

Über die Darstellung von m-Hydroxyphenylsulfonsäuren und m-Hydroxythiophenolen

Von

F. Wessely†, W. Silhan und O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut
und dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 26. April 1968)

Durch die Einwirkung von SO_3^{2-} bzw. HSO_3^- werden Chinolacetate unter Abspaltung der AcO -Gruppe in m-Hydroxybenzolsulfonsäuren übergeführt bzw. zum entsprechenden Phenol (**BP** oder **P**) reduziert. Mechanismen werden für beide Reaktionsweisen angegeben. Das Ausbeuteverhältnis Additions-/Reduktionsprodukt wird diskutiert. Die Sulfonsäuren werden in ihre Chloride übergeführt und diese zu den m-Hydroxythiophenolen reduziert.

Wessely's quinol acetates react with SO_3^{2-} or HSO_3^- in two ways: addition in meta-position to the carbonyl group as well as reduction; in both cases an acetoxyl group is removed and phenols (**BP** or **P**) are the final reaction products. Mechanisms for both ways are proposed and the addition/reduction ratio is discussed. The meta-hydroxysulfonic acids obtained were converted into their chlorides and subsequently reduced to give the corresponding m-hydroxythiophenols.

In einer größeren Zahl von Abhandlungen einer längeren Arbeitsreihe wurde über die synthetische Brauchbarkeit der durch die „*Wessely-Acetoxylierung*“¹ von Phenolen erhältlichen o- bzw. p-Chinolacetate berichtet².

In der vorliegenden Abhandlung wird die Reaktion des Sulfit- bzw. Hydrogensulfitions mit o-Chinolacetaten besprochen³. Es war von

¹ A. J. Waring, Adv. Alicyclic Chem., Vol. 1, p. 129—256 (1966), Acad. Press Inc., New York.

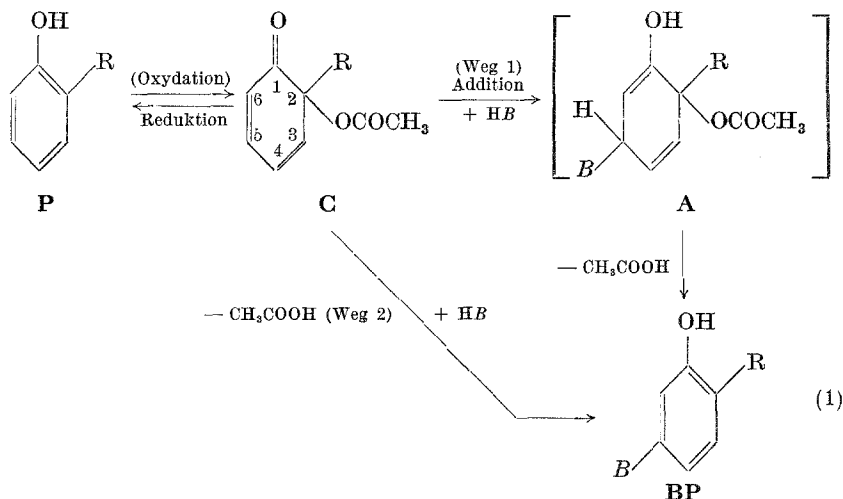
² Z. B.: J. Leitich und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 129 (1964); F. Wessely und M. Grossa, Mh. Chem. **97**, 570 (1966).

³ Vorversuche wurden vor 5 Jahren von den Herren Dr. J. Svoboda und Dr. W. Staudenbauer am Organisch-Chemischen Institut durchgeführt.

Anfang an zu erwarten, daß zwei Reaktionen in Konkurrenz treten würden:

a) Reduktion zu dem Phenol **P**, das dem eingesetzten Chinolacetat entspricht, und

b) Addition unter Bildung eines Phenols **BP** ($B = -SO_3H$), begleitet von $AcOH$ -Abspaltung.



Die bisher an o-Chinolacetaten beschriebenen Additionsreaktionen, die — mit Eliminierungen verbunden — zu aromatischen Endprodukten führen, können Folgereaktionen sein. Eine Additionsreaktion (z. B. 1,4-Addition) kann über einen aktivierten Komplex zu einem Zwischenprodukt **A** führen (Weg 1).

