

Über die Sulfurierung von Thionaphthen und Methylthionaphthenen

Von

M. Pailer und **Elfriede Romberger**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 24. April 1961)

Die Sulfurierung des Thionaphthens, des 2-Methyl-, 3-Methyl-, 5-Methyl- und des 2,3-Dimethylthionaphthens, die Herstellung der entsprechenden Sulfosäurechloride, -amide und -anilide, die Ermittlung der Stellung des Sulfosäurerestes am Thionaphthenringssystem und die Wiederabspaltung der SO_3H -Gruppe wird beschrieben.

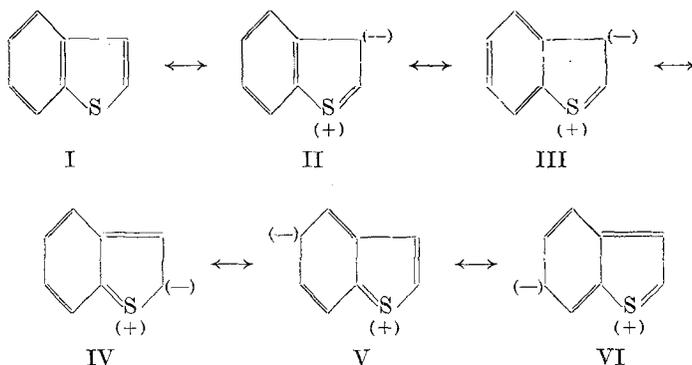
Die Sulfurierung des Thionaphthens und der Thionaphthenderivate ist unseres Wissens bisher nur wenig untersucht worden. Die spärlichen Literaturangaben¹⁻³ beschränken sich im wesentlichen auf die Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Thionaphthens selbst. Angaben über die Stellung der Sulfosäuregruppen im Thionaphthenmolekül wurden aber nicht gemacht. Auf Grund der allgemeinen Substitutionsregel für elektrophile Reaktionen konnte man wohl annehmen, daß die Sulfogruppe bevorzugt in 3-Stellung des Thionaphthens eintritt. Beweise dafür wurden allerdings nicht erbracht. Wir haben nun im Zusammenhang mit Untersuchungen auf einem bestimmten Arbeitsgebiet die Sulfurierung von Methylthionaphthenen näher studiert. Es wurden die Sulfosäuren des Thionaphthens sowie von 3-Me-TN (TN = Thionaphthen), 2-Me-TN, 5-Me-TN und 2,3-Di-Me-TN in üblicher Weise³ dargestellt. Auf Grund der Mesomerie des Thionaphthen-ringsystems (I—VI) und in Analogie zu anderen elektrophilen Substitutionsreaktionen des Thionaphthens, war

¹ G. Komppa, J. prakt. Chem. [2] **122**, 319 (1929).

² R. Weißgerber, Chem. Zbl. **1922**, IV, 499.

³ Friedl. Fortschr. Teerfarbenfabr. **14**, 513 (Ges. f. Teerverwertung m. b. H. und R. Weißgerber).

zuerst der Eintritt der Sulfogruppe in Stellung 3, bei Besetzung des C-Atoms in 3-Stellung durch eine Methylgruppe in Stellung 2, und beim 2,3-Di-Me-TN in Stellung 5 oder 6 (V—VI) zu erwarten.



Die Sulfurierung erfolgte nach der von *R. Weißgerber*³ für Thionaphthen angegebenen Vorschrift mit konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid. Neben den als K-Salze isolierten Sulfosäuren wurden bei allen am Thiophenring nicht vollständig substituierten Thionaphthenen, wie beim TN selbst, beim 2-Me-TN, 3-Me-TN und 5-Me-TN, Acetylderivate als Nebenprodukte beobachtet.

Die K-Salze der Sulfosäuren wurden mit PCl_5 umgesetzt und lieferten die entsprechenden Sulfosäurechloride, die sich entweder durch Destillation im Vakuum oder durch Umkristallisieren gut reinigen ließen. Dadurch war vor allem eine Abtrennung der als Nebenprodukte mitgebildeten Disulfosäuren möglich. Die Sulfosäurechloride lieferten mit Ammoniak die Amide und mit Anilin die Anilide.

Die Stellung der Sulfosäuregruppe wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie, und zwar durch Vergleich von alkylsubstituierten Thionaphthenen mit den Thionaphthensulfonamiden bestimmt. Mit diesen IR-spektroskopischen Untersuchungen unserer Substanzen haben sich *J. Derkosch* und *Inge Specht* eingehend beschäftigt und darüber ausführlich berichtet⁴. Die Sulfonamide wurden deshalb gewählt, weil sie weniger polar sind als die Sulfosäuren oder Sulfosäurechloride und daher mit den alkylsubstituierten Thionaphthenen besser vergleichbar sind.

