

Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone.

(1. Mitteilung.)

Von

G. Machek, Innsbruck.

Mitbearbeitet von M. Buch, Helmtraud Grüner, Herta Kral
und Maria Novak-Arienti.

(Eingelangt am 22. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

In ähnlicher Weise, wie die Sulfurierung des Phenols zu Dioxydiphenylsulfonen führt,¹ wobei, wie später² gezeigt werden konnte, zwei isomere Sulfone entstehen, deren eines symmetrischen Bau besitzt, während das andere unsymmetrische Konstitution hat, lassen sich auch die Kresole durch rauchende Schwefelsäure sulfurieren und ergeben dabei Dioxyditolylsulfone. Zehenter hat diese Reaktion an den drei Kresolen näher studiert.³ Bei der Sulfurierung des o-Kresols und ebenso bei der des p-Kresols beobachtet er je ein Sulfon, während bei der Sulfurierung des m-Kresols zwei Sulfone erhalten werden, die er als α -m-Oxytolylsulfon und als β -m-Oxytolylsulfon unterscheidet. Diese beiden mögen in vorliegender Arbeit außer Betracht bleiben. Über sie soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden. Über die Konstitution all der, von den Kresolen sich ableitenden Sulfone spricht Zehenter nur Vermutungen aus, die sich vor allem auf mehr oder weniger große Mengen bestimmter, als Nebenprodukte entstehender Kresolsulfosäuren stützen. Später haben Kolhatkar und Bokil⁴ die Konstitution des aus dem o-Kresol gewinnbaren Sulfons (Orthooxytolylsulfon nach Zehenter) durch seine Darstellung aus dem 2-Methoxytoluolsulfochlorid-5 und 2-Methoxytoluol nach der Methode von Bekurts und Otto⁵ sichergestellt und damit

¹ L. Glutz, Liebigs Ann. Chem. **147**, 52 (1868). — J. Annaheim, Liebigs Ann. Chem. **172**, 28 (1874). — J. Zehenter und E. Fauser, J. prakt. Chem. (2), **117**, 233 (1927).

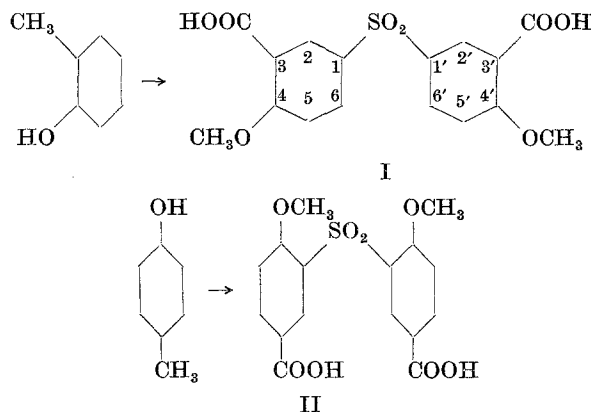
² G. Machek und H. Haas, J. prakt. Chem. (2), **160**, 41 (1942).

³ J. Zehenter, Mh. Chem. **33**, 333 (1912); **37**, 587 (1916); **40**, 377 (1919).

⁴ G. B. Kolhatkar und K. V. Bokil, J. Ind. chem. Soc. **7**, 843 (1930).

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

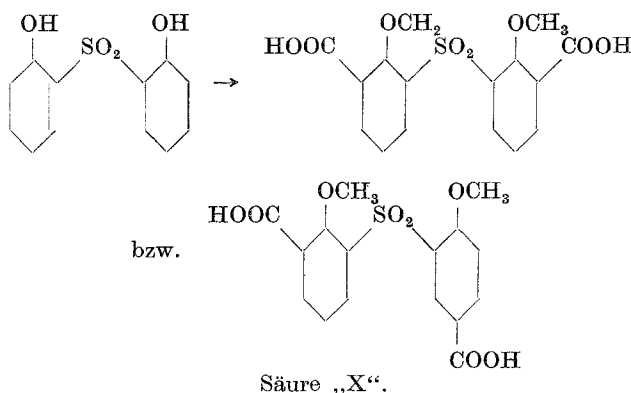
die Vermutung von *Zehenter*, daß es ein 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon sei, bestätigt. Es war also bei der Sulfurierung von o-Kresol die Sulfogruppe para-stellig zu den Hydroxylgruppen getreten und nicht ortho-stellig. Die Konstitution dieser von den verschiedenen Kresolen sich ableitenden Dioxyditolylsulfone läßt sich auch von der der Dioxydiphenylsulfone ableiten. Zu diesem Zweck sind die aus dem o- und p-Kresol nach *Zehenter* erhältlichen Sulfone zu methylieren und anschließend zu den entsprechenden Dimethoxydiphenyl-sulfondikarbonsäuren zu oxydieren:



Diese beiden Säuren **I** und **II** können nun auch, ausgehend vom 4,4'- und 2,2'-Dioxydiphenylsulfon nach deren Methylierung über die Dinitro-, Diamino- und Dinitrilkörper (Dicyanide) erhalten werden. Das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon ließ nur einen symmetrisch gebauten Dinitrokörper erwarten, also auch nur eine Dikarbonsäure, die sich mit der Säure **I** und mit der von *Kolhatkar* und *Bokil* dargestellten identisch erwies. Das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon ließ zunächst vor allem zwei Dinitrokörper erwarten. Einen, in dem die Nitrogruppen para-stellig, einen anderen, in dem sie ortho-stellig zu den Methoxygruppen anzunehmen wären. Im weiteren Reaktionsablauf müßten daraus dann auch zwei Dikarbonsäuren hervorgehen. Die erste Reaktionsreihe (para-stellige Nitrogruppen) liefert dabei eine mit der Säure **II** identische Säure, die übrigens auch aus dem von *Tassinari*⁶ dargestellten 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyldiphenylsulfon nach Methylierung durch Oxydation der Methyl- zu Karboxylgruppen erhältlich ist. Damit ist also erwiesen, daß bei der Sulfurierung von o-Kresol das 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon, bei der des p-Kresols das 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyldiphenylsulfon gebildet werden. Die Konstitution der zweiten, aus dem 2,2'-Dioxy-

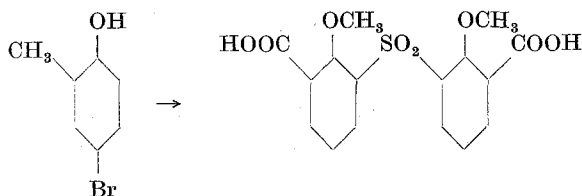
⁶ *G. Tassinari, Atti R. Acad. dei Lincei Roma* 4 II, 99 (1888).

diphenylsulfon gebildeten Säure „X“ ist noch nicht sichergestellt. Sie kann symmetrischen, könnte aber auch unsymmetrischen Bau haben:



Im Verlaufe der Darstellung der Dikarbonsäuren aus dem 4,4'- und dem 2,2'-Dioxydiphenylsulfon wurde auch die Nitrierung beider Sulfone ausführlicher untersucht. Ersteres liefert dabei je nach Stärke der angewandten Salpetersäure Mono-, Di- und Tetranitrokörper. Dem Mononitroprodukt mußte unsymmetrischer Bau zugeschrieben werden. Es war auch an eine Molekülverbindung zwischen äquimolekularen Teilen des Dinitroproduktes mit nicht nitriertem Sulfon zu denken. Die Untersuchung dieser Substanz im pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck ergab aber keinen Anhaltspunkt dafür, so daß die Annahme des Mononitroproduktes berechtigt ist. Wird das nicht methylierte, also das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon selbst nitriert, so werden di- und tetranitrierte Derivate erhalten, die analog gebaut sind. Die Nitrierung des 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfons ergibt bei Anwendung stärkster Salpetersäure das 2,2'-Dimethoxy-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylsulfon. Mononitrokörper konnte hier keiner beobachtet werden. Salpetersäure der Dichte 1,40 liefert ein Isomerengemisch von Dinitrokörpern, aus dem sich ein in heißem Äthanol unlöslicher und ein darin löslicher Dinitrokörper isolieren lassen. Ersterer ist das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenylsulfon. Die Konstitution des letzteren, sicher einheitlichen Dinitrokörpers, ist ebenso ungewiß, wie die der Säure X, die aus ihm hervorgeht. Durch diese verschiedene Löslichkeit der beiden Dinitrokörper, über die wir schließlich zu den beiden Dikarbonsäuren II und X gelangen, ist also bereits in erster Reaktionsphase die Trennung in die beiden, vorhin erwähnten Reaktionsreihen möglich geworden. Die Dinitrokörper lassen sich zu den entsprechenden Diaminokörpern reduzieren. Es entstehen: 4,4'-Dimethoxy-3,3'-diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Dimethoxy-5,5'-diaminodiphenylsulfon und der Diaminokörper unbekannter Konstitution.

