

Synthese und papierchromatographische Bestimmung von Methyl- und Äthylthionaphthenen

Von

M. Pailer und Elfriede Romberger

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Oktober 1960)

Es wird die Darstellung einer größeren Anzahl von neuen Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylthionaphthenen sowie von 2-Äthylthionaphthen beschrieben. Die Thionaphthene lassen sich mit Peressigsäure fast quantitativ zu den Sulfonen oxydieren, die sich papierchromatographisch gut trennen lassen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen auf einem bestimmten Arbeitsgebiet ergab sich die Notwendigkeit, eine Methodik der Trennung und Identifizierung von methyl- und äthylsubstituierten Thionaphthenen auszuarbeiten. Neben den bereits in der Literatur beschriebenen Thionaphthenen haben wir eine größere Anzahl Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl- und das 2-Äthylthionaphthen neu synthetisiert. Die Darstellung erfolgte analog den von *B. D. Tilak* und Mitarbeitern^{1, 2} für die Synthese von Thionaphthen und Monomethoxythionaphthen und von *E. G. G. Werner*³ für die Synthese von 3-Methyl- und 2,3-Dimethylthionaphthen angegebenen Vorschriften. Dabei wurden die Natriumverbindungen der entsprechenden Thiophenole mit α -Brom-acetaldehyd-dimethylacetal, α -Brom-propionaldehyd-diäthylacetal und α -Brom-butyr-aldehyddiäthylacetal bzw. Monochloraceton oder Methyl-(α -bromäthyl)-keton kondensiert und hierauf die so erhaltenen Kondensationsprodukte mit P_2O_5 und

¹ *A. v. Sunthankar* und *B. D. Tilak*, Proc. Indian Acad. Sci. **33 A**, 35 (1951); cf. *ibid.* **32 A**, 390, 396 (1950).

² *K. Rabindran* und *B. D. Tilak*, Current Sci. **20**, 205 (1951); Proc. Indian Acad. Sci. **32 A**, 390 (1950).

³ *E. G. G. Werner*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **68**, 509 (1949).

Phosphorsäure bzw. nur mit P_2O_5 zu dem entsprechenden Thionaphthen ringgeschlossen.

Die verschiedenen Methyl- und Äthylthiophenole wurden aus den Anilinen durch Diazotieren, Umsatz mit K-Äthylxanthogenat und anschließende Verseifung, analog der Synthese von m-Thiokresol⁴, dargestellt.

Die Methyl- und Äthylthionaphthene ließen sich mit Peressigsäure bei Temperaturen von -5 bis -10° in 92- bis 98proz. Ausbeute zu den Sulfonen oxydieren. Bei der Ausarbeitung der Oxydationsmethode wurde dem Umstande Rechnung getragen, daß bestimmte im Gemisch mit den Thionaphthenen vorliegende Neutralprodukte, in unserem Fall Naphthalin und Methylnaphthaline, durch die Oxydation nicht angegriffen werden und daher unverändert abgetrennt werden können. Die von *Bordwell*⁵ angegebene Methode der Oxydation der Thionaphthene zu den Sulfonen mit H_2O_2 in siedendem Eisessig erschien uns deshalb nicht geeignet. Die Sulfone lassen sich im Vakuum gut sublimieren und auf diese Weise reinigen bzw. von den Naphthalinen abtrennen.

Mit Hilfe der Papierchromatographie ließen sich die Sulfone des Thionaphthens und des Großteils der untersuchten Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethyl- und Äthylthionaphthene gut trennen. Dabei wurden bei absteigender Chromatographie und einer Laufzeit von 16—22 Stdn. Durchlaufchromatogramme aufgenommen. Als Laufmittel wurde die obere Schicht eines Lösungsmittelgemisches verwendet, welche sich nach dem Schütteln von n-Butanol, Äthanol, Cyclohexan, Ammoniak, Wasser (im Verhältnis 1:1:12:1:1) abtrennt. Die Sichtbarmachung der Flecke ist durch Besprühen mit einer verd. $KMnO_4$ -Lösung möglich. Die R_F -Werte steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad, aber auch innerhalb der einzelnen isomeren Gruppen zeigen sich je nach der Stellung der Methyl- bzw. Äthylgruppen starke Unterschiede in den R_F -Werten. Bei den Tetramethylthionaphthenen sind die Unterschiede aber schon sehr klein, so daß sie untereinander nicht getrennt werden können.

