

# Über neuartige Ringsysteme V

## 2-Methoxy-1, 8-phenylen-naphthylenketonsulfid

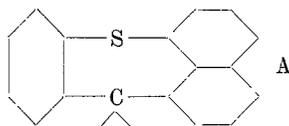
Von

W. KNAPP

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

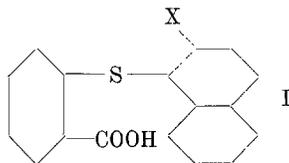
(Eingegangen am 8. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 3. 1938)

Die verhältnismäßig einfachen Arbeitsmethoden der früheren Untersuchungen<sup>1</sup> erwiesen sich auch für die Herstellung eines siebengliedrigen aromatischen<sup>2</sup> Heterozyklus A mit direkter Kernverknüpfung<sup>3</sup> durch ein Schwefelatom



als vollkommen ausreichend.

Eine ULLMANN-Synthese aus o-Mercaptobenzoessäure und 1-Brom-2-naphtholmethyläther in Amylalkohol lieferte in vergleichsweise guter Ausbeute die Phenyl-(2-methoxynaphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X = OCH_3$ ) vom Schmp. 226—228°.



Unter den gleichen Umsetzungsbedingungen verlief die Kondensation zwischen o-Mercaptobenzoessäure und 1-Bromnaphthalin schon bedeutend ungünstiger; gleichwohl bildete sich dabei hinlangend die noch unbekannte Phenyl-(naphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X = H$ ), die sich bei 213—215° verflüssigte. Dagegen konnte ein Zusammentreten von o-Mercaptobenzoessäure mit 1-Brom-2-methylnaphthalin zur Phenyl-(2-methylnaphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X = CH_3$ ) in den Temperaturbereichen bei

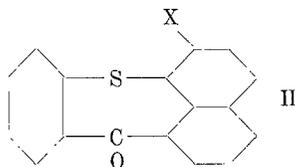
<sup>1</sup> IV. Mitteilung: W. KNAPP, Mh. Chem. 71 (1937) 122 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 568.

<sup>2</sup> Vgl. J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 2866.

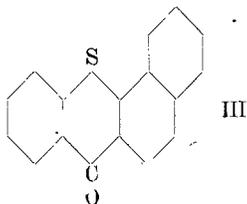
<sup>3</sup> Vgl. H. W. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1065.

Anwendung von Amylalkohol als Verdünnungsmittel überhaupt nicht beobachtet werden<sup>4</sup>.

Zur Wasserabspaltung aus der Phenyl-(2-methoxynaphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X=\text{OCH}_3$ ) leistete wieder Phosphorsäureanhydrid recht gute Dienste. Damit entstand fast ausschließlich in vorzüglicher Ausbeute eine tiefgelbe Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ , die bei  $184\text{--}185^\circ$  schmolz. Man kann in ihr mit einiger Sicherheit eine Verkörperung des neuartigen Ringsystemes A annehmen, nämlich das 2-Methoxy-1, 8-phenylen-naphthylenketonsulfid II ( $X=\text{OCH}_3$ ).



Die Phenyl-(naphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X=\text{H}$ ) verwandelte sich sowohl durch Phosphorsäureanhydrid als auch in Schmelzen von Gemischen aus wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Natriumchlorid nur in das 3, 4-Benzothioxanthon III vom Schmp.  $193\text{--}194^\circ$ . Eine Substanz, der die Anordnung II ( $X=\text{H}$ ) zukäme, konnte ich nicht nachweisen<sup>5</sup>. Ein Naphthathioxanthon vom Schmp.  $186^\circ$  ohne definierte Konstitution haben bereits E. G. DAVIS und S. SMILES<sup>6</sup> aus o-Merkaptobenzoessäure, beziehungsweise o-Carboxybenzolsulfinsäure und Naphthalin erhalten. Es könnte schon mit dem 3, 4-Benzothioxanthon III identisch sein, da ja die Anwendung von Phosphorsäureanhydrid auch in der



Benzoxanthonreihe zu reineren Produkten mit höheren Schmelzpunkten geführt hat<sup>7</sup>. Mit ergänzenden Versuchen auf dem Thioxanthongebiete bin ich beschäftigt.

<sup>4</sup> Vgl. IV. Mitteilung, I. c.

<sup>5</sup> Vgl. W. KNAPP, J. prakt. Chem. **145** (1936) 113.

<sup>6</sup> J. Chem. Soc. London **97** (1910) 1298.

<sup>7</sup> W. KNAPP, Über die Benzoxanthere, II, I. c.

