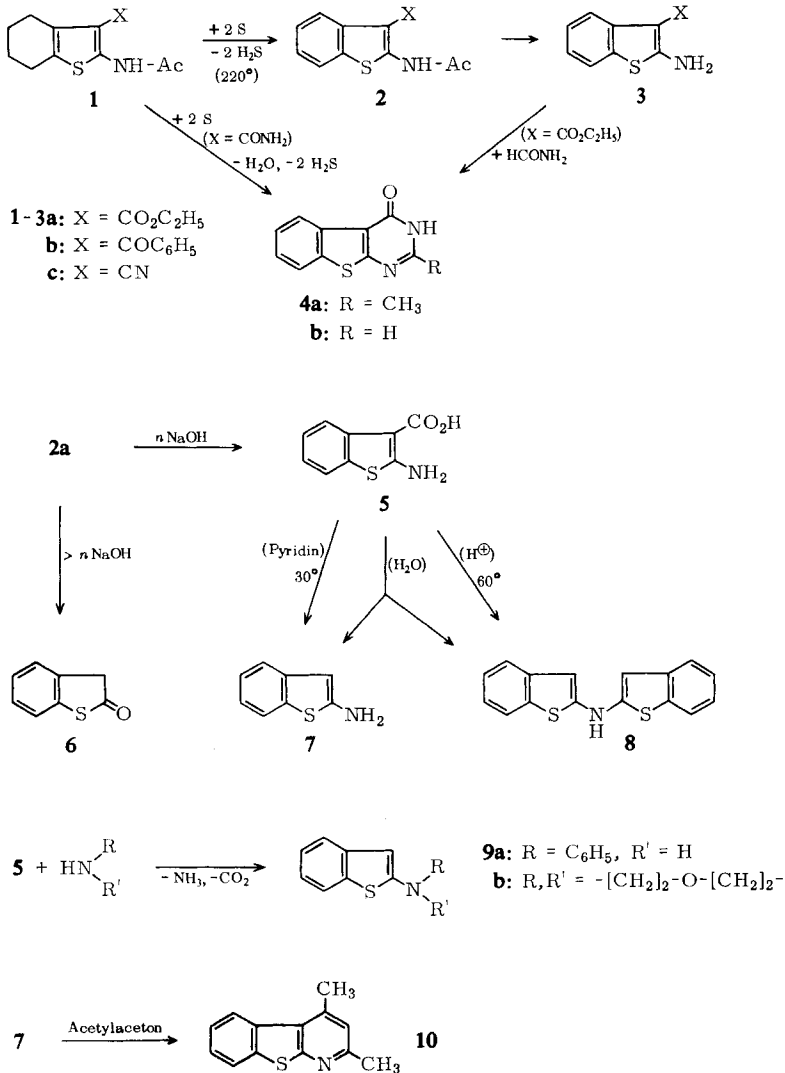
7) K. Gewald, E. Schinke und H. Böttcher, Chem. Ber. **99**, 94 (1966); K. Gewald, Z. Chem. **2**, 305 (1962).

8) Vgl. W. J. Schwedow und A. N. Grinew, J. org. Chem. (russ.) **1**, 2228 (1965).

9) K. Gewald, G. Neumann und H. Böttcher, Z. Chem. **6**, 261 (1966).

10) H. Böttcher, Diplomarb., Techn. Universität Dresden 1963.

ester, bewerkstelligen. Glatt und mit Ausbeuten von 90% und 63% verläuft die Reaktion zu **2** allerdings nur mit dem Ester **1a** und dem Keton **1b**. **1c** – erhältlich durch gleichzeitige Acetylierung und Dehydratisierung von 2-Amino-4.5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-amid⁷⁾ mit Acetanhydrid – liefert nur in 20proz. Ausbeute das Thionaphthen-Derivat **2c**; das unerwünscht anfallende, weitere Produkt der



Reaktion haben wir nicht näher untersucht. Das Amid **1** (X = CONH₂) erleidet bei der für die Dehydrierung notwendigen Temperatur gleichzeitig eine Cyclisierung zum Thionaphtheno[2.3-*d*]pyrimidon **4a** (Ausb. 65%). (Die Neigung von *o*-Acylamino-

carbonsäuren zur Cyclisierung bei höheren Temperaturen ist bekannt¹¹⁾.) Das gleiche Ringsystem, in diesem Falle die Verbindung **4b**, erhält man auch nach üblicher Methode¹⁰⁻¹²⁾ aus dem *o*-Amino-carbonsäureester **3a** und Formamid.

