

Über schwefelhaltige Derivate des Acetophenons

Von

Eugen Riesz und Walter Frankfurter

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

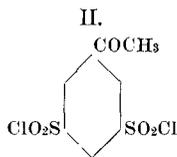
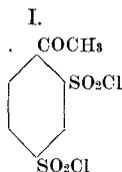
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Mai 1928)

Von Derivaten des Acetophenons, in welchen Schwefel im Kern substituiert ist, wurde bisher eine Monosulfosäure von K r e k e l e r¹ beschrieben, bei welcher der genannte Autor *p*-Stellung der Sulfogruppe annimmt, ferner ein *o*-Mercaptoacetophenon, welches aus *o*-Aminoacetophenon hergestellt wurde und durch Einfluß von Luftsauerstoff in das Thioindigot übergeht².

In vorliegender Arbeit sollten nun über die Sulfochloride des Acetophenons Mercaptane dargestellt werden, um eventuell auch aus letzteren zu Thioindigoderivaten zu gelangen, bzw. aus dem Verhalten der Mercaptane überhaupt einen Schluß auf die Stellung der eingetretenen Sulfochloridgruppen ziehen zu können.

Zur Herstellung von Acetophenonsulfochloriden schien die Anwendung von Chlorsulfonsäure am geeignetsten³.

Bei der Einwirkung dieser Säure auf Acetophenon entstand ein Disulfochlorid, für welches neben der auf Grund der Annahme von K r e k e l e r in Betracht kommenden Formel I noch die Formel II möglich ist.

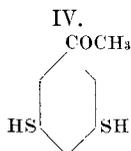
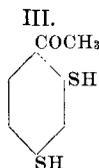


Dasselbe wurde einerseits durch sein Anilid charakterisiert, andererseits aus oben erwähnten Gründen in das Mercaptan übergeführt. Im Falle des Zutreffens der Formel I für das Disulfochlorid würde dann ein Mercaptan der Formel III entstehen, welches nach dem im D. R. P. 198509 beschriebenen Verfahren in ein vom farbehemischen Gesichtspunkt aus interessantes Thioindigodisulfid übergehen könnte. Das Dimercaptan ließ sich aber nach dem erwähnten Patentverfahren nicht in ein Thioindigoderivat überführen, so daß dem Mercaptan offenbar die Formel IV und dem Disulfochlorid die Formel II zukommt.

¹ B. 19, 2626 (1886).

² D. R. P. 198509; C. I, 2118 (1908); Friedl. IX, 577.

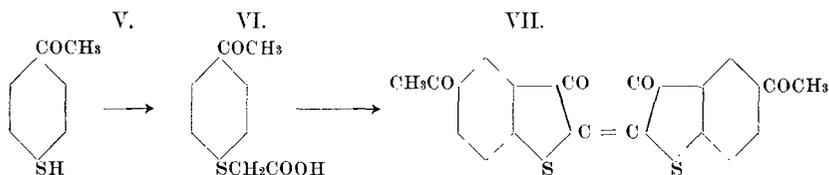
³ Vgl. Monatsh. f. Ch. 46, 383, 499 (1925); 47, 109, 537 (1926); 48, 87 (1927).



Hiemit steht auch die von Hans Meyer angeführte allgemeine Regel ⁴, daß Ketongruppen in Metastellung dirigieren, in Übereinstimmung.

Zur sicheren Stütze der Formel II für das Disulfochlorid, bzw. Formel IV für das Mercaptan sollten nun die der Formel I, bzw. III entsprechenden Isomeren synthetisch hergestellt werden, von denen besonders das 2,4-Mercaptoacetophenon interessant erschien.

Zu diesem Behufe wurde *p*-Aminoacetophenon zunächst nach der Methode von Leuckart ⁵ in das *p*-Mercaptoacetophenon V übergeführt und aus diesem zu seiner Charakterisierung das Monochloressigsäurederivat VI sowie weiterhin das Thioindigoderivat VII dargestellt, welches letzteres den ersten durch die COCH₃-Gruppe substituierten Thioindigo darstellt.

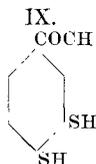
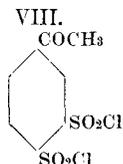


Das *p*-Mercaptoacetophenon wurde dann mit konzentrierter Salpetersäure zur entsprechenden Sulfosäure oxydiert und deren Natriumsalz mit überschüssiger Chlorsulfonsäure in ein Disulfochlorid umgewandelt, welchem die Formel I hätte entsprechen können. Dieses Disulfochlorid, welches, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt konstatiert wurde, von dem direkt aus Acetophenon mit Chlorsulfonsäure erhaltenen Disulfochlorid verschieden war, wurde auch in sein Anilid und weiters in das Mercaptan übergeführt.

