

Zur Bestimmung von freien o- und p-Stellungen in Phenolen: Methyl- und Phenylsulfonylphenole

Von

G. Schmidt und J. Swoboda

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

Es wird gezeigt, daß die Methode der Bromtitration nach *B. Smith* bei Methylsulfonylphenolen in etwas modifizierter Form gut zur Bestimmung der Zahl freier o- und p-Stellen geeignet ist. Bei Phenylsulfonylphenolen (Hydroxydiphenylsulfonen) ist dieses Verfahren nur beschränkt verwendbar.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen¹ ergab sich für uns die Notwendigkeit, die Stellung von Methyl- und Phenylsulfonylsubstituenten in Phenolen zu ermitteln. Auf der Suche nach einer Methode, die schnell und sicher freie o- und p-Stellen in Phenolen feststellen läßt, versuchten wir, das Verfahren von *B. Smith*² auch bei unseren Verbindungen anzuwenden. Da aber bei einigen davon unbefriedigende Resultate erhalten wurden, bewiesen wir die in Frage stehenden Strukturen auf anderem Wege und untersuchten eine ganze Reihe von Vertretern dieser Verbindungsklasse, um die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode von *B. Smith* festzustellen.

Wir ermittelten bei jeder Verbindung den Bromverbrauch nach zwei verschiedenen Zeiten, nämlich 10 und 60 Min.* Wie Tab. 1 zeigt, erhält man bei den meisten Methylsulfonylphenolen schon nach 10 Min. den Endwert. Nur beim 2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol und beim 2-Methyl-5-methylsulfonylphenol verlief die Bromierung langsamer, wobei

¹ *F. Wessely, J. Swoboda und G. Schmidt, Mh. Chem.* **91**, 57 (1960).

² *B. Smith, Acta Chem. Scand.* **11**, 839 (1957).

* *B. Smith* maß den Bromverbrauch nach kürzerer Einwirkungszeit.

bei ersterem nach 1 Stde. die berechnete Brommenge verbraucht war, während letzteres nach dieser Zeit erst 90% des berechneten Verbrauches zeigte. Aber auch diese Zahlen sind noch durchaus eindeutig, so daß gesagt werden kann, daß bei Methylsulfonylphenolen die Methode der Bromtitration unter den von uns angegebenen Bedingungen durchaus befriedigende Resultate liefert.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Bromtitration von Methyl- und Phenylsulfonylphenolen*

| Verbindung | Bromverbrauch (Mol Br ₂ /Mol Substanz) | | |
|--|--|--------------|-----------|
| | Nach 10 Min. | Nach 60 Min. | Berechnet |
| 2-Methyl-4-methylsulfonylphenol | 1,0 | 1,0 | 1 |
| 2-Methyl-4-phenylsulfonylphenol | 0,7 | 0,8 | 1 |
| 2-Methyl-5-methylsulfonylphenol | 1,5 | 1,8 | 2 |
| 2-Methyl-5-phenylsulfonylphenol | 0,6 | 0,8 | 2 |
| 2-Methyl-6-phenylsulfonylphenol | 0,9 | 0,9 | 1 |
| 2,4-Dimethyl-5-methylsulfonylphenol | 1,0 | 1,0 | 1 |
| 2,4-Dimethyl-5-phenylsulfonylphenol | 0,2 | 0,5 | 1 |
| 2,5-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol | 1,0 | 1,0 | 1 |
| 2,5-Dimethyl-4-phenylsulfonylphenol | 0,9 | 1,0 | 1 |
| 2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol | 0,7 | 1,0 | 1 |
| 2,6-Dimethyl-3-phenylsulfonylphenol | 0,0 | 0,0 | 1 |
| 2,6-Diäthyl-3-phenylsulfonylphenol | 0,0 | 0,0 | 1 |
| 2,4,6-Trimethyl-3-methylsulfonylphenol | — | 0,1 | 0 |
| 2,4,6-Trimethyl-3-phenylsulfonylphenol | — | 0,1 | 0 |
| 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol | — | 0,0 | 0 |
| 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon . . | 1,1 | 2,0 | 2 |

Anders liegen die Verhältnisse bei den Phenylsulfonylphenolen. Hier zeigt sich, daß die Bromaufnahme in allen Fällen wesentlich langsamer verläuft als bei den entsprechenden Methylsulfonylverbindungen. Überdies erhält man nur bei jenen Verbindungen, bei denen die freie o- oder p-Stellung der Phenylsulfonylgruppe nicht benachbart ist, brauchbare Resultate. Normal reagierten nur das 2-Methyl-6-phenylsulfonylphenol und das 2,5-Dimethyl-4-phenylsulfonylphenol sowie das 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon.

