

## 5. Zur Kenntnis der 2-Oxy-1,1'-diaryl-2'-sulfonsäure-sultone

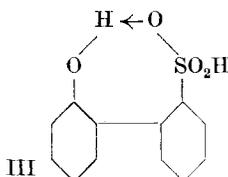
von Guido Schetty.

(24. XI. 48.)

Der einheitliche Verlauf der Substituierung von 1,8-Naphtsulton bei Umsätzen nach *Friedel-Crafts*<sup>1)</sup> und die in jenem Zusammenhange postulierte und durch Versuche gestützte Chelationsmöglichkeit der Perinaphtol-sulfonsäuren regte die Untersuchung des 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sultons (I) und dessen Verseifungsprodukt, der 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure (II) an.



Neben dem direkten Vergleich des chemischen Verhaltens von 6-gliedrigen innern Sulfonsäureestern vom Typus I mit dem 5-gliedrigen Sulfonsäureester, dem 1,8-Naphtsulton, interessierte insbesondere die Frage, ob die 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure zu Wasserstoffbrückenbildung im Sinne der Formel III befähigt ist.

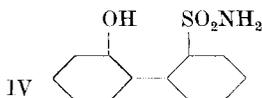


Wir haben nun gefunden, dass sich die 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure weder acylieren noch aroylieren lässt. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid bildet sie den innern Ester I ohne Nebenreaktion wieder zurück. Ihre Mono-alkalisalze sind relativ schwer wasserlöslich. Diese Verhältnisse entsprechen ganz dem Verhalten der Perinaphtol-sulfonsäure. Die Bildung einer Wasserstoffbrücke entsprechend der Formel III ist somit wahrscheinlich, was uns in theoretischer Hinsicht bemerkenswert erscheint: Wasserstoffbrücken in 8-Ringen sind bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Dagegen lässt sich das 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton nicht nach *Friedel-Crafts* substituieren. Der innere Sulfoester ist in erhöhtem Masse stabil: die Verseifung mit Alkalilaugen verläuft lang-

<sup>1)</sup> G. Schetty, Helv. **30**, 1653 (1947).

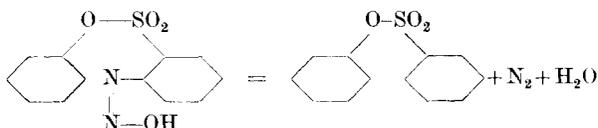
sam, Ammoniak kann nicht unter Bildung von 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfamid (IV) angelagert werden. Es liegen hier somit ganz andere



Eigenschaften als beim 1,8-Naphtsulton vor, welches, wie eingangs erwähnt, sich nach *Friedel-Crafts* substituieren lässt, mit Alkalilaugen leicht und rasch verseifbar ist und Ammoniak unter Bildung von 1,8-Naphtol-sulfamid anlagern kann<sup>1)</sup>.

2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton ist durch Erhitzen von 2-Oxy-diphenyl mit 70-proz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von 2,5% der Theorie erhalten worden<sup>2)</sup>. Abgesehen von der sehr schlechten Ausbeute eignet sich diese Methode naturgemäss nicht für die Darstellung von Substitutionsprodukten und Analoga. Wir haben deshalb eine Darstellungsmethode ausgearbeitet, die sich nicht auf den Grundkörper I beschränkt, und die in einigen der untersuchten Fällen in recht befriedigenden Ausbeuten zu 2-Oxy-1,1'-diaryl-2'-sulfonsäure-sultonen geführt hat. Sie besteht in der Zersetzung der Diazohydroxyde aus 2-Aminoaryl-sulfonsäure-arylestern in Gegenwart von Kupferpulver und gleicht im Prinzip der *Pschorr'schen* Phenanthrensynthese<sup>3)</sup> oder der Fluorensynthese von *O. Fischer*<sup>4)</sup>.

Die Darstellung des Grundkörpers verläuft nach folgender Gleichung:



Den Feinmechanismus dieser Reaktion sowie die Nebenreaktionen haben wir noch nicht näher untersucht, obwohl sich gerade jene durch starke Ausbeuteverminderungen der Hauptprodukte je nach den Substituenten in den Arylkernen bemerkbar machen können. Dass die Reaktion aber von Diazohydroxyd und nicht von der Diazoniumverbindung ausgeht, ergibt sich schon aus der Analogie zu der *Gomberg'schen* Arylsynthese, der Diazohydroxyd als reagierende Form zugeschrieben wird<sup>5)</sup>. Auch waren die Ausbeuten der hier beschriebenen Sultone dann am höchsten, wenn die Zersetzungsreaktion unter Aciditätsbedingungen ausgeführt wurde, bei denen das Diazo-

<sup>1)</sup> *Gesellschaft für chemische Industrie Basel*, DRP. 407 003.