Durch besonders große R_F -Werte zeichnen sich die in 2-Stellung substituierten Thionaphthensulfone aus, während die entsprechenden 3-substituierten Verbindungen kleinere R_F -Werte aufweisen. Da sich die Flecken einiger Sulfone von verschiedenem Substitutionsgrad decken, erscheint eine Vortrennung in Monomethyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und höher substituierte Thionaphthene, z. B. mit Hilfe der Gaschromatographie, vorteilhaft. Neben den R_F -Werten wurden wegen der Durchlaufchromatographie auch R_{Tn} -Werte bestimmt (s. exper. Teil).

⁴ Org. Synth. III: 809.

⁵ F. G. Bordwell, B. B. Lampert und W. H. McKellin, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1702 (1949).

Die Trennung folgender Methyl- und Äthylthionaphthensulfone ließ sich mit Erfolg durchführen.

TnS = Thionaphthensulfon
 MeTnS = Methylthionaphthensulfon
 EtTnS = Äthylthionaphthensulfon

a) TnS kann von allen substituierten TnS abgetrennt werden.

b) Monomethylthionaphthene (Laufzeit 22 Stdn.).

2-MeTnS von 3-, 4- und 5-MeTnS

3-MeTnS von 6- und 7-MeTnS

5-MeTnS von 7-MeTnS

c) Dimethylthionaphthensulfone (Laufzeit 18 Stdn.) und Äthylthionaphthensulfone.

2-EtTnS vom 3-EtTnS, 2,3-, 3,5-, 3,6-, 3,7-, 4,7-, 5,7- und 6,7-DiMeTnS

3-EtTnS vom 2,5-, 2,6-, 2,7-, 3,5-, 3,6- und 3,7-DiMeTnS

2,3-DiMeTnS vom 3,5-, 3,6- und 3,7-DiMeTnS

2,5-DiMeTnS vom 3,5-, 3,6- und 3,7-DiMeTnS

2,6-DiMeTnS vom 3,5-, 3,6-, 3,7-, 5,7-, 6,7- und 4,7-DiMeTnS

2,7-DiMeTnS vom 3,5-, 3,6-, 3,7-, 4,7-, 5,7- und 6,7-DiMeTnS

3,5-DiMeTnS vom 4,7-, 5,7- und 6,7-DiMeTnS

3,6-DiMeTnS vom 4,7-, 5,7- und 6,7-DiMeTnS

3,7-DiMeTnS vom 4,7-, 5,7- und 6,7-DiMeTnS

d) Trimethylthionaphthensulfone (Laufzeit 18 Stdn.).

2,4,7-TriMeTnS

2,5,7-TriMeTnS

2,6,7-TriMeTnS

3,4,7-TriMeTnS

3,5,7-TriMeTnS

3,6,7-TriMeTnS

2,3,6-TriMeTnS

zu trennen von:

2,3,6-, 3,4,7-, 3,5,7- und 3,6,7-TriMeTnS

zu trennen von: 2,4,7-, 2,5,7- und 2,6,7-TriMeTnS

zu trennen von: 2,4,7-, 2,5,7- und 2,6,7-TriMeTnS

e) Tetramethylthionaphthensulfone (Laufzeit 16 Stdn.) konnten untereinander nicht getrennt werden.

Experimenteller Teil

Die Synthese von 4,7-, 5,7- und 6,7-Dimethylthionaphthen erfolgte analog der von *Tilak* und Mitarbeitern für die Darstellung von Thionaphthen bzw. Monomethoxythionaphthen angegebene Vorschrift durch die Umsetzung der entsprechenden Na-Dimethylthiophenolate mit α -Bromacetaldehydacetal (a)¹ und nachherigem Ringschluß des Kondensationsproduktes mit P₂O₅ in Phosphorsäure (b)².

a) 1,3 g Na (0,055 g Atom) werden in 25 ml Äthanol (absol.) gelöst, dann 1,25 g NaJ und 7,6 g Dimethylthiophenol (0,055 Mol) zugegeben und kräftig ge-

schüttelt, bis das Thiophenol gelöst ist. Hierauf werden unter Umschütteln 9,33 g Bromacetaldehyddimethylacetal (0,066 Mol) in Portionen zugegeben und schließlich die Lösung 2 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler gekocht. Dabei scheidet sich NaBr aus. Die Lösung wird im Vak. auf ungefähr ein Drittel eingengt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird mit 7,5proz. NaOH-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vak. destilliert.

b) 24 g P_2O_5 und 15 ml H_3PO_4 werden in einem 100 ml-Kragenkolben auf 180° erhitzt, dann vorsichtig auf 10 Torr evakuiert und 6 g Xylol-2,2-dimethoxyäthylsulfid unter die Oberfläche der Mischung zugetropft. Das sich bildende Dimethylthionaphthen destilliert dabei laufend in die Vorlage. Es wird dann mit Äther aufgenommen, der Äther mit einer wäßrigen $NaHCO_3$ -Lösung geschüttelt, mit H_2O gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das zurückbleibende Dimethylthionaphthen wird im Kugelrohr destilliert (siehe Tab.).

