

$\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cd 27.23, SO_4 23.27, H_2O 8.72.
Gef. » 27.08, » 23.56, » 8.398.

Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$.

Aus einer Lösung von 1 Mol Quecksilberchlorid mit 2 Molen Dicyandiamid krystallisirten glänzende, spiessige Nadeln der obigen Zusammensetzung aus. Die Chlorbestimmung geschah in üblicher Weise nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Beseitigung dieses Gases mittels Ferrisulfats, durch Fällung mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure.

0.7375 g Sbst.: 0.4848 g HgS . — 0.7980 g Sbst.: 0.5236 g HgS . — 0.7125 g Sbst.: 0.5639 g AgCl .

$\text{HgCl}_2 \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$. Ber. Hg 56.39, Cl 19.96.
Gef. » 56.57, » 19.57.

Da der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. stud. A. Löb damit beschäftigt ist, die Additionsfähigkeit des Dicyandiamids an anorganische Salze in chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht zu untersuchen, so bitten wir die geehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Berlin N. Chemisches Institut Dr. Lebbin.

572. F. Mauthner: Ueber eine allgemeine Darstellungsweise der Arylsulfide.

(Eingegangen am 15. October 1906.)

Von den zur Darstellung der aromatischen Sulfide vorgeschlagenen Methoden ist diejenige von Bourgeois¹⁾, welche in der Einwirkung von Arylbromiden auf die Bleimercaptide besteht, der allgemeinsten Anwendbarkeit fähig und liefert in guten Ausbeuten die Sulfide der Kohlenwasserstoffe. Handelt es sich aber um die Darstellung von substituirten Arylsulfiden, wie z. B. um die des *o,o*-Dimethoxydiphenylsulfids, so versagt das Verfahren in solchen Fällen²⁾, wo die entsprechenden Bleimercaptide zu grosse Beständigkeit aufweisen und bei 240° noch nicht durch die Arylbromide zersetzt werden. Die sehr günstigen Resultate, die ich bei der Darstellung des *o,o*-Dimethoxydiphenylsulfids³⁾ durch Einwirkung von *o*-Jodanisol auf Thioguaajacalnatrium

¹⁾ E. Bourgeois, diese Berichte 28, 2312 [1895].

²⁾ loc. cit. und diese Berichte 39, 1347 [1906].

³⁾ loc. cit.

erhalten habe, veranlassten mich, dieselbe Reaction auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen. Wie aus dem experimentellen Theil der Arbeit ersichtlich ist, wirken die Aryljodide ganz allgemein auf die Natriummercaptide bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator nach folgender Gleichung ein:



und führen in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Arylsulfiden. Diese Reaction bildet die am allgemeinsten anwendbare Darstellungsweise der aromatischen Sulfide, ist in ihrer Ausführung sehr bequem und wird in allen Fällen, wo andere Methoden überhaupt versagen, mit Vortheil verwendet werden können.

Experimenteller Theil.

Sulfide der Kohlenwasserstoffe.

Von den Sulfiden der Kohlenwasserstoffe stellte ich Diphenylsulfid, *o,o*-Ditolylsulfid und die zwei noch unbekanntes *o,m*- und *m,m*-Ditolylsulfide dar. Die hierbei als Componenten dienenden Mercaptane einerseits und Aryljodide andererseits wurden stets aus den entsprechenden reinsten Aminbasen gewonnen, wodurch Verunreinigungen durch Isomere vorgebeugt wurde.

