

Zur Kenntnis der Thiolactone

Von

V. Prey, B. Kerres und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Es wurde versucht, die Umlagerung von 1-Thiophthalid und 2-Thiophthalid in Gegenwart von Basen auf andere Thionlactone auszudehnen. Die Reaktionen mehrerer γ - und δ -Lactone mit P_2S_5 und Ammonsulfid wurden untersucht, wobei eine Reihe bisher unbekannter Thion- und Thiol-lactone erhalten werden konnten.

Die Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen werden mitgeteilt und mit ihrer Hilfe eine Deutung des besonderen Verhaltens von Thiophthalid vorgeschlagen.

Wir haben in einer früheren Mitteilung¹ berichtet, daß 1-Thiophthalid durch Basen, insbesondere durch Pyridin in 2-Thiophthalid umgelagert wird.

Für diese Umlagerung haben wir ein Reaktionsschema zur Diskussion gestellt, das wir im Falle der Umlagerung mit Pyridin durch Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung der Verbrennungswärmen (Energieinhalte) der Umlagerungsprodukte beweisen konnten.

Schon damals haben wir kurz berichtet, daß es uns nicht gelungen war, eine zweite Verbindung zu finden, die unter ähnlichen Bedingungen eine wie oben beschriebene Umlagerung zeigt.

Wir möchten über diese Untersuchungen heute mehr berichten. Zunächst versuchten wir analog gebaute Verbindungen, wie substituierte Phthalide, Naphthalide, Cumarin, Isocumarine und Pyronederivate mit P_2S_5 in derselben Weise umzusetzen wie Phthalid. Diese Versuche führten nur teilweise zu geschwefelten Produkten mit einer Thiocarbonylgruppierung (siehe Übersichtstabelle). Die so geschwefelten Produkte

¹ V. Prey, B. Kerres und H. Berbalk, Mh. Chem. 91, 319 (1960).

ergaben in keinem einzigen Fall eine Umlagerung unter Wanderung des Schwefels in den Ring.

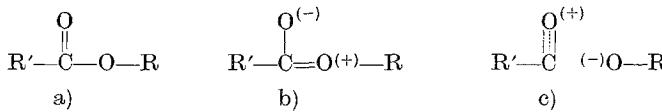
Da die Vermutung nahe liegt, daß solche Umlagerungen, abgesehen von strukturellen Voraussetzungen auch von den Energieinhalten der bei der Umlagerung reagierenden Stoffe abhängen, versuchten wir, die den Thiocarbonyl-gruppierungen entsprechenden Verbindungen mit Ring-Schwefel herzustellen.

Die Einführung des Schwefels mit Hilfe von Ammonsulfid, mit und ohne Druck, führte aber nur im Phthalid selbst, entsprechend substituierten Phthaliden und Naphthalid zu einem Erfolg.

Nachdem alle Versuche, auf präparativem Wege eine Klärung herbeizuführen, fehl schlugen, versuchten wir, aus den Infrarotspektren Einblick in die Feinstruktur dieser Stoffe zu bekommen, um eventuell so Aussagen über das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber P_2S_5 und Ammonsulfid im Gegensatz zu Phthalid machen zu können.

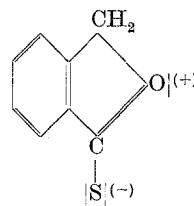
Wir hofften, dadurch auch über die Umlagerung von Thiocarbonyl-Verbindungen in solche mit Ringschwefel Aufschluß zu bekommen.

Wenn man von den in der Literatur diskutierten Grenzformulierungen der Estergruppierung² ausgeht:



wird man annehmen dürfen, daß ein Überwiegen der Form (b) die Umlagerung $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ in $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ gemäß dem von uns früher¹

vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus begünstigen müßte.



Das Vorliegen der Grenzform (c) wird dagegen eine Umlagerung verhindern, weil der Bruch der Esterbindung zwischen Carboxyl-Kohlenstoff und Ester-Sauerstoff erfolgen müßte, an einer Stelle also, die auf der Alkoholseite des Esters zu einem Alkoxy-ion und nicht zu einem Alkylion führt, wie dies für die Umlagerung notwendig erscheint.

² W. Briegel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Auflage (1957), S. 327ff.; dort auch weitere Literatur.

Diese Überlegungen würden, auf das spektrale Verhalten der untersuchten Lactone übertragen, folgendes bedeuten:

Die Carbonylgruppe der Form (b) geht von der $C=O$ - in die $C—O$ -Anordnung über, mit anderen Worten, die Bindung erscheint gelockert, ihre Absorptionsfrequenz somit nach niederen Frequenzen verschoben, während sie bei (c) sich mehr der $C\equiv O$ -Anordnung nähert und daher verfestigt und nach höheren Frequenzen hin verschoben wird. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Verschiebung nicht besonders groß ist und vor allem auch durch andere Einflüsse hervorgerufen sein könnte. Es könnte auch sein, daß eine gewisse Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe einerseits und dem Rest R' andererseits eintritt, wie dies ebenfalls in der Literatur² bekannt ist. Dies kann dann bedeuten, daß sich wohl die Bindungsfestigkeit der $C=O$ -Gruppe ändert, ohne daß jedoch dabei die $C—O—C$ -Bindung merklich davon betroffen wird.

Weiters hätte man erwarten können, daß die Lage der $C=O$ -Frequenz und ihre Verschiebung bei geänderter Substitution irgendwelche Parallelen zur Ersetzbarkeit des Carbonylsauerstoffs durch Schwefel mittels P_2S_5 aufweist. Es darf vorweggenommen werden, daß die Auswertung der Spektren bisher keinerlei Rückschlüsse dieser Art zuläßt und die Frage, warum der Sauerstoff der Carbonylgruppe in manchen Lactonen austauschbar ist, in anderen jedoch nicht, weiterhin ungeklärt bleibt.

Wie oben dargelegt, war aus der Lage der Carbonylbande kein eindeutiger Rückschluß auf die Neigung zur Umlagerung der geschwefelten Verbindungen zu erwarten und es erschien uns daher aussichtsreicher, die entsprechenden $C—O—C$ -Schwingungen zu untersuchen.

Die bisher vorliegenden Literaturangaben^{2, 3} sprechen dafür, daß vor allem in ungesättigten Estern dieser Bindung zwei Banden im Bereich 1205—1250 K und 1053—1111 K zugeordnet werden können, während für gesättigte Verbindungen meist nur eine Bande zwischen 1180—1200 K angeführt wird. Da jedoch die $C—O$ -Bindung sich in ihrer Festigkeit unterscheiden wird, je nachdem, ob man die vom Sauerstoff zur Carbonylgruppe oder vom Sauerstoff zum Alkoholrest betrachtet, wird man auch für gesättigte Ester zwei verschiedene Banden erwarten dürfen. Man hat nun⁴ versucht, die höherfrequente Bande (1050—1250 K) der zur Carbonylgruppe führenden $C—O$ -Bindung zuzuordnen, während die niederfrequente (1000—1200 K) der $C—O$ -Bindung des Alkoholrestes zugeschrieben wurde. Ferner wurde vermutet, daß die Carbonylgruppe einen gewissen stabilisierenden Einfluß auf die Lage der höherfrequenten Bande hat. Dennoch ist die Lage beider Banden sehr stark

³ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution S. 142 ff. (1955).

⁴ H. W. Thompson und P. Torkington, J. Chem. Soc. [London] 1945, 640.

strukturabhängig, wie schon der breite angegebene Frequenzbereich erkennen läßt. Dazu kommt, daß im gleichen Frequenzbereich verschiedene andere Gerüst- und C—H-Schwingungen liegen, die eine sichere Auswertung und Zuordnung ganz erheblich erschweren. Der in der Literatur häufig zu findende Hinweis, daß die C—O-Banden die stärksten oder zumindest starke Banden sind, muß nicht immer zutreffen, da die Größe der Absorption von verschiedenen Faktoren abhängt.