Die Entacylierung zu den freien Aminen **3** ist durch kurzzeitige Behandlung von **2** mit verd. Natronlauge (oder mit *n* HCl) ohne merkliche Ringspaltung möglich. Wie zu erwarten, sind die 2-Amino-thionaphthene **3** deutlich schwächer basisch und damit wesentlich elektrophiler in 2-Position als die entsprechenden Amino-thiophene **1** (Ac = H). Obwohl auf Grund von IR- und NMR-Spektren (s. Versuchsteil) für **3** die Aminoform zu formulieren ist, werden unter üblichen Bedingungen mit Benzaldehyd keine Schiffschschen Basen mehr gebildet.

Uns interessierte insbesondere das Verhalten des bequem erhältlichen Esters **2a** bzw. **3a**: Auf die Ester-carbonylgruppe in 3-Stellung bei **3a** hat der Thionaphthen-Ring im präparativen Vergleich zu **1a** (Ac = H) wenig Einfluß. Obgleich die Verseifung des Esters **3a** rascher verläuft, waren die Versuche zur Aminolyse in beiden Fällen ohne Erfolg. Die Verseifung des Esters **2a** mit *n* NaOH liefert nach 10 Min. Reaktionsdauer den Aminoester **3a** neben wenig Säure, nach 1¹/₄ Stdn. läßt sich bei noch nicht vollständigem Umsatz die 2-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(3) (**5**) in 75proz. Ausbeute neben wenig, leicht abtrennbarem, **3a** isolieren. Die Behandlung von **2a** mit starken Laugen (oder Säuren) höherer Konzentration führt erwartungsgemäß zum bekannten 2,3-Dihydro-thionaphthenon-(2) (**6**)^{6,13,14)}, das auf diesem Wege mit 50proz. Ausbeute zugänglich ist. Die freie *o*-Amino-carbonsäure **5**, die bereits von *Weißgerber* und *Kruber*¹³⁾ als nichtisoliertes Zwischenprodukt erwähnt wird, ist verhältnismäßig instabil, aber unter Licht- und Luftabschluß im Kühlschrank einige Tage haltbar. Beim Erhitzen in Wasser oder Alkohol spaltet sie bereits ab 50° Kohlendioxid ab, man isoliert aber neben **7** hauptsächlich Di-thionaphthenyl-(2)-amin (**8**). Ausschließlich **8** entsteht beim Erwärmen von **5** in Gegenwart von Säuren (auch mit Essigsäure) unter gleichzeitiger Umaminierung und Decarboxylierung. Das 2-Amino-thionaphthen (**7**)^{4,6)} erhält man schließlich in 50–60proz. Ausbeute durch Decarboxylierung von **5** in Pyridin bei 30°. Für die präparative Darstellung von **7** ist aber die Isolierung der Säure **5** nicht notwendig, man gelangt durch Verseifung von **2a** mit *n* NaOH und anschließende Decarboxylierung bei pH 8 sofort mit 38–45proz. Ausbeute zum 2-Amino-thionaphthen (**7**), das auf diesem Wege aus Cyclohexanon, Cyanessigester und Schwefel in 4 Stufen verhältnismäßig einfach zugänglich ist (vgl. l. c. 9)). Die Umaminierung **5** → **8** läßt sich präparativ zur Darstellung *N*-substituierter 2-Amino-thionaphthene heranziehen: Decarboxyliert man **5** in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Anilin, so entsteht in guter Ausbeute das 2-Anilino-thionaphthen (**9a**)¹⁴⁾; analog erhält man mit Morpholin das 2-Morpholino-thionaphthen (**9b**)¹⁵⁾.

¹¹⁾ S. z. B. J. F. Meyer und E. C. Wagner, J. org. Chemistry **8**, 239 (1943).

¹²⁾ Vgl. W. I. Schwedow, W. K. Rischkova und A. N. Grinew, Chemie heterocyclischer Verbindungen [russ.] **1967**, 459.

¹³⁾ R. Weißgerber und O. Kruber, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1551 (1920).

¹⁴⁾ G. Van Zyl, D. C. De Jongh, V. L. Heasley und J. W. Van Dyke, J. org. Chemistry **26**, 4946 (1961).

¹⁵⁾ 2-Morpholino-thionaphthen ist von H. Hartmann (Privatmitteilung) kürzlich nach einer anderen Methode dargestellt worden, ein Vergleich beider Präparate ergab Identität.

