

# Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone.

(2. Mitteilung.)

Von

Guido Machek, Innsbruck\*.

Mitbearbeitet von Hiltrud Riezler und Fritz Prior.

(Eingelangt am 28. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Es wird der Verlauf der Sulfurierung des *m*-Kresols auf Grund der zwei dabei gebildeten Sulfone, dem „ $\alpha$ - und  $\beta$ -*m*-Oxytolylsulfon“ von Zehenter, geklärt. Die Konstitution des  $\beta$ -*m*-Oxytolylsulfons wird als die des 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyldiphenylsulfons erkannt; für das  $\alpha$ -*m*-Oxytolylsulfon wird die Konstitution des 4,2'-Dioxy-2,4'-dimethyldiphenylsulfons wahrscheinlich gemacht.

In der 1. Mitteilung<sup>1</sup> wurde über Sulfone des *o*- und *p*-Kresols berichtet, die durch direkte Sulfurierung der entsprechenden Kresole erhältlich sind<sup>2</sup>.

Sie sind andererseits aber auch in stellungsgesicherter Weise durch Kondensation der Kresole mittels Schwefeldichlorid<sup>3</sup>, durch Kondensation der Methoxytoluole mittels Thionylechlorid<sup>4</sup>, weiter durch Sulfochlorierung der Methoxytoluole mit nachfolgendem Umsatz der gebildeten Sulfochloride mit den Methoxytoluolen<sup>5</sup> oder endlich in etwas langwieriger Art durch Umsatz der Natriumsalze von Thiomethoxytoluolen mit Jodmethoxytoluolen zugänglich<sup>6</sup>. Durch Anwendung der letztgenannten, stellungsdefinierten Darstellungsmethoden und Vergleich der hierbei erhaltenen, substituierten Sulfone mit den bei der direkten Sulfurierung gewinnbaren Produkten ist es möglich, den Verlauf dieser direkten Sulfurierung in konstitutioneller Hinsicht aufzuklären. Für die Konstitutionsaufklärung der bei der Kresol-

\* Anschrift: Innsbruck, Müllerstraße 16.

<sup>1</sup> G. Machek, Mh. Chem. **80**, 9 (1949).

<sup>2</sup> J. Zehenter, Mh. Chem. **33**, 333 (1912); **37**, 587 (1916).

<sup>3</sup> G. Tassinari, Gazz. chim. ital. **17**, 90 (1887); **19**, 343 (1889); Atti accad. Lincei **4 II**, 99 (1888).

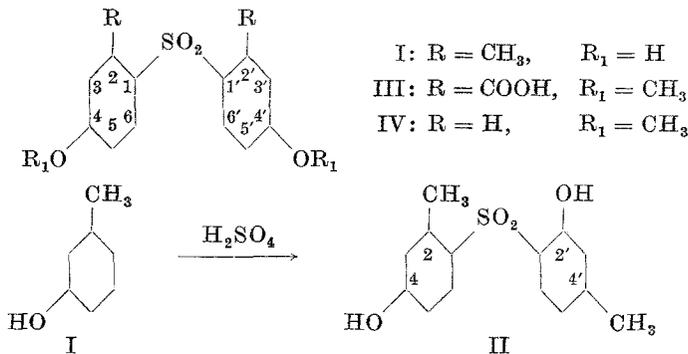
<sup>4</sup> F. Lot und A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2540 (1894).

<sup>5</sup> H. Bekurts und R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 472 (1878).

<sup>6</sup> F. Mauthner, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1351 (1906). — G. Machek und H. Haas, J. prakt. Chem. (2) **160**, 41 (1942).

sulfurierung erhältlichen Dioxyditolylsulfone können mit Erfolg auch die Dioxydiphenylsulfone herangezogen werden, wie dies in der eingangs erwähnten I. Mittlg. hinsichtlich der Sulfone des o- und p-Kresols gezeigt wurde.

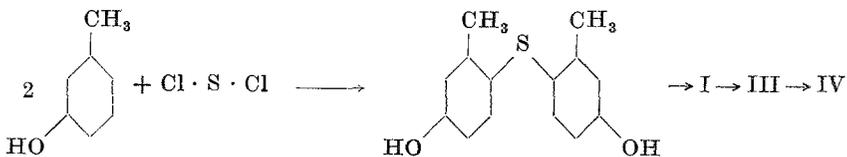
In zwei späteren Abhandlungen<sup>7</sup> beschreibt *Zehenter* die Sulfurierung des m-Kresols. Er erhielt dabei zwei Oxytolylsulfone, die er als „ $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon“ und „ $\beta$ -m-Oxytolylsulfon“ unterscheidet. Ersteres entsteht in größerer Menge und ist in kaltem Methanol leicht löslich, während letzteres erst in siedendem Methanol gelöst werden kann, worauf sich ihre Trennung gründet. Dem  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon schreibt er die Konstitution I zu; demnach sollte es ein 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyldiphenylsulfon sein.