Letzteres, welches von dem vorher beschriebenen auch absolut verschieden war, konnte dann überraschenderweise auch nicht nach dem im D. R. P. 198509 beschriebenen Verfahren in ein Thioindigoderivat überführt werden. Eine Erklärung dieser Beobachtung wäre dadurch möglich, daß man annimmt, daß die COCH₃-Gruppe stärker meta-dirigiert als die Sulfo-Gruppe, folglich diesem Disulfochlorid und dem entsprechenden Mercaptan nicht die Formeln I, bzw. III, sondern die Formeln VIII, bzw. IX zukommen.

⁴ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, S. 1142.

⁵ J. pr. 41, 179. (1890).



In diesen beiden Verbindungen würden 2 Sulfochlorid-, bzw. 2 Mercapto-Gruppen zueinander in Orthostellung stehen und würde es sich in letzterem Falle um ein Derivat des zuerst von J. Pollak hergestellten Dithiobrenzkatechins⁶ handeln. Die für derartige Verbindungen charakteristischen Reaktionen, welche in der Arbeit von Hurtle^y und Smiles⁷ angegeben sind, wurden infolge Substanzmangels bisher nicht ausgeführt, werden jedoch sobald als möglich in Angriff genommen werden.

Unabhängig davon, ob dem aus *p*-Aminoacetophenon hergestellten Disulfochlorid die Formel I oder VIII zukommt, erscheint es als zweifellos, daß dem aus Acetophenon mit Chlorsulfonsäure dargestellten Disulfochlorid, für welches a priori auf Grund der Substitutionsgesetzmäßigkeiten nur die Formeln I und II in Betracht kommen, nur die Formel II zukommen kann. Denn im Falle des Zutreffens der Formel I für das aus Aminoacetophenon hergestellte Disulfochlorid kann dieselbe dem direkt aus Acetophenon erhaltenen Disulfochlorid infolge der Verschiedenheit von beiden Verbindungen nicht mehr zukommen. Im Falle des Zutreffens der Formel VIII für das aus *p*-Aminoacetophenon hergestellte Disulfochlorid zeigt der Befund so deutlich die *m*-dirigierende Wirkung der COCH₃-Gruppe, daß diese auch bei der Aufstellung der Formel für das Einwirkungsprodukt von Chlorsulfonsäure auf Acetophenon berücksichtigt werden muß, diesem folglich nur die Formel II zukommen kann.

Analoge Versuche zur Konstitutionsaufklärung der von Krekeler⁸ dargestellten Sulfosäure sind geplant.

Versuchsteil.

5 g Acetophenon wurden in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, das Gemisch eine Stunde lang am Ölbad auf 110° erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig auf Eis gegossen. Die sich hierbei abscheidende zähe Masse wurde auf einem Tonteller getrocknet und aus CCl₄ umkristallisiert, wobei schließlich fast farblose, etwas gelbstichige Nadelchen vom konstanten F. P. (unter Zersetzung) von 195—196° erhalten wurden. Dieselben waren in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich, fast unlöslich in Benzin und Benzol. Die gereinigte, im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz gab bei der Ana-

⁶ Monatsh. f. Ch. 34, 915 (1916).

⁷ Journ. chem. Soc. London 1926, 1821—23.

⁸ l. c.

lyse Werte, die mit den für die Formel $C_6H_6O_5S_2Cl_2$ eines Acetophenondisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1021 g Substanz gaben 0·1123 g CO_2 und 0·0183 g H_2O
 0·1488 g „ „ 0·1340 g AgCl „ 0·2147 g $BaSO_4$
 0·1250 g „ „ 0·1136 g AgCl „ 0·1809 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_6O_5S_2Cl_2$: C 30·27; H 1·91; Cl 22·36; S 20·23.
 Gef.: C 30·00; H 2·01; Cl 22·28, 22·48; S 19·82, 19·88.

Das Acetophenondisulfochlorid wurde zur Darstellung des Anilids in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin eine Stunde lang am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, wurde mit verdünnter Salzsäure digeriert und das wasserunlösliche Anilid hierbei abgeschieden. Dasselbe wurde nach Lösen in Lauge und Fällen mit Säure aus verdünntem Alkohol langsam auskristallisieren gelassen, wobei prächtig gelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt (unter Zersetzung) von 195—196° erhalten wurden. Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2$ eines Acetophenondisulfanilides berechneten gut übereinstimmten.

0·1222 g Substanz gaben 0·2491 g CO_2 und 0·0458 g H_2O
 0·1462 g „ „ 0·1556 g $BaSO_4$
 0·2041 g „ „ 11·9 cm N (745 mm, 19°)
 0 1536 g „ „ 9·0 cm N (743 mm, 18°).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2$: C 55·74; H 4·22; N 6·51; S 14·91.
 Gef.: C 55·59; H 4·19; N 6·68, 6·72; S 14·62.

