Reaktionen mit Diacetylsulfid I*

Über die Einwirkung von Diacetylsulfid auf Chinone

Von

W. Metlesics

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Juli 1957)

p-Benzochinon, Toluchinon, 1,4- und 1,2-Naphthochinon werden mit Diacetylsulfid und katalytischen Mengen Borfluoridätherat umgesetzt. Die schwefelhaltigen Additionsprodukte entstehen in guter Ausbeute.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Dienon-Phenol-Umlagerung von Chinolacetaten[1–3] sollte das Diacetylsulfid (Ac_2O) geeignet sein, genauere Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu ermöglichen[4].

Für den Fall, daß sich das Ac_2S analog dem Acetanhydrid (Ac_2O) verhält, müßten Hydroxylverbindungen zu schwefelfreien Substanzen acetyliert werden:

$$ROH + Ac_2S \xrightarrow{\text{Katalysator}} ROAc + AcSH.$$

Der Versuch entspricht der Erwartung: Aus Hydrochinon wird beim Behandeln mit Ac_2S und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure das Hydrochinondiacetat in guter Ausbeute erhalten.

Bei der Umsetzung von Chinonen mit Ac_2S unter den Bedingungen der *Thiele*schen Reaktion[5, 6] ist dagegen ein schwefelhaltiges Reaktions-

---

* Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, in Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *B. Witkop* und *S. Goodwin*, Exper. 8, 377 (1952).

[2] *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. 85, 637 (1954).

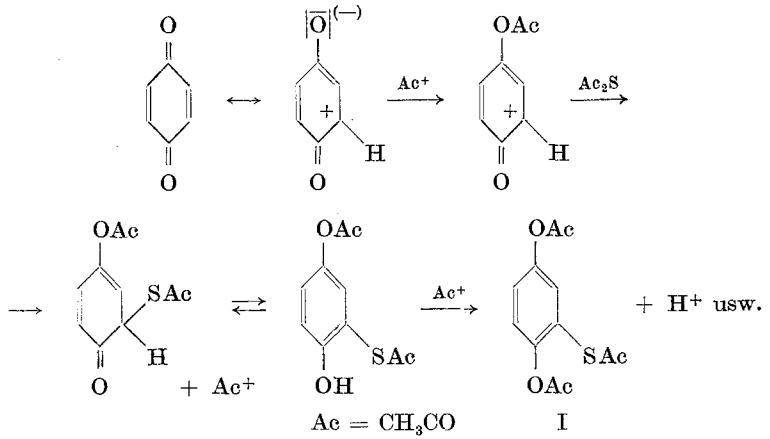
[3] *S. Goodwin* und *B. Witkop*, J. Amer. Chem. Soc. 79, 179 (1957).

[4] Entsprechende Versuche sollen in Kürze veröffentlicht werden.

[5] *J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1247 (1898).

[6] *J. Thiele* und *E. Winter*, Ann. Chem. 311, 341 (1900).

produkt zu erwarten. Den Bildungsmechanismus kann man in Analogie zu den Anschauungen von *H. A. E. Mackenzie* und *E. R. S. Winter*[7] folgendermaßen formulieren:



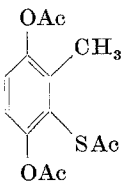
Ac = CH_3CO I

Tatsächlich kann man die Substanz I nach stark exothermer Reaktion in 70%iger Ausbeute isolieren. Zum Vergleich wurde das 2-Mercaptohydrochinon[8] acetyliert und die gleiche Verbindung erhalten.

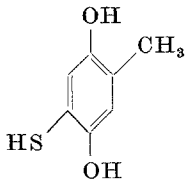
Als Katalysator erweist sich BF_3-Ätherat[9] als besonders günstig, da es beim Zusatz zu reinem Ac_2S keine Zersetzung hervorruft. Auch zeigte sich bei der genaueren Untersuchung der Reaktion von Ac_2S und p-Benzochinon, daß die Menge des als Nebenprodukt stets gebildeten Hydrochinondiacetats bei Verwendung von Perchlorsäure, p-Toluolsulfosäure oder konz. Schwefelsäure zunimmt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist gegenüber den Versuchen mit Ac_2O etwas erschwert. Da das Ac_2S unter milden Bedingungen nicht verseift wird, muß es durch Destillation entfernt werden.

