

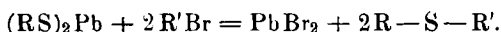
**464. Ed. Bourgeois: Ueber die Einwirkung der Monobrom-  
derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Blei-  
mercaptide.**

[III. Mittheilung über die aromatischen Sulfide.]

(Eingegangen am 12. August.)

Man weiss, dass die Monohalogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, in denen das Halogenatom unmittelbar am cyclischen Kern haftet, eine bemerkenswerthe Trägheit gegenüber der substituierenden Einwirkung der Mehrzahl der Reagentien besitzen. Diese fast völlige Reaktionsunfähigkeit unterscheidet sie in hohem Maasse von den entsprechenden Verbindungen der aliphatischen Reihe.

Krafft und ich haben in diesen Berichten indessen schon gezeigt<sup>1)</sup>, dass sich derartige Bromderivate verhältnissmässig leicht mit den Bleisalzen der aromatischen Mercaptane umzusetzen vermögen, gemäss der Gleichung:



Seitdem habe ich den Gang dieser Reaction einem genauen Studium unterworfen und constatirt, dass die Doppelzersetzung in zwei Phasen stattfindet, deren erste sich in einer grossen Anzahl von Fällen sehr glatt und regelmässig unter solchen Bedingungen vollzieht, dass ihr quantitatives Studium meines Dafürhaltens keine unüberwindlichen praktischen Schwierigkeiten bietet. Ebenso bestätigen diese sorgfältigeren Versuche die Richtigkeit meiner Voraussetzung, welche die Veranlassung zu diesen Untersuchungen gewesen ist, dass nämlich diese Reaction zum Messen der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der cyclischen Bromderivate verwendet werden kann. Nun ist die Kenntniss dieser Geschwindigkeiten nicht ohne reelles Interesse: erstens würde sie mit einiger Strenge zu bestimmen gestatten, welchen Einfluss die Grösse und Structur des Kohlenstoffcomplexes, sowie die chemische Natur und die relative Stellung der anderen Atome oder Atomgruppen, welche mit dem letzteren vereinigt sind, auf die Bindungsfestigkeit des Halogens ausüben; dann würde sie aber auch, wie ich glaube, einiges Licht auf die Beziehungen werfen, welche zwischen dem statischen Zustande der Kohlenstoffkerne und ihrer Reaktionsfähigkeit bestehen müssen.

Bevor ich diese Reaktionsgeschwindigkeit indessen einem vergleichenden Studium unterwarf, hatte ich mich zunächst davon zu überzeugen, dass sich die Reaction auch wirklich auf die verschiedenen in Betracht kommenden Atomgruppen übertragen liess. Es mussten demnach zunächst vor den quantitativen Messungen in jeder Reihe

<sup>1)</sup> F. Krafft, diese Berichte 23, 2368; F. Krafft und Ed. Bourgeois ibid. 23, 3048; Ed. Bourgeois ibid. 24, 2264.

qualitative Untersuchungen stattfinden, deren erste Resultate ich im Folgenden auseinandersetzen will.

In der gegenwärtigen Mittheilung werde ich meine sämtlichen Beobachtungen darlegen, welche sich auf die Einwirkung der Mono-halogenderivate der cyklischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  und  $C_nH_{2n-12}$  auf die Bleisalze der Thiole der fetten und der aromatischen Reihe beziehen. Es zerfällt diese Mittheilung in zwei Theile. In dem ersten werden die Bedingungen angegeben, welche die Reagentien nothwendigerweise erfüllen müssen, und die Vorsichtsmaassregeln, damit die Reaction ermöglicht wird und sich regelmässig vollzieht, während im zweiten die praktische Darstellungsweise der aromatischen Sulfide geschildert und insonderheit einige neue Vertreter dieser Körperklasse beschrieben werden.

#### *Allgemeiner Theil.*

Um aromatische Sulfide durch Umsatz der Haloödverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Mercaptiden zu erhalten, hatten Krafft und ich von Anbeginn unserer Versuche die Bromderivate der Kohlenwasserstoffe und die Bleisalze der Thiole verwendet. Die umfassendsten Versuche, welche ich seitdem zum Vergleiche mit anderen Halogenderivaten und anderen Metallsalzen angestellt habe, zeigten mir, dass in der That ein Gemenge des Bromids mit den Bleisalzen der Mercaptane für die Reaction am geeignetsten und häufig einzig anwendbar ist.

Die Bleisalze der Thiole besitzen, ohne durch die Hitze so leicht zerstörbar zu sein, wie die Salze der anderen Schwermetalle, nicht die Festigkeit, welche die Alkaliverbindungen so schwer angreifbar für die Halogenderivate der cyklischen Kohlenwasserstoffe macht. Sie lassen sich überdies leicht und schnell darstellen und lösen sich fast ausnahmslos verhältnissmässig gut in der Wärme in den Halogenderivaten auf, so dass sich mit ihrer Hilfe eine sehr innige Mischung der Reagentien erreichen lässt.

Andererseits lassen sich die Monochlorderivate der cyklischen Kohlenwasserstoffe nicht verwenden, denn ihre grosse chemische Trägheit bewirkt, dass sie unterhalb der eignen Zersetzungstemperatur des Mercaptids nicht in Reaction treten. Die Jodderivate endlich, welche auf die Bleisalze der Thiole schon bei ziemlich niedriger Temperatur ( $125-140^\circ$ ) kräftig reagiren, lassen sich nicht bequem bereiten, ausserdem vereinigen sie sich leicht mit den Sulfiden unter Bildung von Sulfinjodiden, so dass die Haupt- durch Nebenreactionen beeinträchtigt werden. Aus diesen Gründen sind fast immer die Bromide angewendet.

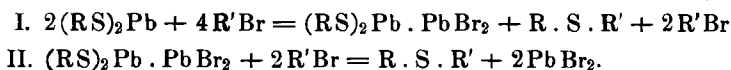
Um fernerhin zu prüfen, ob die Bleisalze gewisser Thiole sich der Reaction zugänglicher erweisen würden als die anderer, und um

mich zugleich davon zu überzeugen, ob sich die Methode ganz allgemein zur Darstellung aller aromatischen Sulfide eignet, habe ich Brombenzol, die drei Bromtoluole, die drei asymmetrischen Bromxylole, Brommesitylen, sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromnaphtalin auf die Bleisalze des Aethyl-, beziehungsweise Propyl-, *i*-Butyl-, *i*-Amyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyl-, *p*-Tolyl- und Phenylmercaptans, sowie des Phenylendisulphhydrats zur Einwirkung gebracht. Vom Bleisalz des Aethylmercaptans an, welches schon bei  $150^{\circ}$  durch Wärme zersetzt wird, bis zu dem des Phenylmercaptans, welches sich erst oberhalb  $260^{\circ}$  zersetzt, bilden diese Verbindungen hinsichtlich ihrer molekularen Festigkeit eine aufsteigende Reihe. Hinsichtlich der in Benutzung genommenen Bromderivate sei aber bemerkt, dass sie sich fast alle durch unmittelbare Einwirkung des Broms auf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten lassen, sie sind also, als Producte directer Substitution, ihrer Structurform nach am meisten widerstandsfähig und folglich zu der Doppelzersetzung am wenigsten geeignet. Die Thatsache, dass sie trotzdem mit Leichtigkeit reagiren ist um so beweisender und gestattet den Schluss, dass ihre Isomeren, bei denen das Halogen am Kern weniger fest haftet, weil man sie nicht direct erzeugen kann, noch fähiger sein werden, sich mit den Bleithiolaten unter Bildung von Thioäthern umzusetzen.