Behufs Darstellung des Mercaptans wurde eine Suspension von Zinkstaub in 50 cm^3 Alkohol zum Sieden gebracht und 5 g festes Sulfochlorid partienweise in das siedende Gemisch eingetragen. Nach kurzem Erhitzen am Wasserbad wurden 50 cm^3 konzentrierte Salzsäure zufließen gelassen, nach vollständigem Eintragen der Salzsäure noch kurze Zeit am Wasserbad erhitzt und heiß in ein größeres Volumen angesäuerten Wassers filtriert. Das sich hierbei abscheidende Mercaptan wurde mit Äther ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers aus Petroläther umkristallisiert, wobei weiße Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt 128° erhalten wurden. Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf ein Dimercaptoacetophenon von der Formel $C_8H_8SO_2$ stimmen.

0·1023 g Substanz gaben 0·1949 g CO_2 und 0·0413 g H_2O
 0·1356 g „ „ 0·3406 g $BaSO_4$
 0·1275 g „ „ 0·3240 g.

Ber. für $C_8H_8OS_2$: C 52·12; H 4·37; S 34·82.

Gef.: C 51·96, H 4·52; S 34·50, 34·90.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans lieferte beim Versetzen mit einer schwach essigsäuren Lösung von Bleiacetat ein orangerotes Bleisalz, welches durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol und Wasser gereinigt wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd lieferten die Analysen Werte, welche mit den für die Formel $C_8H_8SO_2Pb$ eines Bleisalzes des Acetophenondimercaptans berechneten in Einklang stehen.

0·1210 g Substanz gaben 0·0949 g $PbSO_4$.

Ber. $C_8H_8OS_2Pb$: Pb 53·21.

Gef.: Pb 53·58.

Das Dimercaptoacetophenon wurde nach dem D. R. P. 198509⁹ in Lauge gelöst und dann ein Luftstrom durchgeleitet, wobei aber kein thioindigoider Farbstoff ausfiel, der bei *o*-ständiger Mercaptogruppe sich hätte bilden sollen.

p-Aminoacetophenon wurde in der dreifach molaren Menge konzentrierter Salzsäure gelöst, hierauf mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit, welches in der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst war, bei 0° diazotiert. Inzwischen war die nötige Menge einer sodaalkalischen Xanthogenatlösung vorbereitet worden, welche unter ständigem Rühren bei gelinder Temperaturerhöhung im Verlauf von 2 Stunden mit der Diazolösung vereinigt wurde. Hierbei schied sich zunächst ein gelber fester Körper ab, der bei dem vorsichtigen Erwärmen unter Entweichen von Stickstoff in ein Öl, den Äthylxanthogensäureacetophenylester, umgewandelt wurde. Derselbe wurde durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch Kochen mit alkoholischer Lauge der Verseifung unterworfen, wobei das Kaliumsalz des *p*-Mercaptoacetophenons entstand. Zur Gewinnung des freien Mercaptans wurde der Alkohol abgedampft, angesäuert und das sich abscheidende Produkt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers kann die Reinigung analog, wie beim *o*-Mercaptoacetophenon angegeben¹⁰, durch Vakuumdestillation vorgenommen werden. Doch wurde von der Reindarstellung dieses Mercaptans Abstand genommen. Zu seiner Charakterisierung wurden 5 g unter Rühren und schwachem Erwärmen in Lauge gelöst und mit einer neutralisierten Lösung von 5 g Monochloressigsäure versetzt. Nach einer Stunde Erwärmen am Wasserbade wurde filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein reich-

⁹ l. c.

¹⁰ Ch. I, 2118 (1908).

licher gelber Niederschlag ausfiel, welcher in verdünntem Alkohol löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Nach dem Umkristallisieren aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle wurden prachtvolle, seidenglänzende, farblose Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 155—156° erhalten. Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{10}H_{10}O_3S$ einer *p*-Acetophenylthioglykolsäure berechneten übereinstimmen.

0·1017 g Substanz gaben 0·2123 g CO_2 und 0·0445 H_2O

0·1332 g „ „ 0·1493 g $BaSO_4$

0·1521 g „ „ 0·1709 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_3S$: C 57·10; H 4·80; S 15·26.

Gef.: C 56·93; H 4·90; S 15·39, 15·43.

p-Aminoacetophenylthioglykolsäure wurde in überschüssige Chlorsulfonsäure eingetragen und eine halbe Stunde auf 60° erwärmt. Das Reaktionsgemisch hatte inzwischen eine dunkelgrüne Farbe angenommen und wurde nach mehrstündigem Stehen erkaltet auf Eis ausgegossen. Hierbei schied sich der Farbstoff in Form roter Flocken aus, die abgesaugt und mit heißer verdünnter Lauge und hierauf mit Wasser gewaschen wurden. Das gewonnene alkaliumlösliche Produkt liefert beim Versetzen mit Natriumhydrosulfit und Lauge eine braune Küpe und zieht auf der Baumwollfaser dann in hellroten Tönen auf. Der Farbstoff stellt offenbar den 5,5'-Diacetobisthionaphthenindigo dar.

