

m-Azophenol.

Der *m*-Azokörper ist von E. Klappert¹⁾ (im Laboratorium von Elbs) durch elektrochemische Reduction des Nitrophenols und dann von K. Elbs und W. Kirsch²⁾ durch Diazotiren und Umkochen aus *m*-Azoanilin dargestellt worden. Er lässt sich aber auch (entgegen der Angabe von P. Weselsky und R. Benedikt) leicht durch Kalischmelze von *m*-Nitrophenol gewinnen. Eine zu heftige Reaction wird vermieden, wenn man wieder das gepulverte Ausgangsmaterial (5 g) mit gleich viel Wasser verrührt, mit 20 g Aetzkali langsam bis zum völligen Lösen anwärmt und dann erst höher erhitzt. Ausbeute an umkrystallisirtem Azophenol 0.75 g. Hell broncegelbe, metallisch glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 205°, wie Elbs und Kirsch angeben. Reagirt in ätherischer Lösung nicht mit Silberoxyd.

m-Azophenol krystallisirt wasserfrei. In exsiccatorrocknem Zustand absorbt es Ammoniak, wobei die Farbe röthlich braun wird; die bei erreicherter Constanz aufgenommene Menge lag zwischen 1 und 2 Mol. Ammoniak. Das Salz dissociirt ohne Hydratbildung.

0.2392, 0.2997, 0.3292 g Sbst. nahmen auf 0.0310, 0.0401, 0.0431 g NH₃ entsprechend 12.96, 13.38, 13.09 pCt.

553. J. Houben und Hans Doescher: Ueber Hydropinensulfinsäure, Hydropinencarbithiosäure, Thioborneol und Thiocampher.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Soeben veröffentlichen W. Borsche und W. Lange³⁾ eine Abhandlung, deren Inhalt sich zum grossen Theil mit Untersuchungen deckt, die wir vor einiger Zeit gemeinsam unternommen haben, um das von dem Einen von uns aus Pinenchlorhydrat gewonnene Hydropinenmagnesiumchlorid noch eingehender mit dem Bornylmagnesiumchlorid zu vergleichen und in seinen Reactionen zu erforschen⁴⁾. Wir theilen daher die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse mit.

Hydropinensulfinsaures Natrium.

50 g wasser- und säure-freies, festes Pinenchlorhydrat wurden nach der von Houben⁵⁾ angegebenen Methode mittels 50 g Aether und

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 791 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 265 [1903].

³⁾ Diese Berichte 39, 2346 [1906].

⁴⁾ Ein Theil dieser Untersuchungen bildet den Inhalt einer am 21. Mai dieses Jahres eingereichten Patentanmeldung, in welcher bereits genaue Angaben und Constanten enthalten sind.

⁵⁾ Diese Berichte 38, 3799 [1905].

7 g Magnesiumband in die Magnesiumverbindung übergeführt, wobei 0.8 g Metall zurückbleiben, sodann mit Aether verdünnt und scharf getrocknetes Schwefeldioxyd eingeleitet, was unter Erwärmung absorbiert wurde, sodass mit Eiswasser gekühlt werden musste. Nach Beendigung der Absorption wurde die dunkelbraun gewordene Reactionsflüssigkeit mit Eis zersetzt, wodurch zwei klare Schichten entstanden, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die obere mit den ätherischen Auszügen der unteren vereinigt und alsdann mit kalt gesättigter Sodaauslösung geschüttelt, verwandelte sich in einen Krystallbrei, der, abgessaugt, in Weingeist gelöst und mit viel absolutem Aether versetzt wurde. Nach kurzem Stehen fielen grosse Mengen blättriger Krystalle aus, die sich gut aus Essigäther und auch aus Wasser krystallisieren liessen. Das aus Wasser gewonnene Präparat zeigte schöne, weisse Blätter von schwachem, eigenthümlichem Geruch und besass, wie die Analyse ergab, 11 Molekeln Krystallwasser, im übrigen die dem hydropinensulfinsauren Natrium zukommende Zusammensetzung. Die Menge des reinen, wasserfreien Salzes, die aus 50 g Chlorhydrat erhalten wurde, betrug 17 g.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das aus Wasser auskrystallisirte Salz, nachdem es 12 Stunden an freier Luft gelegen hatte, fein zerrieben, in einen evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht und dort bis zur Gewichtskonstanz belassen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein geringer Theil des Krystallwassers zugleich mit dem den Krystallen adhären den Wasser beim Liegen an der Luft mitverdunstet ist und der Krystallwassergehalt in Wirklichkeit vielleicht 12 Molekeln beträgt.

0.3996 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1898 g H₂O.

C₁₀H₁₇SO₂Na + 11 H₂O. Ber. H₂O 46.91. Gef. H₂O 47.49.