Diphenylsulfid. 1.2 g feiner Natriumdraht werden in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst, dann 7 g Phenylmercaptan hinzugefügt und der Ueberschuss des Alkohols durch Erwärmen verjagt. Dann setzt man 0.2 g Naturkupfer »C« und 12.9 g Jodbenzol hinzu und erwärmt 2½ Stunden lang bei 235–240° (Aussentemperatur) im Oelbade. Das Reactionsproduct nimmt man mit wenig warmem Alkohol auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und unterwirft es unter Hinzufügen von Zinkstaub der Dampfdestillation. Durch das Reductionsmittel wird wenig entstandenes Disulfid in Mercaptan übergeführt und mit dem nicht in Reaction getretenen Jodbenzol entfernt. Nach dem Erkalten giesst man die sich über dem Zinkschlamm befindende Flüssigkeit ab und äthert den Zinkschlamm — in welchem sich das Reactionsproduct befindet — mehrmals aus. Die mittels geschmolzenen Chlorcalciums getrocknete ätherische Lösung lieferte bei der nachherigen, fractionirten Destillation 6.1 g reines Diphenylsulfid, welches unter 760 mm Druck bei 295° siedete.

0.1516 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₂H₁₀S. Ber. C 77.41, H 5.37.

Gef. » 77.44, » 5.62.

Zur weiteren Charakterisirung wurde es durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Eisessig am Wasserbade in das bei 125° schmelzende Diphenylsulfon übergeführt.

o, o-Ditolylsulfid. Aus 7 g *o*-Thiokresol und 12.6 g *o*-Jodtoluol wurden nach der oben angegebenen Weise 9.2 g *o, o*-Ditolylsulfid erhalten, welches mit dem von F. Zeiser¹⁾ zuerst durch Einwirkung von Schwefel auf Quecksilberditolyl dargestelltem Product identisch gefunden wurde. Schmp. 64⁰, Sdp. 174⁰ bei 15 mm Druck.

0.4737 g Sbst.: 0.4737 g CO₂, 0.0990 g H₂O.

C₁₄H₁₄S. Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.57, » 6.69.

o, m-Ditolylsulfid. 7 g *o*-Thiokresol und 13 g *m*-Jodtoluol lieferten 9.5 g *o, m*-Ditolylsulfid, welches ein farb- und geruch-loses Oel darstellt und unter 11 mm Druck bei 170⁰ siedet.

0.1205 g Sbst.: 0.3469 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 0.1568 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S. Ber. C 78.50, H 6.54, S 14.95.

Gef. » 78.49, » 6.74, » 14.96.

m, m-Ditolylsulfid. In gleicher Weise lieferten 7 g *m*-Thiokresol und 13 g *m*-Jodtoluol 9.4 g Ditolylsulfid, welches ein farbloses Oel ist und unter 12 mm Druck bei 174⁰ siedet.

0.1502 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.1250 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S. Ber. C 78.50, H 6.54, S 14.95.

Gef. » 78.36, » 6.84, » 15.17.

Thioanisole.

Bisher wurden die Thioanisole durch Einwirkung von Chlorschwefel oder von Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf die Phenoläther erhalten; in ihrer Constitution bisher unbekannt, haben sie sich als identisch mit den synthetischen *dipara*-Derivaten erwiesen.

o-Methoxy-diphenylsulfid. Aus 7 g Thiophenol und 13 g *o*-Jodanisol wurden 8 g *o*-Methoxydiphenylsulfid erhalten. Farbloses, nicht unangenehm aromatisch riechendes Oel, welches unter 11 mm Druck bei 196⁰ siedet.

0.1509 g Sbst.: 0.3989 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 0.1415 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃SO. Ber. C 72.22, H 5.55, S 14.81.

Gef. » 72.03, » 5.67, » 14.89.

p-Methoxy-diphenylsulfid. 7 g Thiophenol und 13 g *p*-Jodanisol lieferten 8.5 g *p*-Methoxydiphenylsulfid, welches identisch gefunden wurde mit dem von O. Hinsberg²⁾ durch Methylierung des bei der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Phenol entstehenden Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1674 [1895].

²⁾ Diese Berichte 36, 110 [1903].

diphenylsulfids erhaltenen Körper; demselben kommt hiernach die obige Constitution zu. Farbloses Oel, Sdp. 188° bei 12 mm Druck.

0.1552 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₃H₁₂SO. Ber. C 72.22, H 5.55.