Wie verhält sich nun bei einer normalen Reaction ein Gemenge des Bromids mit den Bleisalzen der Mercaptane?

Der dicke Brei, welchen die Mischung  $(RS)_2Pb + 2R'Br$  bildet, nimmt beim Erhitzen zunächst eine dunkle Färbung an und verwandelt sich in eine homogene rothe Flüssigkeit, welche als eine rein physikalische Auflösung des Bleisalzes in dem organischen Bromid zu betrachten ist; denn das Mercaptid scheidet sich beim Erkalten unverändert als krystallinische Masse wieder aus. Erhitzt man aber weiter, so erscheinen allmählich gegen  $175-180^{\circ}$  inmitten der rothen Flüssigkeit grünlich-gelbe glänzende Blättchen, die nach der allgemeinen Formel  $(RS)_2Pb \cdot PbBr_2$  zusammengesetzt sind. Beschleunigen lässt sich die Reaction, ohne dass der Niederschlag sich seiner Zusammensetzung nach ändert, durch Erhöhen der Temperatur auf  $200-205^{\circ}$ . Dieses Mercaptobleibromid wird durch das organische Bromid weniger leicht angegriffen als das Mercaptid selbst. Es reagirt seinerseits erst über  $220^{\circ}$ .

Die Reaction verläuft also in zwei Phasen, zuerst bildet sich neben dem Thioäther das Mercaptobleibromid und dann wird das letztere durch den Ueberschuss des organischen Bromids (50pCt. der Gesamtmenge) unter Erzeugung von Thioäther und Bleibromid zersetzt:



Die siebenunddreissig verschiedenen Mischungen der Bromide mit den Bleimercaptiden der aromatischen Reihe, welche ich besonders studirt habe, verhielten sich sämmtlich in analoger Weise, aber anders als die Mischungen der Bromide mit den Bleisalzen der aliphatischen Mercaptane; eine Verschiedenheit, welche durch die bedeutend geringere Festigkeit der Bleisalze der fetten Thiole ihre Erklärung findet.

Kennt man jetzt den schematisch sich vollziehenden normalen Verlauf der Doppelzersetzung, so wird es genügen, jede dieser Phasen rasch zu prüfen und die störenden Einflüsse zu schildern, welche sich ihrem glatten Verlauf entgegenstellen können.

I. Die physikalische Lösung des Mercaptids in dem Bromderivat ist, zumal wenn es sich darum handelt, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, von der grössten Wichtigkeit. Der oben skizzirte normale Verlauf der Doppelzersetzung tritt nur nach völliger Auflösung des Bleisalzes in dem organischen Bromid ein, sie muss also unterhalb der Temperatur vorgenommen werden, bei welcher die eigentliche Reaction beginnt.

Die Bleisalze der Mercaptane, nach der Formel  $(RS)_2Pb$  zusammengesetzt, lösen sich in der Wärme mehr oder weniger leicht in den Monobromderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf; gewöhnlich genügen die theoretisch zur Umsetzung erforderlichen Mengen der Reagentien (1 Molekül des Mercaptids auf 2 Moleküle des Bromürs) auch zur Verflüssigung der Masse bei einer unterhalb  $175^{\circ}$  liegenden Temperatur. Einige Bleisalze, z. B. dasjenige des  $\beta$ -Naphthylmercaptans, sind indessen weniger leicht löslich und erfordern eine grössere Menge des Bromids. Es scheint mir die Löslichkeit der Bleisalze in Beziehung zu ihrer Schmelzbarkeit zu stehen und mit ihr zu wachsen. Ausserdem habe ich constatirt, dass manche Mercaptide sich in beinahe äquimolekularen Mengen der verschiedenen in Betracht kommenden cyclischen Bromderivate aufzulösen vermögen.

II. Erste Reactionsphase — Bildung des Mercaptobrombleis. Die sämmtlichen zu den Versuchen verwendeten Bromderivate treten zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  in Reaction, welches Thiolbleisalz hierzu auch benutzt werden mag. Es scheint hiernach die Molekularbeständigkeit dieses Salzes auf die Temperatur, bei welcher die Doppelzersetzung eintritt, keinen bemerkbaren Einfluss auszuüben; diese beginnt erst dann, wenn die wirkende Kraft der Brommoleküle einen gewissen Werth erreicht hat und ist gänzlich unabhängig von der mehr oder minder weit fortgeschrittenen Zersetzung des Mercaptids. Es folgt hieraus, dass die Reaction mit allen solchen Mercaptiden nicht durchführbar ist, welche nicht eine Temperatur von  $180$ — $190^{\circ}$  ohne zerstört zu werden vertragen können, aber andererseits auch dass diejenigen beständigeren Mercaptide, welche sich erst gegen  $200$ — $210^{\circ}$  zersetzen, z. B. *i*-Amylmercaptid, zu einer normalen

Reaction nicht praktisch verwendbar sind, selbst wenn die Mitteltemperatur der Masse nicht  $190^{\circ}$  übersteigt; man muss in der That die Energieausgabe berücksichtigen, welche dort erfolgt, wo zwei Moleküle der Reagentien sich gegenseitig umsetzen, eine Energie, welche die völlige Zersetzung der Nachbarmoleküle eines nicht genügend widerstandsfähigen Mercaptids veranlassen kann. Der Verlauf der Reaction ist während der ersten Phase somit nur dann regelmässig und quantitativ, wenn das Bleimercaptid sich nicht selbst unterhalb einer Temperatur von etwa  $220^{\circ}$  zersetzt und die doppelte Umsetzung unterhalb  $190^{\circ}$  bewerkstelligt wird.

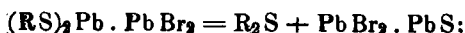
Aus diesem Satz ergibt sich als praktische Folgerung, dass die Bleisalze aller aliphatischen Thiole, wenigstens soweit sie bisher bekannt sind, zur Reaction ungeeignet sind, die der aromatischen Thiole erscheinen dagegen sämmtlich verwendbar, denn ihre Beständigkeit ist gross genug. Man wird indessen zum quantitativen Studium des Reactionsverlaufs dem Bleisalz des Phenylmercaptans den Vorzug vor den übrigen geben, weil seine Molekularfestigkeit uns mehr gegen jegliche Reactionsstörung sichert.