Alle im Benzolring unsubstituierten Thionaphthenderivate zeigen eine sehr starke Bande zwischen 740 und 760 cm^{-1} , die am Thiophenring, also in Stellung 2 oder 3, unsubstituierten Thionaphthene eine starke Bande bei 680 — 690 cm^{-1} . Substitution in Stellung 5 oder 6 des Thio-

⁴ *J. Derkosch* und *Inge Specht*, Mikrochim. Acta **1961**, 614.

naphthens bewirkt das Auftreten einer starken Bande im Gebiet von 790 bis 840 cm^{-1} . Eine Unterscheidung zwischen 5- und 6- bzw. 2- und 3-Substitution ist IR-spektroskopisch nicht möglich.

Unter Anwendung dieser Erkenntnisse auf die IR-spektroskopische Untersuchung der Thionaphthensulfosäureamide, welche aus den von uns untersuchten Sulfosäuren der methylsubstituierten Thionaphthene hergestellt worden waren, ließen sich folgende Aussagen machen.

Bei der Sulfurierung des 2-Me-TN tritt der Sulfosäurerest in Stellung 3 und beim 3-Me-TN in Stellung 2 ein (in beiden Fällen Bande bei 740 bis 760 cm^{-1}). Ob hingegen bei der Sulfurierung des unsubstituierten Thionaphthens bzw. des 5-Me-TN die Sulfogruppe in Stellung 2 oder 3 eintritt, konnte nicht entschieden werden. Sicher ist nur, daß die Sulfogruppe in den S-hältigen Ring eingetreten ist (Bande zwischen 740—760 cm^{-1} bzw. bei der 5-Me-Thionaphthensulfosäure keine Bande bei 680 bis 690 cm^{-1}).

Ebenso konnte bei der Sulfosäure des 2,3-Di-Me-TN der in 5 oder 6 wahrscheinliche Eintritt der SO_3H -Gruppe spektroskopisch bestätigt werden (keine Bande bei 740—760 cm^{-1} , dafür eine starke Bande bei 790—840 cm^{-1}). Eine eindeutige Aussage war auch hier mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht möglich.

Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Stellung der eintretenden Substituenten zeigten sich bei den bei der Sulfurierung der Thionaphthene als Nebenprodukt auftretenden Acetylderivaten.

Die Verseifung der Sulfosäurechloride erfolgte durch 48stdg. Kochen mit Wasser unter Rückfluß zu den freien Sulfosäuren, die vorerst als Hydrate erhalten wurden. Nach Abtrennung des Wassers als Azeotrop mit Benzol mit Hilfe eines Wasserabscheiders wurden die Methylthionaphthen-sulfosäuren als kristalline Substanzen erhalten, die allerdings keine definierten Schmelzpunkte zeigten (Zersetzung zwischen 90 und 120° C).

Die Sulfosäuren gaben mit CaCO_3 die Ca-Salze, die in Methanol, Äthanol oder in Dimethylformamid löslich sind und sich dadurch von überschüssigem Kalk abtrennen ließen.

Die Abspaltung der Sulfosäuregruppe bei den untersuchten Thionaphthensulfosäuren gelang in fast quantitativer Ausbeute durch Kochen der K- oder Ca-Salze mit Phosphorsäure unter gleichzeitigem Übertreiben der gebildeten Thionaphthene mit auf 120° C erhitztem Wasserdampf. Die K- oder Ca-Salze lieferten dabei ungefähr gleiche Ausbeuten. Diese variierten nur mit der Stellung der Sulfogruppe. Die SO_3H -Gruppen am Thiophenring lassen sich im allgemeinen gut abspalten, während das am Benzolkern sulfurierte 2,3-Di-Me-TN verhältnismäßig schlechte Ausbeuten liefert.

Experimenteller Teil

Die Sulfurierung erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *R. Weißgerber*³.

Ansatz: 1 g Thionaphthen (0,0075 Mole)
 1 g Essigsäureanhydrid
 0,8 g Schwefelsäure (66° Bé, ca. 0,008 Mole)

Thionaphthen wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Eis-Kochsalzmischung auf ca. + 5° C gekühlt. Dann wurde unter Rühren langsam Schwefelsäure so zugegeben, daß die Temperatur + 20° C nicht überstieg. Nachdem alles zugetropft war, wurde das Eisbad entfernt und 1 Stde. bei ca. 20° C weitergerührt (beim 3-Me-TN und 2,3-Di-Me-TN wurden 2 Stdn. weitergerührt).

Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eis versetzt, mit Wasser auf ca. 20 ml aufgefüllt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit verd. Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert. Zuerst ging das nichtumgesetzte Thionaphthen (Luftbadtemperatur ca. 90—100° C) über, dann ein schön kristallines Produkt (Luftbadtemp. 160° C), das sich als 3-Acetylthionaphthen identifizieren ließ.

