

Dieses (1)-Propyl-(2.3.6)-Trinitro-(4.5)-Dimethoxybenzol ist ein in schwach gelblichen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 97.3°.

Hr. Zernick wird über die Nitroverbindungen des Dihydro-methyleugenols und ihre Derivate an anderer Stelle ausführlich berichten.

Das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenoläther soll fortgesetzt werden.

### 167. Henri Wuyts: Ueber Thioderivate des Camphers.

(Eingegangen am 3. März 1903; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Engler<sup>1)</sup>, sowie Baumann und Fromm<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass Acetophenon und Benzophenon durch eine alkoholische Schwefelammoniumlösung in der Kälte in Disulfide von secundären Mercaptanen umgewandelt werden. Schlebusch<sup>3)</sup> hat durch Erhitzen von Campher im zugeschmolzenen Rohre bei 130° mit derselben Lösung federartige Krystalle erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, 68—69 pCt. Kohlenstoff, 10—11 pCt. Wasserstoff und 18.8—19.4 pCt. Schwefel enthielten. Schlebusch war der Meinung, Thiocampher erhalten zu haben.

Dieser Körper sollte zum Theil unzersetzt bei 220° destilliren, trotzdem Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Destillat war fast weiss und enthielt 70.1 pCt. Kohlenstoff, 9.8 pCt. Wasserstoff. Die Ausbeute an krystallisirtem Schwefelderivat aus Campher war gering; die alkoholische Mutterlauge, durch Wasser gefällt, hat nur eine nach Campher riechende syrupartige Masse geliefert, aus welcher ein einheitliches Product nicht zu erhalten war.

Ich habe auf Anrathen von Prof. J. Bredt dieses Studium wieder aufgenommen und gefunden, dass Campher, ebenso wie Acetophenon und Benzophenon, von Schwefelammonium in Sulfid umgewandelt wird. Die Reaction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam statt. Eine mehr als einmonatliche Einwirkung ist nöthig, um aus einer alkoholischen Lösung die ersten Krystalle des Sulfids abzuschneiden. Bei Verwendung von festem Schwefelammonium, das man aus alkoholischer Lösung durch aufeinanderfolgende Sättigung

1) Diese Berichte 11, 922 [1878].

2) Diese Berichte 28, 908 [1895].

3) Diese Berichte 3, 591 [1870].

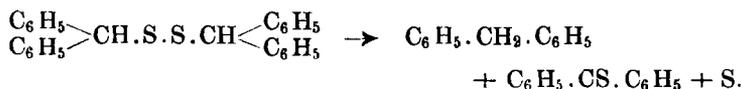
mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff erhält, und beim Erhitzen dieses Körpers mit Campher und etwas Alkohol bis auf 150°, gelangt man nach 20 Stunden zu einer fast quantitativen Umwandlung. Die gebildete Substanz ist ein Gemisch von Di- und Tri-Sulfid, welche durch Umkrystallisiren oder durch fractionirte Fällung zu trennen mir nicht gelungen ist und deren Zusammensetzung durch zwei oder drei Krystallisationen kaum verändert wird. Die Schwierigkeit, ein Product von stabilem Schmelzpunkte zu erhalten, könnte sowohl auf das Vorhandensein von Stereoisomeren, als auch auf das Vorliegen eines Gemisches von Di- und Tri-Sulfid zurückzuführen sein.

Es ist uns bis jetzt nicht möglich, diesen Punkt zu erklären, da die am höchsten und die am niedrigsten schmelzenden Fractionen des Sulfids wegen Mangel an Substanz nicht analysirt werden konnten.

Baumann und Fromm haben bekanntlich gezeigt, dass das Disulfid aus Acetophenon sich beim Destilliren unter Bildung von Styrol, Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt<sup>1)</sup>:

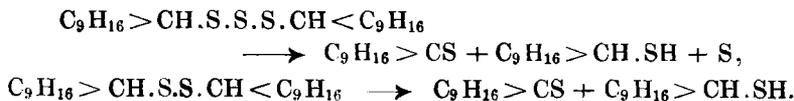


Daneben bildet sich etwas Aethylbenzol und der Rückstand enthält kleine Mengen  $\alpha, \alpha$ - und  $\alpha, \beta$ -Diphenylthiophen, welche immer entstehen, wenn Schwefel auf Styrol in der Hitze einwirkt. Anderseits haben wir gefunden, dass das Disulfid aus Benzophenon auch beim Destilliren eine charakteristische Zersetzung in Diphenylmethan, Thiobenzophenon und Schwefel erleidet.