Zur Darstellung der Dimethoxydiphenylsulfondicyanide, durch deren Verseifung wir zu den gewünschten Dikarbonsäuren kommen, werden die Diamine in üblicher Weise diazotiert. Zum Austausch der Diazogruppen gegen Cyan ist es zweckmäßig, in allen Fällen über das Tetrazoniumborfluorid⁷ zu arbeiten. Zur Verseifung sollen die gereinigten Dicyanide verwendet werden, da sonst starke Verharzung eintritt. So werden schließlich die analogen Dikarbonsäuren gewonnen, das sind: 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-3,3', 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,5') und die Säure X. Letztere könnte die 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3') sein. Es wurde deshalb versucht, eine Säure dieser Konstitution auf anderem Wege darzustellen, um sie mit ihr zu vergleichen. Ein Weg, der zu ihr führt und in analogen Fällen oft erprobt wurde, ist folgender: *Tassinari*⁸ konnte durch Kondensation von o-Kresol mit Schwefeldichlorid ein Sulfid erhalten, das sich schließlich zum 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon umwandeln läßt. Die Kondensation tritt also auch hier — wie stets beobachtet werden kann — para-stellig zu den Hydroxylgruppen ein. Wird die p-Stelle blockiert, so wird ortho-stellig kondensiert. Wenn wir also an Stelle von o-Kresol das 4-Brom-o-Kresol anwenden, so müssen wir nach der Entbromung und Methylierung des erhaltenen Sulfides durch Oxydation zu einem 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon gelangen, das sich dann zur entsprechenden Dikarbonsäure oxydieren ließe:



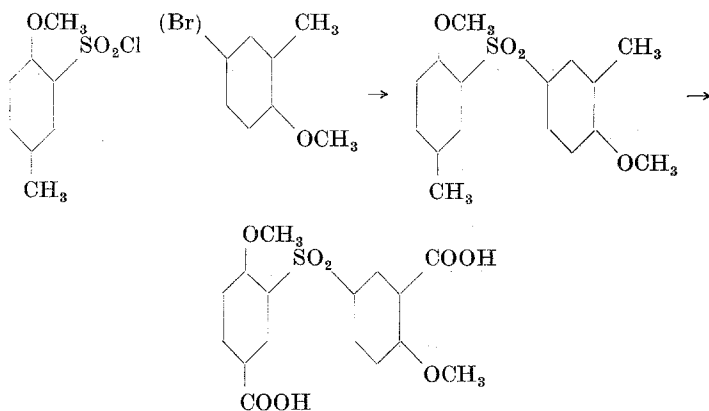
Die Darstellung dieser 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3') verläuft tatsächlich in allen Phasen planmäßig. Die Säure schmilzt aber weit tiefer als die Säure X. Von Identität kann jedenfalls keine Rede sein. Also muß der Säure X und damit auch dem ihr entsprechenden Dinitrokörper andere Konstitution zukommen, allenfalls, wie bereits angeführt, eine unsymmetrische. Das Endprodukt der Reihe — Säure X — wäre dann die 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3'). Es wurde deshalb versucht, auch diese Säure auf stellungsdefiniertem Wege darzustellen. Die Versuche, sie nach *Mauthner*⁹ aus dem Natriumsalz des 3-Thio-4-methoxytoluols und dem 3-Jod-2-methoxytoluol zu syn-

⁷ P. Ruggli und E. Caspar, Helv. chim. acta **18**, 1414 (1935).

⁸ G. Tassinari, Ber. dtsch. chem. Ges. (Ref.) **20**, 324 (1887).