Eine Überlegung anderer Art wird man jedoch mit einem gewissen Grad an Wahrscheinlichkeit zur Auffindung der beiden C—O-Banden heranziehen können. Man kann auf Grund der Grenzformeln für Ester annehmen, daß einer Lockerung der C=O-Bindung eine Verfestigung der C—O-Bindung des Acylrestes einerseits und damit einer Lockerung der C—O-Bindung zum Alkoholrest anderseits, entspricht, mit anderen Worten, daß die Verschiebung der Carbonylbande und der Acyl-C—O-Bande gegensinnig, die der alkoholischen C—O-Bande gleichsinnig erfolgen wird.

Zum anderen wird eine Substitution auf Seite des Säurerestes die Acyl-C—O-Bande stärker beeinflussen, während Veränderungen am alkoholischen Teil des Esters die entsprechende C—O-Bindung, also die niederfrequente Bande, stärker verschieben wird.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir nun versucht, die vorliegenden Spektren* miteinander zu vergleichen und schlagen die in Tab. 1, 2 und 3 getroffene Zuordnung für die beiden C—O—C-Schwingungen vor.

Die C=O-Bindung

Aus Tab. 1 ist zunächst zu ersehen, daß die Carbonylfrequenz ziemlich lagekonstant ist, mit Ausnahme der Fälle, wo eine C—S-Bindung unmittelbar benachbart steht (2-Thiophthalid, 1-Thiocumarin). Hier tritt eine erhebliche Frequenzerniedrigung (um etwa 75 bzw. 95 K) ein, wie dies für Thiolsäureester aus der Literatur^{2, 3} bereits bekannt ist.

Beim Übergang vom Phthalid zum Isocumarin tritt ebenfalls eine, wenn auch wesentlich geringere, Frequenzerniedrigung um ca. 25 K ein. In beiden Fällen liegt für den Acylrest Benzoesäure-anordnung, also Konjugation von C=O mit einem aromatischen System vor, die ganz allgemein zur Frequenzabnahme gegenüber nichtkonjugierter Carboxylgruppe führt.

Der Übergang vom γ -Lakton des Phthalids zum δ -Lakton des Iso-cumarins führt erwartungsgemäß zu einer Frequenzerniedrigung, die auch

* Die Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer IR 5 als Lösungen in CCl_4 aufgenommen. Wir danken der Zolltechnischen Untersuchungsanstalt, Leiter Hofrat Dipl. Ing. F. Sachs für die freundliche Erlaubnis zur Benützung des Gerätes.

Tabelle 1. Zuordnung der C=O-, C=S-, C—O- und C—S-Banden in Phthaliden, Cumarien, Isocumarien und ihren geschwefelten Derivaten. Die mit einem Ringlein gekennzeichneten Striche sind CS-Frequenzen

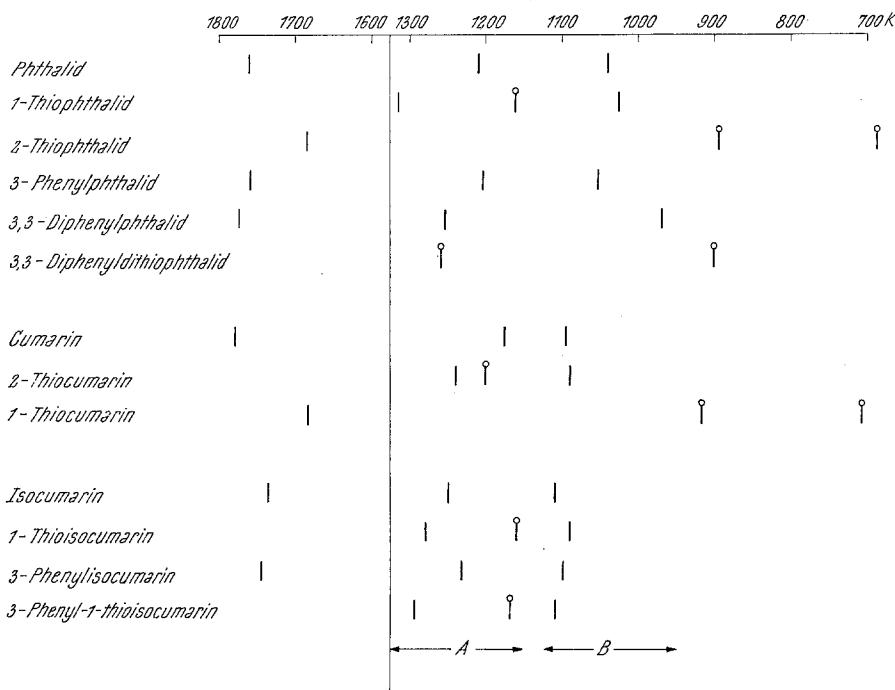


Tabelle 2. Zuordnung der C=O- und der beiden C—O-Banden in verschiedenen substituierten Phthaliden

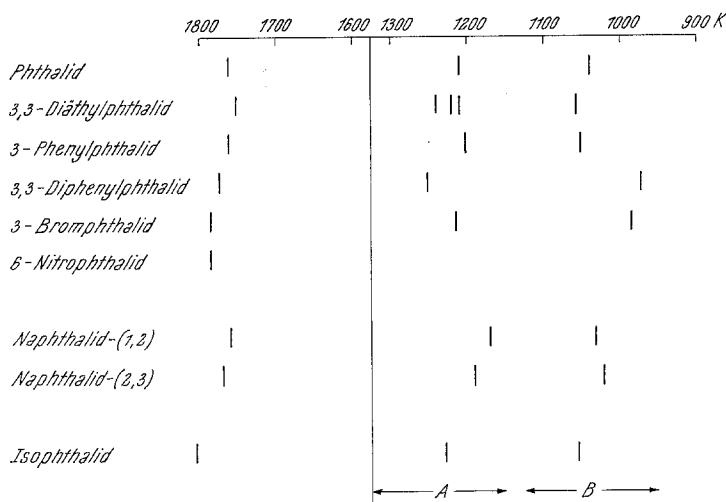


Tabelle 3. Zuordnung für die $C=O$ -, $C—O—C$ -, $C=S$ - und $C—S—C$ -Frequenzen (in K) für die untersuchten Verbindungen

Substanz	$C=O$	$C—O—C$		$C=S$	$C—S—C$	
		Bande A	Bande B		Bande A	Bande B
Phthalid	1761	1209	1039	—	—	—
1-Thiophthalid	—	1316	1025	1160	—	—
2-Thiophthalid	1686	—	—	—	894	690
3-Phenylphthalid	1761	1203	1052	—	—	—
3-Bromphthalid	1786	1215	984	—	—	—
3,3-Diäethylphthalid	1751	1212(?)	1057	—	—	—
3,3-Diphenylphthalid	1773	1252	974	—	—	—
3,3-Diphenyldithiophthalid	—	—	—	1258	900	unter 630
Isophthalid	1802	1227	1053	—	—	—
1,2-Naphthalid	1761	(?)	(?)	—	—	—
2,3-Naphthalid	1770	(?)	(?)	—	—	—
Cumarin	1730	1175	1096	—	—	—
2-Thiocumarin	—	1238	1087	1200	—	—
1-Thiocumarin	1683	—	—	—	867	707
Isocumarin	1736	1248	1112	—	—	—
1-Thioisocumarin	—	1280	1090	1160	—	—
3-Phenylisocumarin	1745	1233	1100(?)	—	—	—
3-Phenyl-1-thioisocumarin	—	1292	1111	1168	—	—

durch die gegenteilige Wirkung der im Isocumarin vorliegenden Vinyl-esterstruktur nicht völlig kompensiert wird.

Im Cumarin hingegen, in dem die Carboxylgruppe nur einer $C=C$ -Doppelbindung benachbart steht, ist der Konjugationseffekt geringer, es überwiegt der frequenzerhöhende Einfluß der Vinylesterstruktur (hier Phenyl-), so daß die $C=O$ -Frequenz um etwa 15 K nach höheren Frequenzen verschoben erscheint.