Als Nebenproduct entsteht etwas Tetraphenyläthylen und Schwefelwasserstoff.

Wie diese beiden secundären Sulfide, zersetzt sich das Sulfid des Camphers beim Destilliren, und zwar in Thiocampher, Thioborneol und Schwefel.



Etwas Disulfid destillirt unzersetzt, und es entwickelt sich mehr oder weniger Schwefelwasserstoff.

Wenn auch die durch Destillation dieser drei Sulfide erhaltenen Producte nicht dieselbe Natur besitzen, so besteht doch die grösste Analogie zwischen dem Mechanismus dieser drei Zersetzungen. In der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 908 [1895].

That constatirte Baumann bei der Destillation des Sulfids aus Acetophenon eine Blaufärbung, welche auf Entstehung von ein wenig Thioacetophenon zurückzuführen ist; aber dieses Thioketon ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Styrol, Schwefelwasserstoff und Aethylbenzol. Thiobenzophenon ist beständiger und destillirt grösstentheils, während Thiocampher, weil er noch beständiger ist, das Hauptproduct der Destillation seines Sulfids bildet.

Die Bildung von Thioketonen tritt bei diesen Destillationen offenbar allgemein ein, aber je nach ihrer Stabilität erhält man die Thiokörper selbst oder die daraus entstandenen Zersetzungsproducte. Die festere Bindung des Schwefels im Campher-Ring ist durch die gute Ausbeute an Thiocampher und besonders aus der Entstehung von Thioborneol ersichtlich, während die Disulfide des Acetophenons und Benzophenons keine Thiole liefern.

Thiocampher ist roth gefärbt, was, im Einklang mit der Blaufärbung der aromatischen Thioketone, Gattermann's Annahme bestätigt, dass die Thiocarbonylgruppe eine chromophore sei<sup>1)</sup>.

Die Constitution des Thiocampfers ist durch seine leichte Ueberführung in Campheroxim und Campherphenylhydrazon bewiesen.

Man erhält auch leicht Thioborneol bei einer directen Reduction des Sulfids in ätherischer Lösung vermittelt Zinkpulver und Salzsäure. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff vermuthlich auf Kosten des Trisulfides.

Das Disulfid scheint weit beständiger zu sein als das Trisulfid: sowohl bei der Destillation als auch bei der Reduction bildet es fast ausschliesslich den unveränderten Theil.

Das durch Destillation erhaltene Thioborneol und dasjenige, das durch Reduction entstanden ist, scheinen identisch zu sein; sie sind durch Umwandlung in Mercurimercaptid charakterisirt worden.

Diese verschiedenen Thioderivate sind optisch activ: das Sulfid und das Thioborneol sind rechtsdrehend, während Thiocampher linksdrehend ist.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Experimenteller Theil.

Darstellung des Sulfids. Röhren, jede mit 20 g Campher, 20 g festem Schwefelammonium und 8 ccm Alkohol gefüllt, werden so langsam erhitzt, dass die Temperatur nach fünf Stunden 100°, nach zwanzig Stunden 150° erreicht hat. Nach dem Erkalten ist die alkoholische Lösung dunkelgelb geworden, der Schwefelwasserstoff ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2870 [1895].

grösstentheils verschwunden. Der feste Inhalt der Röhren, theils geschmolzen, theils krystallisirt, wird gepulvert, das Ganze mit viel Wasser behandelt und gewaschen, dann Wasserdampf durch die Masse geleitet, bis kein Campher mehr übergeht, und schliesslich an der Luft getrocknet. Ausbente etwa 95 pCt. des angewandten Camphers.

Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Substanz unscharf in der Nähe von 120—130°. Elf Mal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 176—178°; fünf Mal aus Methylalkohol bei 163—164°; fünf Mal aus Eisessig bei 150—160°. In Aethylalkohol gelöst, haben mehrere fractionirte Fällungen mit Wasser eine Fraction vom Schmp. 183—185° geliefert.

Analysen: Die Substanz, ein oder zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt einen Schwefelgehalt von ca. 22.59 pCt. Acht Analysen von sechs verschiedenen Präparaten haben Resultate geliefert, welche zwischen 22.88 und 22.11 pCt. schwanken; zwei andere Präparate haben 23.22 und 21.07 pCt. Schwefel gegeben, ohne dass der Schmelzpunkt wesentlich verschieden war. Nach einmaligem Umkrystallisiren eines Präparates war der Schwefelgehalt 22.69 pCt. und der Schmelzpunkt 127—132°. Dieselbe Substanz, noch drei Mal umkrystallisirt, schmolz bei 145—155° und enthielt 22.21 pCt. Schwefel.