⁹ F. Mauthner, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1351 (1906).

thetisieren, mußten aufgegeben werden. Eine andere Möglichkeit bietet die *Friedel-Craftssche* Kondensation des 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorides-(1) mit dem 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol nach *Bekurts-Otto*. Die Anwendung des bromierten Methoxytoluols ist geboten, um Kondensation in ortho-Stellung zur Methoxylgruppe zu erzwingen. Die Kondensation gelingt in guter Ausbeute, das erhaltene, substituierte Sulfon erweist sich aber als bromfrei. Wenn erst kondensiert und nachher Brom abgespalten wird, müßte der erhaltene Körper das Sulfon sein, dessen Oxydation zur gewünschten Säure führt. Im anderen Fall — erst Bromabspaltung, dann Kondensation — wird para-stellig kondensiert, das gebildete Sulfon und weiters die Dikarbonsäure, die mit der Säure X nicht identisch sein kann, sind dann Derivate des 2,4'-Dioxydiphenylsulfons:



In der Tat spielt sich die Reaktion im Sinne letzterer Annahme ab, erwiesen dadurch, daß es gelingt, dieses 2,4'-Dimethoxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfon aus dem 1-Methoxy-4-methylbenzol und dem 3-Methyl-4-methoxybenzolsulfochlorid-(1) herzustellen. Es war naheliegender gewesen, diesen Konstitutionsbeweis durch Kondensation des 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorides-(1) mit dem 1-Methoxy-2-methylbenzol selbst zu führen. Aus ungeklärten Gründen gelang es aber trotz Änderung der Reaktionsbedingungen in mannigfacher Weise nicht, die beiden zur Kondensation zu bringen. Immer wurden die unveränderten Ausgangsstoffe erhalten. Es tritt also hier der bemerkenswerte Fall ein, daß das Brom die Para Stelle zur Methoxygruppe nicht schirmt, sondern im Gegenteil die Kondensation an dieser Stelle erst ermöglicht. Durch das sich abspaltende Brom wird die Bindung frei, die Kondensation kann stattfinden.

Um auch noch eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3') nicht außer acht zu lassen,

wurde versucht, sie durch Kondensation des 1-Methoxy-4-methylbenzols mit dem 2-Methoxy-3-methyl-5-brombenzolsulfochlorid-(1) zu gewinnen. Der Versuch scheiterte aber, da es nicht gelang, das 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol zu sulfochlorieren, wiewohl dies bei dem analogen m-Kresol-derivat — wie in einer folgenden Abhandlung berichtet werden wird — gelingt. Somit bleibt also weiterhin für die Säure X die Möglichkeit bestehen, daß sie die 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(5,3') ist. Der exakte Beweis hierfür steht aber noch aus. Bei der Darstellung der verschiedenen Dioxydiphenylsulfone bereitet die Entalkylierung der Dimethoxykörper zu den Dioxysulfonen einige Schwierigkeit. So führt z. B. die Entmethylierung mancher Dimethoxydiphenylsulfide mittels Aluminiumchlorid meist zu zähen, teerartigen Massen und gelingt in diesen Fällen erst bei den Dimethoxydiphenylsulfonen.¹⁰ Es wurde deshalb am 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dibromdiphenylsulfon versucht, diese Entalkylierung besser durch Kalischmelze zu erreichen.¹¹ Es wurde das 4-Oxy-4'-methoxy-3,3'-dibromdiphenylsulfon erhalten. Die Kalischmelze hat also nur eine der beiden Methoxygruppen entalkyliert. Versuche, durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen auch die zweite zu entmethylieren, führten stets schon zur Zersetzung der Substanz.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3') aus o-Kresol.

Die Sulfurierung des o-Kresols wird nach den Angaben von *Zehenter* durch vierstündiges Erhitzen bei 180 bis 190° durchgeführt. Das aus Äthanol umkristallisierte 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon schmilzt bei 271 bis 272°. Ausbeute: 60% d. Th.

$C_{14}H_{14}O_4S$ Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,65, H 5,11.

Seine Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt nach dem Umkristallisieren aus 50%igem Äthanol das entsprechende Dimethoxysulfon in 90%iger Ausbeute. Schmp. 138 bis 139°.

$C_{16}H_{16}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92. Gef. C 62,94, H 6,08.