Betrachtung von *Stuart-Kalottenmodellen* zeigt, daß die eben angeführten Befunde einzusehen sind. Bei den Verbindungen, bei denen die Phenylsulfonylgruppe benachbart zu der in Frage kommenden o- bzw. p-Stellung steht, ist diese in hohem Maße sterisch blockiert, und es ist daher nicht zu erwarten, daß die Bromierung unter den gegebenen, für eine Titration verwertbaren Reaktionsbedingungen mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgt. Bei den oben angeführten drei Verbindungen ist eine sterische Hinderung der Bromierung nicht denkbar und diese erfolgt auch mit durchaus annehmbarer Schnelligkeit.

Bei den Methylsulfonylphenolen ist im Kalottenmodell keine wesentliche Blockierung der bromierbaren Stellungen zu erkennen.

Interessant sind die Verhältnisse beim 2-Methyl-5-phenylsulfonylphenol. Hier stehen zwei bromierbare Stellen zur Verfügung, die beide der Sulfonylfunktion benachbart sind. Das Kalottenmodell zeigt, daß die Phenylsulfonylgruppe nicht beide, sondern immer nur eine der beiden fraglichen Stellen sterisch behindern kann. Es ist daher der Eintritt eines Broms in eine dieser beiden Stellungen zu erwarten. Auch dieser Reaktionsschritt sollte langsamer verlaufen als die Bromierung einer Stelle, bei der überhaupt keine sterische Hinderung möglich erscheint, da infolge der freien Drehbarkeit um die beiden S—C-Bindungen im zeitlichen Durchschnitt beide Stellen gegenüber z. B. der bromierbaren Stelle des 2-Methyl-4-methylsulfonylphenols doch etwas blockiert sein dürften. Nach dem Eintritt des ersten Bromatoms ist, wie sich am Modell zeigt, die genannte freie Drehbarkeit beträchtlich eingeschränkt und eine weitere Bromierung äußerst erschwert. Dies steht in Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Ähnlich, aber viel schwächer ausgeprägt scheinen die Verhältnisse bei der entsprechenden Methylsulfonylverbindung zu liegen, bei der nur eine geringe Verlangsamung der Aufnahme des zweiten Broms festzustellen ist.

Mit dem von der Sulfonylfunktion ausgeübten Elektronenzug^{3,4} dürfte im Zusammenhang stehen, daß das 2,4,6-Trimethyl-3-methylsulfonylphenol und das entsprechende Phenylderivat praktisch keinen Bromverbrauch zeigen, während das 2,4,6-Trimethylphenol (Mesityl) nach *B. Smith* einen Bromverbrauch von 1,3 Äquiv. aufweist, wobei unter anderem Brom-cyclohexadienone entstehen⁵⁻⁷. Auch das 2,6-Dimethylphenol verbraucht nach *B. Smith* etwas mehr als die berechnete Menge Brom, während wir beim 2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol nur den erwarteten Verbrauch fanden und das 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol erwartungsgemäß überhaupt kein Brom aufnahm.

Zusammenfassend sei nochmals betont, daß bei Methylsulfonylphenolen die Bromtitration zur Bestimmung freier o- und p-Stellungen durchaus befriedigende Ergebnisse zeigt und damit zur Strukturbestimmung solcher Verbindungen herangezogen werden kann. Die entsprechenden Phenylverbindungen liefern nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn die Phenylsulfonylgruppierung die bromierbare Stelle nicht sterisch behindern kann.

³ *H. H. Jaffé*, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

⁴ *H. H. Szmant* und *G. Suld*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3400 (1956).

⁵ *K. Fries* und *E. Brandes*, Ann. Chem. **542**, 48 (1939).

⁶ *G. M. Coppinger* und *T. W. Campbell*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 734 (1953).

⁷ *L. E. Forman* und *W. C. Sears*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4977 (1954).

Experimenteller Teil

Genau gewogene Mengen der Phenole (ca. 50 mg) wurden in ca. 10 ml Eisessig gelöst und dann (in nachstehender Reihenfolge) 2—4 ml konz. HCl, 0,2—0,4 ml 40proz. KBr-Lösung und 5—10 ml 0,1 n KBrO₃-Lösung zugesetzt. Die Lösungen wurden verschlossen stehen gelassen und nach der angegebenen Zeit (10 bzw. 60 Min.) 2,5—5 ml 10proz. KJ-Lösung zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, mit dessen Unterstützung diese Arbeit entstand, sind wir für sein Interesse und seine fördernde Kritik zu besonderem Dank verpflichtet.