Die Einführung eines Phenylrestes in 3-Stellung übt keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage der $C=O$ -Bande aus.

Der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß Substitution an Phthalid ebenfalls keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Carbonylbande hat. Im Phthalid⁵, 3-Phenylphthalid und 1,2-Naphthalid tritt überhaupt keine Verschiebung ein, 3,3-Diäethylphthalid zeigt eine um rund 10 K niedriger liegende $C=O$ -Bande, im 3,3-Diphenylphthalid findet sie sich dagegen um ca. 10 K höher als im Phthalid, während Bromsubstitution in 3-Stellung oder Einführung einer Nitrogruppe in 6-Stellung eine weitere Erhöhung um 10 K bewirkt.

Der frequenzerhöhende Einfluß elektronegativer Gruppen, wie Carboxyl und Methoxyl in 3-Stellung, bei Phthaliden wurde schon von

⁵ J. F. Grove, J. Chem. Soc. [London] 1952, 3345.

Grove und Willis⁶ gefunden, ebenso die ähnliche Wirkung von Nitrogruppen im Phenylring der Benzoate⁷.

Der erstgenannte Effekt dürfte unseres Erachtens ein indirekter Einfluß des Substituenten über die C—O—C-Bindung hinweg auf die Carbonylgruppe sein, während die Nitrogruppe des zweiten Falles durch Beeinflussung der Mesomerie des Benzolkernes direkt auf die C=O-Bindung einwirkt.

Die geringfügige Frequenzerhöhung beim Übergang vom Phthalid zum 2,3-Naphthalid dürfte durch Überlagerung verschiedener Einflüsse zustande kommen, eine eindeutige Erklärung kann hier nicht gegeben werden.

Für den Übergang Phthalid—Isophthalid gelten hingegen die gleichen Überlegungen wie für das Paar Isocumarin—Cumarin, mit dem einen Unterschied, daß im Isophthalid die frequenzerniedrigende Wirkung der C=C—C=O-Konjugation wegfällt, so daß hier die Carbonylfrequenz auf knapp über 1800 K ansteigt.

Die C—O—C-Banden

Wie zu erwarten war, sind Substitutionseinflüsse auf die beiden C—O-Banden weit wirksamer und führen zu wesentlich stärkeren Verschiebungen als bei der C=O-Gruppe. Bei der folgenden Besprechung seien der Kürze wegen die höherfrequenten Banden (also C—O- der Carboxylgruppe) mit A, die niederfrequenten (C—O- des Alkoholrestes) mit B bezeichnet. A liegt bei den von uns untersuchten Verbindungen zwischen 1150 K und 1325 K, während B im Bereich von 950—1125 K gefunden wurde.

1. Der Einfluß der Schwefelung in der Carbonylgruppe

Der Austausch von O gegen S in der Carbonylgruppe stellt einen Eingriff in den Säurerest dar und sollte sich daher nach den früher angestellten Überlegungen hauptsächlich im Bereich A auswirken. Wie die Tab. 1 zeigt, tritt hier tatsächlich eine ganz erhebliche Frequenzerhöhung (von 1210 K im Phthalid zu 1315 K im 1-Thiophthalid) in der Größenordnung von etwa 100 K ein. Während also, wie für die Carbonylgruppe (siehe Abschnitt C=O-Bindung) schon dargelegt wurde, die Einführung von S an Stelle von O unmittelbar an dieser Gruppe, also der Übergang Carbonsäureester zum Thiolester, die C=O-Bindung stark lockert, wirkt der S in Nachbarschaft zur C—O-Bindung (Übergang von Carbonsäureestern in Thionsäureester) auf diese erheblich festigend.

⁶ J. F. Grove und H. A. Willis, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 877.

⁷ R. S. Rasmussen und R. R. Brattain, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1073 (1949).

Dieses gegensinnige Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit unseren Überlegungen.

Eine weitere Bestätigung darf man darin sehen, daß die gleiche Veränderung des Moleküls auf die B-Bande nur einen geringen und gegenläufigen Einfluß hat; diese wird um 15 K erniedrigt, wobei gleichzeitig ihre Intensität stark abnimmt. Dieser Intensitätsverlust findet sich jedoch nicht beim Übergang vom Cumarin zum 2-Thiocumarin, vom Isocumarin zum 1-Thioisocumarin und vom 3-Phenyl-isocumarin zum 3-Phenyl-thioisocumarin. Die Frequenzverschiebungen sowohl der A- als auch der B-Bande liegen jedoch in der gleichen Richtung wie beim Übergang vom Phthalid zum 1-Thiophthalid, wenngleich ihre Größen nicht das gleiche Ausmaß erreichen (A-Bande: + 65 K, bzw. + 30 K, bzw. + 60 K; B-Bande: — 15 K, bzw. — 5 K, bzw. nicht bestimmbar).

2. Einfluß anderer Substitution

Die weiteren Einflüsse sowohl verschiedener Substitution als verschiedener Lage der C—O—C-Anordnung innerhalb des Moleküls entsprechen durchaus den anfangs ausgesprochenen Erwartungen, sowohl was die Gegensinnigkeit der Verschiebung als auch den Einfluß von Substitution auf jeweils die A- oder B-Bande betrifft.

Wesentlich interessanter ist die Lage der B-Bande bei Verbindungen, die in der Carbonylgruppe geschwefelt sind. Wie oben bereits erwähnt, ist die Frequenzerniedrigung beim Übergang von der C=O- in die C=S-Form nur gering, so daß man auch für die Fälle, wo die Thiocarbonylform nicht erhalten werden konnte, gewisse Rückschlüsse ziehen kann.

Von den Thionverbindungen zeigt nur das 1-Thiophthalid eine B-Bande unterhalb etwa 1050 K, während die entsprechenden Cumarin- bzw. Isocumarinderivate erst gegen 1100 K absorbieren. Dies bedeutet jedoch, daß die alkoholische C—O-Bindung nur im 1-Thiophthalid besonders stark geschwächt ist und deshalb auch nur diese Verbindung zu einer Umlagerung nach dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus befähigt ist. Zieht man mit der früher gemachten Einschränkung auch die nicht geschwefelten Verbindungen in Betracht, deren B-Bande unterhalb etwa 1050 K liegt, so kommen folgende hinzu:

3,3-Diphenylphthalid	(970 K)
3-Bromphthalid	(985 K)
1,2-Naphthalid	(etwa 1030 K)
2,3-Naphthalid	(etwa 1025 K)

(Die Zuordnung der B-Bande für die beiden zuletzt genannten Substanzen ist jedoch ziemlich unsicher, da ihre Löslichkeit sowohl in CCl_4 als auch in anderen zur Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln sehr

gering ist und der verfügbare Infrarotspektrograph weder die Verwendung größerer Schichtdicken zuließ, noch die KBr-Preßlingtechnik erlaubte. Es erscheint daher zweckmäßig, diese beiden Verbindungen außer Betracht zu lassen.)

Beim 3,3-Diphenylphthalid führt die Schwefelung mit P_2S_5 bereits zum Ersatz beider Sauerstoffatome, eine Tatsache, die möglicherweise der extrem starken Lockerung der alkoholischen C—O-Bindung im Ausgangsprodukt zugeschrieben werden kann. Es wäre gerade in diesem Falle das Verhalten der einfach geschwefelten Thionverbindung von größtem Interesse gewesen, doch konnte sie bisher nicht erhalten werden.

Im Falle des 3-Bromphthalids tritt bei der Umsetzung mit P_2S_5 in Xylol Enthalogenierung ein, so daß es auch hier nicht möglich war, das entsprechende geschwefelte Produkt zu erhalten.