Ein solches zu fassen ist uns nur in ganz bestimmten wenigen Fällen gelungen⁴. Das spricht aber nicht prinzipiell gegen die Möglichkeit seiner Bildung. Es ist nur zu verlangen, daß die für die Bildung des energiearmen aromatischen Endproduktes **BP** maßgebenden Aktivierungsgrößen klein sind im Vergleich mit den für die Bildung von **A** maßgebenden Aktivierungsgrößen. Es ist aber auch denkbar, daß aus dem aktivierten Komplex heraus direkt der aromatische Zustand erreicht wird (Weg 2).

Das Verhältnis Reduktion/Addition (**P/BP**) muß für die in Betracht kommende Reaktion sowohl von elektronischen als auch sterischen Faktoren abhängig sein. *Derflinger*⁵ und *P. Schuster*⁶ haben mit Hilfe der

⁴ G. Kunesch und F. Wessely, *Mh. Chem.* **96**, 1314 (1965).

⁵ G. Derflinger, Dissertation, Univ. Wien 1964.

⁶ P. Schuster, Privatmitteilung. Den HMO-Rechnungen wurden die gleichen Modelle zugrunde gelegt wie in ⁸.

HMO-Methode die π -Elektronenverteilung in einigen o-Chinolacetaten berechnet. Wie Tab. 1 zeigt, unterscheiden sich die angeführten o-Chinolacetate 1—4 und 7 durch die Ladung an den einzelnen C-Atomen. Besonders interessieren hier die C-Atome 1, 3 und 5. Ein nucleophiles Reagens sollte also, ehe die Ausbildung einer Bindung beginnt, d. h., bevor das Molekül merklich gestört wird, den Reaktionsort mit der größten positiven Ladung ansteuern. Das wäre in allen Fällen das C-1.

Tabelle 1. π -Elektronen-Nettoladungen (q_i) an den zur Addition geeigneten Stellungen des 2-Methyl-o-chinolacetatsystems*

Position der Methylgruppe(n)		q_1	q_3^*	q_5^*
1	2	+ 0,2404	+ 0,0682	+ 0,0881
2	2,3	+ 0,2395	(+ 0,0770)	+ 0,0885
3	2,4	+ 0,2406	+ 0,0546	+ 0,0874
4	2,5	+ 0,2391	+ 0,0686	(+ 0,0912)
5	2,6	+ 0,2417	+ 0,0581	+ 0,0744
6	2,3,4	+ 0,2397	(+ 0,0644)	+ 0,0877
7	2,3,5	+ 0,2382	(+ 0,0773)	(+ 0,0915)
8	2,3,6	+ 0,2407	(+ 0,0675)	+ 0,0751
9	2,4,5	+ 0,2392	+ 0,0549	(+ 0,0906)
10	2,4,6	+ 0,2418	+ 0,0447	+ 0,0736
11	2,5,6	+ 0,2404	+ 0,0589	(+ 0,0781)

* Befindet sich an den betrachteten Stellungen (3 oder 5) eine Methylgruppe, so wurde der entsprechende Zahlenwert in Klammer gesetzt.

Für den Ablauf der Addition ist aber neben der erwähnten Orientierung der Reaktanten der Energiebetrag für die Umordnung der Elektronen im System von entscheidender Bedeutung. Eine Berechnung der π -Elektronen-Lokalisierungsenergien⁷ für eine positive Ladung (+ 1) an den Zentren C-1 und C-5 zeigt, daß die Addition am C-1 einen größeren Energieaufwand erfordert⁶. Es erhebt sich jedoch sofort die Frage, ob die Umordnungsenergie der π -Elektronen allein als Maß für die Energieänderungen im Gesamtsystem angesehen werden kann.

Neuerdings liegen die Ergebnisse von Rechnungen vor⁸, welche auch die σ -Elektronen mit Hilfe der von R. Hoffmann⁹ entwickelten Methode einbeziehen. Wenn auch aus technischen Gründen diese für Chinolformiate ausgeführt wurden und das nucleophile Reagens durch Hydridion simuliert wurde, glauben wir doch, daß der prinzipielle Gehalt dieser Daten auch auf das hier behandelte Beispiel anwendbar ist.

⁷ R. Brown, Quart. Rev. Chem. Soc. **6**, 63 (1952).

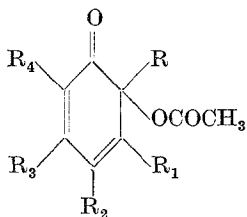
⁸ P. Schuster, Mh. Chem. **99**, 1624 (1968).

