

ÜBER DIE BILDUNG VON DIMETHYL-HYDROXYPHENYLSULFONIUMSALZEN

P. Claus und W. Rieder

Lehrkanzel f. Allgemeine u. Organische Chemie
der Univ. Wien, A 1090 Wien, Währingerstr. 38

(Received in Germany 21 July 1972; received in UK for publication 10 August 1972)

Die Bildung von Triarylsulfoniumsalzen (1, R = Aryl) aus Phenolen und aromatischen Sulfoxiden in Gegenwart starker Säuren ist lange bekannt ¹. Dimethylhydroxyphenylsulfoniumsalze (1, R = CH₃) wurden vor wenigen Jahren von Goethals ² durch analoge Umsetzungen von Phenolen mit DMSO und HCl oder ClSO₃H dargestellt. Bei den Umsetzungen mit DMSO führt H₂SO₄ als Säure nicht zum gleichen Erfolg. Schmidt ³ fand, daß aus aromatischen Sulfoxiden in Gegenwart starker Mineralsäuren Diarylsulfonium-Radikalkationen 2 (R = Aryl) gebildet werden können und mit Phenolen Sulfoniumsalze 1 bilden.

Wir fanden, daß Dimethylchlorsulfonium-hexachloroantimonat 4a ⁴ mit Phenolen Sulfoniumsalze 1a (R = CH₃) bildet (Tab. 1) und nicht die in Analogie zur Umsetzung von 4a mit Alkoholen ⁴ erwarteten, zu 1a isomeren Dimethylphenoxy-sulfoniumsalze 5a. Ferner fanden wir, daß Phenole mit 1:1-Gemischen von Dimethylsulfid und Cl₂ in CH₃NO₂ zu den gleichen Sulfoniumsalzen 1b reagieren, die von Goethals ² durch Reaktion mit DMSO und HCl dargestellt wurden; ihre Thermolyse bzw. Hydrolyse ² führt zu Methylthio-phenolen 8 (Tab. 2).

Wir nehmen an, daß Zwischenstufen des Typs 4 auch bei anderen bisher berichteten Bildungen von 1 (R = CH₃) eine wesentliche Rolle spielen. Die Umsetzungen von Sulfoxiden mit HCl führen nach allgemeiner Annahme (z.B. ⁵) durch nukleophile Verdrängung der OH-Gruppe von primär gebildetem 2b durch Cl⁻ zu 4b. Die aus Sulfiden und Cl₂ bei tiefen Temperaturen gebildeten kristallinen Ver-

der innerhalb eines wenn auch ungünstig liegenden Gleichgewichts oder doch über die eigentlich erwartete Zwischenstufe 5, aus dem der Phenolatrest wieder durch Cl^- verdrängt wird, gebildet werden. Als weitere Möglichkeit kann allenfalls noch eine Homolyse der S-N-Bindung von 6b unter Bildung von 3b diskutiert werden. Daß 5 und dessen Umlagerung ^{9,10} doch eine geringe Rolle im Reaktionsgeschehen spielen könnte, wird durch ein von uns in zwar sehr geringer Menge bei der Umsetzung von Phenol mit 6b gefundenes Produkt angedeutet, dem wir auf Grund von chromatographischen Vergleichen mit der authentischen Verbindung die Struktur 9 zuschreiben.

Die weitere Umsetzung von 4 mit Phenolen führt wahrscheinlich auch hier (bei $\text{R} = \text{CH}_3$) über Sulfinium-Radikalkationen 3, während die Bildung von Dikationen R_2S^{++} , wie sie für die Umsetzung der von Thianthren abgeleiteten Radikalkationen mit Phenoläthern vorgeschlagen wurde ¹¹, hier als eher unwahrscheinlich angesehen wird. Eine weitere Möglichkeit bildet die HCl-Abspaltung aus 4b zu $\text{CH}_3\text{SCH}_2^+$, doch wird eher angenommen, daß dieses mit Phenolen unter C-C-Verknüpfung p- CH_3SCH_2 -substituierte Phenole ergibt ¹². Die Homolyse der S-Cl-Bindung von 4 sollte leichter erfolgen als die der S-O-Bindung von 2.

