

# Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf die Azetate des Phenols und des Thiophenols

Von

WALTER KNAPP

Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Im Bestreben, das noch unbekannte *freie Thiophenolphthalein*<sup>1</sup> zugänglich zu machen, haben vor einigen Jahren G. Ch. CHAKRAVARTI und J. M. SAHA<sup>2</sup> die Reaktion zwischen *o*-Phthalylchlorid und Thiophenol ohne katalytische Beeinflussung bewerkstelligt, erzielten jedoch nicht das gewünschte Resultat. Während Phenol unter den gleichen Versuchsbedingungen ein Gemenge von (wenig) Phenolphthalein und Phthalsäurediphenylester liefert<sup>3</sup>, wurden in jenem Falle die Chloratome des Säurechlorids ausnahmslos mit Wasserstoffatomen aus der Sulphydrylgruppe des Thiophenols, die sich auch gegenüber Phthalsäureanhydrid als äußerst leicht beweglich erwiesen, als Chlorwasserstoff eliminiert, ohne daß die erwartete Kernknüpfung des Thiophenols an den Phthalsäurerest auch nur im geringsten Ausmaße eingetreten wäre. Als Reaktionsprodukt entstand demnach in der Hauptsache der schon von J. TRÖGER und V. HORNING<sup>4</sup> aus *o*-Phthalylchlorid und Bleithiophenolat erhaltene *symmetrische* Di-thiophenylester der *o*-Phthalsäure (I) vom Schmelzpunkt 84—85°, dem die eben genannten Autoren aber gemäß den Anschauungen, die über die Konstitution der vom *o*-Phthalylchlorid sich herleitenden Verbindungen zur Zeit ihrer Untersuchungen herrschten<sup>5</sup>, mit der wenig passenden

<sup>1</sup> Von der Darstellung des Thiophenolphthalein-*dimethyläthers* aus *o*-Phthalylchlorid und Thiophenolmethyläther berichtete ich in Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 66, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 336.

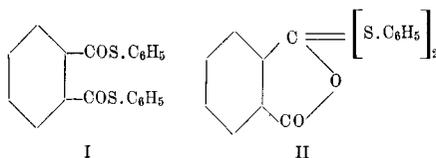
<sup>2</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 4, 1927, S. 141, bzw. Chem. Centr. (II) 1927, S. 1689.

<sup>3</sup> A. BAEYER, Ber. D. ch. G. 4, 1871, S. 659; siehe auch R. MEYER, a. a. O.

<sup>4</sup> J. prakt. Chem. 66, 1902, S. 345.

<sup>5</sup> E. v. GERICHTEN, Ber. D. ch. G. 13, 1880, S. 419; C. GRAEBE, Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 860; Liebigs Ann. 238, 1887, S. 325; J. WISLICENUS, Liebigs Ann. 242, 1888, S. 23; s. dagegen R. MEYER und A. JUGILEWITSCH, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 780; D. VORLÄNDER, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 2268, Anm. 2.

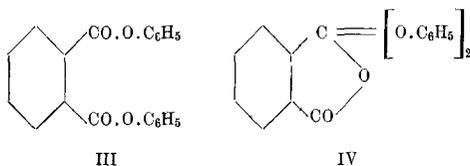
Bezeichnung als „Bi-thiophenol-phthalid“ die laktoide Anordnung zuweisen, wie sie in der Formel II zum Ausdruck kommt.



Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Produktes isolierten CHAKRAVARTI und SAHA in nicht unbedeutenden Mengen eine Substanz, die bei  $101^{\circ}$  schmolz und nach den Angaben der Forscher mit dem symmetrischen Phthalsäuredithiophenylester (I) isomer ist, waren aber nicht imstande, eine Erklärung für diese Erscheinung zu geben, da nach ihrer Meinung keinem von beiden Körpern die noch zur Verfügung stehende Konstitution II eines *unsymmetrischen* Dithiophenylesters der *o*-Phthalsäure zukommen könne. Sie nehmen nämlich als sicher an, daß beim Vorliegen einer laktoiden Struktur die Einwirkung von wässrigem Alkali in der Hitze eine hydratisierende Aufspaltung des Laktonringes hervorrufen *müßte*, welche allerdings an den in Frage stehenden Produkten nicht erreicht werden konnte. Diese letztere Folgerung CHAKRAVARTI'S und SAHA'S dürfte jedoch als allgemeine Regel für die Negierung eines laktoiden Aufbaues nicht berechtigt sein. Es ist ja vor allem nicht ausgeschlossen, daß bei gewissen Verbindungen die Umwandlung des Laktons in das Alkalisalz der  $\alpha$ -Oxy-*o*-karbonsäure durch Alkalien in wässrigem Medium derart langsam zustande komme, daß eine hinlänglich genaue Beobachtung unmöglich gemacht würde; andererseits gibt es genügend Beispiele von  $\alpha$ -Oxy-*o*-karbonsäuren der aromatischen Reihe, deren Alkalisalze schon in kaltem Wasser weitgehend hydrolysieren; das Gleichgewicht könnte dann, besonders beim Erwärmen, selbstverständlich fast zur Gänze nach einer Richtung verschoben sein.

