

Zur Frage der Darstellung von Derivaten der Phenol-Monosulfochloride

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Franz v. Meissner

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 24. Mai 1923)

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole konnten bisher trotz einer großen Reihe diesbezüglicher Versuche keine Monosulfochloride erhalten werden. Da mit dem genannten Reagens zu wiederholten Malen Schwefelsäureester von Phenolen erhalten worden waren, scheint es naheliegend, anzunehmen, daß Esterschwefelsäuren Zwischenstufen der Reaktion sind, welche die Leichtigkeit der Sulfurierung mitbedingen¹, während die chlorierende Wirkung der Chlorsulfonsäure erst in zweiter Linie zur Wirkung kommt. — Als daher die Aufgabe gestellt war, die als Zwischenprodukte für Farbstoffkomponenten interessanten Phenolmonosulfochloride leicht zugänglich zu machen, wurden in erster Linie Phenole mit veresterter, bzw. verätherter Hydroxylgruppe auf ihr Verhalten gegenüber Chlorsulfonsäure untersucht. Hierbei wurde angenommen, daß durch Vermeidung der Bildung von Phenolschwefelsäureestern Disubstitution erschwert sein werde. Entgegen den Erwartungen konnte aber festgestellt werden, daß eine ganze Reihe von Schutzgruppen des phenolischen Hydroxyls für die in Aussicht genommene Reaktion der Bildung von Derivaten von Phenolmonosulfochloriden nicht ausreichten. Bloß die Carbäthoxylgruppe hatte sich bereits früher² als geeignete Schutzgruppe erwiesen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen, welche am Anisol, Phenetol und Acetylphenol vorgenommen wurden, konnten bloß die entsprechenden Disulfochloride gefaßt und festgestellt werden, daß die Methoxylgruppe gegenüber dem angewendeten Reagens noch verhältnismäßig resistent ist, da weitergehende Verseifung erst bei erhöhter Temperatur (120°) eintritt, während die Äthoxylgruppe bereits bei der durch die Reaktion hervorgerufenen Temperaturerhöhung der teilweisen Verseifung anheimfällt. Wie vorauszusehen, spaltet sich die Acetylgruppe am leichtesten ab; aus dem rohen Reaktionsprodukt konnte Phenoldisulfochlorid isoliert werden; das Phenylacetatdisulfochlorid wurde dann durch nachträgliches Acetylieren des Phenoldisulfochlorids in nahezu quantitativer

¹ Gebauer und Schlesinger, B. 67, 781 (1923).

² l. c.

Ausbeute erhalten. — Auch *m*-Kresylacetatdisulfochlorid wurde auf diese Weise dargestellt.

Aus dem Anisoldisulfochlorid wurde das entsprechende Disulfamid, das Disulfanilid sowie das Dimercaptan dargestellt. Beim Versuche, letzteres in ein Dischwefelchlorid umzuwandeln, wurde infolge Oxydation das Anisoldisulfochlorid zurückgewonnen.

Zu Vergleichszwecken wurde auch Thioanisol der Einwirkung von Chlorsulfonsäure unterworfen und hiebei das entsprechende Disulfochlorid erhalten, welches durch das Dianilid näher charakterisiert wurde. Ob in dem mit wenig Chlorsulfonsäure erhaltenen zähflüssigen Körper ein Monosulfochlorid vorliegt, konnte infolge der schlechten Ausbeute und schwierigen Reinigung vorläufig noch nicht festgestellt werden.

Acetylmercaptobenzol lieferte das bereits bekannte Diphenyldisulfid-4,4'-disulfochlorid.

Die besprochenen Versuche zeigen, daß es trotz der geschützten Hydroxylgruppe in den genannten Fällen nicht möglich war, faßbare Mengen von Monosulfochloriden zu erhalten. Diese Beobachtungen lassen jedoch kaum einen Schluß bezüglich des Reaktionsmechanismus zu (intermediäre Esterbildung,

Additionsverbindung am Sauerstoff, z. B. $\begin{matrix} R-O-X \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_3H \quad Cl \end{matrix}$), da die

verschiedenen Schutzgruppen, wie dies qualitativ bereits die Eisenchloridreaktion der Rohprodukte zeigt, bei der Reaktion mehr oder minder weitgehend abgespalten werden, die gefaßten Disulfochloride ihrerseits auch nur in schlechter Ausbeute rein erhalten und die Rohprodukte stets nicht quantitativ aufgearbeitet werden konnten. Einigermaßen leichter lassen sich erst die bei Anwendung eines größeren Überschusses des Reagens entstehenden Rohprodukte bearbeiten. Dieser Überschuß kann jedoch seinerseits bereits zur Bildung von Disubstitutionsprodukten Anlaß geben.