Die Oxydation zur Säure wird durch vielstündiges Kochen mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lösung durchgeführt, wobei das Permanganat auf einmal zugesetzt und in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wird. Die Säure nach dem Kochen mit Tierkohle durch HCl ausfällen. Nach Umfällen ($NH_3 \cdot HCl$) wird aus 50%igem Äthanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 250°, 45 bis 50% Ausbeute.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85. Gef. C 52,82, H 4,10.

¹⁰ J. prakt. Chem. (2), **160**, 46 (1942).

¹¹ *Houben*, Bd. III, S. 171.

Darstellung der 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,5' aus p-Kresol.

Das p-Kresol wird nach *Zehenter* sulfuriert, aber nur auf 160° erhitzt. Die Hauptmenge wird erst dann in Wasser eingetragen, wenn ein Versuchstropfen dabei eine feste Masse und feine helle Flocken statt eines rötlichen, klebrigen Niederschlages ergibt. Reinigung des Sulfons (Schmp. 208°) durch Umkristallisieren aus Äthanol. Ausbeute: 31%.

Gef. C 60,33, H 5,17.

Die Methylierung wird wie oben durchgeführt. Schmp. des Dimethoxyproduktes 226 bis 227°.

Gef. C 62,91, H 5,78.

Oxydation analog wie oben. Die Reinigung wird nur durch Umfällung vollzogen. Schmp. der Säure 341 bis 343° (u. Z.). Ausbeute: 52%.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, COOH 24,58.

Gef. C 52,71, H 3,87, COOH 24,21.

Nitrierung des 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfons.

Es wird mit Salpetersäure ($d = 1,30$ bis $1,35$) bei 100° $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Die klare Lösung wird in kaltes Wasser gegossen. Der Niederschlag wird aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 143°, Ausbeute an 4,4'-Dimethoxy-3-nitrodiphenylsulfon: 90 bis 95%.

$C_{14}H_{13}O_6NS$ Ber. C 52,01, H 4,05, N 4,38.

Gef. C 52,19, H 4,07, N 4,41.

Bei Nitrierung mit Salpetersäure ($d = 1,40$) fällt der Dinitrokörper gegen Ende des Erhitzens schon aus. Wieder wird in kaltes Wasser gegossen. Nach Waschen mit Äthanol wird aus Eisessig umkristallisiert, wobei das 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfon in 60- bis 65%iger Ausbeute erhalten wird. Schmp. 214 bis 215°.

$C_{14}H_{12}O_6N_2S$ Ber. C 45,65, H 3,28, N 7,61.

Gef. C 45,73, H 3,05, N 7,86.

Salpetersäure der Dichte 1,50 bis 1,52 ergibt in starker Reaktion bei ähnlicher Bearbeitung das 4,4'-Dimethoxy-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylsulfon mit 80% Ausbeute. Es wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 247 bis 248°.

$C_{14}H_{10}O_{12}N_4S$ Ber. C 36,69, H 2,20, N 12,23, CH_3O 13,54.

Gef. C 36,64, H 2,30, N 12,11, CH_3O 13,21.

Nitrierung des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons.

Bereits Salpetersäure der Dichte 1,25 liefert das 4,4'-Dioxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfon. Ausbeute: 80 bis 90%. Schmp. 236 bis 237°.

$C_{12}H_8O_8N_2S$ Ber. C 42,36, H 2,37, N 8,23.

Gef. C 42,34, H 2,30, N 8,45.

Nitrierung mit starker Salpetersäure ($d = 1,50$ bis $1,52$) führt zum 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylsulfon. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 257 bis 258° . Ausbeute: 15%.

$C_{12}H_6O_{12}N_4S$ Ber. C 33,50, H 1,41, N 13,02.

Gef. C 33,87, H 1,44, N 13,35.

Seine Methylierung mit ätherischer Diazomethanlösung ergibt das eben beschriebene Dimethoxytetranitrodiphenylsulfon.

Gef. CH_3O 13,04.

Nitrierung des 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfons.