Die bisher vorliegenden Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß eine Umlagerung vom Thion-lacton in das entsprechende Thiol-lacton unter dem Einfluß von Basen nur dann möglich ist, wenn die dem Alkoholrest zugehörige C—O-Bindung unterhalb eines bestimmten Festigkeitswertes liegt. Wir würden vorschlagen, diesen Grenzwert, umgerechnet auf spektrale Verhältnisse auf Grund des hier diskutierten Materials zunächst mit etwa 1050 K anzunehmen.

Die C=S und C—S—C-Bindung

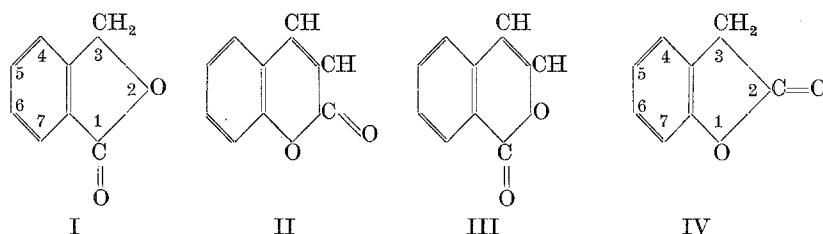
Die Lage der C=S-Frequenzen in den untersuchten Verbindungen, sowie ihre Verschiebung durch andere Struktur der Molekel geht aus Tab. 1 hervor. Eine benachbarte C—S—C-Bindung verschiebt die Bande, deren Intensität fast immer geringer als die der C=O-Bande ist, nach höheren Frequenzen. Ansonst ist sowohl die Lagekonstanz als die Richtung einer Verschiebung dieselbe wie bei der C=O-Bindung.

Die Zuordnung der C—S-Banden ist unsicher, da sie einsteils nicht sehr intensiv sind (bei Diphenyldithiophthalid liegt die niederfrequente C—S-Bande wahrscheinlich unterhalb 650 K, also außerhalb des mit dem Spektrographen erfaßbaren Bereiches), andernteils sind die Literaturangaben noch recht dürftig.

Der von *R. Mecke*⁸ angegebene Frequenzfaktor $f = \frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=S}}$ wurde von uns in den untersuchten Thionverbindungen ebenfalls in der Größe von 1,41—1,52 gefunden. Dieser Faktor scheint auch für das Verhältnis $\frac{\nu_{C=O}}{\nu_{C=S}}$ zu gelten.

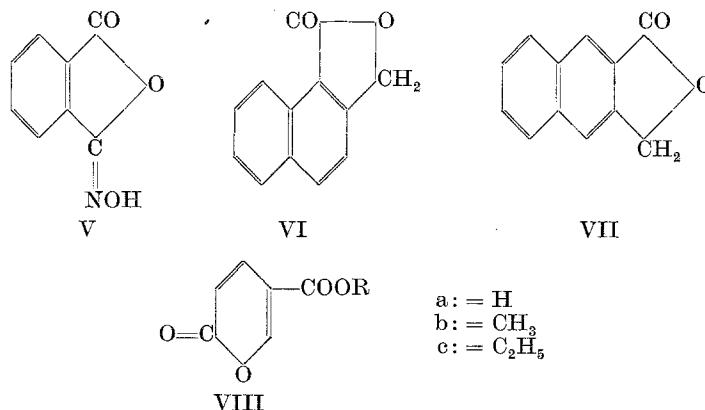
Vergleicht man die Formeln von Phthalid (I), Cumarin (II), Iso-cumarin (III) und Isophthalid (IV) miteinander,

⁸ *R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10 b, 367 (1955).*



so erkennt man, daß bei den beiden Cumarien eine durchlaufende Konjugationskette $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ im Lactonring vorliegt, die auf die beiden $-\text{C}-\text{O}$ -Bindungen ausgleichend wirken muß, im Iso-phthalid hingegen die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe isoliert steht, so daß nur die verfestigende Wirkung des Phenylrestes auf die alkoholische $\text{C}-\text{O}$ -Bindung wirksam wird.

Nur im Phthalid selbst wirkt sowohl eine $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ Konjugation als auch eine gewisse Lactonringspannung auf die $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Bindung ein. Die bisher vorliegenden Tatsachen scheinen dafür zu sprechen, daß gerade das Zusammentreffen dieser Struktureigenschaften im Phthalid (und möglicherweise einigen seiner Derivate) die besondere Fähigkeit zur Umlagerung der Thionform in die Thiolfom bewirkt.



Experimenteller Teil

Versuch Nr. 1: 10 g Bromphthalid (0,05 Mol) wurden in 200 ccm Xylo mit 11 g P_2S_5 15 Min. lang gekocht. Die Lösung wird nach kurzer Zeit intensiv rot und es entweicht HBr . Nach Eindampfen der Lösung im Vak. wurden aus dem schmierigen Rückstand durch Behandeln mit Äther in geringer Menge grüne Kristalle isoliert, die auf Grund des Misch-Schmp. 1-Thiophthalid sind. Es findet also Zersetzung des 3-Bromphthalids statt.

Versuch Nr. 2: Beim Kochen von 3-Äthoxyphthalid mit P_2S_5 in Xylo entsteht eine dunkelgefärbte Lösung, aus der keine definierten Produkte gewonnen werden konnten.

Übersichtstabelle

Bezeichnung (Formel)	Herstellung	Umsetzung mit P_2S_5 gibt	Umsetzung mit Anilin bzw. Pyridin gibt
Phthalid (I)	Lit. ⁹	1-Thiophthalid (Lit. ³¹)	2-Thiophthalid (Lit. ¹)
6-Nitrophthalid	Lit. ¹⁰	keine	2-Thiophthalid (s. Vers. 19)
3-Halogenphthalid	Lit. ¹¹	1-Thiophthalid (s. Vers. 1)	6-Aminophthalid (s. Vers. 20)
3,5-Athoxyphthalid	Lit. ¹²	(s. Vers. 2)	(s. Vers. 21)
3,3'-Dialkylphthalid	Lit. ¹³	keine	keine
3-Phenylphthalid	Lit. ¹⁴	(s. Vers. 3)	3-Phenyl-2-thiophthalid (s. Vers. 22)
3,3'-Diphenylphthalid	Lit. ¹⁵	3,3'-Diphenylthiophthalid (Lit. ³²)	3,3'-Diphenyl-2-thiophthalid (s. Vers. 23)
3-Benzylidemphthalid	Lit. ¹⁶	keine	Phthalisäureanhydrid (s. Vers. 24)
Phthaloxim (V)	Lit. ¹⁷	1-Thiophthaloxim (Lit. ³³)	Phthalisäure- anhydrid (s. Vers. 25)
Isophthalid (IV)	Lit. ^{18, 19}	keine	Hydroxyphenyl- essigsäure (s. Vers. 26)
3,3'-Diphenyl-5- methyl-isophthalid	Lit. ²⁰	keine	keine
Naphthalid(1,2) (VI)	Lit. ^{21, 22}	keine	2-Thionaphthalid- (1,2) (s. Vers. 27)
Naphthalid(2,3) (VII)	Lit. ²³	keine	keine
Cumarin (III)		2-Thiocumarin (Lit. ³⁴)	keine