⁹ R. Hoffmann, J. Chem. Physics **39**, 1397 (1963).

Tab. 2 gibt die experimentellen Resultate der Einwirkung des Sulfitions wieder. Sie enthält die Ausbeuten an dem durch Reduktion entstehenden Phenol (P) sowie die Ausbeuten an den durch Reduktion von m-Hydroxybenzolsulfonsäuren (BP) erhaltenen Mercaptophenolen.

Tabelle 2. Reaktionsprodukte

Chinolacetate*	Phenole** (Reduktion)	Mercaptophenole** (Addition)
C1 R=CH ₃	5,5	C1' 28,6 (30,0)
C2 R=R ₂ =CH ₃	6,4	C2' 28,2 (30,1)
C3 R=R ₄ =CH ₃	39,4	C3' 16,4 (27,0)
C4 R=R ₁ =CH ₃	30,8	C4' 33,8 (48,6)
C5 R=OCOCH ₃ R ₂ =CH ₃	5,4	
C6 R=R ₃ =CH ₃	100,0	
C7 R=R ₂ =R ₄ =CH ₃	100,0	



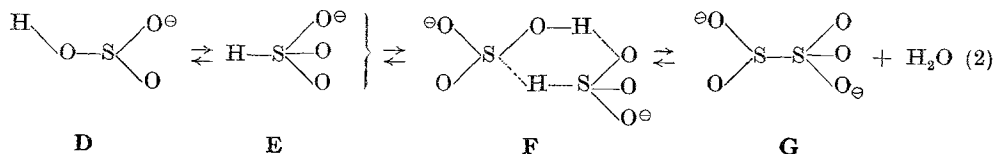
* Wasserstoffatome sind als Substituenten nicht angegeben.

** Die Ausbeuten beziehen sich auf das *eingesetzte* Chinolacetat; die Werte in Klammern bedeuten % d. Th. des unter 1,4-Addition umgesetzten (d. h. nicht reduzierten) Chinolacetates.

Wenn man die Ausbeuten an Phenol betrachtet, so ist die ausschließliche Reduktion des Chinolacetates **C6**, in welchem das C-Atom 5 substituiert ist, verständlich. Daß auch **C7** quantitativ unter Bildung des Phenols reagiert, stimmt mit dem Ladungsunterschied am C-5 (vgl. Tab. 1) qualitativ überein. Ob hier aber nicht noch andere (sterische) Verhältnisse eine Rolle spielen, bleibt zunächst unbestimmt. Bemerkenswert sind ferner die hohen Phenol ausbeuten bei **C3** und **C4**, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Für die Bildung der m-Hydroxyarylsulfonsäuren kann man einen 1,4-Additionsmechanismus annehmen, mit dem C-5 als Reaktionsort, wie er für andere gleichartige Reaktionen diskutiert wurde. Wegen des Entstehens einer C—S-Bindung kommt als nucleophiles Teilchen vor allem das Sulfition SO_3^{2-} oder das Hydrogensulfition HSO_3^- in seiner tautomeren Form **D** in Frage. Für die Reduktion ist hingegen **D** kaum von Bedeutung, vielmehr muß man diese wohl dem Ion **E** zuschreiben.

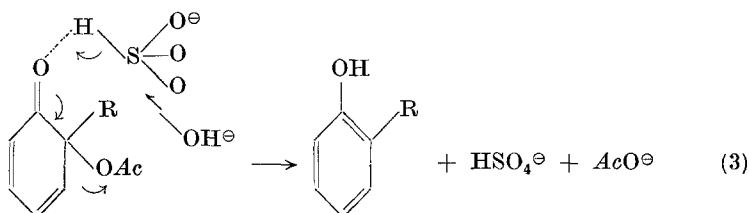
Nach *Golding*¹⁰ stehen die folgenden Spezies im Gleichgewicht:



¹⁰ R. M. Golding, J. Chem. Soc. 1960, 3715.

F seinerseits liefert das Pyrosulfition G $S_2O_5^{2-}$. In diesem Gleichgewicht herrschen bei niedriger Konzentration (unter $3 \cdot 10^{-3}m$) die monomeren Spezies **D** und **E** vor, bei höheren Konzentrationen (über $10^{-2}m$) tritt die dimere Spezies **F** stärker hervor¹⁰.