Nachdem alle Bemühungen, den Thiophenolphthaleindimethyläther durch Abspaltung der Methylätherreste in das Thiophenolphthalein überzuführen, vorläufig gescheitert waren, plante ich, durch Zusammenbringen von *o*-Phthalylchlorid mit einem leichter, aber nicht zu leicht verseifbaren Derivat des Thiophenols in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid die Synthese des Thiophenolphthaleins doch noch erfolgreich zu gestalten. Für

diesen Zweck schien mir in erster Linie das *Thiophenylazetat*<sup>6</sup> besonders geeignet zu sein. Ein Orientierungsversuch mit dem Sauerstoffanalogen, dem *Phenylazetat*<sup>6</sup>, verlief zwar nicht sehr ermunternd; im Reaktionsgemisch ließ sich neben dem Diphenylester der *o*-Phthalsäure<sup>7</sup> vom Schmelzpunkt 70—71° (III), der nach den heutigen Ansichten die *symmetrische* Konfiguration besitzt<sup>8</sup>, nur eine geringe Menge Phenolphthalein nachweisen. Der alkaliunlösliche Rückstand enthielt außerdem noch einen gelblichen Körper von zäher Konsistenz, der allen Anstrengungen, daraus eine identifizierbare Substanz zu gewinnen, widerstand. Vielleicht befindet sich darin der isomere *unsymmetrische* Diphenylester der *o*-Phthalsäure (IV).



Ist auch der Unterschied in den Verseifungsgeschwindigkeiten des Phenyl- und des Thiophenylazetats nicht bedeutend, so lag es doch im Bereich der Möglichkeit, daß bei der großen Neigung der Thiophenolderivate zu FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktionen die Phthalidbildung viel rascher vor sich gehe und die Entazetylierung erst in einem Zeitpunkt erfolge, wo das *o*-Phthalylehlorid bereits zum größten Teile durch *Kernbindung* verbraucht wäre. Diese Hoffnung ging wohl nicht in Erfüllung; dennoch lieferte das Ergebnis der Reaktion wertvolle Daten für das in dieser Arbeit angeschnittene Thema. Als einziges Kondensationsprodukt fand sich nämlich, und zwar in befriedigender Ausbeute, die Verbindung vom Schmelzpunkt 101°, auf die auch CHAKRAVARTI und SAHA gestoßen sind. Es besteht wohl kaum ein Zweifel, daß die Substanz trotz ihrer Beständigkeit gegen heiße, wässrige

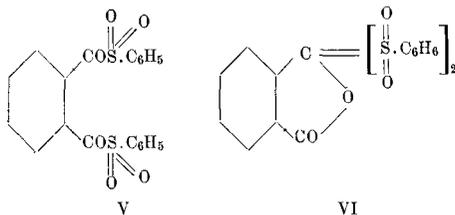
<sup>6</sup> Beide Essigsäureester werden im Gegensatz zur raschen Veränderung durch Alkalien von Chlorwasserstoff fast gar nicht angegriffen; E. SEELIG, J. prakt. Chem. 39, 1889, S. 177; demnach dürften die Phthalsäureester durch direkte Verbindung unter Abtrennung von  $\text{CH}_3\text{COCl}$  entstehen.

<sup>7</sup> J. SCHREDER, Ber. D. ch. G. 7, 1874, S. 705; E. v. GERICHTEN, l. c.; BR. PAWLEWSKI, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 108; R. MEYER, Ber. D. ch. G. 28, 1895, S. 431; C. A. BISCHOFF und A. v. HEDENSTRÖM, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 4084.