<sup>2)</sup> *N. M. Cullinane* und Mitarbeiter, R. **56**, 630 (1937).

<sup>3)</sup> B. **29**, 496 (1896).

<sup>4)</sup> B. **27**, 2787 (1894).

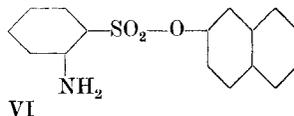
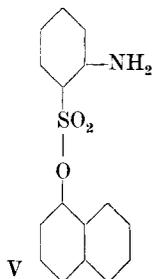
<sup>5)</sup> *Gomberg* und *Pernert*, Am. Soc. **48**, 1373 (1926); vgl. auch *Haworth*, *Heilbron* und *Hey*, Soc. **1940**, 352.

hydroxyd vorlag. Beim Zersetzen der Diazotate wurden fast ausschliesslich dunkle, von uns nicht näher untersuchte Harze erhalten.

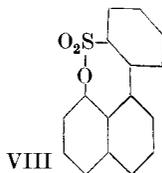
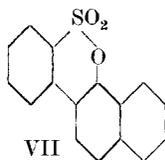
Als Nebenprodukte sind in allen untersuchten Fällen Azokörper und offene Arylsulfonsäure-arylester entstanden. Es gehört aber nicht in den Rahmen der vorliegenden Untersuchung, die mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten zu diskutieren. Eine Besprechung der komplexen Literatur über Diazozersetzungsreaktionen haben wir deshalb unterlassen.

Die dargestellten Sultone der Diphenylreihe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den Ausbeutezahlen geht hervor, dass sich Substituenten im veresterten Phenol ungünstig auswirken.

Besondere Verhältnisse sind beim Zersetzen der Diazoniumverbindungen der *o*-Aminobenzolsulfonsäureestern von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol (V und VI) aufgetreten.



Aus V wurde ein Körper erhalten, dessen Analysenzahlen und Eigenschaften (Verseifbarkeit mit Alkalilauge) mit einem Sulton der Formel VII übereinstimmen. Da der Körper aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln sehr unscharf schmolz, schlossen wir auf ein Gemisch des zu erwartenden 1-Oxy-2-naphthyl-1'-phenyl-2'-sulfonsäure-sultons VII mit dem



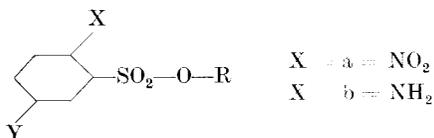
1-Oxy-8-naphthyl-1'-phenyl-2'-sulfonsäure-sulton VIII. Eine Trennung der beiden Körper durch Umkrystallisieren gelang jedoch nicht.

Der 2-Aminobenzolsulfonsäureester des  $\beta$ -Naphthols (VI) ergab ein äusserst unscharf schmelzendes Sultongemisch, welches gleichfalls nicht durch Umkrystallisieren getrennt werden konnte. Dagegen konnte nach alkalischer Verseifung mit Phenyldiazoniumchlorid gekuppelt werden, was beweist, dass neben dem zu erwartenden 2-Oxy-1-naphthyl-1'-phenyl-2'-sulfonsäure-sulton (IX) noch 2-Oxy-3-naphthyl-



stoff ab, und es schieden sich teerähnliche Harze aus. Nach wenigen Minuten war die Diazoniumverbindung zersetzt. Es wurde noch während 20 Minuten auf 75–80° erhitzt, dann auf 3 Liter Wasser gegossen und das ausgeschiedene, braune Harz filtriert, mit kaltem Wasser neutral gewaschen, an der Luft getrocknet und mit Chloroform extrahiert.

Tabelle 1.