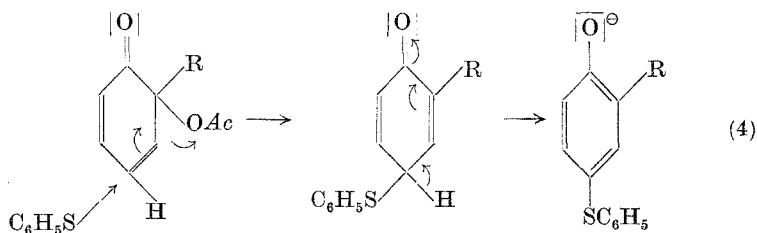
Man kann also als Hypothese die reduzierende Wirkung der Sulfitleösung dem Ion **E** zuschreiben und den Vorgang folgendermaßen formulieren: Aus elektronischen und vielleicht auch aus sterischen Gründen wird von den Sulfitionen das C-1 angesteuert. Dieses Atom ist der Reaktionsort; an ihm findet jetzt (ohne intermediäre Bildung eines Additionsproduktes) eine Hydridionübertragung auf den Oxosauerstoff statt. Dies wird durch den gleichzeitigen Angriff einer Base (z. B. OH^-) an das S-Atom ermöglicht und unter Eliminierung des Acetoxyrestes der aromatische Zustand des Phenols erreicht:



Reduktion und 1,4-Addition zur m-Hydroxybenzolsulfonsäure stellen sich somit als Konkurrenzreaktionen dar. Man darf annehmen, daß das Gleichgewicht (2) sich verhältnismäßig rasch einstellt, so daß durch den Fortschritt der Reaktion verbrauchtes **E** bzw. **D** stets nachgeliefert wird und das Verhältnis der Konzentrationen dieser Ionen während der ganzen Reaktion konstant bleibt. Für das Bildungsverhältnis **P/BP**, das ist Reduktion/Addition, sind dann die jeweiligen Aktivierungsgrößen maßgebend. Nimmt man vereinfachend an, daß die freie Aktivierungsenthalpie der Reduktion nur in vernachlässigbarer Weise von den Substituenten des Chinolacetates beeinflusst wird, so hängt das Produktverhältnis nur mehr von der freien Aktivierungsenthalpie der Addition ab: ist sie niedrig, findet viel Addition, ist sie hoch, findet viel Reduktion statt. *Schuster* gibt ein Maß für diese Größe an (ΔE in Tab. 19, l. c.⁸); wie dort zu ersehen ist, liegt sie für die Chinolacetate **C 3** und **C 4** besonders hoch und es ist somit verständlich, daß diese beiden Verbindungen hohe Ausbeuten an Reduktionsprodukt **P** geben.

Daß die obige Ad-hoc-„Erklärung“ der Reduktion nicht voll befriedigt, ist uns bewußt. Daß die Verhältnisse bei der Einwirkung von organischen S-Verbindungen, bei welchen dieses Atom das elektrophile Zentrum darstellt, besonders kompliziert und gegenwärtig einem Verständnis kaum zugänglich sind, ergibt sich aus älteren Versuchen mit Thiolen (RSH ;

R=H, Aryl oder Alkyl)¹¹. Auch hier kann Reduktion und 1,4-Addition stattfinden, der Rest RS- kann aber auch in die p-Stellung zur entstandenen OH-Gruppe eintreten. Es ist nicht viel erreicht, wenn man die Bildung von Verbindungen wie



durch eine primär ablaufende S_N2' -Reaktion „erklärt“, wenn die Frage nach der Ursache der S_N2' -Reaktion offen bleibt. Wir betrachten daher auch (3) nur als eine vorläufige und grobe Umschreibung der dabei stattfindenden Vorgänge.

Wie im exper. Teil näher ausgeführt, haben wir die Sulfonsäuren nicht isoliert, sondern sie in die entsprechenden Sulfonsäurechloride umgewandelt. Diese fallen zum Teil als Acetylderivate an. Dies ist folgendermaßen verständlich: Das bei der Sulfataddition sich ergebende Salzgemisch enthält u. a. auch Na-acetat. Bei der Behandlung mit PCl_5 bildet sich daraus Acetylchlorid, das für die Acetylierung der phenolischen OH-Gruppe verantwortlich ist.