<sup>8</sup> R. MEYER und A. JUGILEWITSCH, l. c.

Alkalilauge den *unsymmetrischen* Dithiophenylester der *o*-Phthalsäure (II) vorstellt. Es liegt ja der Schluß nahe, daß die Spaltung des Thiophenylazetats erst dann erfolgte, als die Umwandlung des *o*-Phthalylehlorids in die unsymmetrische Modifikation durch das wasserfreie Aluminiumchlorid, wie sie erstmalig E. Orr<sup>9</sup> beweiskräftig durchführte, stattgefunden hatte.

Um allfällige Bedenken zu zerstreuen, es könne einfach Dimorphie in Betracht kommen, waren Versuche auch in dieser Richtung notwendig. Durch Oxydation des „Bi-thiophenol-phthalids“ mit Kaliumpermanganat in Essigsäurelösung erlangten TRÖGER und HORNING das „Bi-phenylsulfon-phthalid“ vom Schmelzpunkt 193—194°, das nach ihren Angaben auch aus *o*-Phthalylehlorid und benzolsulfinsaurem Natrium entsteht und dem nunmehr auf jeden Fall der *symmetrische* Aufbau V zugewiesen werden muß. Der unsymmetrische Phthalsäuredithiophenylester (II) wurde daher unter fast den gleichen Bedingungen (s. Fußnote 14 im Versuchsteil) der Einwirkung von Kaliumpermanganat unterworfen. Eindeutig konnte nur festgestellt werden, daß dabei das Sulfon vom Schmelzpunkt 193—194° *nicht* entstand. Das Rohprodukt war aus zwei Substanzen zusammengesetzt, deren eine, in Eisessig verhältnismäßig schwer löslich, den Schmelzpunkt 142—144° zeigte, der auch bei weiterem Umkristallisieren nicht anstieg; der größere Teil des Reaktionsproduktes befand sich in der Mutterlauge des Gemisches und hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels in seidigglänzenden Nadeln, die bei 105—106° flüssig wurden. Eine weitere Untersuchung dieser Körper mußte äußerer Umstände wegen vorläufig unterbleiben. Daß einer von beiden das unsymmetrische Sulfon (VI) repräsentiere, ist ziemlich unwahrscheinlich.



Gegenwärtig, besonders seit die chemisch-physikalischen Methoden zur Aufklärung von Konstitutionen wertvolle Hilfe

<sup>9</sup> Liebigs Ann. 392, 1912, S. 273.

leisten, wird fast allgemein anerkannt, daß in dem Produkt, wie es durch Destillation des Gemisches, das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalsäureanhydrid entsteht, gewonnen wird, von geringen, schwer zu entfernenden Beimengungen unveränderten Phthalsäureanhydrids (vielleicht waren diese für die Befunde BAEYER<sup>s</sup> und MEYER<sup>s</sup> ausschlaggebend) abgesehen, nur die symmetrische, spontan *nicht* tautomerisierte Modifikation des *o*-Phthalylchlorids vorhanden sei<sup>10</sup>. Es wird daher nicht leicht fallen, die Tatsache, die sich bei der Verfolgung des Verlaufes der Reaktion zwischen *o*-Phthalylchlorid und Thiophenol bei Abwesenheit von Katalysatoren üblicher Art prägnant erkennen läßt, daß symmetrische und unsymmetrische Derivate nebeneinander sich bilden, zu deuten<sup>11</sup>. Die Versuche zur Darstellung des Thiophenolphthaleins werden nach anderen Richtlinien fortgesetzt.

### Versuchsteil.

#### Unsymmetrischer Dithiophenylester der *o*-Phthalsäure (II).

Auf die übliche Weise wurde durch Zugabe von 3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zu einer Lösung von 3 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid und 4.5 g frisch bereitetem Thiophenylazetat<sup>12</sup> in 15 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff die Reaktion unter Wasserkühlung eingeleitet, nach längerem Stehen durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt und der Aufarbeitung unterzogen. Nach dem Aufnehmen des Rohproduktes in alkoholfreiem Äther wurde die Lösung einige Male mit wässriger Lauge geschüttelt, um geringe Reste unveränderten Ausgangsmaterials zu entfernen; sowohl hier als auch beim Erwärmen des Rückstandes nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit wässri-

<sup>10</sup> J. W. BRÜHL, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 884; J. SCHEIBER, Liebigs Ann. 389, 1912, S. 121 u. 167; Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 2366; E. OTT, l. c.; K. v. AUWERS und M. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 457; W. CSANYI, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 81, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 81; P. PFEIFFER, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 413; K. v. AUWERS, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2127; F. B. GARNER und S. SUGDEN, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 2877.