Versuchsteil.

1. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anisol.

Das Anisoldisulfochlorid wurde zuerst von Shober³ aus der Anisoldisulfonsäure mittels PCl_5 dargestellt. — Zur Darstellung mittels Chlorsulfonsäure wurden folgende Mengenverhältnisse versucht:

1 Mol. Anisol m.	4 Mol. Säure	1. in der Kälte.	2. 2 Stunden bei 100°
1 " "	m. 8 " "	3. " " "	4. 2 " " 100°
1 " "	m. 15 " "	5. " " "	6. 2 " " 100°

In allen Fällen fiel beim Ausgießen auf Eis ein klebriger weißer Körper aus. Beste Ausbeute in Fall 5. In den Fällen 2, 4 und 6 bildete sich neben dem Sulfochlorid ein stark tränenerregender Körper, vermutlich Chlorsulfonsäuremethylester.

³ Am. Journ. of Chem. XV, 383 (1893).

Zur Darstellung des Anisoldisulfochlorides wurden 10 g Anisol tropfenweise und unter Schütteln in 150 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Lösung färbte sich anfangs dunkelgrün, später braun. Nach Stehenlassen über Nacht wurde tropfenweise auf Eis gegossen. Die Masse wurde auf Ton getrocknet, in einem Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, dann aus dem genannten Lösungsmittel umkristallisiert, wobei große wasserklare Kristalle vom konstanten F. P. 86° erhalten wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ca. 60%, an reinem ca. 20% der Theorie. — Es ist leicht zersetzlich beim Erwärmen, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzin, leicht in Alkohol und Äther, äußerst leicht in Aceton. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, die mit den für ein Anisoldisulfochlorid berechneten übereinstimmen.

4·761 mg: 0·882 mg H₂O, 4·872 mg CO₂
0·1052 g: 0·1642 g BaSO₄, 0·0986 g AgCl.

Ber. für C₇H₆O₅Cl₂S₂: C 27·55; H 1·98; S 21·02; Cl 23·25.
Gef.: C 27·91; H 2·07; S 21·44; Cl 23·18.

An Nebenprodukten bildete sich vor allem ein schweres, braunes Öl, das nach der Extraktion am Boden des Kolbens gefunden wurde und das die Reinkristallisation des Sulfochlorids erschwerte. Es zeigte starke Rotfärbung mit Eisenchlorid, war nicht zum Kristallisieren zu bringen und wurde auch vergeblich im Vakuum zu destillieren versucht. Der hierbei erhaltene, allmählich zu einer glasähnlichen Masse erstarrende Rückstand stellte sich nach Reinigungsversuchen als noch nicht einheitlich heraus.

Ein Anisolmonosulfochlorid konnte trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen nicht gefaßt werden.

Das in üblicher Weise mittels konz. Ammoniaks dargestellte, aus verdünntem Ammoniak umkristallisierte und vakuumkonstante Amid, das die Form von farblosen Blättchen und einen konstanten F. P. von 239—240° hatte, lieferte bei der Analyse einen Schwefelwert, der mit dem für die Formel eines Anisoldisulfamids berechneten übereinstimmte.

0·1857 g: 0·3262 g BaSO₄.
Ber. für C₇H₆O₅N₂S₂: S 24·08.
Gef.: S 24·13.

Das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Disulfanilid stellte, aus 50% igem Alkohol umkristallisiert, lange, farblose, seidenglänzende Nadeln vom konstanten F. P. 209° dar. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte einen Stickstoffwert, der mit dem für die Formel eines Anisoldisulfanilids berechneten übereinstimmte.

0·1220 g: 7·2 cm³ N₂ (17°, 748 mm).
Ber. für C₁₅H₁₈O₅N₂S₂: N 6·70.
Gef.: N 6·77.

