

## Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

IX. Mitteilung: Über Phenol-Schwefelverbindungen.

Von

E. Ziegler und G. Zigeuner.

Mikroelementaranalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben *E. Ziegler*, *G. Zigeuner* und Mitarbeiter über die leicht verlaufende Spaltung gewisser Phenol-derivate durch Diazoniumverbindungen berichtet. Eine Eliminierung der Substituenten gelingt jedoch nur dann, wenn die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C—C-Bindung durch solche der Seitenkette unterstützt wird. Dies ist scheinbar der Fall bei Phenolalkoholen<sup>1</sup>, Dioxydiphenylmethanen<sup>2</sup>, Oxybenzylaminen und ihren N-Acetylderivaten<sup>3</sup>, Dioxydibenzylaminen<sup>3</sup>, Trioxytribenzylaminen<sup>3</sup>, Oxybenzhydrolen<sup>4</sup> usw. Aber auch 2,2'-Dioxy-dinaphthylsulfid<sup>5</sup> reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid unter Sprengung des Moleküls. Im folgenden wird die Stabilität von Phenol-Schwefelverbindungen eingehender untersucht.

4,4'-Dioxy-diphenylsulfid (I) reagiert mit p-Nitrobenzol-diazoniumsulfat in natronalkalischer Lösung unter Bildung von 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-phenol (VIII). 4,4'-Dioxy-diphenylsulfoxyd (III) und das entsprechende Sulfon V werden bei der Behandlung mit Diazoniumsalzen nicht verändert.

Eine Spaltung durch p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat erleidet auch 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid (II), während das entsprechende

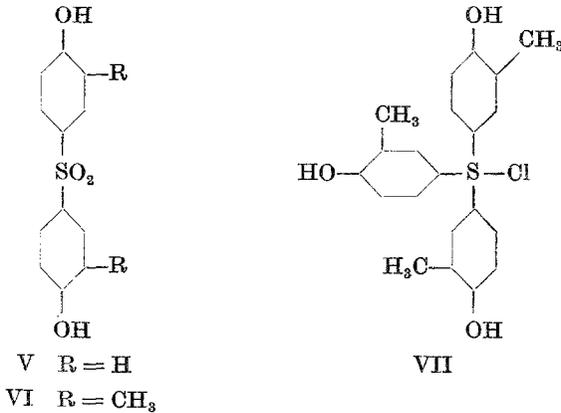
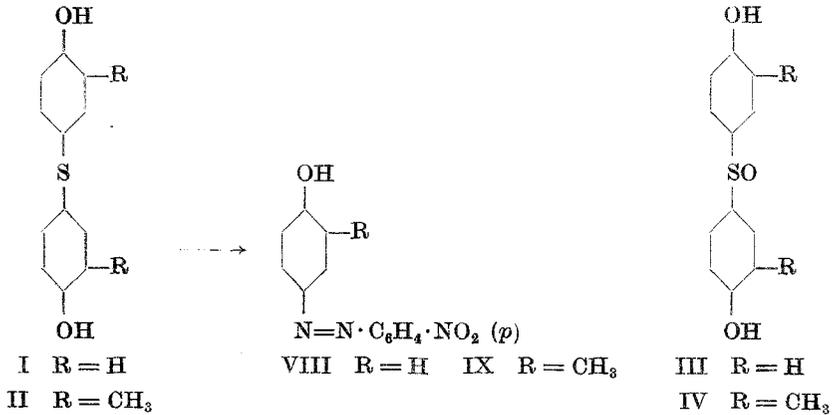
<sup>1</sup> *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42, 89, 358 (1948); **80**, 295 (1949). — *F. Zippies*, Dissert. Tübingen (1939).

<sup>2</sup> *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

<sup>3</sup> *G. Zigeuner*, *E. Ziegler* und *F. Aspan*, Mh. Chem. **81**, 480 (1950).

<sup>4</sup> *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 359 (1949).

<sup>5</sup> *R. Henriques*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2996 (1894).



Sulfoxyd IV und Sulfon VI und auch das Tris-(oxytoluyl)-sulfonium-chlorid VII nicht angegriffen werden.