Durchschnittlich

$C_{40}H_{68}S_5$ . Ber. S 22.59. Gef. S 22.45.

Vier Verbrennungen haben folgende Daten gegeben:

$C_{40}H_{68}S_5$ . Ber. C 67.79, H 9.60.

Gef. » 67.85, 67.95, 67.20, 67.23.

» H 9.70, 9.74, 9.42, 9.90.

Durchschnittlich

C 67.56, H 9.69.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol:

c 0.505, d 0.075°. Ber.  $M \frac{708}{2} = 354$ . Gef. 307.

c 3.410, d 0.525°. » 325.

Lösungsmittel Naphtalin:

c 0.412, d 0.080°. Gef. 355.

c 1.163, d 0.225°. » 356.

Eigenschaften des Sulfids. Es scheidet sich aus Alkohol in Form weisser, federartiger Krystalle ab, welche eine trockne Masse von schwachem Geruche darstellen und keine Campherconsistenz mehr besitzen. Es ist wenig löslich in der Kälte in Methyl-, Aethyl-Alkohol und Eisessig; sehr löslich in den anderen gewöhnlichen organischen Solventien. Eine 10-procentige Lösung in Essigester eines zwei Mal umkrystallisirten Präparates vom Schmp. 128—134° zeigte bei 15°:

$[\alpha]_D = +60^{\circ} 6'$ .

Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Das Sulfid wird in Anschütz'schen Kölbchen in Portionen von 5 g destillirt. Erhitzt, schmilzt

die Substanz zuerst zu einer hellgelben Flüssigkeit; bei 220° beginnt eine schwache Rothfärbung; bei 250° ist die Masse roth, schliesslich bei 280—285° findet schnelle Zersetzung statt; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und ein rother Körper destillirt in wenigen Secunden; es bleibt nur eine geringe Menge eines dunklen und viscosen Rückstandes. Die Menge des Destillates entspricht etwa 70 pCt. des angewandten Sulfids.

Beim Erhitzen des Destillats bis zu 150° unter 15 mm Druck lässt es sich in rückständiges Disulfid und ein flüchtiges Gemisch von Thiocampher und Thioborneol trennen, welches nochmals durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Die Ausbeute vermindert sich bis auf 60 pCt. Die Mengen des gebildeten Schwefelwasserstoffes in drei verschiedenen Operationen waren 5.25, 6.50 und 4.25 pCt.

Destillation unter 100 mm Druck. 20 g Sulfid, in Portionen zu 5 g destillirt (Temperatur des Luftbades: 280°), lieferten 14 g gereinigtes rothes Gemisch (70 pCt.) Der dunkelgefärbte Rückstand wurde analysirt:

0.2585 g Sbst.: 1.3745 g SO<sub>4</sub>Ba.

Gef. S 73.11.

Die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffes war 1.5 pCt.

Destillation unter 15 mm Druck. 20 g Sulfid gaben 18 g rohes Destillat (Temperatur des Luftbades 275°). Nach Erkalten ist der gelbe Rückstand augenscheinlich Schwefel. Bei Behandlung des Destillats wurden nur 5 g (25 pCt.) gereinigtes rothes Gemisch erhalten. Die Menge des Schwefelwasserstoffes war 0.13 pCt.

Der Theil des ersten Destillats, welcher bei 150° unter 15 mm Druck als Rückstand bleibt, wurde vier Mal aus Alkohol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 175—176°. Es ist Bornyldisulfid:

0.305 g Sbst.: 0.422 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.93. Gef. S 19.02.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol:

c 1.487, d 0.23°. Ber. M 338. Gef. M 323.

Trennung des Thiocamphers und des Thioborneols. Das gereinigte rothe Gemisch wird in Alkohol gelöst und bei 50° mit einer heissen Lösung von Bleiacetat in 80-procentigem Alkohol so lange behandelt, bis kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Erkalten wird die rothe Lösung von dem Bleimercaptid abfiltrirt und der Thiocampher mit viel Wasser gefällt. Derselbe wird zwischen Filtrirpapier im Vacuum getrocknet und unter vermindertem Drucke destillirt.