Zur Oxydation wurde das *p*-Mercaptoacetophenon in einer Abdampfschale mit konzentrierter Salpetersäure so lange am Wasserbade erwärmt, bis eine Probe, in einem Probierringlas mit Wasser versetzt, vollständig in Lösung ging. Nunmehr wurde die Salpetersäure unter Salzsäurezusatz ganz weggedampft, wobei die Acetophenon-*p*-sulfosäure als zähflüssige Masse zurückblieb. Diese wurde in Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, mit Natriumkarbonat neutralisiert und bis zur Trockene eingedampft. Das hierbei erhaltene Natriumsalz der *p*-Acetophenonsulfosäure wurde nun in fein pulverisiertem Zustand partienweise in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen und das Gemisch eine Stunde am Ölbad bei 110° erhitzt. Nach dem Erkalten auf Eis ausgegossen, schied sich ein gelbbrauner Niederschlag ab, der auf einem Tonteller getrocknet wurde. Er ist ebenso wie das aus Acetophenon und Chlorsulfonsäure entstehende Disulfochlorid etwas löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff und konnte aus letzterem Lösungsmittel in Form gelblichweißer Nadelchen erhalten werden, welche bei 210° unter Zersetzen schmelzen. Die Analysen der im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, die mit den

für die Formel $C_8H_6O_5S_2Cl_2$ eines Acetophenondisulfochlorides berechneten gut übereinstimmen.

0·1025 g Substanz gaben 0·1142 g CO_2 und 0·0182 g H_2O
 0·1440 g „ „ 0·1292 g AgCl „ 0·2098 g $BaSO_4$
 0·1224 g „ „ 0·1118 g AgCl „ 0·1787 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_6O_5S_2Cl_2$: C 30·27; H 1·91; S 20·23, Cl 22·36.
 Gef.: C 30·39; H 1·99; S 20·01, 20·05; Cl 22·20, 22·60.

Ein mit dem aus Acetophenon und Chlorsulfonsäure direkt hergestellten und vorliegendem Disulfochlorid durchgeführter Mischschmelzpunkt ergab eine deutliche Depression.

Die Überführung in das entsprechende Anilid erfolgte, wie bei der isomeren Verbindung bereits vorher beschrieben, wobei nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gelbliche Blättchen, welche konstant bei 235° unter Zersetzen schmelzen, erhalten wurden. Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, welche mit den für ein Acetophenondisulfanilid der Formel $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen. Der mit dem bereits früher beschriebenen Acetophenondisulfanilid durchgeführte Mischschmelzpunkt ergab eine deutliche Depression.

0·1001 g Substanz gaben 0·2041 g CO_2 und 0·0393 g H_2O
 0·1501 g „ „ 0·1598 g $BaSO_4$
 0·1202 g „ „ 0·1310 g $BaSO_4$
 0·1591 g „ „ 9·5 cm^3 N (19° 743 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5N_2S_2$: C 55·77, H 4·22; N 6·51, S 14·91.
 Gef.: C 55·61, H 4·39; N 6·82; S 14·62, 14·97.

Behufs Überführung in das Mercaptan wurde Acetophenondisulfochlorid vom F. P. 210° analog wie die isomere Verbindung vom F. P. 195 — 196° reduziert. Beim Versetzen mit Wasser konnte hier das in Form sich zusammenballender gelber Flocken abgeschiedene Mercaptan durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden und lieferte nach dem Trocknen, aus Benzol umkristallisiert, weiße feine Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt 215° . Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zu Konstanz gebrachten Substanz gaben Werte, die mit den für die Formel $C_8H_8OS_2$ eines Dimercaptoacetophenons berechneten gut übereinstimmen.

0·0932 g Substanz gaben 0·1789 g CO_2 , und 0·0348 g H_2O
 0·1404 g „ „ 0·3576 g $BaSO_4$
 0·1019 g „ „ 0·2563 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_8OS_2$: C 52·12; H 4·37; S 34·82.
 Gef.: C 52·35; H 4·18; S 34·98, 34·55.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Mercaptans mit Bleiacetat fiel das Bleisalz des Dimercaptoacetophenons als voluminöser, orangeroter Niederschlag aus.

Beim Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung des Mercaptans oder sonstigen Oxydationsversuchen fiel ebenso wenig wie beim früher beschriebenen Dimercaptoacetophenon ein thioindigoider Farbstoff aus.
