

263. Heinrich Jörg: Die Einführung der Carbithionylgruppe mittels Aluminiumchlorids, I.: *p*-Oxy-dithio-benzoësäure-ester.

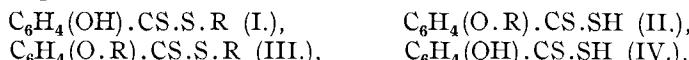
[Aus d. Universitäts-Laborat. für Pharmazeut. Chemie in Wien.]

(Eingegangen am 24. Mai 1927.)

Wiederholt konnte bei der Ausführung Friedel-Craftsscher Reaktionen in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel das Entstehen geringer Mengen schwefel-haltiger Körper beobachtet werden, deren Bildung nach dem Schema $\text{RH} + \text{CS}_2 = \text{R}.\text{CS}.\text{SH}$ erklärbar ist. Die hierbei entstehenden, ohnedies leicht zersetzbaren Carbithionsäuren werden unter den Reaktions-Bedingungen weiter zersetzt. So liefert Benzol in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid etwa 5–10% neutral reagierender, schwefel-haltiger Harze.

Weitaus größer werden die Ausbeuten an geschwefelten Derivaten bei Verwendung von Phenol-äthern. So liefern Phenetol, *p*- und ω -Bromphenetol, Phenyl-isoamyl-äther bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung reichliche Mengen sauer reagierender, grellrot bis braun gefärbter, neben wenig neutralen Schwefelkörpern; Anisol liefert nur geringe Mengen und Anethol überhaupt keine schwefel-haltigen Derivate.

Unter Berücksichtigung der leichten Wanderung der Alkylgruppen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid ergibt sich die Möglichkeit der Bildung folgender Derivate:



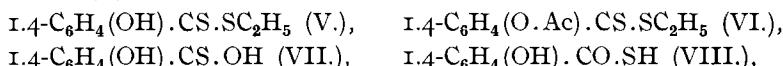
wobei der Eintritt der Carbithionylgruppe sowohl in *o*- als auch in *p*-Stellung zur Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe erfolgen kann, wenn vom Eintritt der Alkylgruppe in den Kern abgesehen wird.

Da das schwefel-haltige Reaktionsprodukt aus Phenetol und Schwefelkohlenstoff im Gegensatz zu den übrigen leicht in guter Ausbeute zu erhalten ist und auch leicht zur Krystallisation gebracht werden kann, wurde es zunächst untersucht. Es wurde durch Ausschütteln in einen soda- (A), einen alkali-löslichen (B) und einen neutralen (C) Anteil zerlegt.

A) Aus der soda-alkalischen Lösung fällt Salzsäure neben etwas rot-violettem Harz eine kleine Menge eines in feinen, farblosen Nadeln krystallisierenden Körpers. Beide wurden wegen ihrer unzulänglichen Menge nicht näher untersucht. Sie stellen offenbar Derivate der nach Schema (II) oder (IV) gebildeten Körper vor. Der neutrale Teil (C) besteht seiner Hauptmenge nach aus unverändertem Phenetol und wenig schwefel-haltiger Substanz, wahrscheinlich ein Derivat nach (III). Den überwiegend größten Teil des Reaktionsproduktes bildet der alkali-lösliche Anteil (B), der sich seinerseits wieder in Phenol, einen krystallisierbaren (D) und einen seiner Menge nach unbedeutenderen, nicht krystallisierbaren (E) Teil zerlegen läßt.

Der krystallisierbare Teil (D) ist als *p*-Oxy-dithio-benzoësäure-äthylester (V) anzusprechen, wie durch seine Reaktionen bewiesen wird. Nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid oder Nitro-benzoylchlorid behandelt, nimmt er eine Benzoyl- bzw. Nitro-benzoyl-Gruppe auf, läßt sich hingegen nicht oder nur äußerst schwer benzylieren, woraus auf die Anwesenheit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe, nicht aber einer Sulfhydrylgruppe geschlossen werden kann. Bei der Behandlung mit warmen

Alkalien liefert er *p*-Oxy-thio-benzoësäure (VII) oder (VIII), Schwefelwasserstoff und Diäthylsulfid, das als Silberdoppelsalz isoliert werden konnte. Hingegen erhält man bei der Hydrolyse mit Salzsäure *p*-Oxybenzoësäure, Schwefelwasserstoff und Äthylmercaptan, das als Silbermercaptid-Silbernitrat-Doppelsalz isoliert wurde. Der oxydative Abbau des Esters (V) führt ebenfalls zu *p*-Oxy-benzoësäure.



Zur Darstellung des Esters (V) ist es nicht notwendig, fertiges Phenol zu verwenden; ein Gemisch aus Phenol und Äthylbromid, mit Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid behandelt, liefert gleichfalls die oben erwähnten Produkte.

