

Darstellung und Eigenschaften langkettiger n-Alkyl-naphthyl-sulfide und -sulfone

Von

Dieter Klamann* und Christian Weiske**

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 13. September 1965)

n-Hexyl-, n-Decyl-, n-Tetradecyl- und n-Octadecyl- α - und - β -naphthyl-sulfid wurden durch Alkylierung der Thionaphthole mit p-Toluolsulfonaten, und die zugehörigen Sulfone durch Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffperoxid erstmalig hergestellt. Die physikal. Eigenschaften werden beschrieben.

n-Hexyl-, n-decyl-, n-tetradecyl- and n-octadecyl- α - and β -naphthyl sulfide have been prepared by alkylation of the thionaphthols with p-toluene-sulfonates, and the sulfones by oxydation of the sulfides with hydrogen peroxide. The physical properties are being described.

Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften verschiedener technisch interessanter homologer Reihen wurden die n-Hexyl-, n-Decyl-, n-Tetradecyl- und n-Octadecyl- α - und - β -naphthylsulfide benötigt. Da sich bei zahlreichen eigenen Untersuchungen Sulfonsäureester (insbesondere p-Toluolsulfonate) einerseits zur Einführung langer Alkylreste und andererseits zur Alkylierung von Thiophenolen und Mercaptanen als besonders geeignet erwiesen hatten¹, haben wir diese Methode zur Alkylierung der Thionaphthole herangezogen.

* Jetzige Anschrift: ESSO-Forschungslaboratorien, 21 Hamburg-Harburg.

** Teile der Diplomarbeit C. Weiske, Techn. Univ. Berlin, 1956/1957.

¹ F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. **82**, 588, 594, 970 (1951); D. Klamann und F. Drahowzal, Mh. Chem. **83**, 463 (1952); D. Klamann, G. Hofbauer und F. Drahowzal, Mh. Chem. **83**, 870 (1952); F. Drahowzal, D. Klamann und F. Haas, Ann. Chem. **580**, 210 (1953); D. Klamann und H. Bertsch, Chem. Ber. **89**, 2007 (1956); D. Klamann und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **97**, 2534 (1964). Vgl. auch Meth. d. organ. Chem. (Houben—Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 674, 675; Stuttgart 1955.

Tabelle 1. n-Alkyl-naphthyl-sulfide

n-Alkyl-naphthyl-sulfid	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Sdp., °C/Torr	d_4^{25}	d_4^{40}	Summen- formel (Mol.-Gew.)	C	H	S
n-Octadecyl- α -	47,7	38,3—38,9	—	—	0,9321	C ₂₈ H ₄₄ S (412,7)	Ber. 81,48 Gef. 81,02	10,75 10,77	7,77 7,81
n-Tetradecyl- α -	41,2	20,7—21,3	—	0,96039	0,95202	C ₂₄ H ₃₆ S (356,6)	Ber. 80,83 Gef. 80,78	10,18 10,25	8,99 9,16
n-Decyl- α -	81,5	—4 bis —3	183—184/0,025 ^a	0,99005 ^b	0,97966	C ₂₀ H ₂₈ S (300,5)	Ber. 79,94 Gef. 79,80	9,39 9,27	10,67 10,60
n-Hexyl- α -	83,3	—9 bis —8	174—175/0,35	1,03021	1,01908	C ₁₆ H ₂₀ S (244,4)	Ber. 78,63 Gef. 78,36	8,25 8,14	13,12 13,08
n-Octadecyl- β -	73,2	67,5—67,8	—	—	—	C ₂₈ H ₄₄ S (412,7)	Ber. 81,48 Gef. 81,62	10,75 10,64	7,77 7,53
n-Tetradecyl- β -	71,7	55,8—56,3	—	—	—	C ₂₄ H ₃₆ S (356,6)	Ber. 80,83 Gef. 80,53	10,18 9,97	8,99 9,07
n-Decyl- β -	84,3	40,2—40,4	—	—	0,9773	C ₂₀ H ₂₈ S (300,5)	Ber. 79,94 Gef. 80,01	9,39 9,46	10,67 10,78
n-Hexyl- β -	75,8	18,5—19,0	137,5/0,025 ^c	1,02581	1,01449	C ₁₆ H ₂₀ S (244,4)	Ber. 78,63 Gef. 78,78	8,25 8,29	13,12 13,06

a Lit. ³: Sdp.₇₋₉ 234—235°.b Lit. ³: d_4^{20} 0,9893.c Lit. ²: Sdp.₃₀ 160°

Die Umsetzung erfolgte durch Erhitzen der beiden Natriumthionaphtholate in wäßr. Phase mit Tosylaten auf 105—115° (Tab. 1). Zur Erzielung guter Ausbeuten erwies es sich als günstig, die Anheizzeit zwischen 60 und 120 Min. zu halten und kräftig zu rühren. Die Bildung von etwas Dinaphthyl-

