

Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf den Thiophenolmethyläther

Von

Walter Knapp

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

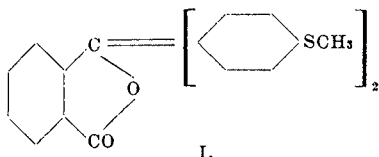
Während die Verseifung von Phenolalkyläthern keinerlei Schwierigkeiten bereitet und eine glatte Isolierung der entstandenen freien Phenole in befriedigender Ausbeute ermöglicht¹, ist es bisher nicht gelungen, eine erfolgreiche Spaltung der entsprechenden Thiophenolalkyläther durchzuführen. Letztere werden im allgemeinen durch Entalkylierungsmittel entweder nicht verändert oder nur unter tiefgehender Zersetzung angegriffen². Andererseits sind in größerer Anzahl Reaktionen bekannt, in denen — allerdings nur bei gegebener Möglichkeit gewisser Ringbildungen — eine auffallend leichte Abspaltung der Methylgruppe aus methylierten Thiophenolen stattfindet, auffallend insofern, als unter gleichen Reaktionsbedingungen eine gleiche Veränderung der analogen Phenolmethyläther nicht erfolgt³.

Vor einiger Zeit⁴ haben R. Weiß und W. Knapp über den bemerkenswerten Verlauf der Reaktion zwischen *o*-Phthalylchlorid und *p*-Thiokresolmethyläther berichtet. Sie erhielten statt des aus diesen Komponenten zu erwartenden *p*-Thiokresolphthalein-dimethyläthers als einziges Reaktionsprodukt das 2',7'-Dimethyl-1-thiofluoran, während unter gleichen Reaktionsbedingungen aus *o*-Phthalylchlorid und *p*-Kresolmethyläther nur der *p*-Kresolphthalein-dimethyläther entstand⁵. Es ist zweifellos, daß die Entmethylierung der Thiokresolätherreste nur an dem primär gebildeten *p*-Thiokresolphthalein-dimethyläther eintreten konnte, da ja ansonsten das Reaktionsprodukt andere Konstitution hätte aufweisen müssen⁶.

¹ L. Gattermann und C. Hartmann, Ber. D. ch. G. 25, S. 3531 u. v. a.
² K. Auwers und F. Arndt, Ber. D. ch. G. 42, S. 537 ff., 2706 ff. ³ Auwers und Arndt l. c.; F. Krollpfeiffer und K. Schneider, Ber. D. ch. G. 61, S. 1284 ff., siehe auch D. R. P. 200.200 (Höchster Farbwerke). ⁴ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 392, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 868. ⁵ Ähnliche Erscheinungen wurden bei der Einwirkung von *o*-Phthalylchlorid auf die Methyläther des *p*-Bromphenols und des *p*-Bromthiophenols beobachtet; die Resultate dieser Untersuchungen werden in Bälde bekanntgegeben werden. ⁶ G. Ch. Chakravarti und J. M. Saha, Journ. Indian Chem. Soc. 4, S. 141 ff.; Chem. Centr. 1927 (II), S. 1689.

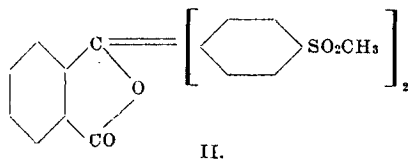
Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, durch Reaktion zwischen *o*-Phthalylehlorid und Thiophenolmethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid den Thiophenolphthalein-dimethyläther darzustellen und denselben auf seine Entmethylierbarkeit zu untersuchen. Es bestand die Möglichkeit, daß beim Zustandekommen einer ähnlichen Entmethylierung wie beim *p*-Thiokresolphthalein-dimethyläther, da ja in diesem Falle die 1-Thiofluoranbildung wenig wahrscheinlich war, das freie Thiophenolphthalein resultiere, das von vielen Gesichtspunkten aus von großem Interesse wäre und um dessen Synthese sich schon mehrere Forscher ohne Erfolg bemüht haben⁷.

Der Thiophenolphthalein-dimethyläther I, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 99—100°, konnte zwar in guter



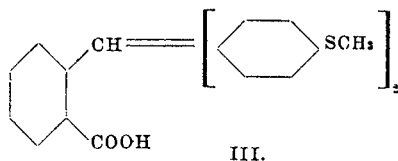
Ausbeute gewonnen werden, es zeigte sich aber leider, daß die erhoffte Lockerung der Methylgruppe in den Thiophenolätherresten nicht erfolgt war und der Körper gegenüber den gebräuchlichen Entalkylierungsmitteln eine noch größere Widerstandsfähigkeit besitzt als der Thiophenolmethyläther. Trotz allen, in großer Anzahl und vielen Variationen durchgeführten Versuchen gelang es nicht, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffsperoxyd in heißer Eisessiglösung entstand aus dem Thiophenolphthalein-dimethyläther das aus Alkohol in farblosen Rhomben kristallisierende Phenylmethylsulfon-phthalein II vom Schmelzpunkt 214—216°.



Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischem Medium wurde der Thiophenolphthalein-dimethyläther in den Thiophenophthalin-dimethyläther III übergeführt, der sich aus heißem Eisessig in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 155—156° abschied.