Für das in geringerer Menge gebildete Sulfon schlägt er folgende Möglichkeiten vor, ohne sich bindend für eine zu entscheiden: 2,2'-Dioxy-6,6'-dimethyl-diphenylsulfon; 2,4'-Dioxy-6,6'-dimethyl-diphenylsulfon und 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon (Bezeichnung im Sinne des obigen Formelschemas).

Eine weitere Möglichkeit, nämlich das 4,2'-Dioxy-2,4'-dimethyldiphenylsulfon (II), wird nicht in Betracht gezogen.

Um also die Konstitution dieser beiden m-Oxytolylsulfone klarzustellen, wurde zunächst versucht, das Sulfon I nach *Tassinari* durch Kondensation von m-Kresol mit Schwefeldichlorid über das so gebildete Sulfid darzustellen:



Die Synthese verlief gut und es konnte bei keiner der Reaktionsstufen, die, ausgehend vom m-Kresol und Schwefeldichlorid, bis zum

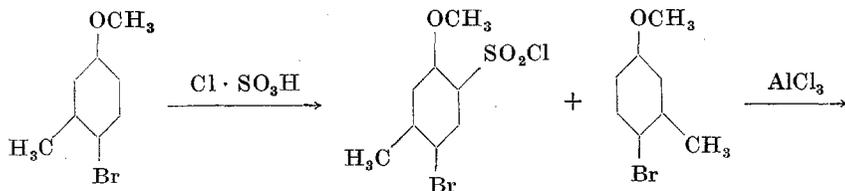
<sup>7</sup> *J. Zehenter*, Mh. Chem. **40**, 377 (1919). — *J. Zehenter*, *H. Bohunek* und *E. Nowotny*, J. prakt. Chem. (2) **121**, 223 (1929).

Endprodukt zu durchlaufen sind, irgendwelche Anzeichen dafür beobachtet werden, daß dabei nicht einheitliche Körper, also etwa Gemische von Sulfonen gebildet würden.

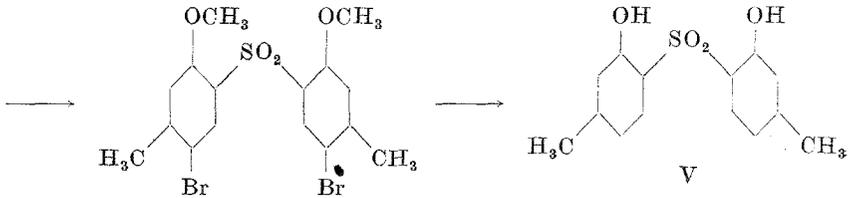
Das Sulfon I wurde in Form seiner Dimethoxyverbindung zur 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon-dikarbonsäure-(2,2') oxydiert (III), die nach an ihr vollzogener Dekarboxylierung in das 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon übergeht (IV). Letzteres erwies sich durch Schmp., Mischschmp. und Gleichheit des Brechungsindex dem nach *Lot-Michaelis* aus Anisol und Thionylchlorid synthetisierbarem 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon identisch, womit also erwiesen ist, daß bei der *Tassinari*-Reaktion in diesem Falle p-stellig zum Hydroxyl kondensiert wird. Damit ist aber auch die Konstitution des Körpers I eindeutig sichergestellt. Er ist jedoch wider Erwarten nicht identisch mit dem  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon von *Zehenter* (verschiedener Schmp., Depression des Mischschmp., verschiedene Diacetyl-derivate). Bemerkenswert ist andererseits, daß beide aus Wasser umkristallisierbaren Sulfone als Halbhydrate kristallisieren, eine Eigenschaft, die sonst noch bei keinem ähnlichen Sulfon dieser Art beobachtet wurde.