Tabelle 2. n-Alkyl-naphthylsulfone

naphthyl-sulfon	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	S
n-Octadecyl- α -	91	56,5—57,0	C ₂₈ H ₄₄ O ₂ S (444,7)	Ber. 75,62 Gef. 75,60	9,97 10,20	7,21 7,36
n-Tetradecyl- α -	92	38,5—39,0	C ₂₄ H ₃₆ O ₂ S (388,6)	Ber. 74,17 Gef. 73,94	9,34 9,38	8,25 8,19
n-Decyl- α -	86	gelbes Öl	—	—	—	—
n-Hexyl- α -	90	gelbes Öl	—	—	—	—
n-Octadecyl- β -	92	84,8—85,3	C ₂₈ H ₄₄ O ₂ S (444,7)	Ber. 75,62 Gef. 76,01	9,97 10,02	7,21 6,99
n-Tetradecyl- β -	89	77,0—77,5	C ₂₄ H ₃₆ O ₂ S (388,6)	Ber. 74,17 Gef. 74,01	9,34 9,30	8,25 8,40
n-Decyl- β -	91	65,5—66,0	C ₂₀ H ₂₈ O ₂ S (332,5)	Ber. 72,24 Gef. 72,56	8,49 8,44	9,64 9,85
n-Hexyl- β -	90	47,8—48,4	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ S (276,4)	Ber. 69,52 Gef. 69,03	7,29 7,20	11,60 11,37

Tabelle 3. Brechungsindices von n-Alkyl-naphthyl-sulfiden

n-Alkyl-naphthyl-sulfid	n_D^{20}	n_D^{30}	n_D^{40}	n_D^{50}	n_D^{60}	n_D^{70}	n_D^{80}
n-Hexyl- α -	1,5970	1,5923	1,5874	1,5827	1,5781	—	—
n-Decyl- α -	1,5713	1,5673	1,5630	1,5582	1,5541	—	—
n-Tetradecyl- α -	—	1,5487	1,5445	1,5401	1,5361	—	—
n-Octadecyl- α -	—	—	1,5331	1,5288	1,5244	1,5198	1,5150
n-Hexyl- β -	1,6010	1,5961	1,5911	1,5862	1,5814	—	—
n-Decyl- β -	—	—	1,5677	1,5632	1,5591	—	—
n-Tetradecyl- β -	—	—	—	—	1,5398	1,5351	1,5309
n-Octadecyl- β -	—	—	—	—	1,5260*	1,5236	1,5197

* Bei 65° C.

disulfid infolge Oxydation der Thionaphtholate durch Luftsauerstoff kann durch Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre stark unterdrückt werden. Die Trennung von Disulfid sowie von etwas durch Hydrolyse gebildetem höherem Alkohol erfolgte durch mehrfache Kristallisation aus Äthanol oder Aceton.

Die Sulfone (Tab. 2) wurden durch Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffperoxid in Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur hergestellt. Die Reaktion verlief glatt und lieferte durchweg Ausbeuten um 90%. Von allen 16 Verbin-

dungen sind bisher nur das *n*-Hexyl- β -² und das *n*-Decyl- α -naphthyl-sulfid³ beschrieben.

Die Schmelzpunkte der höheren Naphthylthioäther steigen innerhalb der homologen Reihen mit zunehmender Kettenlänge an. Die Schmelzpunkte liegen in der α -Reihe tiefer als in der β -Reihe (Tab. 1). Die Dichten nehmen mit zunehmender Länge der Alkylkette rasch ab; wie bei den *n*-Alkyl-naphthalinen ist die Raumbeanspruchung der β -Reihe etwas größer als die der α -Isomeren (Tab. 1). Die Brechungsindices der β -Verbindungen liegen durchweg höher als die der α -Reihe (Tab. 3); die Sulfide verhalten sich diesbezüglich somit umgekehrt wie die *n*-Alkyl-naphthaline, bei denen die n_D -Werte der α -Reihe größer sind.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterial: α - und β -Thionaphthol wurden durch Reduktion der Sulfochloride mit Zinkpulver und Salzsäure⁴, die *p*-Toluolsulfonate nach Drahowzal und Klamann⁵ hergestellt.

n-Decyl-*p*-toluolsulfonat: 96,5% Ausb. Schmp. 14—15°.