Die Bleisalze der aromatischen Polythiole, z. B. des Thioresorcins, besitzen eine zu grosse Molekularfestigkeit, sie werden von den Bromderivaten erst oberhalb  $300^{\circ}$  und zwar so schwierig und unregelmässig angegriffen, dass sich diese Reaction zur Darstellung der entsprechenden Bisulfide nicht eignet.

Wie ich oben bereits auseinandergesetzt habe, wirken alle Monobromide auf die Bleisalze der aromatischen Monothiole zwischen  $180$  und  $190^{\circ}$  ein. Es ist aber beachtenswerth, dass die aliphatischen Bromderivate, deren Reactionsfähigkeit mit vollem Rechte als unvergleichlich viel beträchtlicher angenommen wird als die der ähnlichen aromatischen Verbindungen, mit diesen auf die Bleisalze der Mercaptane bei genau der gleichen Temperatur ( $180-190^{\circ}$ ) reagiren. Obgleich die Structur des Hauptkerns, ebenso wie die Gegenwart, die Natur und die Stellung der Seitenketten auf die Reactionsgeschwindigkeit der Monobromderivate der Kohlenwasserstoffe einen sehr fühlbaren Einfluss haben, so setzen sich diese Verbindungen gleichwohl mit den Thiolsalzen stets bei sehr naheliegenden Temperaturen um.

III. Zweite Reactionsphase. Einwirkung der organischen Bromide auf die Mercaptobleibromide  $(RS)_2Pb \cdot PbBr_2$ . Sei es dass die Thiobleibromide wirklich eine grössere chemische Festigkeit besitzen als die Bleimercaptide, oder dass ihr Aggregatzustand sie für die Reaction weniger zugänglich macht, jedenfalls werden sie von den aromatischen Bromiden nur langsam und ungleichmässig angegriffen. Erst wenn die Temperatur auf  $225^{\circ}$ , bisweilen sogar auf  $230^{\circ}$  erhöht wird, geht die Reaction hinreichend schnell und voll-

kommen von statten. Eine solche Temperatursteigerung hat aber oft die Selbstzersetzung des Thiobleibromids gemäss der Gleichung zur Folge:



wenn das organische Bromid auf das Thiobleibromid also nur bei einer dem eigenen Zersetzungspunkt dieses letzteren naheliegenden Temperatur reagiren kann, wird die Doppelzersetzung durch Nebenwirkungen complicirt.

Uebrigens würde, selbst in günstigen Fällen, d. h. wenn diese Nebenreaction nicht eintritt, eine Messung der Geschwindigkeit von dem Augenblick an, wo die Reaction in die zweite Phase eintritt, nicht in Frage kommen; denn wir haben es hier mit einem Reactionssystem zu thun, bei welchem ein flüssiger Stoff auf einen festen mit unbestimmbarer Contactfläche einwirkt. Diese Phase bietet also nur dann Interesse, wenn es sich um die practische Darstellung der aromatischen Sulfide handelt, welche ihrerseits nur dann rein und genügender Ausbeute erhalten werden (92—95 pCt. der theoretisch berechneten Menge), wenn das Thiobleibromid sich selbst erst oberhalb etwa 235° zersetzt. Findet diese Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur statt, so ist das gesuchte Sulfid durch Nebenproducte verunreinigt und bildet sich überhaupt nur in geringerer Menge.

Schluss. Aus der Gesammtheit meiner Beobachtungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass alle Monobromderivate des Benzols, des Naphtalins und ihrer Homologen sich sehr leicht mit den Bleisalzen der aromatischen Monothiole umzusetzen vermögen. Von den beiden Phasen, welche diese Reaction durchläuft, kann die erste allein einem quantitativen Studium unterworfen werden: die Flüssigkeit der Masse, welche eine vollkommene Mischung der Reagentien sichert, die Entfernung des einen der gebildeten Producte durch Fällung, und endlich die Abwesenheit jeder secundären Reaction veranlassen einen völlig regelmässigen Verlauf der Doppelzersetzung, welche durch Messung der entstehenden Mercaptobleibromidmengen quantitativ verfolgt werden kann.

Ich studire augenblicklich das Verhalten der Bleimercaptide auf die Halogenderivate anderer Kohlenstoffcomplexe, um mich von der Möglichkeit zu überzeugen, dass auch hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden kann.

#### *Experimenteller Theil.*

Ogleich man eine ziemlich grosse Anzahl von Reactionen zur Darstellung des Phenylsulfids kennt, des einfachsten der völlig aromatischen Thioäther, so giebt es dennoch sehr wenige, welche zur Darstellung seiner Homologen angewendet werden könnten: die einen

geben nämlich so geringfügige Ausbeuten, dass man ihnen nur sehr geringen praktischen Werth beimessen darf, während die anderen nur sehr beschränkte Anwendung gefunden haben, dass sich über ihre allgemeine Verwendbarkeit bis jetzt kein Urtheil fällen liess. Auch konnten von den hierzu angegebenen Processen vor dem Beginne dieser Arbeit nicht mehr als zwei mit einigem Recht als Methoden aufgefasst werden, welche zur Bereitung aromatischer Sulfide allgemein und praktisch benutzbar sind: die eine besteht in der trockenen Destillation der Bleiverbindungen der aromatischen Mercaptane <sup>1)</sup>, die andere in der Einwirkung der Diazochloride auf Schwefelalkalien <sup>2)</sup>, oder besser auf die Alkalisalze der Mercaptane <sup>3)</sup>. Zweifellos vermag aber der hier beschriebene auf der Doppelzersetzung der Bromderivate der cyclischen Kohlenwasserstoffe mit den aromatischen Mercaptanen beruhende Process der Darstellung der aromatischen Sulfide angesichts seiner allgemeinen Anwendbarkeit, der Einfachheit der Manipulationen und der ausgezeichneten Ausbeuten den Vergleich mit allen anderen Methoden aushalten, ja in einer grossen Anzahl von Fällen wird man ihm sogar den Vorzug geben dürfen.

Ich habe oben den Verlauf dieser Reaction sehr genau auseinandergesetzt und die allgemeinen Reactionsbedingungen erläutert, sodass ich nicht nöthig habe, hier noch einmal darauf zurückzukommen. Was die Technik des Processes selbst anbelangt, so ist sie so einfach, dass ihre Schilderung fast überflüssig ist: man erhitzt das Gemisch des Mercaptids (1 Mol.) mit dem organischen Bromid ( $2\frac{1}{2}$ —3 Mol.) einige Stunden hindurch auf 225—230° und erschöpft das rohe Reactionsproduct mit Aether. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Extractionsrückstand dann unter vermindertem Druck destillirt. Zuerst geht hierbei das überschüssig angewendete organische Bromid und darauf das gesuchte Sulfid über, welches man sehr häufig, schon bei der ersten Rectification rein erhält.