Die Phenolsulfonsäurechloride lassen sich aus dem rohen Reaktionsprodukt durch entsprechende Lösungsmittel extrahieren und dann durch eine allerdings meist verlustreiche Destillation und Kristallisation rein gewinnen. Für ihre Reduktion zum Mercaptophenol, welche nach A. Wagner¹² mit rotem Phosphor und katalytischen Mengen Jod in siedendem Eisessig durchgeführt wurde, ist eine Reinigung nicht nötig.

Eine besondere Erwähnung verdient das Sulfosäurechlorid aus dem Chinolacetat C 5, das 2-Methyl-4,5-diacetoxy-benzolsulfosäurechlorid. Es ist in guter Ausbeute erhältlich (45,8%), aber die Überführung in das Mercaptophenol macht Schwierigkeiten. Bei der Reduktion nach Wagner werden unter Eliminierung der Sulfonsäuregruppe beträchtliche Mengen Homobrenzcatechin erhalten. Daneben gewinnt man an Stelle des monomeren Mercaptophenols dessen Oxydationsprodukt, das entsprechende Disulfid. Wir haben uns mit seiner Überführung in C 5' nicht beschäftigt.

¹¹ J. Koilan und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 118 (1957); F. Wessely, J. Svoboda und G. Schmidt, Mh. Chem. **91**, 57 (1960).

¹² A. Wagner, Chem. Ber. **99**, 375 (1966).

Die von uns beobachteten Reaktionen können ein größeres präparatives Interesse erhalten, wenn man von den Säurechloriden zu entsprechenden *m*-Hydroxysulfinsäuren bzw. *m*-Chlorphenolen¹³ gelangen will.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Einwirkung von Sulfite-ion *m*-substituierte Hydroxythiophenole aus den entsprechenden Phenolen über den Umweg der Chinolacetate darstellbar sind, sofern die Substituenten nicht eine 1,4-Addition aus elektronischen oder räumlichen Gründen erschweren bzw. unmöglich machen.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die IR-Spektren (aufgenommen mit einem Perkin-Elmer 237, KBr-Preßlinge bzw. Lösungen in CCl₄) stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang und sind im speziellen Teil nicht angegeben. Die NMR-Spektren wurden mittels eines Varian A 60 A gemessen; als innerer Standard diente TMS. Abkürzung: *s* Singlett.

1. Addition des Sulfite-ions und Darstellung der Sulfonsäurechloride

Zu 27,7 g Na₂SO₃ · 7 H₂O (0,11 Mol) in 250 ml Wasser werden unter Rühren 0,1 Mol Chinolacetat zugegeben. Tritt Addition ein, wird unter schwacher Erhöhung der Temp. die anfänglich heterogene Mischung nach etwa 20 Min. homogen; die Lösung wird nach 2stdg. Stehen weiterverarbeitet. Wenn vorwiegend Reduktion des Chinolacetates zu dem entsprechenden Phenol eintritt, entsteht keine klare Lösung, da das sich bildende Alkylphenol nur teilweise in der wäßrigen Lösung löslich ist. Für die Aufarbeitung wurden die nachstehend beschriebenen Wege alternativ beschritten.

A. Präparation der Salze der *m*-Hydroxysulfonsäuren

Methode A1: Nach Ansäuern mit HCl (pH = 5) wurde das durch die Reduktion entstandene Phenol durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die Lösung im Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand noch 2 Stdn. bei 100° im Vak. (etwa 12 Torr) belassen.

Methode A2: Nach Abtrennung des Phenols wie unter A1 wird die Lösung mit 20 ml konz. H₂SO₄ versetzt und auf etwa 50 ml eingeeengt, wobei SO₂ und CH₃COOH entweichen. Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser wird das Sulfation mit BaCO₃ gefällt und das BaSO₄ abzentrifugiert. Eindampfen zur Trockene wie unter A1.

B. Direkte Darstellung der Sulfonsäurechloride

Methode B1: Das gepulverte Salzgemisch wird unter Kühlung mit einem Überschuß (etwa 20%) PCl₅ portionenweise versetzt, und die Reaktionsmischung weitere 30 Min. unter Rückfluß auf 120° C erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Benzol wird aufgeköcht und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Nach Abdampfen des Benzols verbleibt ein dunkelrotbraunes Öl. Die so erhaltenen Sulfonsäurechloride sind zumeist nur verlustreich (auch im Hochvak.) zu

¹³ J. Blum, Tetrahedron Letters **15**, 1605 (1966).

destillieren; in reinem Zustand sind sie kristallisierte Substanzen. Für ihre Reduktion zu Thiophenolen ist die Reinigung nicht nötig.