C₁₇H₂₈O₃S. Ber. C 65,35, H 9,01, S 10,25.
Gef. C 65,25, H 8,98, S 9,90.

n-Alkyl-naphthyl-sulfide (allgemeine Vorschrift)

Bei Raumtemp. wurden äquimol. Mengen Thioaphthol und 25proz. wäbr. NaOH zu einer Emulsion verrührt und dieser die äquimol. Menge *p*-Toluolsulfonsäureester zugesetzt. Das Gemisch wurde langsam auf 105—115° erwärmt, bei dieser Temp. weiter ³/₄ bis 1 Stde. gerührt und nach Zugabe von weiteren 25—30 cm³ 25proz. NaOH abermals ca. 15—20 Min. gerührt. Die Sulfide wusch man zweimal mit NaOH, H₂O, verd. HCl und wieder mit Wasser. Die weitere Reinigung erfolgte durch fünf- bis achtmaliges Umkristallisieren aus Äthanol bzw. durch mehrmalige Äthanolextraktion und Destillation i. Hochvak. unter Stickstoffatmosphäre. Ausb., Analysendaten usw. sind in Tab. 1 und Tab. 3 angegeben.

n-Alkyl-naphthyl-sulfone (allgemeine Vorschrift)

1 g Sulfid wurde in 15 cm³ Eisessig gelöst bzw. gut suspendiert. Danach wurde 1 cm³ 30proz. H₂O₂ zugetropft und die Mischung 1 bis 1 ¹/₂ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen des Gemisches fielen die höheren Sulfone sofort, die niederen nach Wasserzugabe aus. Die blaßgelben Sulfone wurden nach Filtrieren und mehrmaligem Waschen mit Wasser aus Äthanol

² F. E. Ray und G. L. Bowden jr., J. Amer. chem. Soc. **65**, 297 (1943).

³ I. N. Titz-Skworzowa, Ss. Ja. Lewina, A. I. Leonowa und T. A. Danilowa, Izv. Akad. Nauk USSR. **74**, 291 (1950); Chem. Zbl. **1952**, 3638.

⁴ F. Krafft und R. Schönherr, Chem. Ber. **22**, 821 (1889); E. Bourgeois, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **18**, 441 (1889); Th. Zincke und K. Eismayer, Chem. Ber. **51**, 755 (1918).

⁵ F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. **82**, 460 (1951).

umkristallisiert. Ausb., Schmelzpunkte und Analysen sind in Tab. 2 angegeben.

Zur physiologischen Wirkung der Thionaphthole

α -Thionaphthol wird als blasenziehend, β -Thionaphthol als pflanzenschädigend bezeichnet⁶. Wir haben festgestellt, daß sowohl die α - als auch die β -Verbindung schon in Spuren auf den befallenen Hautstellen unangenehme Auswirkungen hat. Es bilden sich kleine Bläschen, Schwellungen und bei direktem Kontakt mit dem Thiol eitrige Wunden. Dämpfe, die sich z. B. beim Waschen der Geräte mit heißem Wasser bildeten und auf der Haut absetzten, erzeugten am folgenden Tage starke Schwellungen. Alle diese Erscheinungen wurden von heftigen Juckbeschwerden begleitet.

Die Behandlung erfolgte sowohl mit *Calciumgluconat-lactobionat*-Spritzen als auch z. B. mit *Somentol* in Tabletten- wie Salbenform. Die Spritzen beseitigten zwar die Schwellungen, blieben auf die Bläschen jedoch ohne Einfluß. *Somentol* dämmte den Juckreiz nur für kurze Zeit ein. Die Heilung der geschädigten Hautstellen dauerte ungefähr zwei Wochen.

⁶ R. Leuckart, J. prakt. Chem. **41**, 216 (1890); W. Moore und F. L. Campbell, J. agric. Res. **28**, 102 (1924).