Der praktische Werth dieser Methode hängt überhaupt nur von der mehr oder weniger grossen Schwierigkeit ab, welchen man bei der Beschaffung grösserer Mengen der Mercaptane begegnet. Deshalb will ich hier die Herstellung dieser kurz berühren.

Es giebt thatsächlich zwei allgemeine Darstellungsarten für die aromatischen Mercaptane: die eine besteht in der Reduction der Sulfo-

<sup>1)</sup> Vgl. Kekulé, Zeitschrift f. Chemie n. F. 3, 193 (1867); Stenhouse, Ann. d. Chem. 149, 250; R. Otto, Löwenthal u. v. Gruber, Ann. d. Chem. 149, 116; R. Otto, diese Berichte 12, 1176 und 13, 1289; Krafft und Schönherr, diese Berichte 22, 823.

<sup>2)</sup> Vgl. Griess, Ann. d. Chem. 137, 74 (1866); Graebe und Mann, diese Berichte 15, 1683; Purgotti, Gazzetta chimica italiana 20, 24.

<sup>3)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2471; vgl. auch Stadler, ebenda 17, 2078.

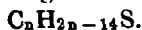
chloride mit nascirendem Wasserstoff und die andere in der Verseifung der durch Einwirkung von xanthogensaurem Natrium auf die Diazochloride erhältlichen Xanthogensäureäther durch Alkalien. Diese letztere Methode verdanken wir Leuckart <sup>1)</sup>, der sie in Gemeinschaft mit seinen Schülern vor längerer Zeit studirt hat. Sie liefert sehr zufriedenstellende Resultate und empfiehlt sich stets, wenn das Amido-derivat sehr viel leichter zu erhalten ist als das Sulfochlorid. Dem ersteren Process wird man aber immer den Vorzug geben, wenn man sich leicht die nöthigen Sulfosäuren verschaffen kann. Otto <sup>2)</sup>, welcher sie besonders studirt hat, empfiehlt, zuerst das sulfosaure Natrium in sulfinsaures Zink umzuwandeln und dieses dann in der Kälte durch Zink und Salzsäure zu reduciren. Viel einfacher, schneller und mit sehr guten Ausbeuten ergab dagegen die Reduction der zuvor gereinigten Sulfochloride oder auch des Rohproducts aus Phosphorpentachlorid und sulfonsaurem Natrium mittels verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub <sup>3)</sup>.

Um z. B. das Thiophenol darzustellen, füge ich nach und nach in ein Gemisch von 400 Theilen Schwefelsäure, 1200 Theilen Wasser und 200 Theilen Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° und beständigem Umrühren entweder 100 Theile von reinem Phenylsulfochlorid (corr. Siedepunkt = 120.5° bei 12 mm Druck) oder das Rohproduct aus 117 Theilen Phosphorpentachlorid und 100 Theilen trocknen phenylsulfonsauren Natriums. Man lässt einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig ist, treibt das Thiophenol mit Dampf über, entzieht es dem Destillat wieder mit Aether und rectificirt es.

Das völlig reine Thiophenol siedet bei 169.5° (corr.) unter 760 mm Druck. Ausbeute: 80—85 pCt.

Behandelt man in gleicher Weise das *p*-Tolylsulfochlorid (Schmp. 69°; Siedep. 136.5° unter 11 mm Druck), so erhält man das Thiokresol in einer Ausbeute von 70—75 pCt. Das rohe  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylsulfochlorid liefert nur etwa 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Mercaptan.

Aromatische Sulfide, welche sich von Benzol und seinen Homologen ableiten.



Die Anzahl der Sulfide, welche man von den bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten kann, ist sehr beträchtlich, indessen sind bis zur Gegenwart nur vier derselben beschrieben.

<sup>1)</sup> Leuckart, D. R.-P. 45120 (25. März 1887) und Journ. f. prakt. Chem. 149, 184.

<sup>2)</sup> Schiller und Otto, diese Berichte 9, 1587.

<sup>3)</sup> vergl. auch Krafft und Schönherr, diese Berichte 22, 822.



Eine grosse Anzahl derselben habe ich durch Einwirkung verschiedener Bromderivate auf die Bleisalze des Thiophenols und des Thio *p*-kresols hergestellt; es genügt, die Mischung der Reagentien ungefähr 6—8 Stunden auf etwa 230° zu erhitzen. Sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht 235° übersteigt, so vollzieht sich die Doppelzersetzung überaus glatt und das erhaltene Sulfid ist sehr rein. Unterwirft man das gelbliche durch Extraction mit Aether gewonnene Oel der Destillation, so steigt das Thermometer schnell, sobald das überschüssig angewendete organische Bromid entfernt ist, bleibt dann aber constant, bis der Kolbeninhalt überdestillirt, wobei nur ein höchst unbedeutender schwärzlicher Rückstand hinterbleibt: man erhält also schon bei der ersten Destillation ein reines Sulfid.

Durch achtstündiges Erhitzen der verschiedenen Bromid-Mercaptide, welche in dieser Mittheilung behandelt werden, auf 230° erhielt ich im Mittel 86—87 pCt. der von der Theorie geforderten Menge an Sulfid; selbst wenn die Erhitzung noch mehrere Stunden fortgesetzt wurde, erhöhte sich die Ausbeute niemals über 94 pCt. Der in Aether unlösliche Rückstand, im Wesentlichen aus Bleibromid bestehend, enthielt noch etwas nicht in Reaction getretenes Mercaptid, welches sich beim Ansäuern des Rückstandes leicht erkennen liess. Da die Hypothese einer begrenzten Reaction auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar ist, so glaube ich, dass die völlige Durchführung der Reaction daran scheitert, dass Theilchen des noch unzersetzten Mercaptobleibromids in Berührung mit dem Bleibromid mechanisch eingeschlossen werden.

#### Phenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$ .

Ich habe wohl nicht nöthig, hier auf die zahlreichen zur Darstellung des Phenylsulfids praktisch verwendbaren Reactionen einzugehen, sie dürfen als allgemein bekannt angesehen werden. Mehrere unter ihnen, so besonders die kürzlich von Krafft und Vorster <sup>1)</sup> angegebene, lassen sich bequem benutzen und geben zufriedenstellende Resultate. Die Einwirkung des Brombenzols auf das Bleisalz des Thiophenols bietet indessen unter ihnen den Vortheil, dass sie unmittelbar ein reines Product liefert, welches von Sulphydrat und Polysulfureten frei ist, die bei jedem anderen Process die Begleiter des Phenylsulfids zu spielen pflegen. Aus Anlass der völligen Reinheit des so erhaltenen Sulfids, prüfte ich von Neuem die hauptsächlichsten Eigenschaften dieses Körpers, obgleich sich schon so viele Autoren mit ihm beschäftigt haben.