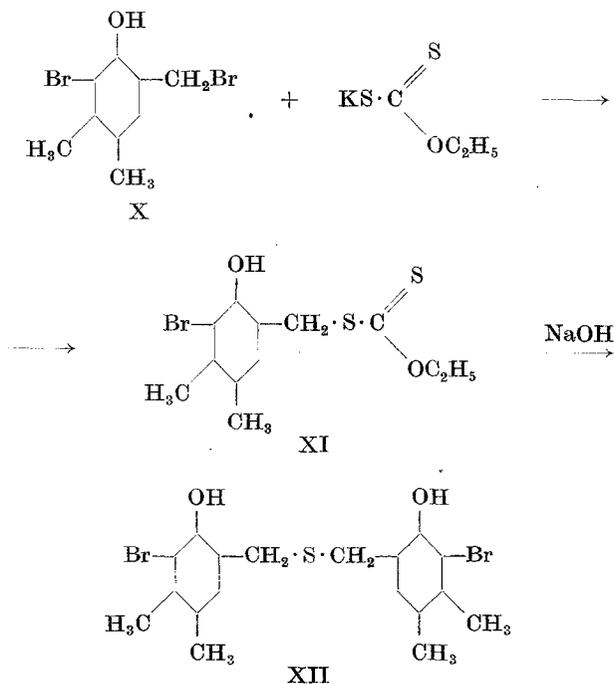
Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Schwefelverbindungen gegenüber Kupplungsreagenzien läßt bezüglich der Stabilität der Bindungen der Brückenatome bemerkenswerte Analogien mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen aufscheinen.

1. Dioxy-diphenylsulfide zeigen das gleiche Verhalten wie Dioxy-diphenylmethane. Das Analoge kann von den Phenolsulfon- und Phenolkarbonsäuren gesagt werden, denn sie zerfallen ebenfalls beim Behandeln mit Diazoniumsalzen.

2. Dioxy-benzophenone, Dioxy-diphenylsulfone und die entsprechenden Sulfoxyde bzw. auch Phenolsulfoniumverbindungen erleiden dagegen durch Diazoniumverbindungen keine Spaltung und auch die eventuell zu erwartenden Kernkupplungen unterbleiben.

Es scheint demnach so, daß für das Eintreten einer Spaltungsreaktion die Möglichkeit einer ungestörten Wechselwirkung der Effekte beider Kerne über das Brückenatom (C oder S) vorhanden sein muß. Es ist daher zu vermuten, daß die Bindungsverhältnisse zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Schwefel und Sauerstoff doch nicht so verschieden voneinander sind, wie vielfach angenommen wird, da in beiden Fällen die gleichen Ausfallerscheinungen zu beobachten sind.

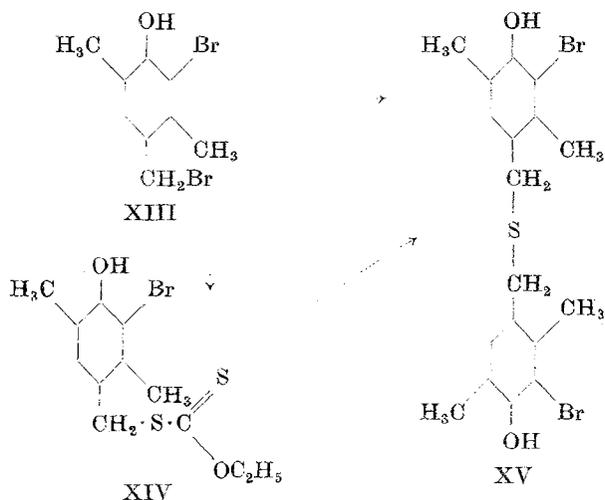
Es bestand nun die Absicht, Oxybenzylmercaptane in ihrem Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Oxybenzylhalogenide mit Kaliumxanthogenat zur Umsetzung gebracht und die Xanthogensäureester<sup>6</sup> mit alkohol. Lauge verseift. Als Endprodukte entstanden jedoch nicht die erwarteten Oxybenzylmercaptane, sondern die entsprechenden Dioxy-dibenzyl-thioäther. Auch die Umsetzungen von Oxybenzylhalogeniden mit NaSH verliefen in letzterem Sinne. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Reaktionen Oxybenzylmercaptane wohl als Primärstoffe entstehen, aber infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit mit den Oxybenzylxanthogensäureestern bzw. Oxybenzylhalogeniden zu Thioäthern weiterreagieren.



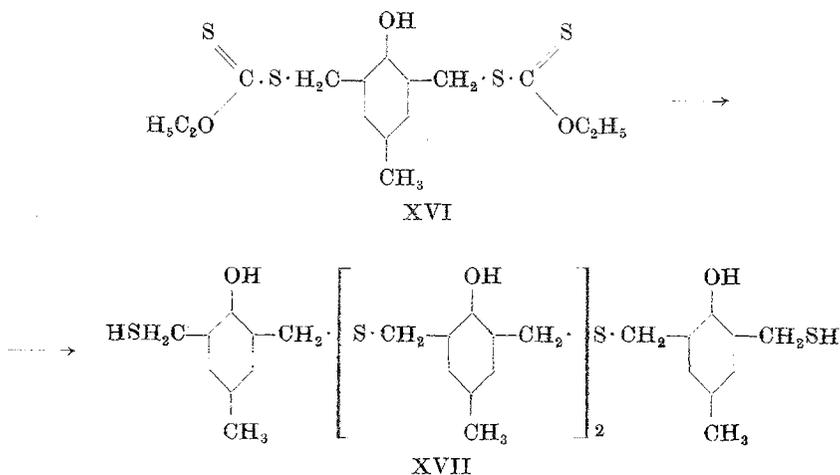
<sup>6</sup> Eine Methode, die von *M. J. J. Blanksma* [Recueil Trav. chim. Pays-Bas 20, 408 (1901)] zur Synthese von 2,4-Dinitrothiophenol aus 2,4-Dinitrochlorbenzol angewandt wurde.