Gef. » 72.22, » 5.45.

o, o-Dimethoxy-diphenylsulfid soll der Vollständigkeit halber nochmals angeführt werden. Schmp. 73°, Sdp.₁₀ 252—253°. Die Darstellung desselben wurde bereits¹⁾ genau beschrieben.

p, p-Dimethoxy-diphenylsulfid. Aus 7 g *p*-Thioanisol und 13 g *p*-Jodanisol wurden 9.8 g *p, p*-Dimethoxydiphenylsulfid erhalten. Schmp. 45—46°, Sdp. 215° bei 12 mm Druck. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Michaelis und Loth²⁾ dargestellten Thioanisol vom Schmp. 46°, welches die genannten Forscher bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten. Hiernach ist für dasselbe die obige Constitution festgestellt.

0.1656 g Sbst.: 0.4136 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂S. Ber. C 68.29, H 5.69.

Gef. » 68.11, » 5.60.

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

m, m-Dimethoxy-diphenylsulfid. Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige, bisher unbekannte *m*-Thioanisol wurde aus *m*-Anisidin nach der Leuckart'schen Methode gewonnen.

25 g reines *m*-Anisidin wurden mit 50 ccm concentrirter Salzsäure + 200 ccm Wasser und 15 g Natriumnitrit diazotirt. Die Diazoniumlösung wurde in eine Lösung von 250 g xanthogensaurem Kalium in 200 ccm Wasser bei 85—90° im Laufe einer halben Stunde eingetragen. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und der durch Abdestilliren des Lösungsmittels gewonnene Xanthogensäureester in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 100 g Kaliumhydroxyd versetzt und 9 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das mit concentrirter Salzsäure angesäuerte Reactionsproduct wurde unter Hinzufügen von Zinkstaub der Dampfdestillation unterworfen und lieferte nach dem Ausäthern des Destillats und nochmaliger Destillation 15 g *m*-Thioanisol, welches bei 224—225° (corr.) siedet.

0.1800 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.2087 g Sbst.: 0.3484 g BaSO₄.

C₇H₈SO. Ber. C 60.00, H 5.71, S 22.35.

Gef. » 60.11, » 5.80, » 22.98.

Das zu diesen Versuchen nöthige *m*-Anisidin, für welches die bisher vorgeschlagenen Darstellungsmethoden sehr ungenügend sind, gewinnt man in vorzüglicher Ausbeute, wie folgt:

¹⁾ Diese Berichte 39, 1348 [1906].

²⁾ Diese Berichte 27, 2540 [1894].

60 g bei 100° getrockneten Natriumsalzes des *m*-Nitrophenols werden mit 72 g Dimethylsulfat unter dem Abzuge übergossen. Die Reaction tritt von selbst unter Aufsieden der Flüssigkeit ein, und nach wenigen Minuten ist sie beendet. Man macht die Flüssigkeit stark alkalisch und äthert aus. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Destillation desselben 52.2 g *m*-Anisol gewonnen, welches mit Zinn und Salzsäure in *m*-Anisidin übergeführt wurde.

6 g *m*-Thioanisol und 10 g *m*-Jodanisol lieferten 9.5 g *m, m*-Dimethoxy-diphenylsulfid, welches ein unter 10 mm Druck bei 214--215° siedendes, farbloses Oel darstellt.

0.1460 g Sbst.: 0.3647 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 0.1493 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₂S. Ber. C 68.29, H 5.69, S 13.01.

Gef. » 68.12, » 5.73, » 13.13.

Nitro-diphenylsulfide.