Das Phenylsulfid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche in völlig reinem Zustande nur einen schwachen und zwar

<sup>1)</sup> Durch directe Substitution der  $SO_2$ -Gruppe gegen Schwefel im Sulfobenzid (Krafft und Vorster, diese Berichte 26, 2814).

keinen unangenehmen Geruch besitzt. Dieses fast geruchlose Product nimmt aber beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke den lauchartigen Geruch an, welchen man ihm gewöhnlich zuschreibt, um ihn bei erneuter Destillation unter vermindertem Drucke, bei welcher die ersten und die letzten übergehenden Tropfen verworfen werden, wieder zu verlieren. Alle aromatischen Sulfide, welche ich untersucht habe, verhalten sich in derselben Weise, was mich zu der Annahme veranlasst, dass der schlechte Geruch, den sie manchmal besitzen, ihnen nicht eigenthümlich ist, sondern von Spuren von Verunreinigungen herrührt, welche durch Destillation nicht immer leicht zu entfernen sind. Finck ist bei den aliphatischen Mercaptanen zu demselben Schluss gelangt <sup>1)</sup>.

Auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt, wird das Phenylsulfid zähe, es erstarrt aber nicht. Die Bestimmung seines Siedepunkts unter verschiedenen Drucken lieferte mir die folgenden (corr.) Werthe:  $296^{\circ}$  bei 760 mm;  $213^{\circ}$  bei 100 mm;  $189.5^{\circ}$  bei 50 mm;  $151.5^{\circ}$  bei 11 mm <sup>2)</sup>. Sein specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$  beträgt 1.1290 bei  $0^{\circ}$ ; 1.1166 bei  $15^{\circ}$  und 1.1040 bei  $30^{\circ}$ . Es stimmen diese Zahlen mit den von Krafft und Vorster <sup>3)</sup> gefundenen (1.1300 bei  $0^{\circ}$  und 1.1175 bei  $15.2^{\circ}$ ) fast völlig überein.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}S$ .

Procente: C 77.41, H 5.37.

Gef. » » 77.40, 77.39, » 5.40, 5.46.

Behandelt man das Phenylsulfid in essigsaurer Lösung mit Brom (2 Mol. Br auf 1 Mol.  $(C_6H_5)_2S$ ), so verwandelt es sich in das von Krafft vor längerer Zeit erhaltene Dibromderivat, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $111.5^{\circ}$  schmilzt und bei  $225-226^{\circ}$  (11 mm Druck) siedet. Die hierbei entfallenden Mutterlaugen enthielten ein gelbliches Oel, welches in einer Kältemischung erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren schmolz dieser Körper bei  $25.7^{\circ}$  (corr.). Er stellt ein Monobromderivat des Phenylsulfids vor und geht bei Weiterbehandlung in das oben erwähnte Dibromid über.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9SBr$ .

Procente: C 54.33, H 3.39, Br 30.18.

Gef. » » 54.40, » 3.54, » 29.99.

Wird Phenylsulfid in essigsaurer Lösung auf dem kochenden Wasserbade durch einen geringen Ueberschuss von Permanganat oder

<sup>1)</sup> Finck, diese Berichte 27, 1239.

<sup>2)</sup> Die in dieser Mittheilung angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind mit Hilfe einer Reihe von Thermometer bestimmt worden, von denen jedes 50 Thermometergrade enthielt, die ihrerseits in halbe Grade getheilt und sorgfältig geprüft waren.

<sup>3)</sup> Krafft und Vorster, diese Berichte 26, 2814.

Chromsäure oxydirt, so geht es in das bei 125° (corr.) schmelzende Phenylsulfon über<sup>1)</sup>.

### Phenyltolylsulfide.

Die drei der Theorie nach möglichen Phenyltolylsulfide habe ich durch Einwirkung der drei Bromtoluole auf das Bleisalz des Phenylmercaptans bei 230° dargestellt. Die Reinheit der so erhaltenen Sulfide hängt allein von derjenigen der benutzten Bromtoluole ab, auch habe ich bei ihrer Herstellung darauf die grösste Sorgfalt verwendet, dass jedes derselben von seinen Isomeren völlig frei war.

Das *p*-Bromtoluol gewann ich durch Einwirkung von Brom auf Toluol: es schmolz bei 28.5° und siedete bei 184.2° (corr.) unter 760 mm Druck (Feitler giebt hierfür 183.57° unter 758 mm Druck an)<sup>2)</sup>.

Das *m*-Bromtoluol erhielt ich nach Wroblewsky<sup>3)</sup> durch Diazotiren einer alkoholischen Lösung von *m*-Brom-*p*-toluidinsulfat. Es siedete bei 183.8° (corr.) unter 760 mm Druck.

Das *o*-Bromtoluol endlich gewann ich stets auf synthetischem Wege durch Erwärmen des Cupro-*o*-diazotoluolbromids, entstanden durch Behandlung einer Lösung von Kupferbromür und reinem *o*-Toluidin in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Natriumnitrit. So erhielt ich das *o*-Bromtoluol ohne Mühe rein, mit dem Siedepunkt von 181° (corr.) unter 760 mm Druck und in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretischen Menge, welche sich zweifellos bei genauerem Studium der Reactionsbedingungen noch bedeutend erhöhen liess.

Phenyl-*o*-tolylsulfid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot o-C_6H_4(CH_3)$ , von Ziegler<sup>4)</sup> aus dem durch Einwirkung des *o*-Diazotoluolchlorids auf Thiophenolnatrium zunächst entstehenden Diazothiokresoläther durch Erwärmen erhalten, siedet nach Graebe und Schultess<sup>5)</sup> unter 724 mm Druck bei 304.5°. Nach obigen Angaben aus dem Bleisalz des Phenylmercaptans und *o*-Bromtoluol gewonnen, besteht es aus einer farblosen, geruchlosen, lichtbrechenden Flüssigkeit, welche folgende (corr.) Siedepunkte aufwies: 306.5° bei 760 mm; 222.5° bei 100 mm; 200.5° bei 50 mm und 160.5° bei 11 mm Druck. Sein spezifisches Gewicht beträgt (corr.) 1.1131 bei 0°/4°; 1.1012 bei 15°/4° und 1.0893 bei 30°/4°.

<sup>1)</sup> In Gemeinschaft mit Hrn. A. Braconier studire ich augenblicklich die Einwirkung der Salpetersäure in verschiedenen Concentrationsgraden auf die organischen Sulfide.