Der Umsatz von Toluchinon mit Ac_2S und BF_3-Ätherat liefert in etwa 75%iger Ausbeute ein kristallisiertes Acetatgemisch, das sich



II



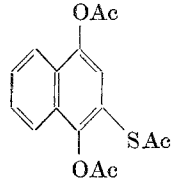
III

[7] Trans. Faraday Soc. **44**, 159, 171, 243 (1948).
[8] *W. Alcalay*, Helv. Chim. Acta **30**, 578 (1947).
[9] Vgl. *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3165 (1948).

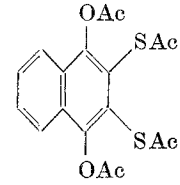
leicht trennen läßt. Aus Eisessig wird als schwerer lösliche Substanz das Acetat vom Schmp. 94 bis 97° (II?) in 45%iger Ausbeute isoliert. Die Verseifung der Mutterlauge ergibt das bei 178° schmelzende Thiophenol III, das, bezogen auf Toluchinon, in einer Ausbeute von 17% d. Th. anfällt.

Die beiden Produkte ließen sich durch Mischprobe mit den nach *P. Karrer* und *P. C. Dutta* durch Addition von $Na_2S_2O_3$ an Toluchinon und nachträgliche Reduktion dargestellten Thiophenolen bzw. deren Acetylverbindungen identifizieren. Das Mengenverhältnis der zwei entstehenden Substanzen ist bei beiden Methoden annähernd das gleiche. Während die Konstitution von III durch Synthese als bewiesen gilt, ist die Formel II von *P. Karrer* und *P. C. Dutta* auf Grund synthetischer Versuche in der Reihe der Methyltocole nur wahrscheinlich gemacht[10].

Der Umsatz des 1,4-Naphthochinons mit Ac_2S und BF_3 liefert neben einer Spur der Verbindung V in hoher Ausbeute das Triacetat des 1,4-Dihydroxy-2-mercapto-naphthalins IV.



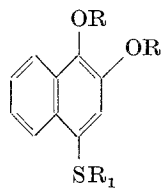
IV



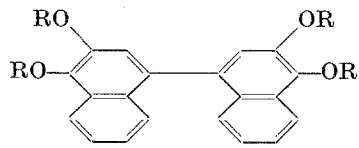
V

Beide Substanzen lassen sich durch Entschwefeln mit *Raney*-Ni in 1,4-Diacetoxy-naphthalin überführen, außerdem ergibt die $KMnO_4$-Oxydation von V in alkalischem Medium Phthalsäure. Die Konstitution der beiden Substanzen erscheint damit eindeutig bestimmt.

1,2-Naphthochinon schließlich liefert die erwartete Substanz VI nur in 42%iger Ausbeute. Dieses Triacetat erwies sich als identisch mit einem nach Acetylieren von VII[11] erhaltenen Präparat.



VI R = R_1 = Ac
VII R = H
R_1 = Ac

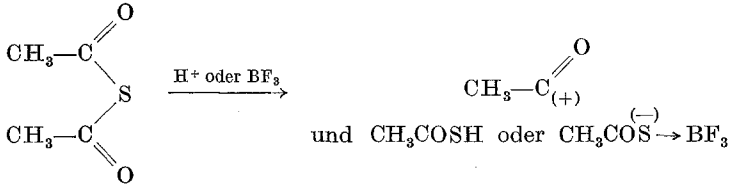


VIII R = Ac
IX R = OCH_3

[10] Helv. Chim. Acta **31**, 2080 (1948).
[11] *B. Ghosh* und *S. Smiles*, J. Chem. Soc. London **105**, 1396 (1914).

Daneben entsteht in 25%iger Ausbeute die Verbindung VIII, deren Konstitution sich nach Verseifung und Überführung in das 3,4,3′,4′-Tetramethoxy-1,1′-dinaphthyl (IX) durch Mischprobe mit einem authentischen Präparat[12] beweisen ließ. Die Verbindung VIII ist als das Produkt einer reduktiven Acetylierung aufzufassen und könnte aus dem bei Reaktionen des 1,2-Naphthochinons oft beobachteten „β-Dinaphthyldichinhydron“[13, 14] entstanden sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Bildung der in der Hauptsache erhaltenen Reaktionsprodukte läßt sich zwanglos erklären, wenn man für das Ac_2S das Polarisierungsschema des Ac_2O[7, 15] übernimmt.