Die wäßrige Lösung wurde im Vak. auf 5 ml eingedampft und die Sulfosäure durch Zugabe einer heißgesättigten Lösung von 2 g KCl als K-Salz gefällt (die 2-Me-TN-3-sulfosäure ist gegenüber Säuren sehr labil, daher wurde nicht eingeeengt, sondern direkt das K-Salz gefällt). Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgesaugt und das K-Salz aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 88% d. Th. Auch bei den untersuchten Methylthionaphthenen traten in ungefähr 10% Ausb. die entsprechenden Acetylderivate als Nebenprodukte auf, u. zw. beim 2-Me-TN das 2-Me-3-Acetyl-TN, beim 3-Me-TN das 3-Me-2-Acetyl-TN, beim 5-Me-TN das 5-Me-3-Acetyl-(oder 2-Acetyl)-TN. Das 2,3-Di-Me-TN gab kein Acetylderivat.

Acetylthionaphthene	Sdp. ^a	Schmp. ^b	Lit.-Schmp.	Analyse
3-Acetylthionaphthen	7 Torr 156—162°	64—65,5°	64° ^c	W
2-Me-3-acetyl-TN	10 Torr 145—160°	71—72°	69—70° ^d	X
3-Me-2-Acetyl-TN	14 Torr 164—170°	77—78°		Y
5-Me-3-(oder 2-)Acetyl-TN . .	9 Torr 155—170°	109—111°		Z

^a Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation.

^b Substanz umgelöst aus Petroläther.

^c *G. Komppa*, J. prakt. Chem. **122**, 322 (1929).

^d *R. Gaertner*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 766 (1952).

W C₁₀H₈OS. Ber. C 68,19, H 4,54. Gef. C 67,95, H 4,67.

X C₁₁H₁₀OS. Ber. C 69,47, H 5,26, O 8,42. Gef. C 69,25, H 5,27, O 8,57.

Y C₁₁H₁₀OS. Ber. C 69,47, H 5,26, S 16,84. Gef. C 69,94, H 5,34, S 16,98.

Z C₁₁H₁₀OS. Ber. C 69,47, H 5,26, O 8,42. Gef. C 69,66, H 5,32, O 8,60.

Darstellung des Thionaphthensulfosäurechlorides aus dem K-Salz der Thionaphthensulfosäure

37 g TN-SO₃K wurden mit 42,7 g PCl₅ (40% Überschuß) versetzt und in einem Kolben verrührt. Schon nach 5 Min. wurde das Reaktionsgemisch warm und zerfloß. Hierauf wurde das entstandene POCl₃ bei 10 Torr zum Großteil vertrieben und der Rückstand mit Eis versetzt. Dann wurde das TN-SO₂Cl mit Äther ausgeschüttelt (auch CCl₄ und Essigester eignen sich). Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, abdestilliert und der Rückstand (TN-SO₂Cl) bei 0,05 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 84% d. Th.

Das TN-3(oder 2)-SO₂Cl und das 5-Me-TN-3(oder 2)-SO₂Cl lassen sich bei Hochvak. unzersetzt destillieren. Dagegen zeigen das 2-Me-TN-3-SO₂Cl, das 3-Me-TN-2-SO₂Cl und das 2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)-SO₂Cl bei der Destillation Zersetzung. Es lassen sich aber alle dargestellten Thionaphthensulfosäurechloride gut aus Aceton oder Petroläther umkristallisieren und auch so ohne Destillation rein darstellen.

TN-Sulfosäurechloride	Sublimationstemp. bzw. Sdp.	Schmp.	% Cl		Ausb. % d. Th.
			ber.	gef.	
TN-3(oder 2)-SO ₂ Cl	0,05 Torr 110°	88—90°	15,26	15,70	84
2-Me-TN-3-SO ₂ Cl	0,05 Torr 95—105°	117—118°	14,43	14,70	75
3-Me-TN-2-SO ₂ Cl	0,01 Torr 140°	137—139°	14,43	14,65	82
5-Me-TN-3(oder 2)-SO ₂ Cl	0,05 Torr 110—120°	96—97°	14,43	14,59	79
2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)- SO ₂ Cl	0,05 Torr 125°	130—132°	13,65	14,10	85

Darstellung der Thionaphthensulfosäureamide

0,1 g Thionaphthensulfosäurechlorid wurde mit 8 ml konz. Ammoniak 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen und das gebildete Amid in Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft.

Alle dargestellten Amide ließen sich ohne Zersetzung im Vak. sublimieren bzw. destillieren und aus Äthanol umkristallisieren.