<sup>2)</sup> Feitler, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 80.

<sup>3)</sup> Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 155 und Perrier, Bull. Soc. chim., Paris, 3. Serie, VII, S. 180.

<sup>4)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2471.

<sup>5)</sup> Graebe und Schultess, Ann. d. Chem. 263, 14.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 78.08, » 6.04.

Phenyl-*m*-tolylsulfid, ebenfalls eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, erstarrt bei  $-18^{\circ}$  und schmilzt bei  $-6.5^{\circ}$ . Es zeigt die corr. Siedepunkte von  $309.5^{\circ}$  bei 760 mm;  $226^{\circ}$  bei 100 mm;  $203.5^{\circ}$  bei 50 mm und  $164.5^{\circ}$  bei 11 mm Druck. Spec. Gewicht = 1.1058 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0937 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0816 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 78.08, » 6.19.

Phenyl-*p*-tolylsulfid. Ziegler<sup>1)</sup> erhielt beim Erwärmen einer Thiophenolnatriumlösung mit *p*-Diazotoluolchlorid ein Oel, welches er nicht weiter untersucht hat, welches aber wahrscheinlich dieses Sulfid gewesen ist. Man erhält es leicht, sei es aus dem Bleisalz des Phenylmercaptans mit *p*-Bromtoluol, sei es aus dem Bleisalz des *p*-Thiokresols mit Brombenzol als farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich in einer Kältemischung in eine krystallinische Masse verwandelt, deren Reinigung durch fractionirtes Gefrieren vollendet werden kann. Es schmilzt bei  $15.7^{\circ}$  (corr.) und seine Dichte beträgt im flüssigen Zustande bei der Schmelztemperatur 1.0900. Seine corr. Siedepunkte sind:  $311.5^{\circ}$  bei 760 mm;  $228.5^{\circ}$  bei 100 mm;  $206^{\circ}$  bei 50 mm,  $167.5^{\circ}$  bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}S$ .

Procente: C 78.00, H 6.00.

Gef. » » 77.91, » 6.16.

Wird dieses Sulfid in essigsaurer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade mit Permanganat oder Chromsäure erwärmt, so wandelt es sich in Phenyl-*p*-tolylsulfon mit dem Schmelzpunkte von  $124.5^{\circ}$ , welches Michael und Adair<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzol und *p*-Toluolsulfosäure, und Otto<sup>3)</sup> aus Quecksilberdiphenyl und *p*-Toluolsulfochlorid erhalten haben.

#### Phenylxylylsulfide.

Den sechs isomeren Bromxylole entsprechen sechs isomere Phenylxylylsulfide. Von diesen habe ich drei dargestellt, nämlich diejenigen, welche sich von den durch directe Einwirkung von Brom auf die drei Xylole in der Kälte entstehenden Monobromiden ableiten. Man weiss, dass das Halogen unter diesen Umständen in den cyclischen Kern derart eintritt, dass die substituierenden Gruppen,  $(CH_2)$ ,  $(CH_3)$ , Br, asymmetrisch gruppirt sind. Die Doppelzersetzung zwischen den

<sup>1)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2469.

<sup>2)</sup> Michael und Adair, diese Berichte 11, 116.

<sup>3)</sup> R. Otto, diese Berichte 18, 249.

Bromderivaten und dem Bleisalz des Phenylmercaptans vollzieht sich sehr glatt und regelmässig und liefert sehr reine Producte, wenn man tadellose Reagentien verwendet (im Mittel betrug die Ausbeute bei achtstündigem Erhitzen 87 pCt.).

Die drei Phenylxylylsulfide sind wie ihre niederen Homologen farb- und geruchlos, sie brechen stark das Licht und werden bei  $-40^{\circ}$  zähe, indessen habe ich sie nicht in festen Zustand überführen können.

(*as*)-Phenyl-*o*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 2 : 4)$   
 $= \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{o}-\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $181.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Seine Dichte beträgt 1.0962 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0847 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0734 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.40, 78.52, » 6.74; 6.66.

(*as*)-Phenyl-*m*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 3 : 4)$ ,  
siedet bei  $172.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Seine Dichte beträgt 1.0935 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0817 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0699 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.40, » 6.65.

Phenyl-*p*-xylylsulfid,  $(\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{S} : \text{C}_6\text{H}_5 = 1 : 4 : 2)$ , siedet bei  $171^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck und seine Dichte beträgt 1.0913 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0795 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$  und 1.0677 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.48, » 6.55..

#### Phenylmesitylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ .

Dieses der Theorie nach einzig mögliche Sulfid habe ich durch Einwirkung von Brommesitylen auf das Bleisalz des Phenylmercaptans dargestellt. Das erstere war durch Bromiren von reinem, constant bei  $165^{\circ}$  unter 760 mm Druck siedendem Mesitylen in der Kälte gewonnen und durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden. Völlig rein siedete es bei  $99^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck. Unter normalem Druck ging es bei  $230^{\circ}$  unter geringer Zersetzung über.

Das Phenylmesitylsulfid ist eine dicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Es siedet bei  $180^{\circ}$  (corr.) unter einem Druck von 11 mm und sein spec. Gew. beträgt 1.0817 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 1.0703 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$  und 1.0588 bei  $30^{\circ}/4^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.96, » 7.17.

Ditolylsulfide,  $C_7H_7 \cdot S \cdot C_7H_7$ .

Von den sechs theoretisch möglichen Ditolylsulfiden habe ich nur diejenigen dargestellt, welche sich mit Hilfe des Bleisalzes des *p*-Thiokresols und der drei Bromtoluole erhalten lassen.

*op*-Ditolylsulfid ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei  $173^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck siedet. Spec. Gewicht = 1.0889 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0774 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0658 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.45, » 6.73.

*mp*-Ditolylsulfid verwandelt sich bei  $0^\circ$  in eine feste Masse, welche in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei  $27.8^\circ$  (corr.) schmelzen. Siedepunkt =  $179^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.43, » 6.61.

*pp*-Ditolylsulfid ist seit Langem bekannt. R. Otto<sup>1)</sup> stellte es durch Destillation des Bleisalzes vom *p*-Thiokresol und Purgotti<sup>2)</sup> kürzlich durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf *p*-Diazotoluol dar. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei  $57.3^\circ$  (corr.) schmelzen ( $56$ — $57^\circ$  nach Otto) und siedet unter 11 mm Druck constant bei  $179^\circ$  (corr.) genau wie sein *mp*-Isomeres.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}S$ .

Procente: C 78.50, H 6.54.

Gef. » » 78.51, » 6.61.

Tolylylsulfide,  $C_7H_7 \cdot S \cdot C_8H_9$ .