Der Austausch, der wahrscheinlich über eine Ringöffnung verlaufen dürfte (vgl. l. c.¹⁴⁾), findet offensichtlich an der Säure **5** und nicht am Amin **7** statt, da **7** selbst z. B. gegenüber Essigsäure auch in der Wärme verhältnismäßig stabil ist.

Die Fähigkeit von **7** zur Cyclokondensation haben wir an einem Beispiel geprüft: Analog zu 2-Amino-thiophen¹⁶⁾, aber bereits unter milderer Bedingungen, reagiert **7** mit Acetylaceton in Gegenwart von Phosphorsäure zum Thionaphtheno[2.3-*b*]-pyridin **10**.

Die beschriebene Darstellungsmethode für 2-Amino-thionaphthen läßt sich auch zur Synthese von anderen 4.5-kondensierten 2-Amino-thiophenen heranziehen, wir berichten darüber an anderer Stelle.

Herrn Dr. R. Radeglia danken wir für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind korrigiert, IR-Aufnahmen, wenn nicht angegeben, fest in KBr. UV-Spektren in Methanol.

1. *2-Acetamino-4.5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (1a)*: Man erhitzt 225.3 g (1 Mol) *2-Amino-4.5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester*⁷⁾ in 500 ccm *Acetanhydrid* 10 Min. unter Rückfluß (wobei nach Einsetzen der Reaktion die Heizung kurzzeitig unterbrochen wird), kühlt, saugt ab und wäscht mit heißem Wasser. Ausb. 245 g (91%), Schmp. 123° (aus Äthanol).

2. *2-Acetamino-thionaphthen-carbonsäure-(3)-äthylester (2a)*: Ein Gemisch von 267.2 g (1 Mol) **1a**, 64 g (2 g-Atome) Schwefel und 300 ccm Phthalsäure-dimethylester erhitzt man auf 220°, bis die H₂S-Entwicklung beendet ist (5–6 Stdn.). Das noch warme Reaktionsgemisch gießt man in ein Becherglas und verrührt es gut mit 200 ccm Äthanol. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen. Das Rohprodukt (oder das aus wenig Dioxan umkristallisierte Produkt vom Schmp. 175–182°) ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausb. 235 g (90%). Das reine **2a** schmilzt nach Vakuumsublimation bei 190–191°.

C₁₃H₁₃NO₃S (263.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 5.32 S 12.18
Gef. C 59.72 H 5.12 N 5.50 S 11.99

IR: CO 1690, 1660/cm.

3. *2-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(3)-äthylester (3a)*: Zu einem siedenden Gemisch von 5.26 g (20 mMol) **2a** und 20 ccm Äthanol tropft man kontinuierlich innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 1.2 g KOH in 3 ccm Wasser zu. Sobald sich alles gelöst hat, unterbricht man die Reaktion, rührt das Gemisch in das 3fache Volumen Wasser ein und saugt nach vorheriger Kühlung ab. Ausb. 2.3 g (74%), Schmp. 107–108° (aus Tetrachlorkohlenstoff).

C₁₁H₁₁NO₂S (221.3) Ber. C 59.65 H 5.01 N 6.33 S 14.49
Gef. C 59.23 H 5.19 N 6.33 S 14.52

IR (in Chlf.): NH 3480, 3340, CO 1660, NH₂ 1610/cm.

UV: λ_{max} 243 nm (log ε 4.82), 271 (3.97), 295 (3.99), 350 (2.49).

NMR (Varian A 60) in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard: m 1.95–2.75 τ (4), NH₂ s 3.52 (2), q 5.65 (2), t 8.6 (3).

4. *2-Acetamino-4.5-tetramethylen-3-benzoyl-thiophen (1b)*: 4.64 g (20 mMol) *2-Amino-4.5-tetramethylen-3-benzoyl-thiophen*⁷⁾ werden mit 10 ccm *Acetanhydrid* 10 Min. unter Rückfluß

¹⁶⁾ W. S. Emerson, F. W. Holly und L. H. Klemm, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2569 (1941).

erhitzt. Anschließend versetzt man das siedende Gemisch nacheinander mit 10 ccm Äthanol und 30 ccm Wasser und läßt in der Kälte auskristallisieren. Schmp. 119–120°, Ausb. 5.4 g (92%).

$C_{17}H_{17}NO_2S$ (299.4) Ber. N 4.68 S 10.71 Gef. N 5.00 S 10.74

IR: CO 1710, 1625/cm.