So gibt 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzylbromid (X) mit K-Xanthogenat den Xanthogensäureester XI, der bei der Behandlung mit alkohol. Natronlauge zum Thioäther XII reagiert.

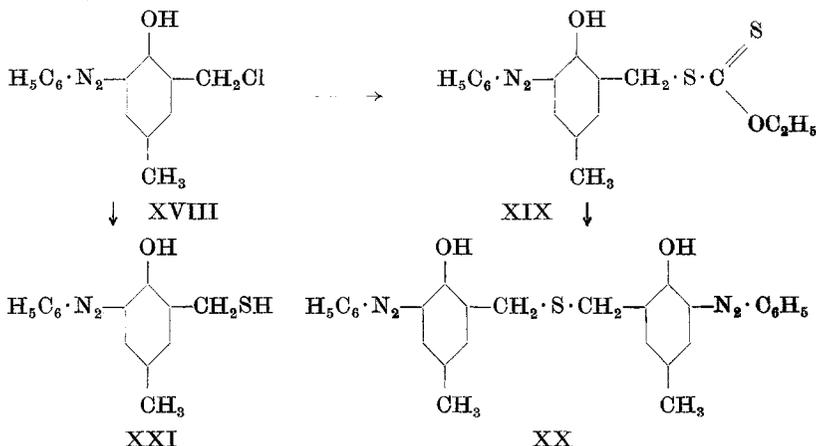
Analog verhält sich das 2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxybenzylbromid (XIII). Über den Xanthogensäureester XIV erhält man auch hier den entsprechenden Thioäther XV. Letzterer kann auch aus XIII mit NaSH erhalten werden.



2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol reagiert mit Xanthogenat zum Dixanthogensäureester XVI, der mit Alkalien behandelt, in ein offenbar linear gebautes Vierkernprodukt XVII umgewandelt wird.



Ein spezifisches Verhalten zeigt das 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzylchlorid (XVIII), das einerseits über den Xanthogensäureester XIX in den Thioäther XX übergeht, anderseits mit NaSH das Benzylmercaptan XXI liefert.



Zu erwähnen wäre noch, daß die genannten Dioxy-dibenzyl-thioäther im allgemeinen leicht einer Spaltung durch Diazoniumverbindungen unterliegen. Über die Art der Spaltung soll später berichtet werden.

### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet mit A. Kainzner.)

#### 1. 4,4'-Dioxy-diphenylsulfid (I).

1 g des durch Reduktion von 4,4'-Dioxy-diphenylsulfoxyd (III) in Eisessig mit Zn-Staub gewonnenen Sulfides I wurde in 100 ccm 5%iger wäbr. NaOH gelöst und mit der 4fach molaren p-Nitrobenzol-diazoniumchloridlösung gekuppelt. Das aus Nitrobenzol kristallisierbare Reaktionsprodukt erwies sich mit 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) identisch. Schmp. 278°.

Das entsprechende Sulfoxyd III und Sulfon V veränderten sich bei der analogen Behandlung mit Diazoniumverbindungen nicht.

#### 2. 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylsulfid (II).

Das Sulfid II gab bei der Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid 2,4-Bis-(4'-nitrobenzolazo)-6-methylphenol (IX). Schmp. 264 bis 266°.

Die Verbindungen IV und VI und VII blieben unter analogen Versuchsbedingungen unverändert.

#### 3. 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-sulfoxyd (IV).

1 g Sulfid II wurde bei 50° in 10 ccm Eisessig mit 1 ccm 30%iger Wasserstoffsüperoxydlösung oxydiert. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O schied sich ein farbloses Produkt ab, das aus Methanol-Wasser gereinigt wurde. Schmp. 177,5°.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 64,10, H 5,37. Gef. C 64,08, H 5,41.

4. *4,4',4''-Trioxy-3,3',3''-trimethyl-triphenyl-sulfoniumchlorid (VII).*

Zu 10 g o-Kresol wurden bei Raumtemp. 5 cem Thionylchlorid zugetropft und die entstandene braune zähe Masse mit absol. Äther angerieben. Aus Alkohol-HCl farblose Kristalle. Schmp. 231° u. Zers.

$C_{21}H_{21}SClO_3$ . Ber. C 64,85, H 5,44, Gef. C 65,00, H 5,46.