Die Umsetzung von Phenolen mit CH_3SCH_3 und Cl_2 bietet gegenüber den bekannten Umsetzungen mit DMSO und HCl einige Vorteile (geringere Reagensüberschüsse, zum Teil reinere Produkte). Die Salze 1b wurden zumeist nicht als solche isoliert, sondern durch Thermolyse bzw. Hydrolyse ² in die Phenole 8 übergeführt (Tab. 2). Die Produkte 8 wurden durch NMR-Daten bzw. durch Vergleich mit (soweit bekannten) Literaturdaten identifiziert. Im Falle der Umsetzung mit Guajakol konnte der Ort der Substitution noch nicht völlig zweifelsfrei festgelegt werden.

Tab. 1: Produkte 1a durch Umsetzung von Phenolen mit 4a

Umgesetztes Phenol	Produkt <u>1a</u> (R' , OH)	Ausb.(%)	Schmp. (°C)
Phenol	4-OH	80	158-163 (Zers.)
m-Kresol	2- CH_3 -4-OH	85	160-167 (Zers.)
Kreosol	2-OH-3- OCH_3 -5- CH_3	75	155-157 (Zers.)
4-Methoxyphenol	2-OH-5- OCH_3	81	135-138 (Zers.)

Tab. 2: Produkte 8 durch Umsetzung von Phenolen mit CH_3SCH_3 und Cl_2 und anschließende Thermolyse bzw. Hydrolyse

Umgesetztes Phenol	Produkt <u>8</u> (1-OH)	Ausb.(%)	Schmp. (°C)
Phenol	4-SCH ₃	61	84-85
m-Kresol	3-CH ₃ -4-SCH ₃	62	55-56
2,4-Dimethylphenol	2,4-Di-CH ₃ -6-SCH ₃ + 2,4-Di-CH ₃ -5-SCH ₃	49 x	Öl 92-94
2-tert. Butyl-4-methylphenol	2-t ₄ C ₄ H ₉ -4-CH ₃ -6-SCH ₃	62	Öl
Guajakol	2-OCH ₃ -6-SCH ₃	63	46-50
Kreosol	2-OCH ₃ -4-CH ₃ -6-SCH ₃	30	53-55
Isokreosol	2-OCH ₃ -4-SCH ₃ -5-CH ₃	67	86-88

x Isomergemisch, Verhältnis ca. 4:1

Herrn Prof.Dr.K.Kratzl danken wir für die stete Förderung, der Westvaco Pulp and Paper Comp., New York, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. J.Goerdeler, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 9, S. 184, Thieme-Verlag Stuttgart 1955
2. E.Goethals und P. de Raditzky, Bull.Soc.Chim.Belges 73, 576 (1964)
3. U.Schmidt, K.Kabitzke, K.Markau und A.Müller, Liebigs Ann. 672, 78 (1964)
4. H.Meerwein, K.F.Zenner und R.Gipp, Liebigs Ann. 688, 67 (1965)
5. H.Rynbrandt, Tetrahedron Letters 1971, 3553
6. G.Allegra, G.E.Wilson, E.Benedetti, C.Pedone und R.Albert, J.Am.Chem.Soc. 92, 4002 (1970)
7. N.C.Baenziger, R.E.Buckles, R.J.Maner und T.D.Simpson, J.Am.Chem.Soc. 91, 5749 (1969)
8. E.Vilsmaier und W.Sprügel, Tetrahedron Letters 1972, 625
9. M.G.Burdon und J.G.Moffatt, J.Am.Chem.Soc. 89, 4725 (1967)
10. P. Claus, Mh. Chem. 102, 913 (1971)
11. H.J.Shine, J.J.Silber und T.Okuyama, V.Symposium on Organic Sulfur Chemistry, Lund (Schweden), 5. - 9. Juni 1972
12. J.P.Marino, K.E.Pfützner und R.A.Olofson, Tetrahedron 27, 4181 (1971)