Der Verlauf der Hauptreaktion scheint demnach der folgende: Zunächst wird die Alkoxygruppe als Alkylchlorid abgespalten, und dann tritt die Carbithionylgruppe ($-\text{C}(\text{S})\text{S}-$) unter gleichzeitiger Veresterung oder, wahrscheinlicher, nach Veresterung zum Dithio-chlorkohlensäure-ester, $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{S. R}'$, in Parastellung zur Hydroxylgruppe in den Kern ein.

Neben der Parasubstitution erfolgt auch Orthosubstitution, jedoch nur in untergeordneter Weise, wie die geringe Menge von Salicylsäure in den Oxydationsprodukten des Öles (E) beweist.

Diese Reaktion, die ein Analogon zur Friedel-Craftsschen Reaktion zwischen Chlorkohlensäure-estern und aromatischen Substanzen vorstellt, ist keineswegs auf Phenole oder Phenol-äther beschränkt, sondern kann auch auf Kohlenwasserstoffe Anwendung finden. Beispielsweise liefert Benzol mit Äthylbromid, Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid, wenn auch in mäßiger Ausbeute, Dithio-benzoësäure-äthylester.

Beschreibung der Versuche.

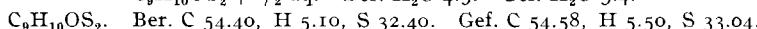
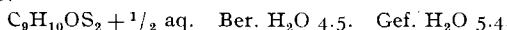
p-Oxy-dithio-benzoësäure-äthylester (V).

I. Zu einem Gemisch von 50 g Phenol und 80 g Schwefelkohlenstoff wird unter Kühlung partienweise gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt, bis auch in der Wärme reichlich Aluminiumchlorid ungelöst bleibt. (Ungefähr 100 g.) Hierauf wird am Rückflußkühler (Chlortcalcium-rohr-Verschluß!) zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa 5 Stdn. erstarrt der größte Teil des Reaktionsgemisches, während gleichzeitig die Salzsäure-Entwicklung nachläßt. Nun destilliert man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab und trägt das Reaktionsgemisch noch warm in Eiswasser ein. Nach dem Versetzen mit Salzsäure wird in Äther aufgenommen, mit salzsäure-haltigem und reinem Wasser gewaschen, hernach mit Natriumcarbonat-Lösung und mit Natronlauge (Lösung B) ausgeschüttelt (Äther C). Aus Soda-Lösung (A) fällt Salzsäure ein rotviolettes Harz und einen krystallinischen Körper, doch reichten deren Mengen nicht zu einer weiteren Untersuchung.

Die alkalische Lösung B wird nochmals mit Äther gewaschen und möglichst rasch unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Der ölig ausfallende Niederschlag wird in etwas Äther aufgenommen, gewaschen und nach dem Abdunsten des Äthers, zur Entfernung des Phenols, mehrmals mit Wasser verrührt, worauf der größte Teil des Öles krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch Abnutzen von den öligen Anteilen getrennt und mehrmals

zwischen Filtrierpapier ausgepreßt. Diese Reinigung wird einige Male wiederholt. Rohausbeute 28–30 g. Luft-trocken, ziegelrote, derbe Krystalle, Schmp. 42°, die beim Trocknen (im Vakuum unter Aufsieden!) unter Wasser-Abgabe schmelzen und allmählich zu einer strahligen Krystallmasse vom Schmp. 57° erstarren. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, bereits mit deren Dampf zerfließlich. Unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Wasser.

0.2848 g Sbst. (lufttrocken) verlieren 0.0155 g H₂O. — 0.0721 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.1735 g BaSO₄. — 0.0810 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.1621 g CO₂, 0.0402 g H₂O.

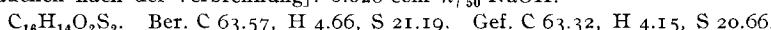


Die ätherische Lösung (C) hinterläßt nach dem Abdunsten des Äthers 16.6 g Rückstand, der bei der fraktionierten Destillation 0.5 g Vorlauf (Sdp. bis 165°), 14 g Phenol (Sdp. 165–175°) und ca. 1 g schwefel-haltigen Nachlauf (Sdp. 195–260°), neben etwas kohligem Rückstand, liefert.

2. Ein Gemisch von 10 g Phenol, 12 g Bromäthyl und 20 g Schwefelkohlenstoff wird, wie bei 1 beschrieben, behandelt und liefert die gleichen Produkte.

p - Benzoxyloxy - dithiobenzoësäure - äthylester (VI, Ac = C₆H₅.CO—), aus dem vorigen Stoff durch Benzoxylierung nach Schotten-Baumann. Leuchtendrote Nadeln aus Methylalkohol, Schmp. 80°.