5 g des rohen Anisoldisulfochlorids wurden in einem Rundkolben in Aceton gelöst, mit Zink und Schwefelsäure reduziert und das entstandene Mercaptan anschließend mit Wasserdampf überdestilliert. Die Destillation war nach zirka drei Stunden beendet. Das abgesaugte, getrocknete und aus wenig Benzin umkristallisierte Mercaptan bildete große, farblose, glänzende Blättchen vom konstanten F. P. 51°. — Ausbeute aus 5 g rohem Sulfochlorid 1·5 g Mercaptan. — Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte einen Schwefelwert, der mit dem für ein Dimercaptoanisol berechneten übereinstimmte.

0·1047 g: 0·2852 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₈O₂S₂: S 37·22.

Gef.: S 37·41.

1·2 g Dimercaptoanisol wurden in Chloroform gelöst und durch die Lösung ein rascher, feuchter Chlorstrom eine Stunde lang passieren gelassen⁴. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand bestand aus farblosen Kristallen, die, aus Benzin umkristallisiert, einen konstanten F. P. von 85° zeigten. — Ausbeute ca. 80% der Theorie. — Der Mischschmelzpunkt mit Anisoldisulfochlorid und die Analyse zeigten, daß es sich um das regenerierte Anisoldisulfochlorid handelte.

2. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenetol.

Um die Äthoxygruppe möglichst intakt zu erhalten, wurden 5 g Phenetol in 80 g Chlorsulfonsäure äußerst langsam und unter Eiskühlung eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde nach einigem Stehenlassen tropfenweise auf Eis gegossen und fiel in Form eines grauen, stark klebrigen Körpers aus, der im Gegensatz zu dem auf im übrigen gleiche Weise, jedoch ohne Kühlung hergestellten Produkte keine Eisenchloridreaktion zeigte. Die Masse wurde auf Ton getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, wobei geringe Mengen von farblosen kleinen Körnchen (0·1 g) und von farblosen breiten Nadeln (0·2 g) erhalten wurden. Die ersteren zersetzten sich bei ca. 240°, ohne zu schmelzen und stellen möglicherweise ein Sulfonylid dar. Die breiten Nadeln zeigten einen konstanten Schmelzpunkt von 104—107° (Zander⁵: 106—108°) und sind auf Grund des gefundenen Schwefelwertes der vakuumtrockenen Substanz als Phenetoldisulfochlorid anzusehen.

0·0894 g: 0·1329 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₈O₅Cl₂S₂: S 20·09.

Gef.: S 20·42.

Ein Phenetolmonosulfochlorid konnte nicht gefaßt werden. Bei Behandlung von Phenetol mit 2—4 Molen Chlorsulfonsäure waren nur wasserlösliche Produkte entstanden.

3. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Thioanisol.

Zur Darstellung des Thioanisoldisulfochlorids, das zuerst von Pollak und Wienerberger⁶ aus der Sulfosäure mittels Phosphorpentachlorids erhalten worden war, wurden 10 g aus Thiophenol mittels Dimethylsulfats dargestellten Thioanisols in 80 g Chlorsulfonsäure unter Schütteln tropfenweise eingetragen, die Lösung über Nacht stehen gelassen, dann auf Eis getropft, auf Ton getrocknet und zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, wobei farblose, sternförmig angeordnete Nadeln vom konstanten F. P. 102—104° (P. u. W. l. c. 103—106°) erhalten wurden.

Das entsprechende, auf die gewöhnliche Art dargestellte Disulfanilid lieferte, aus 50%igem Alkohol umkristallisiert, farblose, seidenglänzende Nadeln vom konstanten F. P. 202—204°. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte einen Stickstoffwert, der mit dem für die Formel eines Thioanisoldisulfanilids berechneten übereinstimmt.

0·2593 g: 14·2 cm³ N₂ (12°, 744 mm).

Ber. für C₁₂H₁₈O₄N₂S₃: N 6·45.

Gef.: N 6·42.

⁴ Fries u. Schürmann, B. 52, 2191 (1919).

⁵ Ann. 198, 25 (1879).

⁶ Monatsh. f. Ch. 35, 1450 (1914).

Bei Behandeln von 10 g Thioanisol mit 30 g Chlorsulfonsäure wurde ein zähflüssiger Körper erhalten, der beim Versuche, ihn aus Schwefelkohlenstoff umzukristallisieren, bloß 1 g eines braunen Öls ergab, dessen Reinigung bisher nicht gelang.

4. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylacetat.

Bei der Einwirkung von 10 Molen Chlorsulfonsäure auf 1 Mol Phenylacetat und weiterer Aufarbeitung sowie Umkristallisation des Produkts aus Schwefelkohlenstoff und Benzol-Benzin wurden Kristalle vom F.P. 79–81° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit Phenoldisulfochlorid keine Depression zeigte. Auch das aus dem bei Behandeln von Phenylacetat mit Chlorsulfonsäure erhaltenen Rohchlorid hergestellte Anilid erwies sich als Phenoldisulfanilid.

Das Phenylacetatdisulfochlorid wurde nun aus Phenoldisulfochlorid⁷ durch Erwärmen mit einem Überschuße von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, bis sich keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte, dargestellt. Beim Eingießen in Wasser schieden sich nach einigen Stunden Kristalle ab, die, aus Benzin umkristallisiert, farblose Nadeln vom konstanten F.P. 91° darstellten. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, die mit den für die Formel eines Phenylacetatdisulfochlorids berechneten übereinstimmten.

5·176 mg: 5·510 mg CO₂, 0·912 mg H₂O

0·3206 g: 0·4509 g BaSO₄, 0·2739 g AgCl.

Ber. für C₈H₆O₆Cl₂S₂: C 28·83, H 1·82, S 19·25, Cl 21·29.

Gef.: C 29·03, H 1·97, S 19·32, Cl 21·13.

Bei der Überführung dieser acetylierten Verbindung auf dem üblichen Wege in das Anilid trat Verseifung ein und es konnte nur das Phenoldisulfanilid gefaßt werden.

Bei Behandeln von 1 Mol Phenylacetat mit 4 Molen Chlorsulfonsäure wurden geringe Mengen eines bisher nicht reinigbaren Öls erhalten, das möglicherweise aus dem Monosulfochlorid bestehen könnte.

Im Anschlusse an den zuletzt besprochenen Versuch wurde Metakresoldisulfochlorid analog acetyliert und lieferte, aus Benzin umkristallisiert, farblose Blättchen vom konstanten F.P. 109° in einer Ausbeute von ca. 85% der Theorie. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz ergab Werte, die mit den für ein *m*-Kresylacetatdisulfochlorid berechneten übereinstimmten.

5·045 mg: 5·786 mg CO₂, 1·177 mg H₂O

0·1449 g: 0·1957 g BaSO₄, 0·1191 g AgCl.

Ber. für C₉H₈O₆Cl₂S₂: C 31·11, H 2·33, S 18·48, Cl 20·45.

Gef.: C 31·28, H 2·61, S 18·55, Cl 20·33.

5. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Acetylmercaptobenzol.

10 g des nach Michler⁸ hergestellten Acetylmercaptobenzols wurden in 80 g Chlorsulfonsäure unter Schütteln tropfenweise eingetragen, in der gewöhnlichen Weise weiter aufgearbeitet und aus Benzol-Benzin sowie aus Eisessig umkristallisiert, wobei 5 g farbloser Körnchen vom konstanten F.P. 131° erhalten wurden (Körner und Monselise⁹ 131°, Zinke und Frohneberg¹⁰ 142°). Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, wenn nur 1 Mole Chlorsulfonsäure

⁷ Monatsh. f. Ch. 46, 383 (1925).

⁸ Ann. 176, 177 (1875).

⁹ Gazz. 6, 141 (1876).

¹⁰ B. 42, 2726 (1909).

verwendet wurden und unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Die Analyse der vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, die mit den für die Formel eines Diphenyldisulfid-4,4'-disulfochlorids berechneten übereinstimmen, welche Verbindung bereits von Zinke und Frohneberg (l. c.) aus dem von Walter¹¹ dargestellten K-Salz der Diphenyldisulfid-4,4'-disulfosäure mittels PCl_5 erhalten worden war.

4·602 mg: 5·877 mg CO_2 , 0·873 mg H_2O

8·497 mg: 5·794 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Cl}_2$: C 34·63, H 2·42, Cl 17·08.

Gef.: C 34·83, H 2·12, Cl 16·87.

¹¹ Ch. II, 495, (1895).