Da das  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon also nicht das am ehesten zu vermutende 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon ist, wurde nunmehr versucht, das 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon synthetisch darzustellen, um es mit dem  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon vergleichen zu können. Der Versuch zur Darstellung nach *Tassinari*, ausgehend vom 4-Brom-m-kresol (blockierte p-Stelle), gelang nur bis zum 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfid. Die Fortsetzung dieses Weges scheiterte daran, daß es nicht möglich war, dieses Sulfid zu methylieren, um es dann als Dimethoxyderivat zum Sulfon zu oxydieren. Diese Schwierigkeit könnte umgangen werden, wenn sich das 1-Methoxy-3-methyl-4-brombenzol nach *Tassinari* kondensieren ließe. Da sich aber im allgemeinen nur Phenole (freie OH-Gruppe) mit Schwefeldichlorid kondensieren lassen, erschien dieser Ausweg wenig aussichtsreich, was auch vom Versuch bestätigt wurde.

Wohl aber gelang es, das 1-Methoxy-3-methyl-4-brombenzol nach seiner Sulfochlorierung durch Aluminiumchlorid<sup>8</sup> mit nicht sulfochloriertem Produkt zu kondensieren, womit die Darstellung des gewünschten Körpers ermöglicht war:



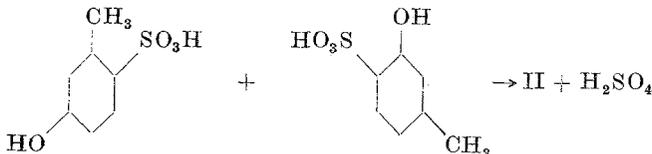
<sup>8</sup> G. B. Kolhatkar und K. V. Bokil, J. Indian Chem. Soc. 7, 843 (1930).



Das isomere 1-Methoxy-2-methyl-4-brom-benzol ließ sich in analoger Weise nicht sulfochlorieren (siehe I. Mittlg.).

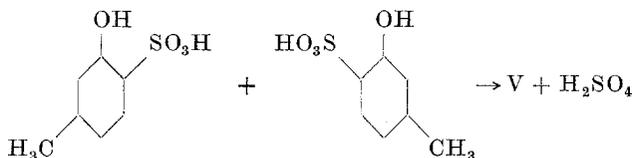
Dieses Sulfon V ist nun nicht mit dem  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon, wohl aber mit dem  $\beta$ -m-Oxytolylsulfon identisch (gleicher Schmp. und Mischschmp., Gleichheit der eutektischen Temperaturen beider Sulfone mit Salophen als Testsubstanz<sup>9</sup>, gleiche Diacetyl-derivate). Damit ist also die Konstitution des  $\beta$ -m-Oxytolylsulfons bewiesen. Die anderen, von *Zehenter* für dieses Sulfon zur Diskussion gestellten Strukturformeln hatten wenig Wahrscheinlichkeit, da in ihnen Hydroxyl- und Methylgruppen ganz oder zumindest teilweise orthostellig zur verknüpfenden  $\text{SO}_2$ -Gruppe angenommen waren. In der Tat war es auch entsprechend der Erwartung nicht möglich gewesen, derartige Sulfone nach *Tassinari* aus dem 1-Oxy-2,4-dibrom-5-methyl-benzol oder nach *Kolhatkar-Bokil* aus dem 1-Methoxy-2,4-dibrom-5-methyl-benzol zu synthetisieren. So bleibt für das in seiner Konstitution noch nicht direkt gesicherte  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfon als wahrscheinlichste Struktur das unsymmetrische Formelbild II übrig, wie ähnliches auch bei den Dioxydiphenylsulfonen beobachtet werden konnte. (Vorversuche, dieses Sulfon aus m-Kresol und 4-Brom-m-kresol nach *Kolhatkar-Bokil* herzustellen, blieben vorerst noch ergebnislos.)

Unter diesen Gesichtspunkten dürfte sich somit die Sulfurierung des m-Kresols folgend abspielen: Es werden zunächst die 4-Oxy-2-methyl- und die 2-Oxy-4-methyl-benzolsulfosäure-(1) (m-Kresol-6- und m-Kresol-4-sulfosäure nach *Zehenter*) gebildet. In der Hauptreaktion setzen sich beide unter Abspaltung von Schwefelsäure zum 4,2'-Dioxy-2,4'-dimethyldiphenylsulfon II um:



In der Nebenreaktion reagieren analog je zwei Mole der zweiten Sulfosäure miteinander unter Bildung des 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyldiphenylsulfons:

<sup>9</sup> L. und A. Kofler, *Angew. Chem.* **53**, 434 (1940).



### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung des 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfons (I).*

Zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 21,6 g m-Kresol (0,1 Mol, frisch destilliert) werden innerhalb  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rühren eine Lösung von 10,8 g  $\text{SCl}_2$  (5% Überschuß) getropft. Unter HCl-Abspaltung fällt das rohe 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfid weißflockig aus. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt (79%ige Ausbeute). Nach Extraktion mit Petroläther wird aus 20%igem Äthanol umkristallisiert, weiße Nadeln, Schmp.  $147,5^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 68,26, H 5,73. Gef. C 67,96, H 5,78.

Das Dioxydimethyldiphenylsulfid wird in 2 n NaOH mit Dimethylsulfat (5facher Überschuß) methyliert. Das ölige Produkt erstarrt erst nach Extraktion mit Äther zu gelben Kristallen (70%). Reinigung auch durch Destillation (Sdpk.<sub>11</sub> = 227 bis  $229^\circ$ ). Aus verd. Äthanol weiße Nadeln vom 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfid, Schmp.  $41^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 70,04, H 6,61. Gef. C 69,87, H 6,49.

Durch 5stünd. Erhitzen mit der berechn. Menge  $\text{KMnO}_4$  in essigsaurer Lösung (Rückfluß) wird das Dimethoxysulfid zum 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon oxydiert. Das Rohprodukt fällt beim Eingießen in Wasser aus (87%). Weiße Nadeln aus verd. Äthanol, Schmp.  $126,5^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 62,72, H 5,92,  $\text{CH}_3\text{O}$  20,26.

Gef. C 62,66, H 6,11,  $\text{CH}_3\text{O}$  20,13.

Zur Entmethylierung wird das Dimethoxysulfon in der 10fachen Xylolmenge gelöst und 5 Stdn. am Rückfluß mit der 3fachen Menge  $\text{AlCl}_3$  schwach erhitzt. Nach der Zersetzung mit Eis-HCl wird am Wasserbad erwärmt, die Xylolschicht heiß abgetrennt. Aus der Wasserschicht kristallisiert ein Teil des rohen Sulfons aus; der harzige Anteil wird mit Natronlauge gründlich ausgekocht (Aktivkohlezusatz), filtriert und das Sulfon mit Salzsäure ausgefällt (77% Gesamtausbeute). Weiße Nadeln aus Wasser, Schmp.  $206,5^\circ$  (getrocknet über Schwefelsäure). Schmp. des  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfons von *Zehenter* 115 bis  $116^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 11,16,  $\text{H}_2\text{O}$  3,14. Gef. S 11,28,  $\text{H}_2\text{O}$  3,10.

Nach Trocknen bei  $120^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz:

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,60, H 5,16.

Das in Eisessig gelöste Sulfon läßt sich mit Acetylchlorid quantitativ acetylieren; durch Ausgießen auf Eis wird das rohe 4,4'-Diacetoxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon erhalten, das, aus Äthanol umkristallisiert, weiße Nadeln und Prismen ergibt. Schmp.  $115,5^\circ$  (Diacetylderivat des  $\alpha$ -m-Oxytolylsulfons schmilzt bei  $142^\circ$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ . Ber.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  23,76. Gef.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  24,25.

*Darstellung der 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon-dikarbonsäure-2,2' (III).*

Das 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon wird in alkalischer Lösung durch stundenlanges Kochen mit der nötigen Menge  $\text{KMnO}_4$  (bis zur Entfärbung) am Rückfluß oxydiert. Ein Drittel des Sulfons wird rückgewonnen. Nach Abfiltrieren wird zur Hälfte eingedampft und die Dikarbonsäure durch  $\text{HCl}$  gefällt (Ausfall nach längerem Stehen). Reinigung durch Umfällen, Schmp.  $252^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}$ . Ber. C 52,45, H 3,85,  $\text{COOH}$  24,58.

Gef. C 52,60, H 3,96,  $\text{COOH}$  24,36.

Durch Eindampfen mit Kalkwasser und Trocknen wird das Kalksalz erhalten, das trocken destilliert ein Öl ergibt. Nach Lösen des erstarrten Öles in Äthanol, Kochen mit Aktivkohle, Filtrieren und Einengen kristallisiert das 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon aus. Schmp.  $128^\circ$ . Im Vergleich mit dem analogen Produkt nach *Lot-Michaelis* ergibt sich keine Depression des Mischschmp.; Brechungsindizes beider Körper im Rotlicht 1,5609 bei  $138$  bis  $140^\circ$  und 1,5502 bei  $163$  bis  $165^\circ$ .