3,4-Dihydrocumarin Isocumarin (III)	Lit. ²⁴ Lit. ²⁵ — ²⁷	(s. Vers. 4) 1-Thioisocumarin (s. Vers. 5) 3-Phenyl-1-thioisocumarin (s. Vers. 6) keine	1-Hydroxy- isochinolin (s. Vers. 28)
3-Phenylisocumarin	Lit. ²⁸	(s. Vers. 5) 1-Oxo-2,3-diphenyl- isochinolin (s. Vers. 15—17)	(s. Vers. 28)
α -Pyron-carbonsäure- (5) (= Cuminalin- säure, VIII a)	Lit. ²⁹	α -Thiopyronecarbon- säure(5)-methyl- ester (s. Vers. 7)	N-Phenyl-2-pyridon- carbonsäure-(5)- methylester (s. Vers. 18)
α -Pyroncarbonsäure- (5)-methylester (VIII b)	Lit. ³⁰	α -Thiopyronecarbon- säure(5)-äthyl- ester (s. Vers. 8)	N-Phenyl-pyridon carbonsäure-(5)- äthylester
⁹ A. Reissert, Ber. dtscr. chem. Ges. 46 , 1489 (1913).			²³ F. Meyer und A. Sieglitz, Ber. dtscr. chem. Ges. 55 , 1835 (1922).
¹⁰ M. Hoenig, Ber. dtscr. chem. Ges. 18 , 3447 (1885).			²⁴ C. Paal, Ber. dtscr. chem. Ges. 63 , 766 (1930).
¹¹ S. Racine, Ann. Chem. 239 , 79 (1887).			²⁵ W. Dieckmann und W. Meiser, Ber. dtscr. chem. Ges. 41 , 3253 (1945).
¹² H. Meyer, Ber. dtscr. chem. Ges. 25 , 475 (1904).			²⁶ N. Ugnade und D. V. Nightingale, J. Org. Chem. 10 , 533 (1945).
¹³ H. Bauer, Ber. dtscr. chem. Ges. 37 , 735 (1904).			²⁷ H. W. Johnston, J. org. Chem. 13 , 477 (1948).
¹⁴ F. Ullmann, Ann. Chem. 291 , 23 (1896).			²⁸ S. Gabriel, Ber. dtscr. chem. Ges. 18 , 1251, 3470 (1885).
¹⁵ N. Beyer, Ann. Chem. 202 , 50 (1880).			²⁹ H. Pechmann, Ann. Chem. 264 , 262 (1891).
¹⁶ S. Gabriel, Ber. dtscr. chem. Ges. 11 , 1017 (1878).			³⁰ W. Marckwald, Ber. dtscr. chem. Ges. 27 , 1319 (1894).
¹⁷ D. S. Pratt und W. B. Orridorf, Amer. Chem. J. 47 , 89 (1912).			³¹ V. Prey und P. Kondler, Mh. Chem. 89 , 505 (1958).
¹⁸ R. Störmer und B. Kahler, Ber. dtscr. chem. Ges. 35 , 1633 (1902).			³² R. Meyer, Ber. dtscr. chem. Ges. 33 , 2570 (1900).
¹⁹ R. Störmer, Ann. Chem. 313 , 79 (1900).			³³ D. S. Pratt und H. C. Brill, Philipp. J. Sci. 8 A , 399 (1913); 9 A , 105 (1914).
²⁰ A. Biestrzycki, Ber. dtscr. chem. Ges. 34 , 3063 (1901).			³⁴ F. Tiemann, Ber. dtscr. chem. Ges. 19 , 1661 (1886).
²¹ F. Weygand, Ber. dtscr. chem. Ges. 83 , 394 (1950).			
²² F. Meyer, W. Schäfer und J. Rosenbach, Arch. Pharm. 267 , 575 (1929).			