Die Synthese des 2-Methyl-, 2,5-, 2,6-*, 2,7-Dimethyl-, 2,4,7-, 2,5,7- und 2,6,7-Trimethylthionaphthens erfolgte analog der obigen Vorschrift unter Verwendung des α -Brom-propionaldehyd-diäthylacetals an Stelle des Brom-acetaldehyd-diäthylacetals und der entsprechenden Thiophenole. Das 2-Äthylthionaphthen ließ sich aus dem Thiophenol und dem α -Brom-butyraldehyd-diäthylacetal in gleicher Weise herstellen (siehe Tab.).

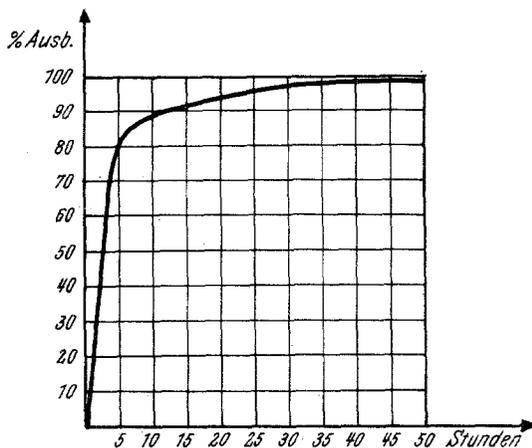


Abb. 1. Ausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Die Synthese von 3-methylsubstituierten Thionaphthenen aus den entsprechenden Thiophenolen und Monochloraceton erfolgte analog der Darstellung von 3-Methylthionaphthen³. Hergestellt wurden so 3,4,7-, 3,5,7- und 3,6,7-Trimethylthionaphthen. 2,3-Dimethylthionaphthene wurden aus entsprechenden Thiophenolen und Methyl-(α -bromäthyl)-keton erhalten. Dargestellt wurden 2,3,6-Trimethylthionaphthen**, 2,3,4,7-Tetramethylthionaphthen, 2,3,5,7-Tetramethylthionaphthen und 2,3,6,7-Tetramethylthionaphthen.

* Bei der Darstellung des 2,6-Dimethylthionaphthens wäre auch ein Ringschluß in 2-Stellung des 3-Methylthiophenols möglich. Das ist nicht der Fall, da das Pikrat des gebildeten 2,6-Dimethylthionaphthens bei 114 bis $116,5^\circ$, das Pikrat des bereits bekannten, und auf anderem Weg hergestellten 2,4-Dimethylthionaphthens bei 100 — 101° schmilzt.

** Hier ist auch die Bildung des 2,3,4-Trimethylthionaphthens möglich. In Analogie zur Darstellung des 2,6-Dimethylthionaphthens erscheint das 2,3,6-Trimethylthionaphthen das wahrscheinlichere Ringschlußprodukt. Ein Beweis wurde nicht erbracht.

Oxydation der Thionaphthene zu den Sulfonen mit Peressigsäure

A. Bei Abwesenheit von Naphthalin und Methylnaphthalin:

0,1 g Tn wird mit einem Überschuß Peressigsäure (1,6 ml einer 14,5proz. Lösung in Eisessig, das ist das Doppelte der berechneten Menge) versetzt