3.517 mg Sbst.: 8.165 mg CO₂, 1.315 mg H₂O. — 9.234 mg Sbst. (Mikro-Denstedt) [verbrauchen nach der Verbrennung]: 8.026 ccm $n/50$ -NaOH.



p - [*p*'-Nitro - benzoxyloxy] - dithio - benzoësäure - äthylester (VI, Ac = p-C₆H₄[NO₂].CO—), aus dem Ester V nach Schotten-Baumann mit *p*-Nitro-benzoylchlorid. Violette Blättchen aus Methylalkohol, Schmp. 119°.

5.953 mg Sbst.: 0.215 ccm N (21°, 750 mm). — C₁₆H₁₃O₄NS₂. Ber. N 4.04. Gef. N 4.14.

Benzylierung des Esters (V): 3 g Ester wurden mit 5 g Benzylchlorid und einem kleinen Überschuß alkohol. Natronlauge 1¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler schwach erhitzt, hernach der Alkohol abdestilliert und das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein intensiver Geruch nach Diäthylsulfid auftritt. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert und mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure ist schmelzpunkts-identisch mit *p*-Oxy-thio-benzoësäure (vergl. unten). Aus dem Äther wurde ein Öl erhalten, das stark nach Benzylmercaptan roch und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde daher mit 5-proz. Kaliumpermanganat oxydiert. Nachdem das Oxydationsprodukt in Äther aufgenommen und durch Ammoniumcarbonat von einer Spur Säure (Benzyl-sulfonsäure?) befreit war, wurde es nach dem Abdampfen des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert und an seinem Schmp. 150° und seiner Schmelzpunkts-Identität mit einem Präparat anderer Herkunft als Benzylsulfon erkannt.

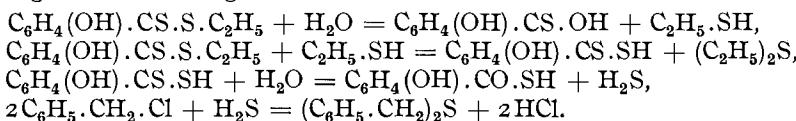
Hydrolyse des Esters durch Alkali: 7 g Ester werden in 100 ccm doppeltnormaler Natronlauge gelöst und am Steigrohr erhitzt. Die entweichenden Dämpfe, die intensiv nach Diäthylsulfid rochen, wurden gekühlt und in alkohol. Silbernitrat-Lösung eingeleitet, wo sie eine dichte, weiße Fällung erzeugten. Diese, ein Silberdoppelsalz, wurde abgenutscht, mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. über 300°, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4.948 mg Sbst.: 1.385 mg CO₂, 0.747 mg H₂O. — 0.0791 g Sbst.: 0.0315 g BaSO₄.
C₆H₁₀S. Ber. C₆/H₁₀ 4.76, C₆/S 1.50. Gef. C₆/H₁₀ 4.33, C₆/S 1.39.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und *p*-Oxy-thio-benzoësäure ausgefällt wurde. Schmp. 208° aus verd. Alkohol. Schwach rötliche Nadeln, leicht löslich in Alkohol mit tiefroter Farbe.

0.0695 g Sbst.: 0.1061 g BaSO₄. — 0.0791 g Sbst.: 0.1556 g CO₂, 0.0262 g H₂O.
C₆H₈O₂S. Ber. C 54.59, H 3.93, S 20.77. Gef. C 54.01, H 3.69, S 20.95.

Die bei der Hydrolyse des Esters durch Alkalien auftretenden Reaktionen lassen sich, analog den Vorgängen bei dem Versuch der Benzylierung, durch die folgenden Gleichungen erklären:

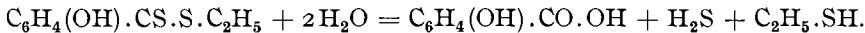


Hydrolyse des Esters (V) mit Salzsäure: 3 g Ester werden mit 100 ccm konz. Salzsäure am Steigrohr andauernd zum Sieden erhitzt und die entweichenden Dämpfe und Gase, Salzsäure, Wasserdampf, Äthylmercaptan und Schwefelwasserstoff, in eine Vorlage, die mit einer natriumacetat-haltigen Lösung von Cadmiumsulfat beschickt war, geleitet. Hier wurden der Schwefelwasserstoff (als Cadmiumsulfid) und die Salzsäure zurückgehalten, während das Äthylmercaptan in eine alkohol. Silbernitrat-Lösung überdestilliert werden konnte, wo es als Mercaptid-Silbernitrat-Doppelsalz, 2(C₂H₅SAg), AgNO₃, ausgeschieden wurde. Gelbliches Pulver, Schmp. über 300°, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4.504 mg Sbst.: 1.529 mg CO₂, 0.780 mg H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 0.0913 g BaSO₄.
— 5.708 mg Sbst.: 0.160 ccm N (24°, 751 mm).