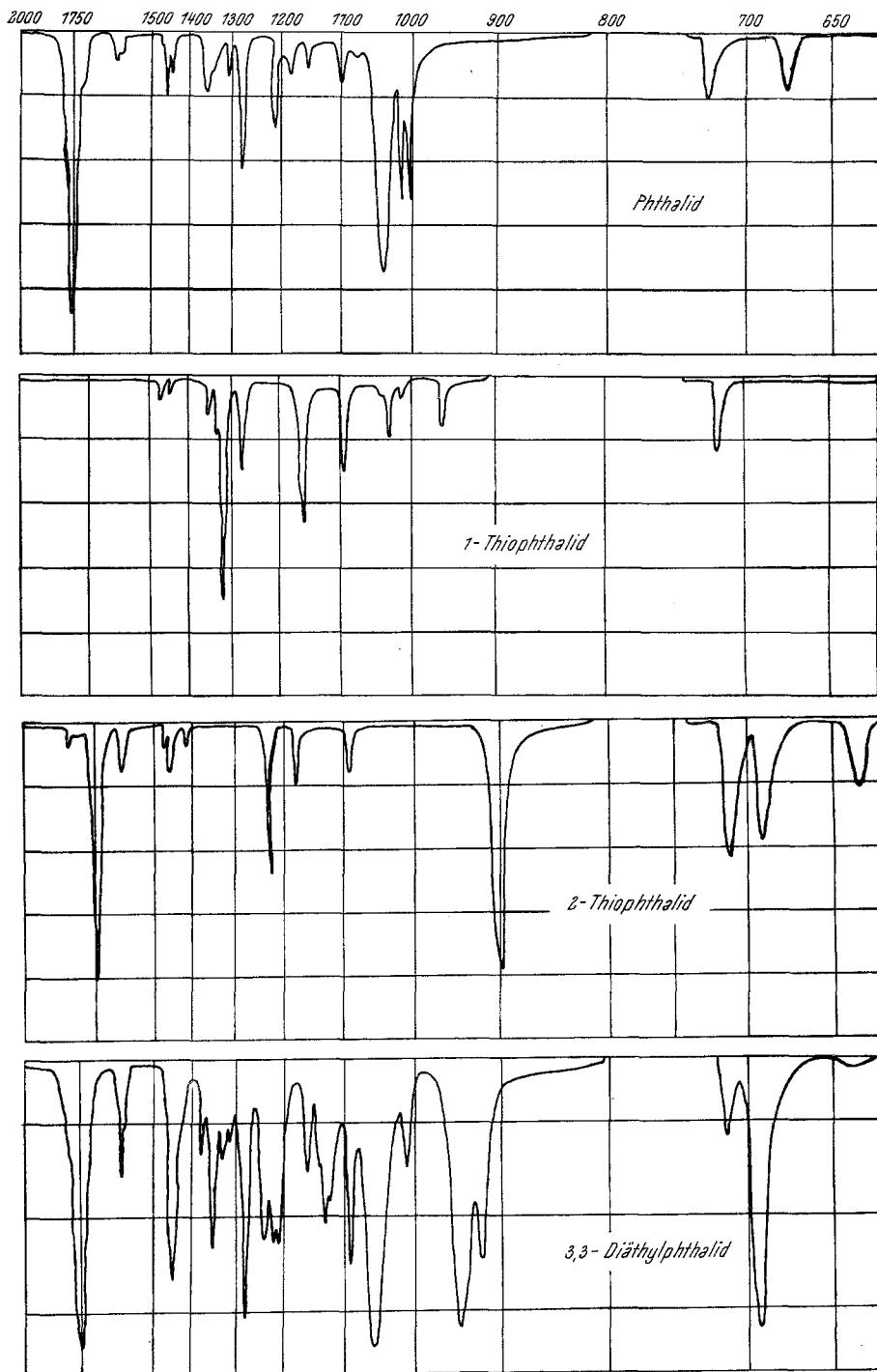


Abb. 1—4

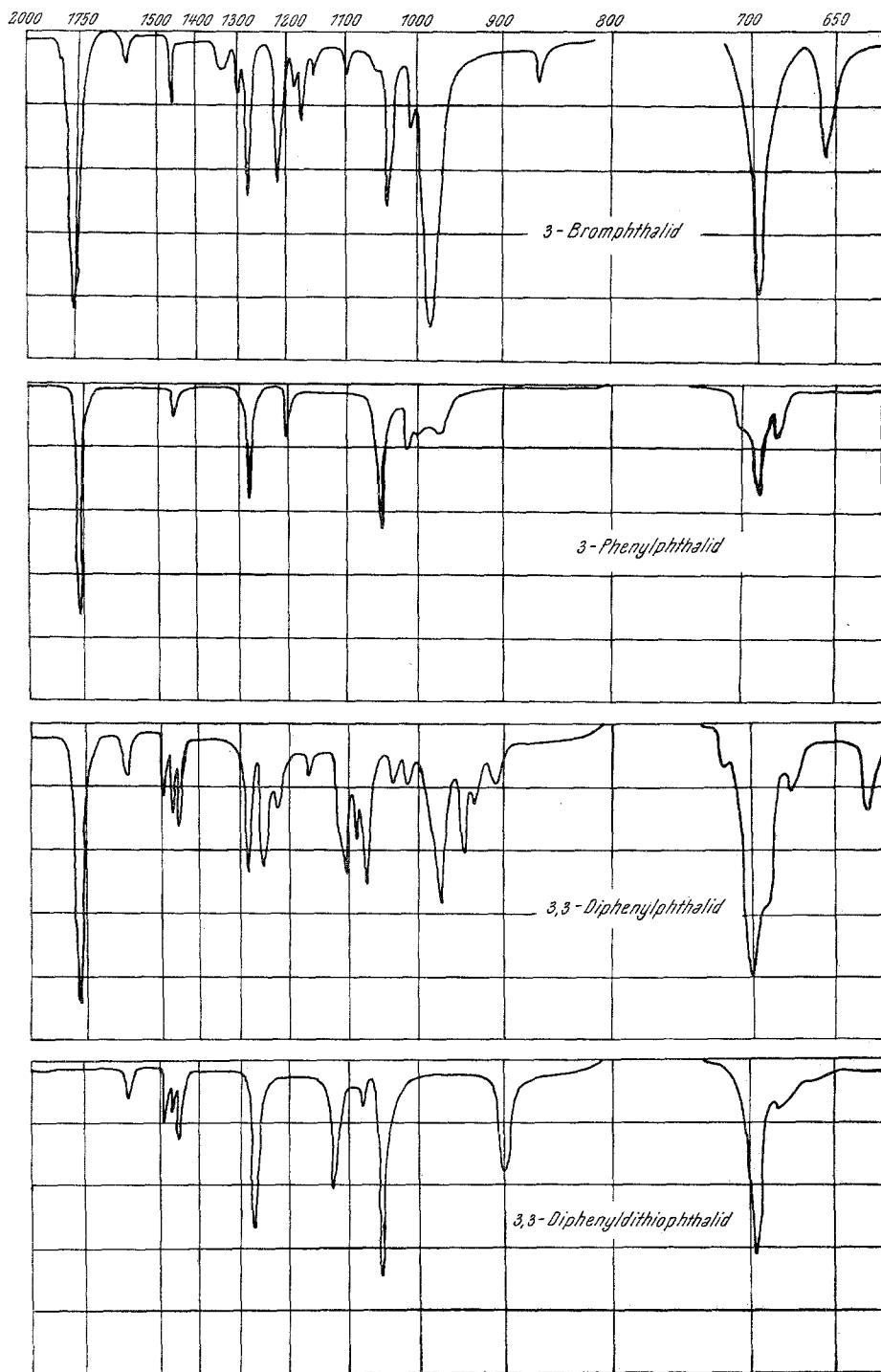


Abb. 5—8

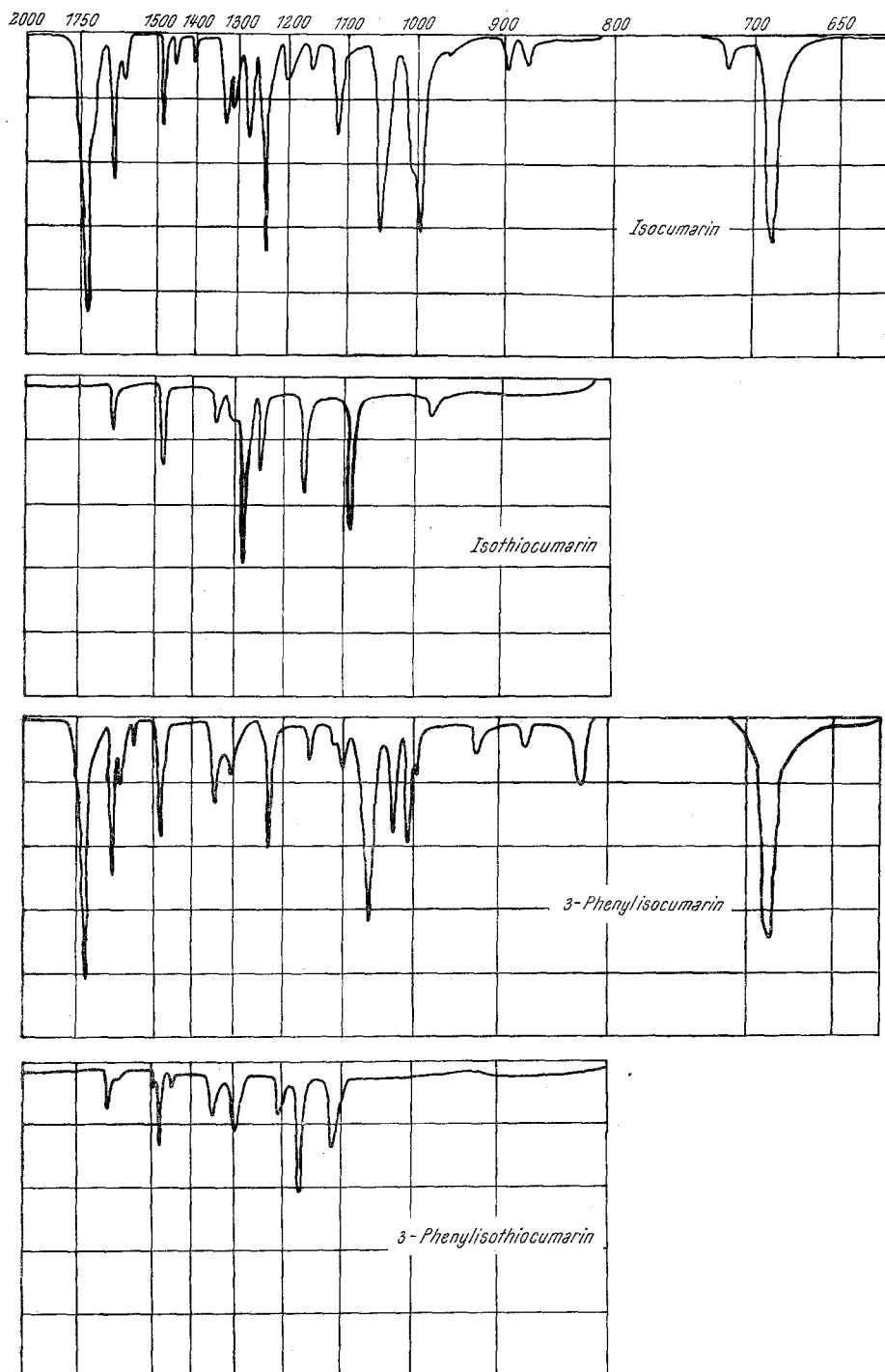


Abb. 9—12

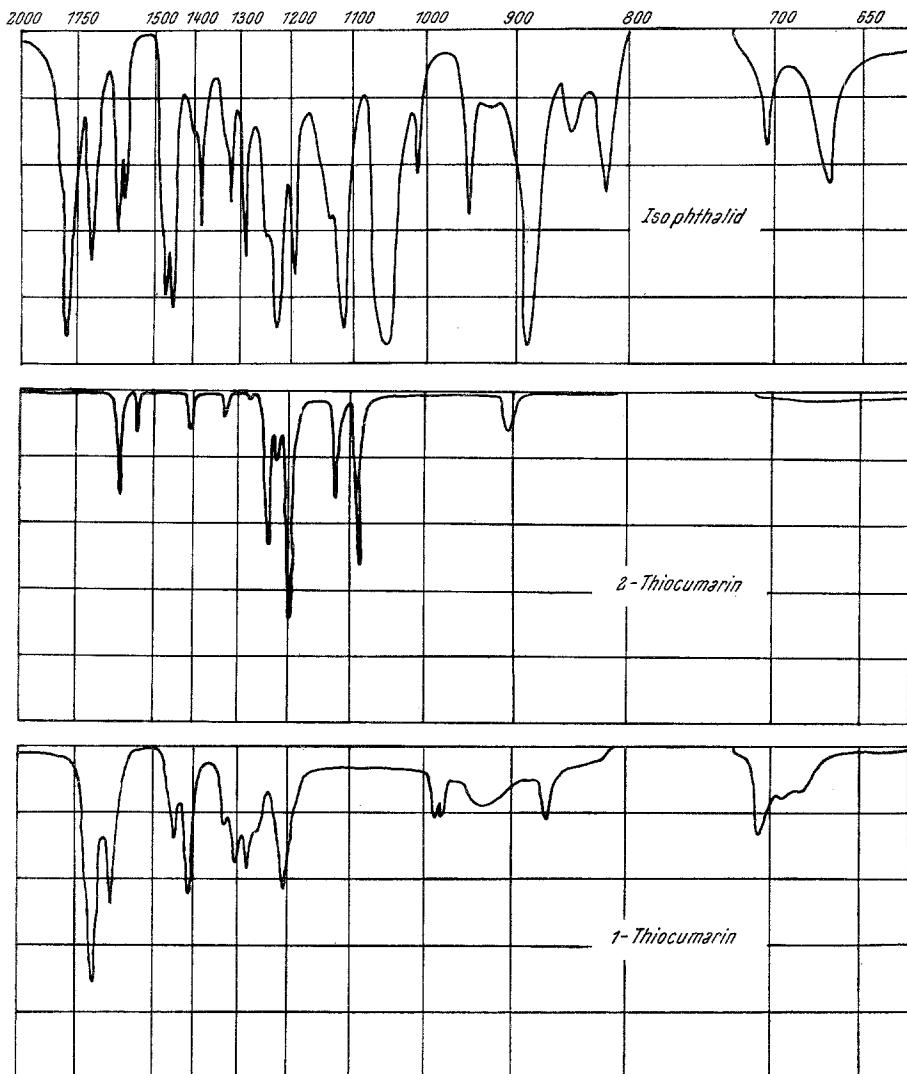


Abb. 13—15

Versuch Nr. 3: Die Lösung von 3-Phenylphthalid in Xylool färbte sich beim Kochen mit P_2S_5 intensiv rotviolett, ebensolche Verfärbung war bei der Schmelze der beiden Komponenten zu beobachten. Jedoch konnte aus dem Reaktionsprodukt trotz verschiedener Aufarbeitungswege kein reines Produkt gewonnen werden.

Versuch Nr. 4: Beim Erwärmen von Dihydrocumarin mit P_2S_5 entsteht in exothermer Reaktion ein dunkelrotes bis schwarzes Reaktionsprodukt. Es lassen sich daraus feste krümelige Substanzen gewinnen, die nicht schmel-

zen, sondern sich beim Erhitzen zersetzen. Sie enthalten ca. 30% des ber. Schwefelgehaltes eines Thiodihydrocumarins.

Versuch Nr. 5: 11 g Isocumarin (0,075 Mol) wurden mit 100 ccm Xylool versetzt und mit 11 g P_2S_5 15 Min. lang unter Rückfluß erwärmt. Es wurde eine dunkelrotbraune Lösung erhalten, aus der durch Wasserdampfdestillation das Xylool entfernt wurde. Der Rückstand erstarrt bei starker Abkühlung zu Kristallen, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich sind. Durch Umkristallisation aus Äthanol und Petroläther erhält man orangegelbe Nadeln von 1-Thioisocumarin (Schmp. 104°).

C_9H_6OS . Ber. C 66,3, H 3,65, S 20,0. Gef. C 66,3, H 3,70, S 19,7.

Die neue Verbindung wird aus äther. Lösung durch Zusatz einer äther. Lösung von $HgCl_2$ als Anlagerungsverbindung ausgefällt (Schmp. 197—199° u. Zers.).

Die Reaktion nach *Kitamura* zeigt ebenfalls das Vorhandensein einer Thiocarbonylgruppe.

Versuch Nr. 6: 4 g Phenyl-isocumarin (0,017 Mol) wurden mit 4 g P_2S_5 einige Min. auf 110° erwärmt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Goldgelbe Nadeln (Schmp. 116—117°).

$C_{15}H_{10}OS$. Ber. C 75,60, H 4,20, S 13,45. Gef. C 75,49, H 4,35, S 13,34.

Die Substanz gibt in absolut. Alkohol durch Zugabe von äther. $HgCl_2$ einen Niederschlag, der unter langsamer Zersetzung schmilzt. Reaktion nach *Kitamura* beweist das Vorhandensein einer Thiocarbonylgruppe.

Versuch Nr. 7: 9 g Cumalinsäuremethylester VIII b (0,05 Mol) wurden in 75 ccm Xylool gelöst und mit 9 g P_2S_5 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert, wobei zu bemerken war, daß das Reaktionsprodukt etwas wasserdampfflüssig ist und in der Vorlage auskristallisiert. Der ölige Rückstand wurde destilliert: Sdp._{0,13}: 98—100°. Rote Kristalle, Schmp. 94—95°. Ausb. 3,5 g (40% d. Th.).