Methode B2: Man kann auch, ohne mit Benzol zu eluieren, die Reaktionsmischung auf Eis gießen, wobei die Säurechloride als zähe dunkelbraune, ebenfalls direkt weiterverarbeitbare Öle anfallen.

C. Darstellung der Sulfonsäurechloride nach Acetylierung

Das nach A erhaltene Salzgemisch wird 1 Stde. mit 50 ml Ac_2O unter Rückfluß gekocht, überschüss. Ac_2O im Vak. entfernt und der Rückstand mit PCl_5 versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wird noch 30 Min. auf 120° erhitzt, nach Erkalten der Mischung wird auf Eis gegossen. Das Phenolacetat des Säurechlorides fällt als Kristallbrei an* und wird abfiltriert.

Versuche, die Na-Salze der Sulfonsäuren mit heißem Alkohol zu extrahieren, erwiesen sich als unbefriedigend. Die freien Sulfonsäuren können auch durch Anwendung eines Ionenaustauschers isoliert werden. Nach Einengen der wäßr. Lösung verbleibt ein zähes dunkelrotbraunes Öl, das zur Säurechloridbildung mit PCl_5 umgesetzt werden kann.

2. Darstellung der Thiophenole

Das rohe Sulfonsäurechlorid wird nach Wagner¹² zum Thiophenol reduziert, das durch Wasserdampfdestillation abgetrennt wird. Nach Extraktion mit Äther und Abdampfen des Äthers und Eisessigs im Vak. verbleibt das Thiophenol als höhersiedender Anteil; Kristallisation aus CCl_4 .

Spezielles

3-Acetoxy-4-methyl-benzolsulfonsäurechlorid

16,6 g (0,1 Mol) 2-Methyl-o-chinolacetat, Na_2SO_3 wie oben angegeben, Methode A1: 0,7 g o-Kresol, 45,3 g Salze. Die Sulfonsäurechloridbildung nach Methode B1 ergibt 20 g Säurechlorid (roh). Es destilliert bei $140\text{--}160^\circ C$ (Badtemp.)/0,003 Torr als gelbes Öl, das zu Kristallen vom Schmp. $45\text{--}47^\circ C$ erstarrt.

NMR (CCl_4): $CH_3\text{—}$ und $CH_3CO\text{—}$: 2,30 und 2,32 ppm S; Aromaten-H: 7,44 (H_A), 7,78 (H_B), 7,71 (H_C); $J_{AB} = 8,4$ Hz, $J_{BC} = 3,0$ Hz.

3-Hydroxy-4-methyl-thiophenol C1'

20 g des rohen Sulfonsäurechlorides, 40 ml Eisessig, 7,5 g roter Phosphor, 0,4 g Jod. Aufarbeitung wie oben. 4 g C1' (28,6% d. Th.). Weiße Nadeln (aus CCl_4), Schmp. $56\text{--}57^\circ C$.

C_7H_8SO . Ber. C 59,99, H 5,75, S 22,83.

Gef. C 59,9, H 5,8, S 22,8.

NMR ($CDCl_3$): $CH_3\text{—}$: 2,16 ppm S; $SH\text{—}$: 3,39 ppm S; $OH\text{—}$: 5,20 ppm S (breit); Aromaten-H: 6,68 (H_A), 6,76 (H_B), 6,95 ppm (H_C); $J_{AB} = 2$ Hz, $J_{BC} = 7,2$ Hz.

2,4-Dimethyl-5-acetoxy-benzolsulfonsäurechlorid

18,0 g (0,1 Mol) 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat, Na_2SO_3 wie oben. Aufarbeitung nach Methode A2. Isolierung der freien Sulfonsäure über einen

* Methode C wurde nur im Falle des Chinolacetates C5 benutzt.

Ionenaustauscher (Lewatit KSN, Farbenfabriken Bayer). Nach Einengen der Säurelösung (2 l) resultierten 17,8 g eines dunkelrotbraunen Öles, welches nach Vorschrift B1 in das Säurechlorid (6,8 g) übergeführt wurde. Sdp. 160—170° C (Badtemp.)/0,003 Torr, Schmp. (CCl₄) 56—60° C.