5. *2-Acetamino-3-benzoyl-thionaphthen (2b)*: 6.0 g (20 mMol) **1b** erhitzt man mit 1.28 g (0.04 g-Atome) Schwefel auf 180° und steigert die Temperatur allmählich auf 210°. Nach ca. 1½ Stdn. ist die Reaktion beendet; die glasige Masse wird wiederholt mit 10-ccm-Portionen Propanol heiß extrahiert (unter Umrühren kochen, dann dekantieren), die Extrakte vereinigt und eingedampft oder mit Wasser verdünnt. Ausb. 3.1 g (63%), Schmp. 144–147° (aus Wasser/Eisessig (2:1)).

$C_{17}H_{13}NO_2S$ (295.4) Ber. C 69.12 H 4.44 N 4.75 Gef. C 68.55 H 4.76 N 4.75

IR: CO 1720, 1620/cm.

6. *2-Amino-3-benzoyl-thionaphthen (3b)*: 2.95 g (10 mMol) **2b** löst man unter schwachem Erwärmen in 15 ccm *n* NaOH (Äthanol/Wasser (1:1)) und läßt 1½ Stdn. stehen. Nach Zusatz von 5 ccm Wasser kristallisiert **3b** beim Anreiben mit dem Glasstab aus. Ausb. 2.0 g (80%), Schmp. 147–149° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{15}H_{11}NOS$ (253.3) Ber. C 71.12 H 4.38 N 5.53 S 12.66

Gef. C 70.78 H 4.37 N 5.69 S 12.47

IR: NH 3340, 3250, 3160, CO 1610, NH₂ 1590/cm.

UV: λ_{\max} 215 nm ($\log \epsilon$ 4.63), 265 (4.15), 351 (3.90).

7. *2-Acetamino-4,5-tetramethylen-3-cyan-thiophen (1c)*: 39.3 g (0.2 Mol) *2-Amino-4,5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-amid*⁷⁾ werden mit 100 ccm *Acetanhydrid* erhitzt und dabei die Essigsäure über eine Kolonne während 3 Stdn. fortlaufend abdestilliert, wobei die Temperatur des übergelassenen Destillats 120° nicht übersteigen soll. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Ausb. 33 g (75%), Schmp. 223° (aus Propanol).

Das gleiche Produkt erhält man nach Vorschrift 1. mit 90proz. Ausb. aus *2-Amino-4,5-tetramethylen-3-cyan-thiophen*⁷⁾ und *Acetanhydrid*.

IR: NH 2220, CO 1710/cm.

8. *2-Acetamino-3-cyan-thionaphthen (2c)*: Ein Gemisch von 22.2 g (0.1 Mol) **1c** und 6.7 g (0.21 g-Atome) Schwefel werden in 30 ccm Phthalsäure-dimethylester auf 210° erhitzt — wobei ein CO₂-Strom durch die Lösung geleitet wird —, bis kein H₂S mehr entwickelt wird (ca. 6 Stdn.). Das erkaltete Gemisch verrührt man mit 100 ccm Äther, saugt ab und wäscht mit Äther. Aus dem gelbbraunen Rohprodukt (18 g) erhält man nach Sublimation bei 230°/0.1 Torr 3.5–4.2 g (16–20%) **2c** vom Schmp. 289–292° (im geschlossenen Rohr) (aus Methanol).

$C_{11}H_8N_2OS$ (216.3) Ber. C 61.08 H 3.73 N 12.95 S 14.82

Gef. C 61.59 H 3.93 N 12.85 S 14.90

IR: CN 2230, CO 1720/cm.

9. *2-Amino-3-cyan-thionaphthen (3c)*: 2.16 g (10 mMol) **2c** werden mit 40 ccm 25proz. Natronlauge 1 Min. zum Sieden erhitzt; nach einigem Stehen verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt im Eisbad und saugt ab. Ausb. 1.2 g (69%), Schmp. 204–205° (aus Methanol/Wasser).

$C_9H_6N_2S$ (174.2) Ber. C 62.04 H 3.47 N 16.08 S 18.45

Gef. C 61.93 H 4.13 N 15.95 S 18.54

IR: NH 3440, 3350, 3240, NH₂ 1650, CN 2225/cm.

UV: λ_{\max} 219 nm ($\log \epsilon$ 4.55), 223 (4.45), 239 sh (4.34).