Mit $HgCl_2$ erhält man in äther. Lösung einen Niederschlag. Die Reaktion nach *Kitamura* war positiv.

$C_7H_6O_3S$. Ber. C 49,4, H 3,53, S 18,82. Gef. C 48,5, H 3,70, S 19,0.

Versuch Nr. 8: 13 g Cumalinsäureäthylester (0,08 Mol) wurden in 100 ccm Xylool gelöst und mit 14 g P_2S_5 (0,32 Mol, bez. auf 1 S) 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung hatte sich tief braun gefärbt. Abfiltriert, Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Der ölige Rückstand wurde ausgeäthert und nach Trocknung destilliert: 8 g (54% d. Th.). Sdp.₂₀: 152—154°, Schmp. 56—58°.

$C_8H_8O_3S$. Ber. C 52,15, H 4,35, S 17,40. Gef. C 51,82, H 4,32, S 17,61.

Versuch Nr. 9: Thiophthaloxim wurde mit Anilin im molaren Verhältnis 1 : 5 im Bombenrohr 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Zusatz von HCl erhält man gelbe Kristalle (Schmp. ca. 200°), die schwefelfrei und stickstoffhaltig sind. Sie wurden nicht näher untersucht; es dürfte sich um N-Phenyl-phthaloxim handeln.

Versuch Nr. 10: 2,4 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 7,0 g (0,075 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Man erhält ein

rotbraunes Öl. Beim Öffnen des Rohres war intensiver Geruch nach H_2S wahrnehmbar. Nach Zusatz von HCl bleibt eine zähe braune Masse, die neutral gewaschen wurde und trotz Kochen mit Aktivkohle in den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Sie zersetzt sich bei 0,5 mm Hg ab ca. 80° zu nichtkondensierenden Crackprodukten und einem steinharren schwarzen Destillationsrückstand.

Das als Reaktionsprodukt erhaltene Harz enthält keine mit Wasserdampf flüchtige Komponente. Das 1-Thiocumarin wäre lt. Literatur mit Wasserdampf flüchtig.

Versuch Nr. 11: Bei Erhitzen auf 240° erhält man dasselbe Ergebnis.

Versuch Nr. 12: 2,43 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 1,40 g (0,015 Mol) Anilin in 150 ccm absol. Äthanol am Wasserbad erwärmt. Es lässt sich sofort H_2S -Entwicklung nachweisen, die erst nach ca. 14 Tagen beendet ist. Das Reaktionsprodukt ist reines Cumarin.

Versuch Nr. 13: 2,5 g (0,015 Mol) 2-Thiocumarin wurden mit 6,0 g (0,075 Mol) absol. Pyridin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch anschließenden Zusatz von verd. HCl erhält man das eingesetzte 2-Thiocumarin in Form gelber Nadeln unverändert zurück.