Amid	Sublimations- temp. bzw. Sdp.	Schmp.	% N		Ausb. % d. Th.
			ber.	gef.	
TN-3-SO ₂ NH ₂	0,001 Torr 135—145°	159—161°	6,57	6,26	78
2-Me-TN-3-SO ₂ NH ₂	0,1 Torr 160—164°	149—151°	6,16	5,96	88
3-Me-TN-2-SO ₂ NH ₂	0,07 Torr 150—165°	202—204°	6,16	6,20	86
5-Me-TN-3(oder 2)-SO ₂ NH ₂	0,04 Torr 130—140°	173—175°	6,16	6,26	99
2,3-Di-Me-TN-5(oder 6)- SO ₂ NH ₂	0,1 Torr 170—180°	228—230°	5,81	5,81	71

Darstellung der Thionaphthensulfosäureanilide

0,1 g Thionaphthensulfosäurechlorid wurde mit 2 ml Benzol und 5 ml Anilin versetzt und 2—3 Tage bei 20° stehen gelassen. Das Gemisch wurde dann in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert, wobei zuerst bei 10 Torr das überschüssige Anilin übergetrieben und dann bei 0,05 Torr das Anilid destilliert wurde. Dieses wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Anilid	Sdp.	Schmp.	% N		Ausb.
			ber.	gef.	% d. Th.
TN-3(oder 2)-SO ₂ -NHC ₆ H ₅	0,01 Torr 160—165°	130—132°	4,84	4,84	80
2-Me-TN-3-SO ₂ NHC ₆ H ₅	0,1 Torr 192—197°	158—160°	4,62	4,37	68
3-Me-TN-2-SO ₂ NHC ₆ H ₅	0,07 Torr 165—175°	153—155°	4,62	4,64	75
5-Me-TN-3(oder 2)- SO ₂ NHC ₆ H ₅	0,05 Torr 175—180°	158—160°	4,62	4,47	96
2,3-Di-Me-TN-3(oder 2)- SO ₂ NHC ₆ H ₅	0,1 Torr 194—200°	169—171°	4,41	4,33	70

Verseifung der Thionaphthensulfosäurechloride zu den freien Sulfosäuren

0,2 g TN-SO₂Cl wurden mit 5 ml Wasser solange unter Rückfluß gekocht, bis alles gelöst war (je nach der Menge des eingesetzten Thionaphthensulfosäurechlorides 12—14 Stdn.). Hierauf wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach Eindampfen der wäßrigen Lösung die TN-3(oder 2)-SO₃H in fast quantitat. Ausb. isoliert. Die anfangs stark wasserhaltige Sulfosäure wurde mit Hilfe von Benzol und eines Wasserabscheiders entwässert. Sie zeigte aber trotzdem keinen scharfen, definierten Schmp. Die Sulfosäuren der anderen untersuchten Thionaphthene, besonders die 2-Me-TN-3-SO₃H, sind zum Teil labiler als die TN-3(oder 2)-SO₃H, so daß die Ausbeute durch Zersetzung während der Verseifung und Aufarbeitung vermindert wurde.

Die freien Sulfosäuren wurden zur Darstellung der Ca-Salze nicht isoliert, sondern die Salze direkt nach der Verseifung durch Zusatz von CaCO₃ gefällt. Die Ca-Salze wurden durch Umlösen aus Methanol oder Äthanol von überschüssigem Kalk und CaCl₂ getrennt. 5-Me-TN-sulfosaures-Ca und 3-Me-TN-sulfosaures-Ca sind in Methanol und Äthanol so schwer löslich, daß sie sich nur durch Umlösen aus Dimethylformamid rein gewinnen lassen.

Regenerierung der Thionaphthene aus den Ca- oder K-Salzen der Thionaphthensulfosäuren

1 g (TN-SO₃)₂Ca wurde in 30 ml sirupöser Phosphorsäure (60° Bé = ungefähr 85%) gelöst und unter Rühren auf 160° erhitzt; das Salz löst sich fast farblos auf. Dann wurde unter weiterem Rühren Wasserdampf von 100 bis 120° durchgeleitet, bis ungefähr 2 l Wasser übergetrieben waren. Das wasserdampflichtige Thionaphthen wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit verd. Lauge und Wasser gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert.

Ca bzw. K-Salz	Ausb. an TN, % d. Th.
TN-3(oder 2)-SO ₃ K	94
(TN-3[oder 2]-SO ₃) ₂ Ca	93
(2-Me-TN-3-SO ₃) ₂ Ca	80
(5-Me-TN-3[oder 2]-SO ₃) ₂ Ca	86
(3-Me-TN-2-SO ₃) ₂ Ca	89
(2,3-Di-Me-5[oder 6]-SO ₃) ₂ Ca	66

Die Thionaphthene wurden durch Misch-Schmp. bzw. durch die Schmp. ihrer Pikrate identifiziert.