<sup>11</sup> Über weitere interessante Synthesen unsymmetrischer Derivate bei Ausschluß von Katalyse siehe H. P. KAUFMANN, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 282; 56, 1923, S. 2508; 58, 1925, S. 1556; Ber. D. pharm. G. 33, 1923, S. 120.

<sup>12</sup> W. MICHLER, Liebigs Ann. 176, 1875, S. 178.

gem Alkalihydroxyd konnte weder das Auftreten einer Färbung<sup>13</sup> noch das Vorhandensein von Substanz mit Eigenschaften, wie sie dem Thiophenolphthalein eigentümlich sein müßten, beobachtet werden. Die übrigbleibende Materie kristallisierte aus heißem Eisessig in farblosen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 101° liegt. Sie ist in Alkohol leicht löslich, bleibt auch bei längerem Erhitzen mit wässriger Alkalilauge unverändert, wird aber bei Anwendung alkoholischer alsbald zu Phthalsäure und Thiophenol aufgespalten. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Kälte hellgelb unter charakteristischem Geruch nach Thiophenol, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Hellviolett um. Ausbeute 2 g.

0·1273 g Substanz gaben 0·3179 g CO<sub>2</sub> und 0·0463 g H<sub>2</sub>O

0·1009 g „ „ 0·1335 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 68·52, H 4·03, S 18·31%.

Gef.: C 68·11, H 4·07, S 18·17%.

1 g des unsymmetrischen Phthalsäuredithiophenylesters wurde in 40 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig unter gelindem Erwärmen mit einer Lösung von 1·4 g Kaliumpermanganat in möglichst wenig heißem Wasser unter häufigem Schwenken versetzt. Nach zwei-stündigem Erhitzen wurde das dunkelbraune Gemisch in Wasser gegossen und durch Wasserstoffsperoxyd<sup>14</sup> vom Mangandioxydhydrat befreit; der Rückstand bildete bräunlich gefärbte Nadeln, die nach dem Trocknen aus Eisessig umgelöst wurden; dabei verschwand die Färbung, es stellte sich jedoch ein penetranter Geruch nach Thiophenol ein. Beim Erkalten schieden sich 0·15 g farblose Kristalle ab, die bei 142—144° schmolzen, schwefelhaltig waren und in konzentrierter Schwefelsäure Zersetzung erlitten. Durch Erwärmen ging die gelbe Farbe der Lösung in Dunkelviolett über. Aus der Mutterlauge ergaben sich beim Verdunsten des Lösungsmittels farblose seidigglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106°, die gegenüber konzentrierter Schwefelsäure sich genau so verhielten wie der obige Bestandteil des Oxydationsproduktes.

---

<sup>13</sup> Es wäre natürlich verfehlt, dem Thiophenolphthalein von vornherein aus Analogiegründen gleiche Eigenschaften zuzuschreiben, wie sie das Phenolphthalein besitzt; über die Verhältnisse beim 3,6-Dimerkaptofluoran (Thiofluoreszeïn) siehe L. GATTERMANN, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 1127.

<sup>14</sup> TRÜGER und HORNING verwendeten schweflige Säure.

Symmetrischer Diphenylester der *o*-Phthalsäure (III).

Das Rohprodukt der Reaktion zwischen 3 *g* frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid und 4·1 *g* Phenylazetat, die angeregt durch 3 *g* wasserfreies Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung unter den üblichen Maßregeln ausgeführt wurde, gab in ätherischer Lösung an verdünnte Lauge 0·2 *g* Phenolphthalein ab, während der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand, der wässriges Alkalihydroxyd auch beim Erwärmen nicht rötete, beim Verreiben mit Alkohol 1·1 *g* farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 70—71° lieferte, die mit dem bekannten Phthalsäurediphenylester identisch waren. Die Mutterlauge ergab beim Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbliches, zähflüssiges Produkt, aus dem trotz allen Bemühungen nichts herauszuholen war; auch eine Destillation im Vakuum verlief ergebnislos, da mit der geringen zur Verfügung stehenden Menge eine Fraktionierung nicht gelang.

---