Y	X	Verestertes Oxyaryl = R—OH	Smp.	Lit.-Smp. <sup>1)</sup>
H	a	Phenol . . . . .	47– 48 <sup>0</sup>	57 <sup>0</sup>
H	b	Phenol . . . . .	69– 71 <sup>0</sup>	71 <sup>0</sup>
H	a	p-Kresol . . . . .	88– 90 <sup>0</sup>	
H	b	p-Kresol . . . . .	56– 58 <sup>0</sup>	
H	a	p-Chlorphenol . . . .	84– 86 <sup>0</sup>	
H	b	p-Chlorphenol . . . .	52– 54 <sup>0</sup>	
H	a	4-Tert. Amylphenol	ölig	
H	b	4-Tert. Amylphenol	101– 103 <sup>0</sup>	
H	a	α-Naphtol . . . . .	103– 104 <sup>0</sup>	
H	b	α-Naphtol . . . . .	74– 75 <sup>0</sup>	
H	a	β-Naphtol . . . . .	98– 99 <sup>0</sup>	
H	b	β-Naphtol . . . . .	127– 128 <sup>0</sup>	
Cl	a	Phenol . . . . .	79– 80 <sup>0</sup>	82 <sup>0</sup>
Cl	b	Phenol . . . . .	104– 105 <sup>0</sup>	103 <sup>0</sup>
Cl	a	p-Kresol . . . . .	103– 104,5 <sup>0</sup>	97–99 <sup>0</sup>
Cl	b	p-Kresol . . . . .	113– 115 <sup>0</sup>	114 <sup>0</sup>
Cl	b	p-Chlorphenol . . . .	113– 114 <sup>0</sup>	115 <sup>0</sup>

Der dunkelbraune Auszug wurde nach Abtreiben des Chloroforms im Vakuum destilliert. Zwischen 180–237° destillierten bei 13 mm 60 g eines schwach gelblichen Öls über, das bald krystallinisch erstarrte. Der Destillationsrückstand war braunschwarz und glasig. Er enthielt organisch gebundenen Stickstoff (Azokörper?). Das Destillat wurde in 100 cm<sup>3</sup> siedendem Chloroform gelöst, auf 70 cm<sup>3</sup> eingengt und mit 250 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt. Nach Erkalten wurden die ausgeschiedenen weissen Kryställchen abfiltriert und zweimal mit je 20 cm<sup>3</sup> Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 38,7 g = 52% der Theorie. Smp. 148–149°. Nach Lösen in (4,4-Volumteilen) siedendem Chloroform und Versetzen mit (5 Volumteilen) Äthanol krystallisierten bis 1 cm lange, anscheinend hexagonale Prismen vom Smp. 154–155°, die sehr leicht in Chloroform und Anilin, schwerer in siedendem Äthanol, Methanol und Eisessig löslich waren.

3,994 mg Subst. gaben 9,30 mg CO<sub>2</sub> und 1,50 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 63,4 H 4,09% Gef. C 63,5 H 4,20%

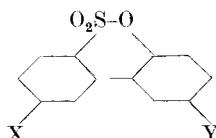
(Das von der ersten Reinigung angefallene Filtrat wurde vom Lösungsmittel durch Eindampfen befreit. In dem so erhaltenen, viskosen Rückstand war wenig organisch gebundenes Chlor nachweisbar (2-Chlorbenzol-sulfonsäure-(4'-methyl)-phenylester entstanden aus der Diazoniumverbindung nach der Gattermann-Reaktion?). Nach Verseifen

<sup>1)</sup> F. P. 821 551.

mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure entstand p-Kresol in reichlichen Mengen, was auf 1,1'-Diphenyl-2,2'-disulfonsäure-(4'',4''-dimethyl)-phenylester oder Benzolsulfonsäure-(4'-methyl)-phenylester hinweist. Die Bildung dieser Körper wäre durch einfache Diarylsynthese bzw. durch Desaminierung der Diazoniumverbindung unter dem Einfluss des Kupfers<sup>1)</sup> zu deuten.)

Weitere, analog dargestellte Sultone sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.



X	Y	Ausbeute	Smp.	Umkryst. aus	% C		% H		% Cl	
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
H	H	52%	108,5—109,5 <sup>02)</sup>	A	62,0	62,1	3,47	3,51		
Cl	H	80%	175—176 <sup>0</sup>	Ch + A	54,0	54,2	2,65	2,77		
Cl	CH <sub>3</sub>	46%	220—222 <sup>0</sup>	Ch	55,6	55,6	3,23	3,44	12,64	12,74
H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23%	104,5—105,5 <sup>0</sup>	A	67,5	67,6	6,00	5,99		
H	Cl	15%	163—165 <sup>0</sup>	Ch + E	54,0	54,1	2,65	2,67	13,31	13,36
Cl	Cl	16%	219—220 <sup>0</sup>	Ch	47,8	47,2	2,01	2,17		

(A = Äthanol, Ch = Chloroform, E = Essigsäureäthylester.)

Gemisch von 1-Oxy-2-(bzw. -8-)naphthyl-1'-phenyl-2'-sulfonsäure-sulton.