C₁₀H₁₇SO₂Na + 12 H₂O. » » 49.08.

Von so gewonnenem wasserfreiem Natriumsalz wurde sodann der Natrium- und Schwefel-Gehalt bestimmt und damit der Beweis geführt, dass das hydropinensulfinsaure Natrium beim Trocknen nicht zersetzt worden war.

0.2080 g Sbst.: 0.0652 g SO₄Na₂. (Sbst. im Rohr mit NO₂H erhitzt.)

0.1790 » » : 0.0564 » » . (» » » » » »)

0.1579 » » : 0.1675 » SO₄Ba. (» » » » » »)

C₁₀H₁₇SO₂Na. Ber. Na 10.28, S 14.30.

Gef. » 10.17, 10.22, » 14.57.

Das hydropinensulfinsaure Natrium besitzt schwach bitteren Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Eine wässrige Lösung giebt mit einer Lösung von

Silbernitrat: Weisse Fällung; Kupfersulfat: Gelbe Fällung;

Eisenchlorid: Braune Fällung; Bleichlorid: Weisse Fällung;

Zinksulfat: Weisse Fällung; Chlorbaryum: Weisse Fällung;

Chlorcalcium: Weisse Fällung; Calciumsulfat: Keine Fällung.

Das mit Kupfersulfat erhaltene gelbe Salz löst sich auch beim Erwärmen in Wasser nicht auf, geht jedoch leicht und mit grüner Farbe in Lösung, wenn man etwas Chlorammonium zusetzt. Ebenso löst es sich bei Zusatz von wenig Wasserstoffsperoxydlösung in der Wärme auf, offenbar unter Bildung eines Oxydationsproductes.

Borsche und Lange geben an, dass sich das Natriumsalz beim Abkühlen aus natronalkalischer Lösung ohne Krystallwasser abscheide.

Die freie

Hydropinensulfinsäure

erhielten wir aus dem analysenreinen Natriumsalz, indem wir es in Wasser lösten und mit Schwefelsäure versetzten, als farbloses Oel, das nach zwölfstündigem Stehen in Eiswasser zu Nadeln erstarrte. Ganz geringe Mengen Aether verhindern das Festwerden der Säure, ebenso andere Beimengungen, sodass sich wohl hieraus die Angaben von Borsche und Lange erklären, wonach die Sulfinsäure einen farblosen, auch in Eis-Kochsalz-Mischung nur gelatinirenden Syrup vorstellen soll. Die von uns gewonnene Sulfinsäure schmolz bei 64°. Einige Grade früher begann sie zu sintern. Anscheinend enthält die Säure Krystallwasser. Lässt man sie an freier Luft liegen, so wird sie ölig. Mit Wasser übergossen, erstarrt das Oel wieder nach einigen Stunden.

Die Sulfinsäure ist sehr zersetzlich. Schon bei der Destillation im Vacuum (12 mm) bildet sich in kleinen Mengen Camphan. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie bei der Destillation im Wasserdampfstrom. Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, spaltet sie zunächst Schwefeldioxyd, dann unter Verkohlung freien Schwefel ab, der als Pulver gewonnen werden konnte. Nebenher bildet sich ein bräunliches, camphenartig riechendes Oel, welches Permanganatlösung sofort reducirt. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht unter anderem Camphan.

Hydropinencarbithiosäure

lässt sich analog der Sulfinsäure aus Hydropinenmagnesiumchlorid durch Zutropfen der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff gewinnen, wobei eine Kühlung des Reactionsgefäßes von Vortheil ist. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die so gewonnene braune Lösung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert und die sauren Bestandtheile mittels Sodalösung aus der ätherischen Schicht extrahirt, die braunrothe Sodalösung angesäuert und abermals ausgeäthert. Beim Verdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung bleibt die Hydropinencarbithiosäure als braunes, cam-

pherähnlich riechendes Oel zurück, das wegen seiner ausserordentlichen Zersetzlichkeit eine zuverlässige Bestimmung von Constanten nicht erlaubte. Doch bildet die Säure, ähnlich den anderen Carbothiosäuren, wohl charakterisirbare Salze. So giebt die neutrale Lösung ihres Natriumsalzes mit Bleiacetat ein rothbraunes, mit Kupfersulfat ein kaffeebraunes, mit Silbernitrat ein braunrothes, mit Mercurichlorid ein gelbes, mit Eisenchlorid ein braunes und mit Ferrosulfat ein dunkelbraunes, schwer lösliches Salz. Die Untersuchungen dieser Salze und ihrer Reactionen wird fortgesetzt.

Einwirkung von Schwefel au Hydropinenmagnesiumchlorid.