### Experimenteller Teil.

#### Phenyl-(2-methoxynaphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I (X=OCH<sub>3</sub>).

Eine Lösung von 2 g o-Merkaptobenzoessäure und 5 g 1-Brom-2-methoxynaphthalin<sup>8</sup> in 40 cm<sup>3</sup> Amylalkohol erhitzte ich nach Zugabe von 4 g zerriebenen Kaliumcarbonat, 0·2 g Kupferacetat und 0·1 g „Naturkupfer C“ auf einem Sandbad 15 Stunden zum heftigen Sieden. Aus dem mit stark verdünnter Kalilauge versetzten Gemisch wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand nach dem Erkalten filtriert und die bräunliche Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Das hellbraune Produkt kristallisierte ich mehrmals aus Eisessig, Toluol, Alkohol um, erhielt es aber ganz farblos nur unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Schmp. 226—228°; Ausbeute 50 % der Theorie.

0·1252 g Subst.: 0·3190 g CO<sub>2</sub>, 0·0528 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 69·64, H 4·55.

Gef. „ 69·49, „ 4·72.

Die gelbgrüne Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wurde beim Erwärmen rotbraun unter olivgrüner Fluoreszenz.

#### Phenyl-(naphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I (X=H).

Trotzdem ein noch bedeutenderer Überschuß an Halogenkörper als beim letztbeschriebenen Versuch genommen wurde, enthielt das unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen aus o-Merkaptobenzoessäure und 1-Bromnaphthalin gewonnene Rohprodukt noch bedeutende Mengen an unveränderter Ausgangssäure. Es wurde daher längere Zeit bei 130° scharf getrocknet, wobei letztere zur Gänze in Diphenyldisulfid-2, 2'-dicarbonsäure überging, die beim Digerieren mit heißem Toluol im Rückstand blieb. Der durch Verdunsten des Filtrates resultierende farblose Körper ergab nach dem Umlösen aus 50 % iger Essigsäure, schließlich aus wenig Eisessig Kristalle, die bei 213—215° schmolzen. Ausbeute gegen 10 % der Theorie.

0·1005 g Subst.: 0·2673 g CO<sub>2</sub>, 0·0378 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 72·81, H 4·32.

Gef. „ 72·54, „ 4·21.

Konzentrierte Schwefelsäure färbte sich zunächst hellblau dann gelb, beim Erwärmen trat grüne Fluoreszenz auf.

<sup>8</sup> W. KNAPP, III. Mitteilung, a. a. O.

2-Methoxy-1,8-phenylen-naphthylen-ketonsulfid II  
( $X = OCH_3$ ).

Zu einer heißen Lösung von 1 g Phenyl-(2-methoxynaphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X = OCH_3$ ) in 40  $cm^3$  Toluol fügte ich schnell 10 g Phosphorsäureanhydrid, das sich alsbald braunrot färbte. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemisches unter Feuchtigkeitsausschluß zersetzte ich es mit Wasser, destillierte das Lösungsmittel im Dampfstrom ab und digerierte den filtrierten Rückstand erschöpfend mit verdünnter Natronlauge. Das gelbbraune Rohprodukt wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, bis die intensive grüne Fluoreszenz, welche die Lösung anfangs angenommen hatte, verschwunden war. Es verblieben so derbe Kristalle mit tiefgelber Farbe vom Schmp. 184—185° in einer Ausbeute von 35% der Theorie.

0'1186 g Sbst.: 0'3206 g  $CO_2$ , 0'0446 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{12}O_2S$ . Ber. C 73'93, H 4'14

Gef. „ 73'72, „ 4'21.

Konzentrierte Schwefelsäure wurde kirschrot; erst beim Erwärmen zeigte sich eine hellbraune Fluoreszenz.

Das gleichfalls gelbe Nebenprodukt<sup>9</sup>, das die starke Fluoreszenz der Eisessig-Lösung bewirkt hatte, konnte wegen Materialmangels noch nicht in reinem Zustande isoliert werden. Es war in organischen Solventien leicht löslich, in kalter konzentrierter Schwefelsäure hellrot mit olivfarbener Fluoreszenz. Das Vorliegen eines Benzothioxanthon ist aber unwahrscheinlich.

3,4-Benzothioxanthon III.

Die Dehydratation der Phenyl-(naphthyl-1-)sulfid-o-carbonsäure I ( $X = H$ ) erfolgte vorteilhaft gleichfalls in Toluol mittels Phosphorsäureanhydrid, das sich dabei sattrot färbte. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt ich die Verbindung aus 50% iger Essigsäure in blaßgelben, fast farblosen Kristallen vom Schmp. 193—194°. Ausbeute 50% der Theorie.

0'1041 g Sbst.: 0'2962 g  $CO_2$ , 0'0371 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{10}OS$ . Ber. C 77'82, H 3'85.

Gef. „ 77'60, „ 3'99.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wies eine erhebliche grüne Fluoreszenz auf.

Meinen Bestrebungen kam erneut eine dankenswerte Beihilfe seitens des Herrn Professors H. MARK zustatten.

<sup>9</sup> Vgl. R. WEISS und W. KNAPP, Mh. Chem. 50 (1928) 398 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 874.