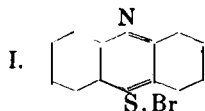


731. F. Kehrman und A. Duttenhöfer:  
 Ueber die Sulfin-Basen der aromatischen Reihe.

[I. Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 4. Dec. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Den Anhängern der Theorie der Thionium-Verbindungen, d. i. derjenigen Anschauung, welche in den salzartigen Oxydations-Producten des Thiodiphenylamins und seiner Analoga orthochinoide Substanzen erblickt, deren Salznatur durch die Gegenwart eines tertiär gebundenen, 4-werthigen, basischen Schwefel-Atoms bedingt sei, entsprechend beispielsweise der folgenden Formel I des Einwirkungsproductes von Brom auf Thiodiphenylamin, kann man bisher die



Thatsache entgegenhalten, dass in der aromatischen Reihe die typischen Sulfin-Basen noch nicht erhalten werden konnten<sup>1)</sup>, deren aliphatische Vertreter<sup>2)</sup> sich durch Leichtigkeit der Bildung und relative Beständigkeit auszeichnen. Es scheint daher, wie wenn der an ein oder mehrere rein aromatische Radicale gebundene Schwefel keine Neigung zum Uebergang in den Sulfin-Zustand besitze<sup>3)</sup>.

Diese Erwägung hat uns veranlasst, Versuche zu machen, solche Sulfin-Basen darzustellen. Dieselben sind sehr rasch von Erfolg gewesen.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass in den Azthionium-Verbindungen der Schwefel mit zwei aromatischen Resten verbunden ist, haben wir unser Augenmerk zuerst auf die Darstellung von Sulfin-Basen mit zwei solchen Resten gelenkt.

Derartige Körper entstehen ohne besondere Schwierigkeit, wenn man die Sulfide des Phenyls, des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Naphthyls, mit der berechneten Menge Methylsulfat vermischt, einige Stunden auf 90—100° erhitzt.

Die so erhaltenen Schmelzen wurden mit kaltem Wasser wiederholt extrahirt; aus den salzig bis bitter schmeckenden, wässrigen, klar

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, Band II, 13) und 473; ferner C. Schöller, diese Berichte 7, 1274 [1874].

<sup>2)</sup> v. Oefele, Ann. d. Chem. 132, 82 [1864].

<sup>3)</sup> Benzyl dimethylsulfid ist bekannt (Schöller, l. c.)

filtrirten Lösungen der methylschwefelsauren Salze der Additions-Producte erhielt man nun mit geeigneten Reagentien, wie Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Natriumbichromat, Pikrinsäure u. s. w., durch doppelte Umsetzung die entsprechenden meist schwer löslichen Salze. Kocht man die wässrigen Lösungen der Methylsulfate, so trüben sie sich langsam unter Zerfall der Verbindungen in Methylalkohol und die zu Grunde liegenden aromatischen Sulfide. Sehr beschleunigt und innerhalb einiger Minuten beendet wird diese Zersetzung in alkalischer Lösung.

Diese verhältnissmässig geringe Beständigkeit der Sulfin-Basen mit zwei Arylen, verglichen mit dem Verhalten der arylfreien, lässt für die Monarylsulfine ein mittleres Verhalten voraussehen.

Die Untersuchung der Letztgenannten haben wir ebenfalls in Angriff genommen und werden später darüber berichten. Heute sollen nur kurz einige Resultate mitgeteilt werden, welche für die Existenz der Diarylalkylsulfin-Salze beweisend sind.

#### Phenylsulfid und Methylsulfat.

Eine Mischung von 1 g Sulfid und 0.7 g Sulfat wurde in einem Reagenrohr, welches zur Abhaltung von Feuchtigkeit durch ein Chlorcalcium-Röhrchen verschlossen war, im siedenden Wasserbade während einer Stunde erhitzt, wobei sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten trennt. Die Schmelze wurde dann in der beschriebenen Art mit Wasser behandelt und das klare, schwach salzig schmeckende Filtrat mit Platinchlorid gefällt. Das so erhaltene Chloroplatinat des Diphenylmethylsulfins bildet einen schweren, gelblich-weißen, in Wasser unlöslichen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen lässt. Es schmilzt bei 169½°.

$(C_{13}H_{13}SCl)_2 + PtCl_4$  <sup>1)</sup>. Ber. C 38.52, H 3.20, Pt 24.07.

Gef. » 38.33, » 3.30, » 24.23.

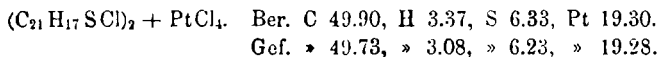
Das Bichromat fällt aus der Lösung des methylschwefelsauren Salzes durch Natriumbichromat-Lösung als gelber, flockiger, unlöslicher Niederschlag aus, welcher sich jedoch schnell grünlich färbt und sich bald darauf vollständig zersetzt, sodass an eine Analyse nicht zu denken war. Aus dem alkoholischen Auszug des Zersetzungsproductes krystallisirten orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 129°, welche zunächst nicht weiter untersucht wurden.

<sup>1)</sup> Die nachstehend mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Duttenhöfer ausgeführt.

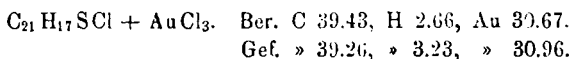
Auch das Goldchlorid-Doppelsalz, citronengelbe, unlösliche Flocken, zersetzte sich schnell unter Dunkelfärbung.

$\alpha$ -Naphtylsulfid und Methylsulfat.

5 g Sulfid (Schmp. 108—109°) und 23 g Sulfat wurden zusammen während 7 Stunden auf 100° erhitzt. Der klar filtrirte Wasser-Auszug der Schmelze ergab 1 g reines, getrocknetes Platin Doppelsalz, während viel unverändertes Sulfid wiedergewonnen wurde. Das so erhaltene Chloroplatinat des Di- $\alpha$ -naphtyl-methyl-sulfins bildet ein hell fleischfarbenes, in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches sich bei 100° unzersetzt trocknen lässt und bei 162—163° schmilzt.



Das Chloraurat fällt als zeisiggelber, flockig-krySTALLINER Niederschlag aus, welcher sich ohne Zersetzung im Exsiccator trocknen lässt.

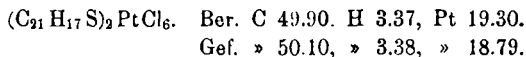


Das Bichromat ist ein orangegebe, unlöslicher Niederschlag, welcher, obwohl weit haltbarer als das Bichromat der Diphenyl Verbindung, sich dennoch während des Trocknens im Exsiccator innerhalb einiger Stunden dunkler färbt und daher nicht analysirt wurde.

$\beta$ -Naphtylsulfid und Methylsulfat.

Zur Darstellung der wässrigen Lösung des Methylsulfat-Additionsproduct's wurde genau verfahren, wie vorstehend beim  $\alpha$ -Derivat mitgetheilt ist. Das

Chloroplatinat des Di- $\beta$ -naphtyl-methyl-sulfins gleicht vollständig dem  $\alpha$ -Derivat und schmilzt etwas unscharf zwischen 136° und 146°. Es konnte nach scharfem Absaugen zunächst im Exsiccator und dann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden.



Chloraurat und Bichromat fielen ölig aus und zersetzten sich so rasch, dass sie nicht analysirt werden konnten.

Wir behalten uns vor, die Untersuchung in verschiedenen Richtungen fortzusetzen.

Genf, 30. November 1905. Universitätslaboratorium.