⁷ Chakravarti und Sahal. c.; siehe auch J. Tröger und V. Hornung, J. prakt. Chem. (II) 66, S. 345 ff.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Thiophenolphthalein-dimethyläther (I).

Eine Lösung von 5 g Thiophenolmethyläther⁸ und 4.1 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid in 30 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff wurde mit 6 g feinst gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und nach Beendigung der stürmischen Reaktion bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf 30—40° erwärmt. Das blauviolett gefärbte, metallisch schimmernde Gemenge wurde sodann der üblichen Aufarbeitung unterworfen. Das Reaktionsprodukt schied sich als hellbraunes Öl ab, das auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrte; es wurde daher in Äther aufgenommen und mit Natronlauge behandelt. Nach dem Trocknen über Chlorkalzium⁹ und Abdestillieren des Lösungsmittels erhärtete der Rückstand in kurzer Zeit zu einem Kristallbrei. Er wurde nun in viel Alkohol bis zur Lösung erhitzt und diese hierauf ohne Erschütterung erkalten gelassen. Dabei schied sich eine größere Menge eines öligen, nicht weiter untersuchten Nebenproduktes ab; war dessen Fällung völlig beendet, so schlug sich beim Anreiben der Thiophenolphthalein-dimethyläther in farblosen Nadeln nieder und wurde nach mehrmaliger gleicher Behandlung analysenrein¹⁰. Schmelzpunkt 99—100°. Ausbeute 50% der Theorie.

0.1996 g Substanz gaben 0.5101 g CO₂ und 0.0834 g H₂O

0.1526 g „ „ 0.1902 g BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂S₂: C 69.79, H 4.80, S 16.96%.

Gef.: C 69.70, H 4.68, S 17.12%.

Die Verbindung gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine blaugrüne Lösung; beim Erwärmen schlägt die Farbe in Blauviolett um.

⁸ Dieser bildet sich quantitativ durch Schütteln einer warmen Lösung von Thiophenol in Natronlauge mit Dimethylsulfat; vgl. F. Kehrman und A. Duttonhöfer, Ber. D. ch. G. 39, S. 3559. ⁹ Bei einer Darstellung während des strengen Winters 1928/29 sonderte sich schon an dieser Stelle der Thiophenolphthalein-dimethyläther fast zur Gänze in hellgelben Kristalldrusen aus. ¹⁰ Es ist nötig, zum Lösen viel Alkohol zu verwenden, da das Phthalid sich aus konzentrierten Lösungen zuerst ebenfalls ölig abscheidet.

Unter mannigfachen Bedingungen wurde der Thiophenolphthalein-dimethyläther der Einwirkung verschiedener Entalkylierungsmittel unterzogen; es gelangten Aluminiumchlorid, Jodwasserstoffsäure und metallisches Natrium zur Anwendung, wobei mit und ohne Lösungsmittel gearbeitet wurde. In den meisten Fällen konnte eine Veränderung des Phthalids nicht beobachtet werden; trat Reaktion ein (unter penetrantem Sulfidgeruch), so ließ sich doch nie ein Produkt isolieren, das die zu erwartenden Eigenschaften eines Thiophenolphthaleins besessen hätte.

Phenylmethylsulfon-phthalein (II).

Zu 2 g des Thiophenolphthalein-dimethyläthers, in Eisessig gelöst, wurde ein bedeutender Überschuß von 30%igem Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt. Das Gemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und dann 12 Stunden verschlossen aufbewahrt. Nachher wurde mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt und bis zur Lösung gekocht. Beim Erkalten fiel die Substanz in farblosen Kristallen aus und wurde aus Alkohol umgelöst. Schmelzpunkt 214—216°. Ausbeute fast quantitativ.

0·1804 g Substanz gaben 0·3931 g CO₂ und 0·0704 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O₆S₂: C 59·69, H 4·10 %.

Gef.: C 59·41, H 4·37 %.

Die Lösung des Sulfons in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos.

Thiophenolphthalein-dimethyläther (III).

Eine alkoholische Lösung von 4·8 g des Thiophenolphthalein-dimethyläthers wurde unter fortwährendem Erhitzen der Einwirkung von 92 g 3%igem Natriumamalgam überlassen. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das Quecksilber abgetrennt. Beim Erhitzen des klaren Filtrates entstand eine dichte milchige Trübung, die durch Schüttern der emulgierten Flüssigkeit mit Benzol entfernt wurde. Die klare wässrige Schichte ergab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein schneeweißes flockiges Produkt, das beim Umlösen aus Eisessig farblose Prismen vom Schmelzpunkt 155—156° lieferte. Die benzolische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 1·5 g unveränderten oder regenerierten Thiophenolphthalein-dimethyläther. Ausbeute mit Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials fast theoretisch.

0·1738 g Substanz ergaben 0·4407 g CO₂ und 0·0802 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₂₀O₂S₂: C 69·42, H 5·30%.

Gef.: C 69·15, H 5·16%.

Aus dem Thiophenolphthalein-dimethyläther resultierte beim Übergießen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, die dunkelolivgrüne Färbung annahm, und nachfolgendem Fällen mit Wasser eine gelbe flockige Substanz, die in organischen Solventien starke hellblaue Fluoreszenz zeigte. Es dürfte der Thiophenolphthalidin-dimethyläther vorliegen. Er wurde nicht weiter untersucht.