Behandelt man das Bleisalz des *p*-Thiokresols mit jedem der drei asymmetrischen Bromxylole, so erhält man drei der theoretisch möglichen Tolylylsulfide.

*p*-Tolyl-*o*-xylylsulfid,  $(CH_3 : CH_3 : S \cdot C_7H_7 = 1 : 2 : 4)$ , verwandelt sich in einer Kältemischung in eine amorphe Masse, welche sich in heissem Alkohol etwas, dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff beträchtlicher löst. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt es in warzenförmigen Körnern nieder, welche in völlig reinem Zustand bei  $28.6^\circ$  (corr.) schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei  $193.7^\circ$  unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}S$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 79.07, » 7.11.

<sup>1)</sup> R. Otto, diese Berichte 12, 1176.

<sup>2)</sup> Purgotti, Gazzetta chimica italiana 20, 30.

*p*-Tolyl-*m*-xylylsulfid, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 = 1:3:4$ ), ist ein schwach gelbliches Oel, welches sich in der Kältemischung verdickt, aber nicht fest wird. Siedepunkt =  $188^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck. Specifisches Gewicht = 1.0716 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0614 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0503 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.87, » 7.09.

*p*-Tolyl-*p*-xylylsulfid, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 = 1:4:2$ ), durch einmalige Rectification des rohen Reactionsproductes erhalten, ist ein etwas gelbes Oel, welches sich bei  $-18^\circ$  langsam in eine feste Masse verwandelt, die sich durch fractionirtes Ausfrieren von Spuren gefärbter Verunreinigungen befreien lässt. Das reine Product schmilzt bei  $6^\circ$  und siedet bei  $185^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Das specifische Gewicht des flüssigen Sulfids beträgt 1.0720 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1.0606 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 1.0494 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$ .

Procente: C 78.94, H 7.01.

Gef. » » 78.94, » 7.02.

*p*-Tolylmesitylsulfid,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}$ .

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren habe ich das *p*-Tolylderivat allein dargestellt. Es ist ein fester, selbst in heissem Alkohol wenig, aber in Aether und vor allem in Schwefelkohlenstoff viel löslicherer Körper. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $89.6^\circ$  schmelzen. Siedepunkt =  $190^\circ$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}$ .

Procente: C 79.33, H 7.43.

Gef. » » 79.30, » 7.55.

Die aromatischen Sulfide, welche sich vom Naphtalin ableiten,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{S}$ ,

lassen sich leicht durch Einwirkung der Bromnaphtaline auf die Bleisalze des Thiophenols und seiner Homologen oder umgekehrt durch die Behandlung der Bleithionaphtolate mit den Bromderivaten cyclischer Kohlenwasserstoffe darstellen. Im letzteren Falle muss man, um gute Resultate zu erhalten, die Mischung mit Vorsicht erhitzen, weil die Naphtylmercaptide sich selbst bei einer Temperatur zersetzen, welche der } zur Durchführung der Reaction erforderlichen sehr nahe liegt, sodass ihre Zersetzungsproducte (Dinaphtylsulfid, Naphtalin und Thionaphtol) in beträchtlichen Mengen die gesuchten Sulfide verunreinigen können. Von Wichtigkeit ist es deshalb, die Temperatur wenn irgend möglich, nicht über  $225^\circ$  steigen zu lassen, aber trotz aller Vorsicht habe ich gleichwohl die Bildung dieser Nebenproducte nicht völlig

vermeiden können. Immerhin habe ich bei sorgfältiger Arbeit mit dem  $\alpha$ -Naphthylmercaptan, dessen Bleisalz sich erst gegen  $235^{\circ}$  merklich zersetzt, bis zu 85 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten; beim  $\beta$ -Isomeren, dessen völlige Zersetzung bereits bei  $227^{\circ}$  stattfindet, betrug sie dagegen nicht über 70 pCt. Trotz dieser etwas mangelhaften Ausbeuten und der grösseren Mühe, welche die peinliche Beobachtung der Reaction erfordert, wird man dennoch in der Praxis zur Herstellung der Naphthylsulfide von den Bleisalzen der Thionaphtole ausgehen, weil man sie sich viel bequemer in grosser Menge beschaffen kann, als die meisten entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe, von denen man zur Durchführung des umgekehrten Processes ausgehen müsste.

#### Phenyl-naphthylsulfide, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Diese beiden Sulfide sind von Krafft und mir schon bei Beginn unserer Untersuchungen hergestellt und in diesen Berichten 23, 3048 beschrieben worden. Dem damals Erläuterten möchte ich heute nur einige Bemerkungen anknüpfen.

Man erhält die Sulfide entweder durch Erhitzen des Bleisalzes der Naphthylmercaptane (1 Mol.) mit Brombenzol (3 Mol.) auf  $225^{\circ}$  oder des Thiophenols mit den Bromnaphthalinen auf  $230^{\circ 1)$ . Im ersteren Falle erhält man neben den gesuchten Sulfiden etwas Naphthalin und Dinaphthylsulfid, welche man durch Destillation und fractionirte Krystallisation entfernen kann. Die Ausbeute an reinem Product beträgt nach 10—12 stündigem Erhitzen höchstens 80 pCt. für das  $\alpha$ - und 65 pCt. für das  $\beta$ -Isomere; im anderen Falle erhält man die Sulfide dagegen direct fast völlig rein und mit einer Ausbeute von ungefähr 90 pCt. der theoretischen Menge.

Phenyl- $\alpha$ -naphthylsulfid schmilzt bei  $41.8^{\circ}$  (corr.) und siedet bei  $220.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Phenyl- $\beta$ -naphthylsulfid schmilzt bei  $51.8^{\circ}$  (corr.) und siedet bei  $226^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Ziegler hat diese Sulfide durch Einwirkung von Thiophenolnatrium auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphthalin bereits erhalten. Er beschreibt<sup>2)</sup> das  $\alpha$  Isomere indessen als einen in schönen Blättchen krystallisirenden, bei  $49^{\circ}$  schmelzenden Körper, während das  $\beta$ -Isomere nach ihm

<sup>1)</sup> Das  $\alpha$ -Bromnaphthalin war hierzu sorgfältig durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden; es siedete constant bei  $137.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck und bei  $282^{\circ}$  (corr.) unter 760 mm Druck. — Das  $\beta$ -Bromnaphthalin, nach der Sandmeyer'schen Methode aus  $\beta$ -Naphthylamin hergestellt, schmolz bei  $59^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Ziegler, diese Berichte 23, 2469.



ein Oel wäre, dessen Siedepunkt bei  $310^{\circ}$  liegt. Wahrscheinlich liegt hier aber eine Verwechslung der beiden isomeren Sulfide vor.