Es wird mit der zirka fünffachen Gewichtsmenge Salpetersäure ($d = 1,40$) am Wasserbad nitriert, wobei gegen Ende der Reaktion ein Niederschlag entsteht. Nach dem Eintragen in Wasser wird der abfiltrierte Niederschlag mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und nun mit Äthanol erschöpfend extrahiert. Die alkohol. Lösung enthält den tieferschmelzenden, konstitutionell noch nicht geklärten Dinitrokörper, während der höherschmelzende als Rückstand verbleibt. Durch Einengen der alkohol. Lösung wird ersterer mit 38%iger Ausbeute erhalten. Schmp. 195° .

Gef. C 45,69, H 3,32, N 7,87.

Der Extraktionsrückstand ist schon das reine 2,2'-Dimethoxy-5,5'-dinitrodiphenylsulfon. Schmp. 319 bis 320° .

Gef. C 45,69, H 3,33, N 7,66.

Wenn das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfon mit Salpetersäure der Dichte 1,50 bis 1,52 nitriert wird, entsteht das 2,2'-Dimethoxy-3,5,3',5'-tetranitrodiphenylsulfon. Schmp. 230 bis 232° . Ausbeute: 67%.

Gef. C 36,73, H 2,29, N 12,50.

Reduktion des 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfons.

Es wird mit Zinn und Salzsäure reduziert, bis eine Probe nach Verdünnung mit Wasser eine klare Lösung ergibt. Nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser wird das Zinn völlig entfernt. Aus der Lösung wird das 4,4'-Dimethoxy-3,3'-diaminodiphenylsulfon durch Ammoniakzusatz abgeschieden und am besten durch Umfällen gereinigt. Schmp. 241 bis 242° (u. Z.), Ausbeute: 60 bis 70%.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S$ Ber. C 54,53, H 5,23, N 9,09.

Gef. C 54,75, H 5,30, N 9,31.

Reduktion des 4,4'-Dioxy-3,3'-dinitrodiphenylsulfons.

Die Reduktion wird wie bei dem Dimethoxykörper durchgeführt. Wenn in die zinnfreie Lösung bei Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet wird, fällt

das 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminodiphenylsulfonchlorhydrat aus. Durch Umfällen wird es in 70%iger Ausbeute in Form feiner farbloser Nadeln erhalten.

$C_{12}H_{14}O_4N_2Cl_2S$ Ber. N 7,63, Cl 20,08. Gef. N 7,63, Cl 20,44.

Durch Zusatz von 10%igem Ammoniak wird daraus das freie Amin abgeschieden. Die Ausbeute ist schlecht. Nach dem Umkristallisieren aus 10%igem Äthanol zeigt das strohfarbene Diamin den Z. P. 227 bis 228°.

Gef. C 51,54, H 4,31, Asche 5,33.

Reduktion der 2,2'-Dimethoxydinitrodiphenylsulfone.

Beide Dinitrokörper werden in der gleichen Weise reduziert, wie es oben beschrieben ist. Das aus dem tieferschmelzenden Dinitrokörper erhaltliche Diamin wird wegen seiner Luft- und Lichtempfindlichkeit in einer Stickstoffatmosphäre abgeschieden. Es ist hellviolett. Z. P. 195 bis 205°. Ausbeute: 60%.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S$ Ber. C 54,53, H 5,23, N 9,09.
Gef. C 54,42, H 5,10, N 9,36.

Der höherschmelzende Dinitrokörper liefert in 80%iger Ausbeute das 2,2'-Dimethoxy-5,5'-diaminodiphenylsulfon. Z. P. 270 bis 271°.

Gef. C 54,71, H 5,14, N 9,19.

Darstellung des 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondicyanides-(3,3').

Das 4,4'-Dimethoxy-3,3'-diaminodiphenylsulfon wird mit Natriumnitrit diazotiert. Durch Eintropfen von Borfluorwasserstoffsäure bei —15° in die Tetrazoniumchloridlösung scheidet sich das Tetrazoniumborfluorid quantitativ ab. Dieses wird in Portionen in eine eisgekühlte, Kupferkaliumcyanid im Überschuß enthaltende Lösung eingetragen und bei Kühlung etwa 10 Stdn. gerührt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird mit absol. Äthanol ausgezogen, die alkohol. Lösung in Wasser gegossen und das so ausgeschiedene 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondicyanid-(3,3') aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 205 bis 206°. Ausbeute: 48%. Anwendung von Nickelsulfat statt des Kupfersulfates oder von Kupferpulver verschlechterten die Ausbeute.