Thionaphthen (Tn)	Ausgangsstoffe		Kondensationsprodukte				
	Thiophenol (Tph)	Halogen- aldehydacetat Halogenketon	Sdp. (Druck)	n_D	% S		Ausb. in %
					ber.	gef.	
Tn							
2-Me-Tn	Tph	b	140—141 (9)	$n_D^{18} = 1,5167$	13,38	13,13	40
3-Me-Tn							
4-Me-Tn							
5-Me-Tn							
6-Me-Tn							
7-Me-Tn							
2-Ät-Tn	Tph	a	162—165 (23)	$n_D^{22} = 1,5544$	12,60	15,6 ^x	42
3-Ät-Tn							
2,3-Di-Me-Tn							
2,5-Di-Me-Tn	4-Me-Tph	b	159—163 (16)	$n_D^{20} = 1,5147$	12,60	12,51	32,6
2,6-Di-Me-Tn	3-Me-Tph	b	148—151 (9)	$n_D^{22} = 1,5130$	12,60	12,60	67,1
2,7-Di-Me-Tn	2-Me-Tph	b	151—153 (6)	$n_D^{19} = 1,5167$	12,60	12,73	60,7
3,5-Di-Me-Tn							
3,6-Di-Me-Tn							
3,7-Di-Me-Tn							
4,7-Di-Me-Tn	2,5-Di-Me-Tph	c	141 (9)	$n_D^{19} = 1,5462$	14,17	14,17	30,13
5,7-Di-Me-Tn	2,4-Di-Me-Tph	c	^k 145—150 (10)	$n_D^{20} = 1,5430$	14,17	14,95 ^x	33,5
6,7-Di-Me-Tn	2,3-Di-Me-Tph	c	156 (8)	$n_D^{20} = 1,5510$	14,17	14,20	23,2
	Sdp. ₃ = 86—90 Schmp. = 22—23						
2,3,6-Tri-Me-Tn	3-Me-Tph	d	^k 132—136 (10)	$n_D^{17} = 1,5510$	16,49	16,47	85,7
2,4,7-Tri-Me-Tn	2,5-Di-Me-Tph	b	^k 155—165 (9)	$n_D^{22} = 1,5148$	11,96	11,64	37,6
2,5,7-Tri-Me-Tn	2,4-Di-Me-Tph	b	^k 170—175 (9)	$n_D^{22} = 1,5162$	11,96	12,05	30,7
2,6,7-Tri-Me-Tn	2,3-Di-Me-Tph	b	164 (9)	$n_D^{22} = 1,5191$	11,96	12,09	48,7
3,4,7-Tri-Me-Tn	2,5-Di-Me-Tph	e	^k 127—132 (9)	—	16,49	16,51	80,8
3,5,7-Tri-Me-Tn	2,4-Di-Me-Tph	e	^k 147—148 (9)	$n_D^{22} = 1,5611$	16,49	16,64	80,6
3,6,7-Tri-Me-Tn	2,3-Di-Me-Tph	e	^k 151—154 (9)	$n_D^{20} = 1,5681$	16,49	16,40	80,6
2,3,4,7-Tetra-Me-Tn	2,5-Di-Me-Tph	d	^k 126—132 (9)	$n_D^{21} = 1,6045$	15,38	15,31	63,0
2,3,5,7-Tetra-Me-Tn	2,4-Di-Me-Tph	d	^k 140—152 (10)	$n_D^{22} = 1,5508$	15,38	15,39	95,8
2,3,6,7-Tetra-Me-Tn	2,3-Di-Me-Tph	d	^k 135—140 (11)	$L_D^{23} = 1,5550$	15,38	15,34	94,2

Tn = Thionaphthen

Tph = Thiophenol

x = Acetal zum Teil verseift

k = im Kugelrohr destilliert

a: α -Br-Butyraldehyd-diäthylacetalb: α -Br-Propionaldehyd-diäthylacetalc: α -Br-Acetaldehyd-dimethylacetald: Methyl- $(\alpha$ -Br-äthyl)-keton

e: Monochloraceton

und nach Auflösen des Tn 48 Stdn. bei -5 bis -10° stehen gelassen. Dann wird zur Lösung H_2O gegeben und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Das CH_2Cl_2 wird dann 2mal mit einer kalt gesätt. Lösung von Fe(II)-sulfat, 2mal mit 10proz. NaOH und schließlich mit H_2O gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Sulfon wird im Kugelrohr bei 0,05 Torr und $100^\circ C$ sublimiert.