Tolynaphtylsulfide,  $C_7H_7 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Ich habe schon in einer vorläufigen Mittheilung die sechs von der Theorie vorhergesagten Tolynaphtylsulfide beschrieben (diese Berichte 24, 2266) und würde dem nichts hinzufügen, wenn ich nicht inzwischen beobachtet hätte, dass die damals erhaltenen *o*-Tolynaphtylsulfide nicht ganz rein waren, sondern etwas von dem isomeren *p*-Derivat enthielten. Dieses stammte von dem benutzten *o*-Bromtoluol her, obwohl letzteres gemäss der Methode von Longuine acht Mal mit Natrium behandelt war. Ich habe die Sulfide deshalb von Neuem dargestellt unter Benutzung eines *o*-Bromtoluols, welches aus *o*-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe nach Sandmeyer's Methode hergestellt war (s. weiter oben).

*o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid bildet eine zähe Flüssigkeit, welche bei  $227.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck siedet (früher war  $231^{\circ}$  unter 12 mm Druck angegeben). Spec. Gew. = 1.1504 bei  $15^{\circ}/_4$ .

*o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, zähe Flüssigkeit, bei  $229.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck siedend (anstatt bei  $232^{\circ}$  unter 12 mm Druck). Spec. Gew. = 1.1420 bei  $15^{\circ}/_4$ .

*m*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid, zähe Flüssigkeit, bei  $229^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck siedend. Spec. Gew. = 1.1445 bei  $15^{\circ}/_4$ .

*m*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt:  $60^{\circ}$ ; Siedepunkt:  $235^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

*p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt:  $40.5^{\circ}$ ; Siedepunkt:  $232.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

*p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylsulfid, Schmelzpunkt:  $70.5^{\circ}$ ; Siedepunkt:  $237^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Xylynaphtylsulfide,  $C_8H_9 \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Sechs dieser Sulfide stellte ich durch Einwirkung des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphtylbleimercaptans auf jedes der drei asymmetrischen Bromxylole dar.

*o*-Xylyl- $\alpha$ -naphtylsulfid ist eine gelbe, klare, sehr zähe Flüssigkeit, welche bei  $246^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck siedet und das specifische Gewicht von 1.1346 bei  $15^{\circ}/_4$  besitzt. Die gelbliche Farbe, welche dieses Sulfid ebenso wie die übrigen flüssigen Naphtylsulfide besitzt, rührt von gefärbten Verunreinigungen her (harzigen Producten?), von denen man sie durch fractionirte Destillation nicht völlig befreien kann. Diejenigen Sulfide, welche in den festen Zustand übergeführt und durch Krystallisation oder durch das Ausfrierenlassen gereinigt werden können, sind ganz farblos; die gefärbten Verunreinigungen bleiben in den Mutterlaugen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.77, » 6.29.

*o*-Xylyl- $\beta$ -naptylsulfid krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Warzen, schmilzt bei  $68^{\circ}$  und siedet bei  $251.5^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.75, » 6.21.

*m*-Xylyl- $\alpha$ -naptylsulfid ist eine sehr zähe, gelbliche Flüssigkeit, bei  $239.5^{\circ}$  unter 11 mm Druck siedend. Sein spec. Gewicht beträgt 1.1355 bei  $15^{\circ}/40$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.65, 81.67, » 6.11, 6.12.

*m*-Xylyl- $\beta$ -naptylsulfid krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln, wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt:  $39.6^{\circ}$  (corr.); Siedepunkt:  $243.5^{\circ}$  unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.72, » 6.13.

*p*-Xylyl- $\alpha$ -naptylsulfid, Nadeln, bei  $36.2^{\circ}$  (corr.) schmelzend. Siedepunkt  $235^{\circ}$  (corr.) bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.74, » 6.12.

*p*-Xylyl- $\beta$ -naptylsulfid, Nadeln, bei  $36.7^{\circ}$  (corr.) schmelzend. Siedepunkt  $240^{\circ}$  (corr.) bei 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}S$ .

Procente: C 81.81, H 6.06.

Gef. » » 81.79, » 6.16.

#### Mesitylnaptylsulfide, $C_9H_{11} \cdot S \cdot C_{10}H_7$ .

Alle beide sind fest, weiss, gut krystallisirt, wenig löslich selbst in heissem Alkohol, löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Mesityl- $\alpha$ -naptylsulfid krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Tafeln, welche bei  $120.6^{\circ}$  schmelzen und bei  $245^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck siedend.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}S$ .

Procente: C 82.01, H 6.47.

Gef. » » 82.03, » 6.49.

Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid bildet schöne Prismen mit dem Schmelzpunkt von  $87.5^{\circ}$  (corr.). Es ist bemerkenswerth, dass, während in allen anderen Fällen das Sulfid mit dem  $\beta$ -Naphthylradical einen höheren Schmelzpunkt besitzt als das entsprechende  $\alpha$ -Derivat, das Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid im Gegentheil viel niedriger schmilzt als sein Isomeres. Ebenso verhält es sich auch mit den Dinaphthylsulfiden: das  $\alpha\alpha$ -( $C_{10}H_7$ ) $_2$ S schmilzt bei  $110^{\circ}$ , während das  $\alpha\beta$ -( $C_{10}H_7$ ) $_2$ S bei  $61^{\circ}$  schmilzt.

Das Mesityl- $\beta$ -naphthylsulfid siedet wie sein Isomeres bei  $245^{\circ}$  (corr.) unter 11 mm Druck.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}S$ .

Procente: C 82.01, H 6.47.

Gef. » » 82.02, » 6.58.

Zum Schlusse will ich daran erinnern, dass sich das  $\alpha\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Dinaphthylsulfid<sup>1)</sup> ebenso einfach mittels dieser Reaction herstellen lassen, wie auch das  $\beta\beta$ -Dinaphthylsulfid mit ausgezeichneten Ausbeuten beim Erhitzen des Bleisalzes des  $\beta$ -Naphthylmercaptans mit  $\beta$ -Bromnaphthalin erhalten wird. Aus allen diesen zahlreichen Versuchen darf man schliessen, dass die Methode allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist und dass sie gestattet, alle aromatischen Sulfide bequem zu gewinnen, wenigstens sofern die im allgemeinen Theile dieser Mittheilung erläuterten Bedingungen innegehalten werden. Somit kann der klassische Process zur Darstellung der aliphatischen Sulfide durch Umsatz der Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe mit den Mercaptiden auch zur Herstellung der aromatischen Sulfide benutzt werden und es verschwindet hinsichtlich dieser besonderen Reaction der bedeutende Unterschied, welcher sich sonst allgemein zwischen den Reaktionsfähigkeiten der Monohalogenderivate der Kohlenwasserstoffe offenbart, je nachdem sie der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angehören.

Lüttich, Chemisches Institut.

<sup>1)</sup> vgl. Krafft, diese Berichte 23, 2368 und Krafft und Bourgeois, ebenda 23, 3048.