Wuyts und Cosyns¹⁾ haben gezeigt, dass die Alkylmagnesiumhaloide, z. B. das Phenylmagnesiumbromid, mit Schwefel reagiren und hierbei zum Theil in Mercaptide übergehen, und Borsche und Lange studirten diese Reaction beim Hydropinenmagnesiumchlorid. Unsere unabhängig von den letztgenannten Autoren ausgeführten Untersuchungen führten uns zu einigen ergänzenden, zum Theil auch abweichenden Beobachtungen.

Aus 50 g festem Pinenchlorhydrat, 50 g Aether, 7 g Magnesiumband und etwas Jodmethyl bereitete Hydropinenmagnesiumchloridlösung wurde mit 9 g trockenem, in ca. 300 g heissen Toluols gelöstem Schwefel in kleinen Mengen versetzt, wobei sich der Aether zum grössten Theil verflüchtigte. Die entstandene weissgraue Emulsion blieb 12 Stunden stehen und wurde sodann mit Eis zersetzt, wodurch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff gebildet wurden, der beim Zusatz von verdünnter Salzsäure in Strömen entwich. Das Zersetzungsgemisch wurde mit Wasserdampf ausgeblasen und das Uebergehende in seine beiden Schichten getrennt, die obere, Toluol und Aether enthaltende, im Vacuum vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 12 g einer weissen, schnell erstarrenden Masse zurück, die in der Hauptsache aus Thioborneol bestand und durch mehrmalige Fractionirung im Vacuum als weisse Blättchen vom Schmp. 63° und dem Sdp. 94—95° bei 12.5 mm erhalten wurde. H. Wuyts, der das Thioborneol aus Campher dargestellt hat, giebt ähnliche Constanten an²⁾. Bei der Wasserdampfdestillation bleibt im Kolben ein zähes, helles Oel zurück, welches aus Hydrodicamphen, Bornyldisulfid und geringen Mengen eines noch schwefelreicheren Körpers besteht. Das Oel wurde ausgeäthert und fractionirt (Vacuum), wobei ähnliche Erscheinungen auftraten, wie sie Wuyts bei der Destillation des Bornyl-

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 29, 689 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 869 [1903].

disulfids aus Campher beobachtet hat: Das Disulfid zerfällt zum Theil in Thioborneol und Thiocampher. Destillirt man unter gewöhnlichem Druck, so ist die Zersetzung ziemlich vollständig. Das Destillat färbt sich orangeroth und erstarrt zu einer glasigen Masse, aus der sich mit Wasserdampf Thioborneol und Thiocampher entfernen lassen.

Oxydation von Thioborneol mit Chromsäure.

Uebergiesst man das Bornylmercaptan mit verdünnter Chromsäurelösung oder Chromat und Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so verwandelt sich die geschmolzene Substanz fast augenblicklich und nahezu quantitativ in eine feste, weisse Substanz, die, mehrere Male aus Alkohol krystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 178° zeigte. Wie die Analyse ergab, hat sie die Zusammensetzung des Bornyldisulfids:

0.1226 g Sbst.: 0.3173 g CO_2 , 0.1084 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 0.2616 g CO_2 , 0.0938 g H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 0.1535 g SO_4 Ba.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{S}_2$. Ber. C 70.92, H 10.12, S 18.95.
Gef. » 70.68, 70.74, » 9.89, 10.39, » 19.24.

Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels hat unter den angegebenen Bedingungen keinen schädlichen Einfluss, da das Disulfid bei niedriger Temperatur nicht weiter oxydirt wird, während es sich beim Erhitzen, wie erwähnt, zersetzt und Thiocampher und Thioborneol bildet.

Nach Borsche und Lange geht das Thioborneol schon unter dem Einfluss der Luft in Bornyldisulfid — Dicomphyldisulfid nennen die genannten Autoren es — über. Für dieses Disulfid wird der Schmp. 121° angegeben, während wir 178° fanden und Wuyts für Bornyldisulfid aus Campher 175 — 176° angiebt. Die Angabe von Borsche und Lange weicht also stark von den beiden anderen Werthen ab.

Oxydirt man das Thioborneol bei einer Temperatur, die das entstehende Bornyldisulfid sofort wieder in Thiocampher und Thioborneol spaltet, so kann man fast die ganze Menge der aus Schwefel und Hydropinenmagnesiumchlorid entstehenden schwefelhaltigen Producte in Thiocampher überführen. Dieser Letztere ist allerdings noch weit oxydabler als das Thioborneol, da er schon beim Liegen an der Luft sich verändert, und lässt sich daher nur noch in seinen Oxydationsproducten fassen. Aehnliches hat Wuyts beim Thiocampher aus Campher und Schwefelammonium beobachtet. Er gewann durch Oxydation des Thiocamphers an der Luft ein farbloses, aus Alkohol krystallisirendes Product vom Schmp. 119° , das sich noch als schwefel-

haltig erwies, mit Wasserdampf leicht flüchtig und in organischen Solventien leicht löslich war.