Da das *o*-Nitroiodbenzol zersetzlich ist, so wurde zur Darstellung der Nitrosulfide das entsprechende Bromid verwendet. Die Ausbeuten sind jedoch in diesem Falle nicht so günstig wie bei den Jodverbindungen.

o-Nitro-diphenylsulfid. 1.2 g Natriumdraht wurden in 15 ccm absolutem Alkohol vollständig gelöst, der Ueberschuss zunächst durch Erwärmen verjagt; hernach wurden 0.2 g Naturkupfer und dann nach und nach in kleinen Portionen, bis jedesmal die erste heftige Reaction vorüber war, 13 g *o*-Nitrobrombenzol hinzugefügt. Dann erhitzt man noch 2 Stunden im Oelbade auf 180—190°. Es tritt eine geringe Harzbildung ein. Das Reactionproduct kann aber auf folgende Weise gut gereinigt werden. Die Reactionsmasse wird mit wenig warmem Alkohol aufgenommen und durch Dampfdestillation das unveränderte Nitrobrombenzol entfernt. Der Destillations-Rückstand wird mit Aether extrahirt, wobei wenig harzige Producte zurückbleiben. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren ein gelbes Oel, welches beim Reiben bald erstarrt. Dann wird die Krystallmasse auf einen Thonteller geschmiert und vollständig trocknen gelassen. Ausbeute 6.1 g. Man krystallisirt sodann zwei Mal aus Ligroin um und erhält das Product so in schönen, langen, gelben Nadeln, die bei 77° schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 0.3497 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1928 g Sbst.: 0.1968 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁NSO₂. Ber. C 62.33, H 3.89, N 6.06, S 13.85.

Gef. » 62.24, » 4.09, » 6.26, » 14.05.

Die Verbindung ist unlöslich in Petroläther, hingegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Nitroproduct mit sehr schöner grüner Farbe auf, welche durch Wasserzusatz in gelb umschlägt.

Das *o*-Amido-diphenylsulfid gewinnt man durch Lösen von 4 g des Nitrosulfids in 30 ccm Alkohol und Versetzen in der Wärme mit einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 37 ccm concentrirter Salzsäure. Man verjagt durch Erwärmen den Alkohol, macht unter Kühlung die Flüssigkeit stark

alkalisch und äthert aus. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren das *o*-Amidodiphenylsulfid als ein farbloses Oel (3 g). Zur näheren Charakterisirung wurde die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure langsam versetzt, wodurch das Sulfat in langen Nadeln ausfiel. Es zeigte die folgende Zusammensetzung:

0.1495 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 0.1760 g BaSO₄. — 0.1671 g Sbst.: 7.1 ccm N (22.5°, 760 mm).

C₁₂H₁₃S₂NO₄. Ber. C 48.16, H 4.31, N 4.65, S 21.40.

Gef. » 48.21, » 4.48, » 4.80, » 21.57.

Das Disulfid besitzt sehr schwach basische Eigenschaften, die Salze werden durch Kochen mit Wasser wieder vollständig zerlegt.

Acetyl-*o*-Amido-diphenylsulfid gewinnt man durch Lösen von 2 g der Base in 20 ccm Eisessig und einstündiges Erwärmen mit 4 g Acetylchlorid. Das auf Eis gegossene Reactionsproduct wird zunächst aus Alkohol, dann nochmals aus Ligroïn und Petroläther umkrystallisirt (1.8 g); Schmp. 86°.

0.1618 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 0.1371 g BaSO₄. — 0.1640 g Sbst.: 7.7 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₄H₁₃NSO. Ber. C 68.88, H 5.34, N 5.76, S 13.16.

Gef. » 68.78, » 5.31, » 5.98, » 12.96.

Das Acetylderivat bildet farblose Nadeln, die in Petroläther schwer, leicht dagegen in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es farblos auf.

o'-Nitro-*o*-methyl-diphenylsulfid wurde aus 4 g *o*-Thio-kresol und 10 g *o*-Bromnitrobenzol auf die oben angegebene Weise gewonnen. Ausbeute 3.8 g. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 86—87°.

0.1573 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 0.1372 g BaSO₄. — 0.1800 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₂H₁₁SNO₂. Ber. C 63.06, H 4.48, N 5.71, S 13.06.

Gef. » 62.96, » 4.25, » 5.61, » 13.11.

In Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

Berlin, I. chemisches Institut der Universität.