10. *4-Oxo-2-methyl-3,4-dihydro-thionaphtheno[2,3-d]pyrimidin (4a)*: 47.7 g (0.2 Mol) *2-Acet-amino-4.5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-amid* (vom Schmp. 214—216° aus Äthanol, hergestellt mit 91 proz. Ausbeute aus 2-Amino-4.5-tetramethylen-thiophen-carbonsäure-(3)-amid⁷⁾ und Acetylchlorid in Pyridin) erhitzt man mit 12.8 g (0.4 g-Atome) Schwefel in 120 ccm Phthalsäure-dimethylester auf 220°. Nach 5 Stdn. wird der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 100 ccm Äther verrührt und abgesaugt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit absol. Äthanol extrahiert. Ausb. 28 g (65%), Schmp. 309—312° (im geschlossenen Röhrchen) (aus Dimethylformamid/Wasser).

$C_{11}H_8N_2OS$ (216.3) Ber. C 61.09 H 3.73 N 12.92 S 14.82
Gef. C 60.71 H 4.46 N 12.88 S 14.48

IR: CO 1690/cm.

UV: λ_{\max} 235 nm (log ϵ 4.29), 247 (4.36), 305 (4.63).

11. *4-Oxo-3,4-dihydro-thionaphtheno[2,3-d]pyrimidin (4b)*: 2.2 g **3a** erhitzt man mit 15 ccm *Formamid* 1.5 Stdn. unter Rückfluß und läßt zur Kristallisation über Nacht stehen. Man saugt ab und kristallisiert aus Butylacetat um. Schmp. 276—277° (unter Sublimation), Ausb. 1.6 g (72%).

$C_{10}H_6N_2OS$ (202.2) Ber. C 59.39 H 2.99 N 13.86 S 15.86
Gef. C 59.25 H 3.43 N 13.78 S 15.81

IR: CO 1690/cm.

UV: λ_{\max} 234 nm (log ϵ 4.21), 247 (4.36), 305 (4.00).

12. *2-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(3) (5)*: 26.3 g (0.1 Mol) **2a** erhitzt man in einer Lösung von 12 g NaOH in 175 ccm Wasser und 125 ccm Dioxan 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. zum Sieden. Anschließend verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und engt i. Vak. (unter Luftabschluß, am besten mit dem Rotationsverdampfer) wieder zur Hälfte ein, wobei das Dioxan weitgehend entfernt wird. (Dadurch erhöht sich die Ausbeute.) Nach einigem Stehen des erhaltenen Gemisches saugt man den Rückstand (2.6 g rohes **3a**) ab und säuert das Filtrat unter Rühren und guter Eiskühlung ($T < 8^\circ$) langsam mit Eisessig bis pH 5 an. Die freie Säure wird — vorteilhaft unter N_2 -Atmosphäre — abgesaugt, zunächst kurze Zeit auf Ton und dann im Exsikkator über $CaCl_2$ i. Vak. getrocknet. Für Folgereaktionen kann auch die noch feuchte Säure verwendet werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 105—108° (Zers.), Ausb. 14.5 g (75%, 88% bez. auf den Umsatz). Die Säure ist luft- und lichtempfindlich, sie färbt sich bereits nach einigen Stunden rotbraun und muß möglichst frisch weiterverarbeitet werden.

IR: NH 3480, 3325, CO 1655/cm.

13. *2,3-Dihydro-thionaphthenon-(2) (6)*: 26.2 g (0.1 Mol) **2a** werden in einer Lösung von 40 g NaOH in 100 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man den Alkohol zum größten Teil ab, säuert mit verd. Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf. Das übergelassene Öl wird nach längerem Stehen fest. Ausb. 7.5 g (50%), Schmp. 43—45° (aus Ligroin) (Lit.⁶⁾: 43—45°).

IR: CO 1745/cm.

14. *o-Mercapto-phenylessigsäure*¹⁷⁾: 1.5 g (10 mMol) **6** kocht man 10 Min. mit 7.5 ccm 2*n* NaOH unter Rückfluß, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und säuert unter Kühlung mit 20proz. Essigsäure an. Nach beendeter Kristallisation wird abgesaugt. Ausb. 1.1 g (67%), Schmp. 95—97° (aus Benzol/Ligroin) (Lit.¹⁷⁾: 96—97°).