$C_{16}H_{12}O_4N_2S$ Ber. C 58,53, H 3,68, N 8,53.
Gef. C 58,78, H 3,72, N 8,59.

Darstellung der Dicyanide des 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfons.

Beide Diamine werden in gleicher Weise diazotiert und über ihre Tetrazoniumborfluoride zu den Dicyaniden gemacht. Das Diamin vom Z. P. 195 bis 205° liefert in 50%iger Ausbeute das entsprechende Dicyanid. Schmp. 252 bis 253°.

Gef. C 58,59, H 3,67.

Aus dem Diamin vom Z. P. 270 bis 271° entsteht das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondicyanid-5,5'. Es wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 296 bis 297°. Ausbeute: 45%.

Gef. C 58,40, H 3,75.

Verseifung des 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondicyanides-(3,3').

Die Verseifung wird durch acht- bis zehnstündiges Kochen mit starker Schwefelsäure (1:2) vollzogen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die 4,4'-Dimethoxydiophenylsulfondikarbonsäure-(3,3') ab. Sie wird erst durch Umfällen (Ammoniak-Salzsäure), dann durch Umkristallisieren aus 30%igem Äthanol gereinigt. Schmp. 250°. Ausbeute: 50%.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, COOH 24,58.
Gef. C 52,59, H 3,87, COOH 24,75.

Die Identität dieser Säure mit der vom o-Kresol ausgehend erhaltenen wurde durch den depressionslosen Mischschmp., vor allem aber durch die Gleichheit der eutektischen Temperaturen der binären Mischungen jeder der beiden Säuren mit Salophen als Testsubstanz als auch durch die der ternären Mischung beider Säuren mit dieser Testsubstanz erwiesen.¹²

Verseifung der Dicyanide des 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfons.

Die Verseifung wird analog durchgeführt. Beide Säuren werden durch Ausfällen mit siedend heißer, verd. Salzsäure aus ihren heißen ammoniakalischen Lösungen gereinigt. Das Dicyanid vom Schmp. 252 bis 253° ergibt die Säure X. Z. P. 271 bis 274°. Ausbeute: 60%.

Gef. C 52,44, H 3,90, COOH 24,67, Asche 0,30.

Das Dicyanid vom Schmp. 296 bis 297° liefert die 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,5'. Z. P. 340 bis 341°. Ausbeute: 80%. Ihre Identität mit der aus dem p-Kresol hervorgehenden Säure wurde in gleicher Weise sichergestellt, wie für die 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-3,3'.

Gef. C 52,64, H 3,87, COOH 24,33.

*Kondensation des 4-Brom-o-Kresols zum
2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dibromdiphenylsulfid.*

Das 4-Brom-o-Kresol wird aus o-Kresol und Brom in eisessigsaurer Lösung in üblicher Weise dargestellt. Nach seiner Auflösung in absolutem Schwefelkohlenstoff wird bei — 5° überschüssiges Schwefeldichlorid, gelöst in Schwefelkohlenstoff, zutropft. Nach dem Abdestillieren des CS_2 wird das nicht umgesetzte Bromkresol mit Petroläther ausgezogen, der Rückstand in Äthanol gelöst und das durch Wasserzusatz gefällte Sulfid aus verd. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 165 bis 166°.

$C_{14}H_{12}O_2Br_2S$ Ber. C 41,61, H 2,99, Br 39,46.
Gef. C 41,87, H 2,90, Br 39,69.

¹² L. und A. Kofler, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

Darstellung des 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Erst wird obiges Sulfid durch Kochen mit Zink in alkalischer Lösung entbromt. Das gebildete 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfid wird nach Umfällen (Alkali-Säure, Alkohol-Wasser) aus verd. Methanol umkristallisiert. Schmp. 83,5 bis 85°.

$C_{14}H_{14}O_2S$ Ber. C 68,26, H 5,73. Gef. C 68,04, H 5,70.

Methylierung mit Dimethylsulfat ergibt daraus das 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfid, das aus verd. Methanol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80%. Schmp. 52 bis 53°.