Entsprechend dem 2-Oxy-5-methyl-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton dargestellt; Reinausbeute 32% der Theorie. Aus Chloroform + Methanol weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 130° sinterten und zwischen 145—152° durchschmolzen.

3,220 mg Subst. gaben 8,03 mg CO<sub>2</sub> und 1,03 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 68,1 H 3,57% Gef. C 68,1 H 3,58%

Gemisch von 2-Oxy-1-(bzw. -3-)naphthyl-1'-phenyl-2'-sulfon-säuresulton.

Ausbeute 50% der Theorie. Aus Chloroform + Methanol zuckerförmige Kryställchen, welche bei ca. 170° sinterten und zwischen 184—188° durchschmolzen.

3,410 mg Subst. gaben 8,46 mg CO<sub>2</sub> und 1,09 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 68,1 H 3,57% Gef. C 67,9 H 3,59%

2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsaures Kalium.

23,2 g fein pulverisiertes 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton (0,1 Mol) wurden in 300 cm<sup>3</sup> 1-n. Kalilauge während 12 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei bildete sich eine klare Lösung, die mit 45 g Kaliumchlorid versetzt und dann mit 20 cm<sup>3</sup> 10-n. Salzsäure neutralisiert wurde. Beim Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, der filtriert und getrocknet wurde. Ausbeute: 32,4 g einer 75-proz. 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure als Monokaliumsalz (bestimmt durch Ankuppeln mit Phenyldiazoniumchlorid). Das entspricht 97% der Theorie.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu Desaminierungen von Diazoniumverbindungen durch Einwirkung von Cuproxyd, *Hodgson*, *Hodgson* und Mitarb., *Soc.* 1944, 112.

<sup>2)</sup> Smp. 110°, *Cullinane*, loc. cit.

Für die Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert, bis die Substanz keine Chlorionen mehr enthielt. Sie krystallisierte in weissen Nadelchen mit 1 Molekel Krystallwasser, welche sie nach wenigen Tagen unter Verwitterung zu einem weissen Pulver verlor. Für die Krystallwasserbestimmung wurde während 14 Stunden an der Luft getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz auf 90° erhitzt. Die Elementaranalysen wurden mit der krystallwasserfreien Substanz durchgeführt.

2,050 g Subst. verloren 0,123 g H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>SK, H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 5,88% Gef. H<sub>2</sub>O 6,00%

3,324 mg Subst. gaben 6,10 mg CO<sub>2</sub> und 1,00 mg H<sub>2</sub>O

28,772 mg Subst. gaben 23,25 mg BaSO<sub>4</sub>

4,268 mg Subst. gaben 1,290 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>SK Ber. C 50,0 H 3,15 S 11,12 K 13,57%

Gef. „ 50,1 „ 3,37 „ 11,10 „ 13,56%

#### 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton aus 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure.

2,88 g obigen Kaliumsalzes (0,01 Mol) wurden in 14 cm<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid während 2½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde dann mit Wasser zersetzt, der dabei ausgeschiedene sandige, weisse Körper filtriert, mit heissem Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,15 g (= 93% der Theorie); Smp. 108—109°. Gab mit 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Frl. Dr. M. Schaerer durchgeführt.

#### Zusammenfassung.

1. Durch Zersetzen der Diazoniumverbindungen von 2-Aminosulfonsäure-arylestern mit Kupferpulver wurden einige 2-Oxy-1,1'-diaryl-2'-sulfonsäure-sultone dargestellt.

2. Der Grundkörper, das 2-Oxy-1,1'-diphenyl-2'-sulfonsäure-sulton, lässt sich, im Gegensatz zu 1,8-Naphtsulton nicht nach *Friedel-Crafts* substituieren. Es ist nicht befähigt, Ammoniak anzulagern. Gegen Alkalien ist es bedeutend beständiger als 1,8-Naphtsulton.

3. In ihrem Verhalten gegen Phosphoroxychlorid, gegen Acylierungs- und Aroylierungsmittel gleichen die durch Verseifen mit Alkalilaugen erhaltenen 2-Oxy-1,1'-diaryl-2'-sulfonsäuren der Perinaphtol-sulfonsäure. Dieses Verhalten macht die Existenz einer 8-gliedrigen innern Wasserstoffbrücke wahrscheinlich.

Wissenschaftliches Laboratorium der *J. R. Geigy AG.*, Basel,  
Farbstoffabteilung, Leitung Dr. A. Krebsler.