Thiocampher aus Pinenchlorhydrat.

Der Thiocampher wurde durch Destillation der mit Wasserdampf nicht flüchtigen, schwefelhaltigen Reactionsproducte gewonnen, die zunächst bei gewöhnlichem Druck erhitzt, dann bei ca. 12 mm übergetrieben wurden. Die so gewonnene, hellrothe, glasig erstarrte Masse wurde nach dem Verfahren von Wuyts mittels des Bleimercaptids von Thioborneol befreit, der Thiocampher durch mehrmalige Krystallisation als pfirsichrothe, farnkrautartige Blättchen vom Schmp. 115—119° aus Alkohol erhalten. Die Ausbeute betrug an diesem Product ca. 3 g. Doch wurden aus den Mutterlaugen noch über 4 g dunkler rothgefärbten Products vom Schmp. 105—106° gefällt. Bei der fortwährenden Veränderung, welcher der Thiocampher an der Luft ausgesetzt ist, ist die Isolirung eines reinen Products schwierig. Der Siedepunkt lag unter 12 mm bei 99—102°. Von einer Analyse wurde der grossen Veränderlichkeit der Substanz halber abgesehen. (Sie verändert sich auch im Exsiccator unter Abspaltung schwefliger Säure und Veränderung ihrer Farbe.) Dass wirklich Thiocampher vorlag, geht jedoch ausser aus den angeführten Constanten daraus hervor, dass sie mit Hydroxylamin in Campheroxim überging.

Die Oximirung wurde genau nach Wuyts ausgeführt und so aus 2 g Thiocampher 1.1 g Campheroxim vom Schmp. 117—119° gewonnen. Das Phenylhydrazon darzustellen misslang. Es wurde nur ein schnell verharzendes, Schwefelwasserstoff entwickelndes Oel erhalten.

Ebenso wie aus Aethyl- und Methyl-Alkohol lässt sich der Thiocampher auch aus ca. 80-proc. Essigsäure krystallisiren; er löst sich leicht in Aether, Petroläther und Amylalkohol.

Oxydation von Thiocampher an der Luft.

1 g Thiocampher blieb in fein vertheiltem Zustande offen an der Luft liegen und nahm langsam immer hellere Farbe an. Dabei entwickelte sich schweflige Säure. Leitete man Sauerstoff zu, so verblasste die Farbe noch schneller. Nach ca. 3 Wochen war auch der letzte Schein einer Rothfärbung verschwunden und ein rein weisses Pulver entstanden, das sich aus Alkohol krystallisiren liess, dabei, allerdings nur in geringer Menge, in Form dreieckiger, federförmig gerippter Blättchen vom Schmp. 168° wieder heraus kam. Das Product war völlig geruchlos und noch schwefelhaltig. Der geringen Menge halber konnte es noch nicht genauer untersucht werden.

Schlussbetrachtungen.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Thioborneol in Bornyldisulfid übergeht, denselben Körper, der auch durch directe Einwirkung von Schwefel auf Hydropinenmagnesiumchlorid entsteht, legt es nahe, die letztere Reaction so aufzufassen, dass sich zunächst ein Thioborneolat bildet, welches dann unter der Einwirkung überschüssigen Schwefels in Disulfid übergeht:



Der Schwefel würde also eine oxydirende Wirkung ausüben. Bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses sollte man dann die Entstehung des Thioborneols zu Gunsten des Bornyldisulfids ganz ausschliessen können. Für die in den Gleichungen ausgedrückte Reaction spricht auch der Umstand, dass das aus Schwefel und Hydropinenmagnesiumchlorid entstehende Reactionsproduct ein Magnesiumsulfid enthält, das schon mit Wasser geringe Mengen Schwefelwasserstoff entwickelt, der mit Bleipapier nachgewiesen werden konnte, während beim Zusatz von Säure grosse Mengen des Gases frei werden. Das oben durch den Ausdruck $S(MgCl)_2$ formulirte Sulfid müsste, falls es nicht von selbst in MgS und $MgCl_2$ zerfällt, was wir für unwahrscheinlich halten, bei der Einwirkung von Wasser in Magnesiumoxychlorid und Sshwefelwasserstoff gespalten werden können.

Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse, besonders die Möglichkeit der Oxydirung des Thioborneolats mittels Schwefel eingehender zu untersuchen, während das Bornyldisulfid bei höherer Temperatur mit Sauerstoff oxydirt werden soll.

Für diese letztere Aufgabe ist es von Wichtigkeit, die Natur des aus Thiocampher und Luft bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Körpers vom Schmp. 168° festzustellen, den wir vorläufig als Bornyldisulfid auffassen und nach folgender Gleichung entstanden denken.



Einige Beobachtungen sprechen indessen dagegen.