$C_{16}H_{18}O_2S$ Ber. CH_3O 22,62. Gef. CH_3O 22,79.

Wird dieses Sulfid in eisessigsaurer Lösung am Wasserbad mit $KMnO_4$ oxydiert, so fällt nach dem Verdünnen mit Wasser das 2,2'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon aus. Weiße Blättchen aus verd. Äthanol. Schmp. 145°. Ausbeute: 82%.

$C_{16}H_{18}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92, CH_3O 20,26.
Gef. C 62,62, H 5,81, CH_3O 20,68.

Darstellung der 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-(3,3').

Die Oxydation des bei 145° schmelzenden Sulfons zur entsprechenden Säure wird so durchgeführt, wie es beim 4,4'-Dimethoxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon angeführt ist. Die Säure wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 210 bis 220°. Ausbeute: 75%. Sie ist nicht nur im Schmp., sondern auch in ihren Eigenschaften, vor allem in der Löslichkeit deutlich von der Säure X verschieden.

$C_{16}H_{14}O_8S$ Ber. C 52,45, H 3,85, S 8,79, $COOH$ 24,58.
Gef. C 52,58, H 3,92, S 8,75, $COOH$ 24,35.

Darstellung des 2,4'-Dimethoxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Nach Methylierung des p-Kresols wird durch Chlorsulfonsäure daraus das 3-Methyl-6-methoxybenzolsulfochlorid-(1) hergestellt. Durch Methylierung des 4-Brom-o-Kresols wird das 1-Methoxy-2-methyl-4-brombenzol bereitet. 11,7 g des Sulfochlorides und 15 g des Bromkörpers werden in 30 ccm absol. CS_2 gelöst und in Portionen mit 7 g $AlCl_3$ versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen wird 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann der CS_2 abdestilliert und das Reaktionsgemisch durch Eis und Salzsäure zersetzt. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe werden mit Wasserdampf abdestilliert. Das ausgeschiedene Sulfon wird aus 70%igem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 180 bis 181°. Ausbeute: 51%.

$C_{16}H_{18}O_4S$ Ber. C 62,72, H 5,92, S 10,46, CH_3O 20,26.
Gef. C 62,78, H 6,08, S 10,58, CH_3O 20,50.

In besserer Ausbeute (70%) kann dieses Sulfon aus dem 1-Methoxy-4-methylbenzol und dem 3-Methyl-4-methoxybenzolsulfochlorid-1 erhalten werden. Letzteres ist aus o-Kresol gewinnbar. Die Kondensation mit $AlCl_3$ wird analog durchgeführt, wobei die Reaktion lebhafter vor sich geht. Die nach beiden Wegen dargestellten Sulfone sind identisch.

Darstellung des 2,4'-Dioxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfons.

Die Entmethylierung des Dimethoxyproduktes wird durch Kochen mit AlCl_3 in xylolischer Lösung durchgeführt. Nach dem Zersetzen (Eis, HCl) wird die Xylolschicht heiß abgetrennt. Beim Erkalten fällt der Dioxykörper aus. Nach seiner Umfällung ($\text{NaOH}\cdot\text{HCl}$) wird er aus 20%igem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 182° . Ausbeute: 90%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 60,42, H 5,07, S 11,52.
Gef. C 60,63, H 5,16, S 11,37.

Das Sulfon läßt sich durch Acetylchlorid zum entsprechenden Diacetoxy-sulfon acetylieren. Schmp. 119 bis 120° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ Ber. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ 23,76. Gef. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ 24,36.

Das 2,4'-Dimethoxy-5,3'-dimethyldiphenylsulfon kann durch KMnO_4 , wenn auch träge, zur 2,4'-Dimethoxydiphenylsulfondikarbonsäure-5,3' oxydiert werden. Schmp. 278 bis 280° . Diese Säure ist mit der Säure X natürlich nicht identisch.

Gef. C 52,40, H 4,04, COOH 24,56.

Zusammenfassung.

Es werden einige Dioxyditolylsulfone dargestellt sowie mehrere ihrer Derivate und dabei ihre Formeln auf Grund der bekannten Konstitution von Dioxydiphenylsulfonen bewiesen.