C₄H₁₀O₃NS₂Ag₃. Ber. C 9.45, H 2.0, N 2.75, S 12.60.
Gef. „, 9.26, „, 1.94, „, 2.86, „, 12.26.

Aus der salzauren Lösung schied sich, stark rot gefärbt, *p*-Oxybenzoësäure aus. Schmp. 209° aus Wasser. Mischschmelzpunkts-identisch mit einem Merckschen Präparat:



Oxydativer Abbau des Esters (V): 4 g Ester wurden in Eisessig gelöst und durch allmähliche Zugabe von 10 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd (schwefelsäure-frei!) in der Wärme oxydiert. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. In der wäßrigen Lösung konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Äther hinterläßt nach dem Abdunsten *p*-Oxy-benzoësäure, Schmp. 209° aus Wasser.

0.0614 g Sbst.: 0.1366 g CO₂, 0.0259 g H₂O.

C₇H₆O₃. Ber. C 60.90, H 4.39. Gef. C 60.72, H 4.69.

Die Oxydation des Esters in wäßriger Suspension führt zum gleichen Resultat.

Kondensation von *p*-Brom-phenetol, *ω*-Brom-phenetol, Phenyl-isoamyl-äther, Anethol und Anisol mit Schwefelkohlenstoff.

5—10 g der Äther wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, wie bei der Darstellung des *p*-Oxy-dithio-benzoësäure-äthylesters beschrieben, mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Reaktionsprodukte von *p*- und *ω*-Brom-phenetol und Phenyl-isoamyl-äther konnten bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das Reaktionsprodukt des Anisols (*p*-Oxy-dithio-benzoësäure-methylester, Schmelz-

punkt 61° aus Alkohol) wurde zwar krystallinisch, aber nur in sehr geringer Ausbeute (1 % der angewandten Menge) erhalten. Anethol lieferte überhaupt kein schwefelhaltiges Produkt.

Dithio-benzoësäure-äthylester.

5 g Benzol und 7 g Bromäthyl wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, wie oben geschildert, mit Aluminiumchlorid behandelt, in Eiswasser eingetragen und die Reaktionsprodukte ausgeäthert. Der Äther wurde getrocknet und abdestilliert; das zurückbleibende bläulichrote Öl lieferte bei der Vakuum-Fraktionierung bei 19 mm Druck bis 165° ungefähr 2 g Vorlauf, zwischen 165° und 170° 1.5 g des gesuchten Esters.

Oxydation des Öles (E): Das gesamte zurückbleibende Öl E wurde, wie bei der Oxydation des Esters (V) beschrieben, mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert und aufgearbeitet. Der Äther hinterließ eine Krystallmasse, aus der nach öfterem fraktioniertem Umkristallisieren ein Körper vom Schmp. 116° erhalten werden konnte. In den Mutterlaugen war mittels Eisenchlorids Salicylsäure eben nachzuweisen.

264. Max Bazlen: Zur Kenntnis der hydro-schwefligen Säure.

(Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Bisher wurde die hydro-schweflige Säure als gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure aufgefaßt¹⁾. Die Einwirkungsprodukte von Aldehyden auf Hydro-sulfite und Bisulfite sollten Ester der Aldehyde mit der Sulfoxylsäure und schwefligen Säure sein²⁾. Raschig³⁾ ist neuerdings dieser Auffassung entgegengetreten, indem er nachwies, daß eine Oxy-methan-sulfonsäure auf dem Wege der Sulfurierung des Methanols überhaupt noch nicht hergestellt, und daß die alte Formel $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ für die formaldehyd-schweflige Säure wieder frei geworden ist, daß also die formaldehyd-schweflige Säure als Oxy-methan-sulfonsäure aufzufassen ist und dementsprechend auch Rongalit als ein Sulfinsäure-Salz. Raschig führt aus, daß durch Zutritt einer Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom, das schon eine Sulfogruppe trägt, die Sulfogruppe außerordentlich labil geworden ist und sich oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, stets aber bei 100° und immer als schweflige Säure abspaltet.

Die außerordentlich leichte Spaltbarkeit der Verbindungen der schwefligen Säure mit den Aldehyden konnte allerdings bisher sehr gut für eine ester-artige Bindung ins Feld geführt werden. Die endgültige Klärung der Frage mußte sich daher aus der Untersuchung der Aldehyd-sulfoxylate und insbesondere auch aus vergleichenden Versuchen mit den (Alkyl- und Aryl-) Sulfinsäuren selbst ergeben.

Diese Untersuchungen führten nun zu dem Ergebnis, daß die Auffassung der Aldehyd-Verbindungen der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure als ester-artige Verbindungen nicht aufrecht erhalten werden kann. Der

¹⁾ Bazlen, B. 38, 1057 [1905]; Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905].

²⁾ Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905]; Binz, B. 37, 3549 [1904]. ³⁾ B. 59, 859 [1926].