Das Bleimercaptid wird mit kaltem Alkohol und mit Wasser gut gewaschen und im Vacuum getrocknet. Aus den erhaltenen Mengen des Mercaptids lassen sich folgende Ausbeuten an Thiol berechnen:

Zwei, unter gewöhnlichem Drucke destillirte Gemische enthielten 30.0 resp. 45.8 pCt. Thioborneol; ein unter 90 mm Druck erhaltenes Präparat enthielt 46.7 pCt. In Wirklichkeit sind diese Mengen ein wenig zu gross, denn trotz Waschen mit viel Alkohol hält das Mercaptid etwas Thiocampher zurück.

Analyse eines in Gegenwart von Thiocampher dargestellten Mercaptids.

0.3455 g Sbst.: 0.179 g  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

$\text{C}_{70}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{Pb}$ . Ber. Pb 37.98. Gef. Pb 35.89.

Analyse des Thiocamphers.

0.3417 g Sbst.: 0.897 g  $\text{CO}_2$ , 0.3065 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4205 g Sbst.: 0.589 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$ . Ber. C 71.02, H 9.52, S 19.04.

Gef. » 71.66, » 9.96, » 18.96.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol:

c 1.377, d 0.420. Ber. M 168. Gef. M 165.8.

Eigenschaften des Thiocamphers. Destillirt bildet er eine campherähnliche durchsichtige Masse von rother Farbe. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle sind salmroth. Der Geruch frisch dargestellter Präparate ist nicht unangenehm. Er siedet unzersetzt bei  $104^\circ$  unter 15 mm Druck und bei  $228-230^\circ$  (corr.) unter geringer Zersetzung ( $B = 761$  mm). Unter vermindertem Drucke destillirt, schmilzt er bei  $118^\circ$ .

Er ist an der Luft oxydirbar; wird die fein vertheilte Substanz einige Tage in offenen Gefässen der Luft ausgesetzt, so verschwindet die rothe Farbe, und der so erhaltene weisse Körper ist bei  $150^\circ$  ( $B = 15$  mm) nicht mehr flüchtig. Deshalb unterliess ich es, Thiocampher mehrmals umzukrystallisiren. Nach einer Krystallisation aus Alkohol schmolz er bei  $119^\circ$ . Er ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, ziemlich löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Eine 3.64-procentige Lösung von unter vermindertem Druck destillirter Substanz zeigte in Essigester bei  $15^\circ$   $[\alpha]_D = -41.042'$ . In Berührung mit einem Tropfen Phenylhydrazin löst er sich in der Kälte sofort unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

Umwandlung in Campherphenylhydrazon. 2 g Thiocampher werden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit 2 g Phenylhydrazin, bis kein Schwefelwasserstoff sich mehr entwickelt, erhitzt. Das erhaltene Product wird fractionirt und siedet bei  $210^\circ$  ( $B = 17$  mm). Die Ausbeute ist gut.

0.266 g Sbst.: 27 ccm N ( $17^\circ$ , 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$ . Ber. N 11.57. Gef. N 11.72.

Umwandlung in Campheroxim. Die Lösung von 3 g Thiocampher in etwas Alkohol wird mit einer concentrirten Lösung von 2.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4.5 g Aetznatron versetzt. Diese Lösung hält man sehr warm auf dem Wasserbade, ohne sie zum Sieden zu bringen. Nach 40 Minuten bewirkt die Addition von Wasser nur eine unbedeutende Trübung. Die filtrirte Flüssigkeit, durch Hinzufügen von Kupfersulfat und Natronlauge von Schwefelwasserstoff befreit, wird filtrirt und neutralisirt. Campheroxim (1.75 g)

fällt aus; durch Aetherextraction wurden ferner noch 0.55 g erhalten. Wenn man den Schwefelwasserstoff nicht eliminirt, ist das Oxim ölig und schwefelhaltig.

Das gefällte Oxim schmolz sofort bei 110°; nach dem Umkrystallisiren bei 117—118°.

Reduction des Sulfids zu Thioborneol. 10 g Sulfid, in Aether gelöst, werden mit Hilfe eines Rührwerkes mit Zinkpulver und verdünnter Salzsäure stetig durchgeschüttelt. Es entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoff. Nach einigen Stunden wird die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagen des Aethers der Rückstand unter 15 mm Druck auf 150° im Destillirkolben erhitzt.

Der nicht flüchtige Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.227 g Sbst.: 0.327 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>S<sub>5</sub>. Ber. S 22.59.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub>. Ber. » 18.93. Gef. S 19.80.