C₁₀H₁₁SO₄Cl. Ber. C 45,90, H 4,22, S 12,20.
Gef. C 45,7, H 4,5, S 12,3.

NMR (CCl₄): CH₃—: 2,21 *S* und 2,28 ppm *S*; CH₃CO—: 2,71 ppm *S*; Aromaten-H: 7,22 *S* und 7,68 ppm *S*.

2,4-Dimethyl-5-hydroxy-thiophenol C2'

3,37 g 2,4-Dimethyl-5-acetoxy-benzolsulfonsäurechlorid, 20 ml Eisessig, 1,22 g roter Phosphor und 0,06 g Jod. Nach Wasserdampfdestillation (5 l Destillat, Extraktion mit Äther, Abdampfen und Destillation des Rückstandes: 2,17 g (28,2% d. Th.) C2'. Sdp. 80—100° C (Badtemp.)/0,003 Torr, Schmp. 92—93° C, weiße Nadeln aus CCl₄¹⁴.

NMR (CDCl₃): CH₃—: 2,14 *S* und 2,21 ppm *S*; SH—: 3,17 ppm *S*; OH—: 4,73 ppm *S*; Aromaten-H: 6,70 *S* und 6,90 ppm *S*.

2,4-Dimethyl-3-acetoxy-benzolsulfonsäurechlorid

18,0 g (0,1 Mol) 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat, Na₂SO₃ wie oben, Methode A1: 4,8 g 2,6-Dimethylphenol und 27,6 g Salze. Die Säurechloridbildung erfolgte nach Methode B1: 16,5 g rohes Säurechlorid, Sdp. 140—160° C (Badtemp.)/12 Torr, farbloses bald kristallisierendes Öl. Schmp. (aus Petroläther/Äther) 68—70° C.

NMR (CCl₄): CH₃—: 2,21 *S* und 2,32 ppm *S*; CH₃CO—: 2,52 ppm *S*; Aromaten-H: 7,22 (H_A), 7,82 ppm (H_B); J_{AB} = 8,4 Hz.

2,4-Dimethyl-3-hydroxy-thiophenol C3' und 2,4-Dimethyl-3-acetoxythiophenol C3''

Reduziert man 16,5 g des 2,4-Dimethyl-3-acetoxy-benzolsulfonsäurechlorides wie üblich mit Phosphor und Jod, so erhält man 3,10 g eines Gemisches von C3' (48,5%) und C3'' (41,0%), die durch DC getrennt werden können.

Dünnschichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), Laufmittel Benzol/Methanol/Eisessig = 100/20/5.

R_f = 0,64 2,4-Dimethyl-3-hydroxy-thiophenol (C3')

R_f = 0,75 2,4-Dimethyl-3-acetoxy-thiophenol (C3'')

C3' fällt als leichtkristallisierendes Öl vom Sdp.₁₂ 140—150° C (Badtemp.) an. Weiße Nadeln (aus CCl₄), Schmp. 55—56° C.

C₈H₁₀SO. Ber. C 62,32, H 6,54, S 20,75.
Gef. C 62,3, H 6,3, S 20,5.

NMR (CCl₄): CH₃—: 2,15 *S* und 2,22 ppm *S*; SH—: 3,06 ppm *S*; OH—: 4,48 ppm *S*; Aromaten-H: 6,72 ppm *S* (A₂-Syst.).

¹⁴ Vgl. F. Wessely, J. Swoboda und G. Schmidt, Mh. Chem. **91**, 57 (1960).

C3'' läßt sich durch saure Verseifung in **C3'** umwandeln. **C3''** ist ein hellgelbes Öl, Sdp.₁₂ 140—150° C (Badtemp.).

$C_{10}H_{12}SO_2$. Ber. C 61,21, H 6,17, S 16,30.

Gef. C 61,4, H 6,0, S 16,2.

NMR (CCl_4): CH_3 —: 2,08 *S* und 2,14 ppm *S*; CH_3CO —: 2,26 ppm *S*; SH—: 3,22 ppm *S*; Aromaten-H: 6,96 (H_A), 7,12 ppm (H_B); J_{AB} = 8,4 Hz.