Auch im offenen Reaktionsgefäß und mit größerem Überschuß an Pyridin tritt keine Reaktion ein.

Versuch Nr. 14: 1,2 g (0,0075 Mol) $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OS}$ wurden mit 3,5 g (0,0372 Mol) Anilin im Bombenrohr 3 Stdn. lang auf 190°C erhitzt. Es wurde ein rotes Öl erhalten, das, in verd. HCl gegossen, nicht erstarrt. In äther. Lösung gab es mit HgCl_2 das in Versuch Nr. 5 beschriebene Anlagerungsprodukt des 1-Thio-isocumarins. Das erhaltene harzige Reaktionsprodukt enthält keine mit Wasserdampf flüchtige Komponente.

Versuch Nr. 15: 2,0 g (0,083 Mol) 3-Phenyl-1-thioisocumarin wurden mit 3,86 g (0,041 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht viel H_2S . Beim Eingießen in verd. HCl erhält man 2,0 g gelbe Kristalle; schwefelfrei; Schmp. 224—225° [1-Hydroxy-2,3-diphenylisochinolin].

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 84,8, H 5,09, N 4,71. Gef. C 85,1, H 5,09, N 4,70.

Versuch Nr. 16: Auch beim Erwärmen im offenen Reaktionsgefäß erhält man dasselbe Resultat.

Versuch Nr. 17: 1,0 g 3-Phenyl-1-thioisocumarin (0,0041 Mol) wurden mit 2,0 g Pyridin (0,035 Mol) im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch Fällung mit verd. HCl erhält man 0,9 g des Ausgangsproduktes zurück. Bei längerem Erhitzen der beiden Komponenten (15 Stdn.) verharzt mehr des eingesetzten Lactons, es tritt aber keine Umlagerung ein.

Versuch Nr. 18: 1,7 g (0,01 Mol) α -Thiopyron-carbonsäuremethylester wurden mit 4,65 g (0,05 Mol) Anilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt ist nicht destillabel, schwefelfrei, aber stickstoffhaltig. Aus heißem Alkohol erhält man Kristalle, die durch Sublimation gereinigt werden können; Schmp. 160—162° [N-Phenylpyridon-(2)-carbonsäure-(5)-methylester].

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 68,2, H 4,80, N 6,1. Gef. C 68,6, H 4,58, N 6,6.

Versuch Nr. 19: 6 g Phthalid wurden mit 10 ccm gelbem Ammonsulfid 3 Stdn. in einem Druckrohr auf 190° erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fielen gelbe Kristalle aus, die aus Wasser umkristallisiert wurden: 5,5 g (95% d. Th.) 2-Thiophthalid (Schmp. 55—60°).

C_9H_6OS . Ber. S 21,34. Gef. S 21,14.

Versuch Nr. 20: Beim Übergießen von 5 g 6-Nitrophthalid mit 20 ccm gelbem Schwefelammonium tritt sofort exotherme Reaktion ein unter quantitativer Bildung von 6-Amino-phthalid. Dieses reagiert auch durch Erhitzen mit Ammonsulfid im Druckrohr auf 190° nicht zu einem schwefelhaltigen Produkt, sondern man erhält stickstoffhaltige, höher kondensierte Verbindungen.

Versuch Nr. 21: 5 g 3-Äthoxyphthalid (0,028 Mol) wurden mit 25 ccm Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man gelbe Kristalle, die nach Behandlung mit CS_2 schwefelfrei, jedoch stickstoffhaltig sind. Schmp. 280—290° (u. Zers.).

$C_{16}H_{13}N_2O$. Ber. C 72,7, H 4,55, N 10,6. Gef. C 71,3, H 4,49, N 10,35.

Es dürfte sich um Diphthalimidin handeln, das durch Abspaltung des Restes OC_2H_5 , Kondensation zweier Phthalidmoleküle und Stickstoffeintritt im Ring entstanden ist.

Aus der Schwefelkohlenstofflösung wurden noch weiße Kristalle gewonnen: schwefelfrei, stickstoffhaltig, Schmp. 149°, das ist der Literaturschmelzpunkt des Phthalimidins.

Versuch Nr. 22: 2,0 g 3-Phenylphthalid wurden mit 5 ccm gelbem Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Durch Verdünnen der alkalischen Lösung mit Wasser und Umkristallisation der ausgefallenen Kristalle erhält man 0,8 g weißes 3-Phenyl-2-thiophthalid (Schmp. 107°).

$C_{14}H_{11}OS$. Ber. S 14,2. Gef. S 13,9.

Kein Anlagerungsprodukt mit $HgCl_2$, Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 23: 5 g 3,3-Diphenylphthalid wurden mit 10 ccm gelbem Schwefelammonium 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erhitzt. Beim Abkühlen war eine hellgelbe Substanz im Rohr erstarrt, die aus Alkohol umkristallisiert 3 g (52% d. Th.) weiße Kristalle von Diphenyl-2-thiophthalid gab (Schmp. 108—109°).

$C_{20}H_{14}OS$. Ber. C 79,50, H 4,60, N 10,60. Gef. C 81,00, H 4,63, N 10,18.

Gibt kein Anlagerungsprodukt mit $HgCl_2$, Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 24: 5 g Benzylidenphthalid wurden im Druckrohr mit 15 ccm Ammonsulfid 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Die nichtwäßrige Schicht erstarrte bei Zusatz von etwas Alkohol. Bei der Umkristallisation aus Alkohol fand man nach Abfiltration des in kaltem Alkohol schwerlöslichen Benzylidenphthalids im Filtrat weiße, schwefelfreie Kristalle: Schmp. 130—131°, *Bayersche Fluoresceinprobe* positiv.

Versuch Nr. 25: Beim Übergießen von Phthaloxim mit Ammonsulfid bildet sich zunächst das intensiv rotgefärbte Ammoniumsalz. Erhitzt man dieses im Druckrohr 1 Stde. auf 190° mit Ammonsulfid, so erhält man beim

Ansäuern der entstandenen Lösung ein Gemisch von Phthalsäure und Phthal-säureanhydrid.

Versuch Nr. 26: Erhitzt man Isophthalid mit Ammonsulfid 3 Stdn. im Druckrohr auf 190°, so erhält man eine Lösung, aus der sich beim Ansäuern H₂S entwickelt und elementarer Schwefel ausfällt. Durch Ausäthern kann man aus der Lösung o-Hydroxyphenylessigsäure gewinnen.

Versuch Nr. 27: 2 g Naphthalid-(1,2) (0,01 Mol) wurden mit 10 ccm Ammonsulfid im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach dem Abkühlen befanden sich im Rohr gelbgrüne Kristalle. Nach Kochen in Eisessig waren 1,6 g nicht gelöst: gelbe Kristalle, die bis 300° C nicht schmelzen; schwefelfrei, stickstoffhaltig. Die Eisessiglösung wurde mit Wasser verdünnt, wodurch eine gelbe Substanz ausfiel, die aus Eisessig und Benzol umkristallisiert wurde. 0,2 g, Schmp. 138—140°.

C₁₂H₈OS. Ber. C 72,0, H 4,0, S 16,0. Gef. C 73,2, H 4,14, S 13,82.

Reaktion nach *Kitamura* negativ.

Versuch Nr. 28: Beim Erhitzen von Isocumarin mit Ammonsulfid im Bombenrohr auf 190° erhält man nach Umkristallisation aus Alkohol hellgelbe Nadeln: Schmp. 213°. Laut Elementaranalyse handelt es sich um 1-Hydroxy-isochinolin.

Versuch Nr. 29: Erhitzt man Cumalinsäure mit überschüssigem Ammonsulfid im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190°, so erhält man durch Eingießen des Reaktionsproduktes in HCl einen braunen Niederschlag. Umkristallisation aus Alkohol und Eisessig gibt hochschmelzende (280—283°) Substanz. Schwefelgehalt: 13,8%, d. h. ca. die Hälfte des für Thiocumalinsäure ber. Wertes.