Thionaphthen									
Sdp. (Druck)	Schmp.	% S		Ausb. %	Pikrat Schmp.	Sulfon Schmp. $^\circ C$	R_F -Wert	R_{T_p} -Wert	Lit.
		ber.	gef.						
	51—52			80,46		108,5—110	0,27 0,48	1 1,85	6
						138—140	0,33	1,25	3
						126—128	0,37	1,40	7
						146—148	0,35	1,33	1, 2
							0,38	1,44	1, 2
k_{118} —125 (10)	Öl	19,76	19,51	95,1	76—78	86—88	0,43	1,70	1, 2
							0,63	2,55	
							0,47	1,92	8
							0,54	2,18	
	52—52,5	19,76	19,52	92,7	118—119,5	141—143	0,58	2,36	
k_{98} —102 (9)	61,5—62	19,76	19,61	86,3	114—116,5	94—95	0,62	2,60	
k_{132} —136 (11)	Öl	19,76	19,72	78,8	106—108	102—104	0,65	2,69	
						157—159	0,49	1,60	9
						178—180	0,36	1,43	9
						178—180	0,42	1,40	9
k_{106} —112 (8)	Öl	19,76	19,20	72,2	133—135,5	137—139	0,57	2,04	
k_{117} —120 (10)	Öl	19,76	19,22	52,4	105—107	88—90	0,54	1,98	
k_{116} —120 (9)	Öl	19,76	19,31	72,1	122—123,5	180—182	0,52	1,89	
k_{126} —135 (9)	Öl	18,19	18,14	75,2	—	168—171	0,63	2,12	
k_{122} —125 (9)	Öl	18,19	18,24	82,6	123—124	137—139	0,76	2,59	
k_{130} —137 (9)	Öl	18,19	18,04	78,7	94—96	125—127	0,74	2,49	
k_{118} —122 (9)	32—32,5	18,19	18,00	91,7	109—111	123—125	0,73	2,47	
k_{127} —131 (9)	52—53,5	18,19	18,15	81,2	139—141	158—160	0,60	2,12	
k_{130} —140 (9)	Öl	18,19	18,12	91,7	116—118	169—172	0,66	2,25	
k_{125} —129 (9)	47—48	18,19	18,30	71,4	115—116,5	202—203	0,62	2,13	
k_{150} —155 (9)	65—67,5	16,84	17,09	70,5	139—143	175—176	0,79	2,88	
k_{135} —142 (10)	59—61	16,84	17,02	76,5	126—128	160—162	0,81	2,96	
k_{141} —148 (10)	107—109	16,84	17,04	81,5	143—145	221—223	0,80	2,93	

⁶ D. A. Shirley und M. D. Cameron, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2788 (1950).

⁷ M. C. Kloetzel, J. E. Little und M. Frisch, J. Org. Chem. **18**, 1511 (1953).

⁸ J. C. Petropoulos, M. A. McCall und D. S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1130 (1950).

⁹ J. E. Banfield, W. Davies, N. W. Gamble und S. Middeton, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 4791.

B. Bei Anwesenheit von Naphthalin oder Methylnaphthalin:

0,1 g Tn und 0,1 g α -Methylnaphthalin werden mit einem Überschuß an Peressigsäure (3,2 ml einer 14,5proz. Lösung in Eisessig, das ist das 4fache der auf Thionaphthen berechneten Menge) versetzt und 48 Stdn. bei -5 bis -10° aufbewahrt. Die Lösung wird dann nach Zugabe von Wasser 3 bis 4mal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, das CH_2Cl_2 dann 2mal mit einer kalt gesätt. Lösung von Fe(II)-sulfat, mit ca. 50 ml 10proz. NaOH und zuletzt mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0,05 Torr destilliert: Bis 50°C geht das α -Methylnaphthalin und bei 90 – 100° das Tn-Sulfon über. Ausb. an rückgewonnenen α -Methylnaphthalin 91% d. Th., an Tn-Sulfon 96% d. Th.

Papierchromatographie der Thionaphthensulfone

Absteigende Methode:

Laufmittel: Obere Schicht nach Schütteln von n-Butanol, Äthanol, Cyclohexan, Ammoniak ($d = 0,910$, ca. 25%), Wasser (1:1:12:1:1).

Papier: Schleicher & Schüll 2043 b mgl.

Durchlaufchromatogramme mit Laufzeiten von 16 bis 22 Stdn.

Günstige Substanzmenge: 5–7,5 γ (kleinere Mengen werden schwer sichtbar, größere Mengen geben zu große Flecke — Schwanzbildung, keine Trennung).

Lösungsmittel für die Sulfone: Aceton und Äther.

Sichtbarmachung der Flecke: Besprühen mit einer 0,033proz. KMnO_4 -Lösung (die Sulfone werden oxydiert und es erfolgt Abscheidung von MnO_2); hellbraune Flecke auf rosa Grund. Zur besseren Sichtbarmachung der Flecke kann nachträglich mit einer KJ-Stärke-Lösung besprüht werden (1,66 g KJ, 1 g lösl. Stärke auf 100 ml Wasser).

Erfassungsgrenze: 0,5 γ .

Neben den R_F -Werten wurden auch R_{Tn} -Werte bestimmt:

$$R_{Tn} = \frac{\text{Entfernung des Sulfons von der Startlinie}}{\text{Entfernung des Thionaphthensulfons von der Startlinie.}}$$