Die Zusammensetzung der Substanz ist der des Bornyldisulfids sehr ähnlich. Der flüchtige Theil besteht aus Thioborneol und wird durch Destillation (B = 15 mm) nochmals gereinigt. Ausbeute etwa 40 pCt.

Analyse des Thioborneols:

0.269 g Sbst.: 0.368 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S. Ber. S 18.82. Gef. S 18.81.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol.

c = 1.484. d = 0.43°. Ber. Mol.-Gew. 170. Gef. Mol.-Gew. 169.3.

Eigenschaften des Thiols. Es besitzt einen ausgeprägten Camphercharakter. Die weisse durchsichtige Masse riecht eigenartig, aber nicht unangenehm. Sie ist löslich in Alkohol, sehr löslich in Aether und den gewöhnlichen organischen Solventien, schmilzt bei 61—62°, siedet bei 98° (B = 15 mm), bei 224—225° (corr.) ohne Zersetzung (B = 760 mm). Ein unter gewöhnlichem Druck destillirtes Präparat zeigte in 3.64-procentiger Lösung in Essigester bei 15°,  $[\alpha]_D = + 21^{\circ}5'$ . Die Dämpfe von rauchender Salpetersäure verflüssigen Thioborneol schnell unter kirschrother Färbung.

Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei 146.5—147°.

Eigenschaften des Thiols aus Sulfid, durch Destillation entstanden. In Aether suspendirt, wird das Bleimercaptid augenblicklich durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure zersetzt. Man wäscht zuerst mit Wasser, um Bleiacetat zu entfernen, dann mit einer verdünnten Sodalösung, schliesslich mit Wasser. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Aether verjagt und das gebildete Thiol destillirt. Trotzdem das Bleimercaptid mit viel Alkohol gewaschen ist, enthält

das Thiol noch ein wenig Thiocampher. Es ist etwas röthlich gefärbt und entwickelt Schwefelwasserstoff mit Phenylhydrazin.

Das Thiol siedet bei  $98^{\circ}$  ( $B = 15$  mm) und schmilzt dann bei  $62-63^{\circ}$ . Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei  $146-147^{\circ}$ .

**Mercaptide.** Das Bleimercaptid ist ein gelbes Pulver, unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in Aether und Benzol, löslich in Chloroform.

Analyse eines Mercaptids des durch Reduction erhaltenen Thiols:

0.287 g Sbst.: 0.150 g  $SO_4Pb$ .

$C_{20}H_{30}S_2Pb$ . Ber. Pb 37.98 Gef. Pb 37.66.

Erhitzt, ist seine Farbe bei  $250^{\circ}$  kaum verändert, nur bei  $290^{\circ}$  beginnt die Zersetzung unter Schwarzfärbung. Das mit etwas Thiocampher verunreinigte Mercaptid ist weit weniger beständig.

Das Quecksilbermercaptid bildet sich leicht beim Behandeln des in Alkohol gelösten Thiols mit einer lauwarmen Lösung von Mercuriacetat in Alkohol, welche mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es lange, weisse, seidenweiche Nadeln, welche bei  $146-147^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Alkohol und Essigester sehr wenig, in Chloroform dagegen löslich sind.

1.421 g Sbst.: 0.520 g Hg.

$C_{20}H_{34}S_2Hg$ . Ber. Hg 37.13. Gef. Hg 36.59.

Laboratoire de Chimie générale, Université libre, Brüssel.

#### 168. J. Mai und F. Schaffer: Ueber das Phosphoresquisulfid.

(Eingegangen am 27. Februar 1903.)

Durch das Verbot der Verwendung gelben Phosphors für die Fabrication von Zündhölzchen, das nun in mehreren Ländern besteht, sind die Fabricanten genöthigt worden, sich nach Recepten für andere Zündmassen umzusehen. Vielerorts hat man das schwedische Verfahren angenommen. Andere haben ein auf jeder Reibfläche entzündbares Product vorgezogen oder die Fabrication schwedischer Hölzchen für ihre Verhältnisse überhaupt nicht vortheilhaft gefunden. Viele dieser Letzteren verwenden seither das sog. französische Recept, in welchem als hauptsächlich activ wirkende Substanz neben Kaliumchlorat das Phosphoresquisulfid,  $P_4S_3$ , figurirt. Um nun dem absoluten Verbot der Verwendung gelben Phosphors zu entsprechen, sind die Fabricanten gezwungen, die verwendete Schwefelphosphorverbindung genau auf einen eventuellen Gehalt an gelbem Phosphor controlliren zu lassen.