Kation- und Anionanteil dieses mit Schwefel „markierten“ Acetanhydrids sind somit auf Grund der erhaltenen Reaktionsprodukte zu erkennen.

Versuche, verschiedene Aldehyde und Ketone mit Ac_2S umzusetzen, brachten unerwartete Ergebnisse und sollen später veröffentlicht werden.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Ausgangsmaterialien: Das Diacetylsulfid ließ sich nach den Angaben von *W. A. Bonner*[16] durch Umsatz von reiner Thioessigsäure mit frisch destilliertem Acetylchlorid darstellen. Die Chinone wurden umkristallisiert und vor Gebrauch sublimiert; das 1,2-Naphthochinon roh eingesetzt. Als Katalysator fand BF_3-Methylätherat (Fluka) Verwendung.

Einwirkung von Diacetylsulfid auf Chinone: In ein Gemisch von 16 ml Ac_2S (0,15 Mol) und 0,3 ml BF_3-Ätherat wird unter kräftigem Rühren 0,025 Mol des Chinons in kleinen Portionen zugegeben. Die Temperatur steigt rasch auf 40 bis 45° und wird dort durch schwache Kühlung gehalten. Nach Zugabe des Chinons wird so lange gerührt, bis das Reaktionsgemisch Zimmertemp. erreicht hat. Die entstandene tiefgefärbte Lösung wird mit Äther verdünnt, mit $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt und abgedampft. Das überschüssige Ac_2S wird im Wasserstrahlvak. entfernt und der Destillationsrückstand wie weiter unten angegeben verarbeitet.

---

[12] *F. Straus, O. Bernoully* und *P. Mautner*, Ann. Chem. **444**, 165 (1925).

[13] *L. F. Fieser* und *M. A. Peters*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 793 (1931).

[14] *H. Cassebaum* und *W. Langenbeck*, Chem. Ber. **90**, 339 (1957).

[15] *H. Burton* und *P. F. G. Praill*, Quart. Rev. Chem. Soc. London **6**, 302 (1952).

[16] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4270 (1950).

B. Spezielles

Reaktion mit Hydrochinon: 1,1 g Hydrochinon wurden unter Zusatz von einigen Tropfen konz. H_2SO_4 und 4,2 ml Ac_2S zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen kristallisierte Hydrochinondiacetat aus, das nach Aufarbeitung der Mutterlauge und Umlösen aus Methanol in 80%iger Ausbeute mit einem Schmp. von 122 bis 125° erhalten wurde.

Reaktion mit p-Benzochinon: Eine Destillation des Abdampfrückstandes bei 0,01 Torr im Kugelrohr ergab bei 120° Badtemp. eine sehr geringe Menge eines gelben Sublimats. Dieses ließ sich nach Reinigung leicht als Hydrochinondiacetat identifizieren. Bei 150 bis 180° ging ein rotes, zähes Öl über, das nach neuerlicher Destillation bei 140 bis 160° durch Anreiben zur Kristallisation gebracht werden konnte. Zweimaliges Umlösen aus Äther-Petroläther lieferte in 70%iger Ausbeute Kristalle mit dem Schmp. 43 bis 48° (I). Schmp. und Mischschmp. mit einem durch Acetylieren von 2-Mercapto-hydrochinon erhaltenen Präparat lagen in gleicher Höhe.

$C_{12}H_{12}O_5S$ (I). Ber. S 12,0, CH_3CO 48,1. Gef. S 11,5, CH_3CO 48,0.

Reaktion mit Toluchinon: Der Abdampfrückstand ließ sich bei 0,01 Torr und 170 bis 190° destillieren und ergab ein gelbes Öl, aus dem mit Eisessig Kristalle mit dem Schmp. 80 bis 90° in 76%iger Ausbeute gewonnen wurden. Aus diesem Gemisch konnten durch Umlösen mit Eisessig 45% d. Th. an II mit dem Schmp. 94 bis 97° erhalten werden.

$C_{13}H_{14}O_5S$ (II). Ber. S 11,4, CH_3CO 45,7. Gef. S 11,2, CH_3CO 45,2.