5. *2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzyl-xanthogensäureester (XI).*

2-Oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzylbromid (X) wurde bei 20° in acetonischer Lösung mit der äquiv. Menge Kaliumxanthogenat umgesetzt. Nach Entfernung des Kaliumbromids und Abdunsten des Acetons verblieb ein bald kristallin erstarrendes Öl. Aus Alkohol-Wasser farblose Balken vom Schmp. 87,5°. Leicht löslich in Benzol, Toluol und Trichloräthylen, schwerer in Alkohol, Methanol, Eisessig und Ligroin.

$C_{12}H_{15}O_2BrS_2$ . Ber. C 42,98, H 4,51. Gef. C 43,48, H 4,49.

6. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5,4',5'-tetramethyl-dibenzyl-thioäther (XII).*

Durch einstündige Verseifung von 0,5 g Xanthogensäureester XI mit 50 cem alkohol. Lauge konnte nach Neutralisation mit HCl ein Produkt erhalten werden, das sich aus Alkohol-Wasser reinigen ließ. Farblose Nadeln vom Schmp. 94,5°.

$C_{18}H_{20}O_2Br_2S$ . Ber. C 46,98, H 4,38. Gef. C 47,22, H 4,50.

7. *Dixanthogensäureester XVI.*

Eine Lösung von 1 g 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol in Aceton wurde mit 0,8 g K-Xanthogenat bei Raumtemp. umgesetzt. Das nach Abdunsten des Acetons verbleibende Öl erstarrte nach Anreiben mit Ligroin kristallin. Aus Ligroin farblose Nadelpolster vom Schmp. 57,5°. Löslich in Ligroin, Benzol, Trichloräthylen und Alkohol.

$C_{15}H_{26}O_3S_4$ . Ber. C 47,84, H 5,35. Gef. C 48,11, H 5,30.

8. *Vierkernverbindung XVII.*

0,5 g Dixanthogensäureester XVI wurden nach der üblichen Art mit alkohol. NaOH verseift. Schon während dieser Operation schied sich ein gelbliches Öl ab, das nach dem Erkalten erstarrte. Feine Nadelchen aus Chlorbenzol bzw. Trichloräthylen. Schmp. 157°.

$C_{36}H_{42}O_4S_5$ . Ber. C 61,85, H 6,05. Gef. C 61,99, H 6,34.

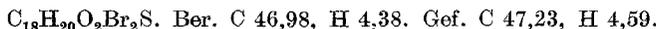
9. *2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxy-benzyl-xanthogensäureester (XIV).*

Das nach Umsetzung von 1 g 2,5-Dimethyl-3-brom-4-oxy-benzylbromid mit 0,6 g K-Xanthogenat und Neutralisation mit verd. HCl erhaltene Öl erstarrte sehr rasch. Aus Methanol-Wasser feine Nadeln vom Schmp. 60°. In der Kälte leicht löslich in Benzol, schwerer in Methanol, Alkohol und Ligroin.

$C_{12}H_{15}O_2BrS_2$ . Ber. C 42,98, H 4,51. Gef. C 43,10, H 4,71.

10. *2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dibrom-4,4'-dioxy-dibenzylthioäther (XV)*.

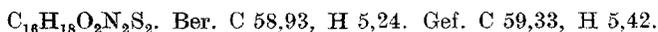
Bei der Verseifung des Xanthogensäureesters XIV konnte eine bei 154° schmelzende Verbindung erhalten werden. Aus Alkohol-Wasser farblose Nadeln.



Das gleiche Produkt entstand bei der Umsetzung von 0,5 g XIII mit 1 g NaSH in wäßr.-aceton. Lösung bei 100°. Schmp. und Mischschmp. 154°.

11. *2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzyl-xanthogensäureester (XIX)*.

Das substituierte Oxybenzylchlorid XVIII gab bei der Umsetzung mit Xanthogenat nach der üblichen Aufarbeitung aus Aceton-Wasser rotgelbe Kristalle. Schmp. 56°. In der Hitze löslich in Aceton, Eisessig und Ligroin.



12. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibenzolazo-5,5'-dimethyl-dibenzyl-thioäther (XX)*.

Der durch Verseifung des Xanthogensäureesters XIX mit alkohol. NaOH erhaltene orangefarbige Körper schmolz nach Kristallisation aus Aceton-Wasser bei 175,5°.



13. *2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylmercaptan (XXI)*.

Eine Lösung von 1 g 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylchlorid (XVIII) in 20 cem Aceton wurde nach Zugabe von 10 cem H<sub>2</sub>O mit einem 5fach molaren Überschuß an NaSH 1 Std. auf 100° erhitzt. Der schon während der Reaktion anfallende voluminöse Niederschlag konnte durch Kristallisation aus Eisessig gereinigt werden. Orangegelbe Balken. Schmp. 164°.