*Darstellung des 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfons (V).*

1-Oxy-3-methyl-4-brom-benzol (4-Brom-m-kresol) wird in üblicher Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Das Methoxymethylbrombenzol wird unter ständigem Rühren bei  $-3$  bis  $0^\circ$  zur 5- bis 6fachen Menge Chlorsulfonsäure getropft; man hält 1 Std. bei  $0^\circ$  und gießt dann auf gestoßenes Eis, wobei sich das Sulfochlorid in weißen Flocken abscheidet (88%). Es wird mit Äther extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $127$  bis  $129^\circ$ . Durch Kochen mit konz.  $\text{NH}_3$  erhält man das bei  $169^\circ$  schmelzende Sulfamid.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBrS}$ . Ber. C 34,30, H 3,60, N 5,00, Br 28,53, S 11,44.

Gef. C 34,34, H 3,74, N 5,01, Br 28,66, S 11,57.

*Kondensation zum 2,2'-Dimethoxy-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrom-diphenylsulfon:*

12 g 1-Methoxy-3-methyl-4-brom-benzol und 13,5 g 1-Methoxy-3-methyl-4-brom-benzol-sulfochlorid-(6) werden in 75 g absol. Schwefelkohlenstoff (auch Nitrobenzol ist geeignet) gelöst und in Portionen mit 6 g  $\text{AlCl}_3$  versetzt (Wasserbad und Rückfluß). Nach Stehen über Nacht wird 2 Stdn. erhitzt,  $\text{CS}_2$  im Vak. verjagt, Rückstand mit Eis-Kochsalz zersetzt. Anschließend wird bis zum klaren Destillat dampfdestilliert. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Äther gewaschen (50%). Das rohe Sulfon ist genügend rein für die Weiterverarbeitung; aus viel Äthanol umkristallisierbar. Schmp.  $304$  bis  $305^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}$ . Ber. C 41,40, H 3,46, Br 34,43.

Gef. C 41,72, H 3,46, Br 34,41.

(Der Versuch, das Sulfochlorid mit dem 1-Oxy-3-methyl-4-brom-benzol selbst zu kondensieren, gelingt nicht.)

*Entbromung zum 2,2'-Dimethoxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon:* Zur Entbromung wird das Dibromsulfon in alkohol.  $\text{KOH}$  9 Stdn. mit der 3fachen Gewichtsmenge Zinkstaub am Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen des Zinkstaubes wird das Filtrat stark mit Wasser verdünnt. Das 2,2'-Dimethoxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon fällt in weißen Flocken aus und wird nach

stundenlangem Stehen abgesaugt (95 bis 96%). Aus 50%igem Äthanol werden seidige Nadeln erhalten, Schmp. 194,5 bis 195°.

$C_{16}H_{18}O_4S$ . Ber. C 62,72, H 5,92,  $CH_3O$  20,29.

Gef. C 62,73, H 5,91,  $CH_3O$  20,59.

*Entalkylierung zum 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon (V).*

Die Entmethylierung wird in xylolischer Lösung, wie oben beschrieben, durchgeführt. Aus der heiß abgetrennten Xylolschicht kristallisiert ein Teil des Sulfons aus, der restliche Teil wird aus dem Xylol mit Petroläther als Harz gefällt; dem Harz entzieht man das Sulfon mit Natronlauge (Aktivkohle) und fällt dann mit Salzsäure (49%). Aus Methanol glänzende Kristalle, die an der Luft matt werden, Schmp. 195 bis 196°.

$C_{14}H_{14}O_4S$ . Ber. C 60,42, H 5,07, S 11,52, Mol.-Gew. 278.

Gef. C 60,47, H 4,97, S 11,64, Mol.-Gew. 283.

Mischschmp. mit dem  $\beta$ -m-Oxytolylsulfon ergibt keine Depression; eutektische Temp. zwischen Sulfon V und Salophen 156°, zwischen  $\beta$ -m-Oxytolylsulfon und Salophen 154°, zwischen beiden Sulfonen und Salophen 154°.

Die Acetylierung zum 2,2'-Diacetoxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon wird wie beim Sulfon I durchgeführt; Schmp. 197 bis 198° in Übereinstimmung mit dem Diacetylderivat des  $\beta$ -m-Oxytolylsulfons. Mischschmp. zeigt keine Depression.

$C_{18}H_{18}O_6S$ . Ber. C 59,66, H 5,01. Gef. C 59,64, H 5,01.