Im Gemisch mit einem aus 2-Methyl-?-mercapto-hydrochinon[10] (vgl. S. 538) durch Acetylierung mit Ac_2O und H_2SO_4 dargestellten Präparat war keine Depression des Schmp. zu beobachten. Die gesammelten Mutterlaugen von II wurden mit 5%iger methylalkohol. H_2SO_4 5 Stdn. im N_2-Strom verseift. Nach Aufarbeitung der Verseifungslösung ließen sich Kristalle isolieren, die aus Benzol umgelöst bei 173 bis 178° schmolzen und mit 2-Methyl-5-mercaptohydrochinon durch Mischprobe identifiziert wurden (III). Die Ausbeute betrug 17% d. Th.

Reaktion mit 1,4-Naphthochinon: Nach dem Entsäuern der Ätherlösung und Stehen über Nacht hatten sich Kristalle mit dem Schmp. 180 bis 193° in 3%iger Ausbeute abgeschieden. Umlösen aus Eisessig lieferte eine Substanz mit dem Schmp. 195 bis 198° (V).

$C_{18}H_{16}O_6S_2$ (V). Ber. C 55,10, H 4,11, S 16,3, CH_3CO 43,9.
Gef. C 55,76, H 4,11, S 16,7, CH_3CO 42,0.

Diese Substanz gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Alkali und der üblichen Aufarbeitung Phthalsäureanhydrid. Die Behandlung von V in siedend alkohol. Lösung mit der 10fachen Menge *Raney*-Ni lieferte nach entsprechender Aufarbeitung reines 1,4-Diacetoxynaphthalin.

Nach Abtrennen der geringen Menge V wurde die äther. Lösung eingedampft und die Hauptmenge des Ac_2S bei 15 Torr entfernt. Aus dem Rückstand konnten beim Stehen in Methanol in 80%iger Ausbeute Kristalle mit dem Rohschmp. 117 bis 120° erhalten werden. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol und Eisessig lag der Schmp. bei 121 bis 123° (IV).

$C_{16}H_{14}O_5S$ (IV). Ber. C 60,38, H 4,43, S 10,1, CH_3CO 40,6.
Gef. C 60,93, H 4,71, S 9,4, CH_3CO 39,9.

Auch IV ließ sich durch Behandeln mit *Raney*-Ni in 80%igem siedenden Alkohol glatt zu 1,4-Diacetoxynaphthalin entschwefeln.

Reaktion mit 1,2-Naphthochinon: Nach Zusatz von Äther zum Reaktionsgemisch fiel in 25%iger Ausbeute eine weiße mikrokristalline Substanz an, die nach Umlösen aus CH_2Cl_2-Aceton bei 133 bis 135° sehr stark sinterte, aber erst bei wesentlich höherer Temperatur klar durchgeschmolzen war, wie es für die Substanz VIII in der Literatur[12] beschrieben ist. Diese Substanz ließ sich durch Behandeln mit alkohol. Kalilauge und einem Überschuß von Dimethylsulfat in einen Tetramethyläther überführen, dessen Konstitution durch Mischprobe mit einem auf anderem Wege[12] dargestellten 3,4,3′,4′-Tetramethoxy-1,1′-dinaphthyl (IX) bewiesen werden konnte. Die Mutterlauge von VIII lieferte nach Abdestillieren des Äthers und des Ac_2S und Aufnehmen des Rückstandes in Methanol Kristalle vom Schmp. 145 bis 150°. Diese konnten durch Umlösen aus Eisessig gereinigt werden und schmolzen dann bei 154 bis 156° (VI). Die Ausbeute betrug 42% d. Th.

$C_{16}H_{14}O_5S$ (VI). Ber. S 10,1, CH_3CO 40,6. Gef. S 10,4, CH_3CO 41,1.

Ein nach *B. Ghosh* und *S. Smiles*[11] dargestelltes 1,2-Dihydroxy-4-acetylmercapto-naphthalin wurde mit Ac_2S und H_2SO_4 acetyliert und ergab nach der üblichen Aufarbeitung Kristalle, deren Schmp. und Mischschmp. mit VI in gleicher Höhe lagen.

Dem Vorstand des II. Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Die Analysen führte Herr Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium der II. Chemischen Institutes aus.

Die Vergleichssubstanzen und Ausgangsmaterialien wurden von Frau stud. chem. *M. Münster* dargestellt.