15. *2-Amino-thionaphthen (7)*

a) Eine Lösung von 7.7 g (40 mMol) **5** in 8 ccm Pyridin erwärmt man im Wasserbad bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung, etwa 3 Stdn., auf 30°, wobei man einen schwachen O_2 -

¹⁷⁾ C. Marschalk, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1481 (1912).

freien Stickstoffstrom durch die Lösung leitet. Anschließend rührt man in das 5fache Volumen Wasser, dem eine Spatelspitze Na-Dithionit zugesetzt wird, ein und läßt unter Luftabschluß bis zur Beendigung der Kristallisation stehen. Nach Absaugen, Waschen mit wenig eiskaltem Propanol und Umkristallisation aus Propanol (Aktivkohle) erhält man 3.1 g (51%) **7** vom Schmp. 112–115°. (Das Rohprodukt kann auch – unter Ausbeuteverminderung – aus Wasser umkristallisiert werden.)

b) 26.3 g (0.1 Mol) **2a** werden in einer Lösung von 12 g NaOH in 175 ccm Wasser und 125 ccm Dioxan 13/4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; anschließend stellt man die Lösung durch Zusatz von Eisessig, zuletzt mit verd. Essigsäure, auf pH 8 ein und kocht erneut 3 Stdn. bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung. (Während der gesamten Prozedur wird ein schwacher N₂-Strom durch die Lösung geleitet.) Nun werden 100 ccm Wasser zugesetzt und i. Vak. bei 30–40° im Rotationsverdampfer bzw. unter Luftausschluß auf etwa 150 ccm eingengt. Der Rückstand wird im Eisbad gekühlt, wobei das ausgeschiedene Öl beim Anreiben erstarrt. Nach beendeter Kristallisation saugt man ab und kristallisiert aus wenig Propanol um. Ausb. 6.2 g (42%), Schmp. 113–116°, nach weiterer Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 115–117° (Lit.⁶): 115–117°).

IR: NH 3360, 3450, NH₂ 1635/cm.

UV: λ_{\max} 232 nm (log ϵ 4.36), 283 (4.03).

16. *Di-thionaphthenyl-(2)-amin* (**8**): 2.9 g (20 mMol) **5** erhitzt man in 7 ccm Propanol unter Zusatz von 1.5 ccm *Eisessig* 10 Min. unter Rückfluß, beim Erkalten kristallisiert **8** bereits aus. Es wird Wasser zugesetzt, abgesaugt und aus Propanol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (78%), Schmp. 160–162° (aus Propanol).

C₁₆H₁₁NS₂ (281.3) Ber. C 68.32 H 3.94 N 4.98 S 22.75
Gef. C 68.00 H 3.90 N 5.10 S 23.26

UV: λ_{\max} 230 nm (log ϵ 4.58), 330 (4.37).

17. *2-Anilino-thionaphthen* (**9a**): Eine Lösung von 2.9 g (20 mMol) **5** und 2.8 g (30 mMol) *Anilin* in 7 ccm Propanol versetzt man mit 3.6 ccm (60 mMol) *Eisessig* und erwärmt zum schwachen Sieden bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung (10–15 Min.). Anschließend wird im Eisbad gekühlt, abgesaugt und aus wenig Propanol umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (69%), Schmp. 123–126° (Lit.¹⁴): 117–118°).

C₁₄H₁₁NS (225.2) Ber. N 6.22 S 14.21 Gef. N 6.04 S 14.41

UV: λ_{\max} 231 nm (log ϵ 4.62), 311 (4.47).

18. *2-Morpholino-thionaphthen* (**9b**): Nach Vorschrift 17. erhält man mit 2.6 ccm (30 mMol) *Morpholin* an Stelle von *Anilin* (das Gemisch wird hier nach Beendigung der Reaktion mit Wasser verdünnt) nach Umkristallisation aus Propanol 3.2 g (73%) **9b** vom Schmp. 175 bis 177°.

C₁₂H₁₃NOS (219.2) Ber. N 6.39 S 14.59 Gef. N 5.95 S 14.75

UV: λ_{\max} 227 nm (log ϵ 4.54), 284 (4.33).

19. *2,4-Dimethyl-thionaphtheno[2,3-b]pyridin* (**10**): 1.5 g (11 mMol) **7** erhitzt man mit 1.5 g (15 mMol) *Acetylaceton* in 5 ccm Propanol unter Zusatz von 0.6 ccm *konz. Phosphorsäure* 15 Min. zum Sieden. Anschließend wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Wasser verdünnt, abgesaugt und aus Propanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (75%), Schmp. 120°.

C₁₃H₁₁NS (213.2) Ber. C 73.33 H 5.20 N 6.57 S 15.04
Gef. C 73.12 H 5.35 N 6.20 S 15.23

Pikrat-Schmp. 211–214° (aus Propanol).

[550/67]