3,4-Dimethyl-5-acetoxy-benzolsulfonsäurechlorid

18,0 g (0,1 Mol) 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat, Na_2SO_3 wie oben, Methode A1: 3,76 g 2,3-Dimethylphenol und 32 g Salze. Methode B1 liefert 19 g rohes Sulfonsäurechlorid als dunkles zähflüssiges Öl. Destillation bei 140—160° C (Badtemp.)/12 Torr ergab ein Öl, welches zu Kristallen erstarrte, Schmp. (aus CCl_4) 85—90° C.

3,4-Dimethyl-5-hydroxy-thiophenol C4'

Die Reduktion von 17 g des obigen rohen Säurechlorides gab 5,2 g (33,8% d. Th.) **C4'**; weiße Nadeln (aus CCl_4), Schmp. 90—91° C.

$C_8H_{10}SO$. Ber. C 62,32, H 6,54, S 20,75.

Gef. C 62,2, H 6,3, S 21,0.

NMR (CCl_4): CH_3 —: 2,04 *S* und 2,16 ppm *S*; SH—: 3,15 ppm *S*; OH—: 4,92 ppm *S*; Aromaten-H: 6,40 (H_A), 6,60 ppm (H_B); J_{AB} = 2 Hz.

2-Methyl-4,5-diacetoxy-benzolsulfonsäurechlorid

22,4 g (0,1 Mol) 4-Methyl-o-chinondiacetat, Na_2SO_3 wie oben, Methode A1: 0,9 g Homobrenzcatechinmonoacetat und 32,1 g Salze, die nach Methode C weiterverarbeitet wurden. Man erhält 14,0 g (45,8% d. Th.) 2-Methyl-4,5-diacetoxy-benzolsulfonsäurechlorid; Nadeln, nach Sublimation Schmp. 118 bis 120° C.

$C_{11}H_{11}SO_6Cl$. Ber. C 43,07, H 3,61, S 10,45, Cl 11,56.

Gef. C 43,1, H 3,5, S 10,1, Cl 11,8.

NMR ($CDCl_3$): 2 CH_3CO —: 2,30 ppm *S*; CH_3 —: 2,76 ppm *S*; Aromaten-H: 7,33 *S* und 7,96 ppm *S*.

Versuch zur Reduktion des 2-Methyl-4,5-diacetoxy-benzolsulfonsäurechlorides

Angewandt: 5 g Säurechlorid, 30 ml Eisessig, 5,6 g roter Phosphor und 0,26 g Jod.

Aus dem Wasserdampfdestillat konnte keine Substanz isoliert werden. Die verbliebene Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und ergab nach dessen Abdampfen 2,1 g eines Kristallgemisches. Um dessen Zusammensetzung zu vereinfachen, wurden die freien OH-Gruppen acetyliert. 1 g des Gemisches ergab nach der Acetylierung und Destillation zwei Fraktionen. Die 1. Fraktion vom Sdp._{0,005} 100—120° C (Badtemp.), 0,6 g, erwies sich als Homobrenzcatechindiacetat (Schmp., Mischschmp., NMR). Die 2. Fraktion vom Sdp._{0,005} 140—160° C (Badtemp.), 0,2 g, stellt ein hellgelbes spontan kristallisierendes Öl dar. Diese Substanz wurde auf Grund der Elementaranalyse,

IR- und NMR-Spektren als 2,2'-Dimethyl-4,4',5,5'-tetraacetoxy-diphenyl-disulfid (4,9% d. Th.) erkannt. Aus CCl_4 gelbliche Nadeln, Schmp. 134—136° C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_8$. Ber. C 55,23, H 4,64, S 13,37.
Gef. C 55,0, H 4,6, S 13,3.

NMR (CDCl_3): 4 CH_3CO —: 2,26 ppm *S*; 2 CH_3 —: 2,40 ppm *S*; Aromaten-H: 7,08 *S* (2*H*) und 7,40 ppm *S* (2*H*).

Reduktion des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetats C6

18,0 g (0,1 Mol) 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat, Na_2SO_3 wie oben, Methode A1: 12,2 g (100% d. Th.) 2,5-Dimethylphenol.

Reduktion des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetats C7

19,4 g (0,1 Mol) 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat, Na_2SO_3 wie oben, Methode A1: 13,6 g (100% d. Th.) Mesityl.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Mikrolaboratorium des Organisch-Chemischen Institutes ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.