

Die folgende Tabelle zeigt, daß tatsächlich beim Benzol eine ähnliche Temperaturwirkung wie beim Chlorbenzol vorliegt. Nach den beiden letzten Versuchen zu urteilen, ist die Methode noch weiterer Verbesserung fähig. Es wurden immer 100 g Benzol in 250 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen, die Eintropfdauer betrug $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden.

Nr.	Temperatur und Dauer des Versuchs	Benzol-sulfochlorid		Destillationsrückstand g (rohes Sulfobenzid)
		g	(% d. Th.)	
1	3 St. bei 5°	115	(50.87)	18
2	3 St. bei 5°, darn 18 St. bei 16°	146	(64.57)	28
3	8 St. bei -5° bis (-10°), dann 12 St. bei 15°	136,1	(60.2)	29.8
4	20 St. bei 15—20°	159	(70.22)	16.7
5	3 St. bei 25—30°	155	(68.55)	13.2

339. Rudolf Pummerer: Über Brom-Additionsprodukte von Aryl-thioglykolsäuren.

[Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Vor einigen Jahren haben A. Hantzsch und W. Graf¹⁾ Additionsprodukte von Brom an tertiäre Amine beschrieben, kürzlich berichteten W. Tschelinzeff und W. Kepowaloff über Ätheroxoniumdibromide²⁾. Analoge Verbindungen sind bei aliphatischen Sulfiden schon seit langer Zeit bekannt³⁾, bei der Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfid wurde dagegen direkt Kernsubstitution beobachtet⁴⁾.

Im Folgenden werden einige Brom-Additionsprodukte von Arylthioglykolsäuren beschrieben. Phenyl-thioglykolsäure-dibromid, $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$



, ist eine gut krystallisierende, aber unbeständige, gelbe Verbindung, die das Halogen sehr locker gebunden hält. Feuchtes Jodkalium-Stärke-Papier wird gebläut, Alkohol oder Xylol wirken zum großen Teil bromentziehend. Daneben tritt immer die

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2154 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1531 [1909].

³⁾ Cahours, Ann. d. Chem. **135**, 355 [1865]; Patein, Bl. [2] **50**, 202 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **26**, 2818 [1893] und **28**, 2321 [1895].

typische Kernwanderung des Broms ein, schon in der Kälte verblaßt die Substanz allmählich unter Bromwasserstoff-Entwicklung, besonders rasch bei Zutritt von Feuchtigkeit. Durch Wasser werden die beiden Bromatome hydrolysiert, über die entstehende Phenylsulfoxyessigsäure vergleiche die folgende Abhandlung. Die aus dem Dibromid entstehende *p*-Bromphenylthioglykolsäure wurde mittels Chlorsulfonsäure in den entsprechenden Thioindigo-Farbstoff übergeführt, aus dessen Leukoverbindung sich das Halogen leicht eliminieren läßt.

Auffallend ist das Verhalten von *p*-Tolyl-thioglykolsäure gegen Brom. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Halogen wurde nämlich ein rotes Monobromderivat erhalten, während nur unter gewissen Versuchsbedingungen das dem Phenylderivat entsprechende gelbe Dibromid gefaßt werden konnte. Das Monobromid verhält sich nun in seinen Reaktionen wie eine Doppelverbindung des Dibromids mit Tolylthioglykolsäure. Seine Zusammensetzung, die dem Verbindungstypus S_2O_3 entspricht, sowie die tiefere Färbung gegenüber dem gelben Dibromid erinnern an das Verhältnis von Chinhydron zu Chinon, auch hier zeigt die »halboxydierte« Verbindung die tiefere Farbe:



Daß die rote Verbindung auch halbcinoid, das gelbe Dibromid also chinolartig formuliert werden könnte, sei nur erwähnt. Zur Erklärung der bis jetzt beobachteten Erscheinungen genügt jedoch auch die Annahme, daß Tolyl-thioglykolsäure-dibromid in ähnlicher Weise Tolylthioglykolsäure addiert, wie sich Metallhalogenide mit organischen Sulfiden verbinden können¹⁾. Dabei bleibt es eine offene Frage, wie sich die Absättigung zwischen den beteiligten Brom- und Schwefel-Atomen vollzieht. In diesem Zusammenhang dürfte es von Interesse sein, daß vor kurzem O. Hinsberg²⁾ die Doppelverbindung eines Disulfoxyds mit dem entsprechenden Disulfid beschrieben hat; dort ist jedoch die Doppelverbindung farblos, das Disulfoxyd dagegen gelb; die *p*-Stellung zum Schwefel ist auch in diesem Fall besetzt. Die Additionsfähigkeit von Tolylthioglykolsäure für Brom ist mit der Aufnahme von 2 Atomen noch nicht erschöpft, beim Eintragen in eine

¹⁾ Vergl. Beilstein I, S. 354 und Ergänzungsband, S. 130. Auch die Additionsfähigkeit des Triphenylchlormethans könnte man zum Vergleich heranziehen.

²⁾ Über α - und β -Acetaniliddisulfoxyd, diese Berichte **42**, 1278 [1909].

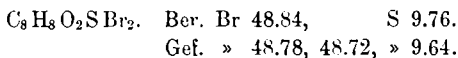
Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff wurde ein sehr bromreiches (65 %), rötlichgelbes Produkt erhalten, jedoch nicht näher untersucht.

Auch bei anderen Arylthioglykolsäuren wurde qualitativ die Addition von Brom festgestellt, so bei der *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *o*-Chlorverbindung. Im letzteren Fall ist das Halogen so locker gebunden, daß das Bromid schon bei kurzem Liegen an der Luft in Ausgangsmaterial von unverändertem Schmelzpunkt übergeht. Die *p*-Tolylthioglykolsäure scheint also, was Haftfestigkeit des Broms betrifft, zwischen Phenyl- und *o*-Chlorphenylthioglykolsäure zu stehen. Bei *p*-Nitrophenylthioglykolsäure wurde Bromaddition nicht beobachtet.

Experimentelles.

I. Phenylthioglykolsäure-dibromid, $C_6H_5.SBr_2.CH_2.COOH$.

Darstellung. 16.8 g Phenylthioglykolsäure wurden in 60 ccm Schwefelkohlenstoff warm gelöst, dazu unter 20° 16 g trocknes Brom, verdünnt mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff, rasch unter Umschütteln eingetropft. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird die abgeschiedene Krystallisation abgesaugt, rasch auf Ton getrocknet und in den Exsiccator gegeben. Die Ansbeute kommt der berechneten sehr nahe, Feuchtigkeit ist bei der Operation streng auszuschließen. Aus Schwefelkohlenstoff, der heiß sehr leicht löst, krystallisiert die Substanz in büschelförmig vereinigten Prismen von gold- bis orange gelber Farbe. Essigester löst schon kalt spielend, auch Benzol oder Chloroform sehr leicht, Petroläther auch heiß ziemlich schwer. Zur Analyse wurde auf Ton getrocknete Substanz verwendet, da schon nach kurzem Evakuieren im Exsiccator der Bromgehalt zu niedrig gefunden wurde.



Die Brombestimmungen wurden durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Silbernitrat ausgeführt (0.2296 g und 0.4184 g Sbst. lieferten 0.2632 bzw. 0.4790 g AgCl; 0.1539 g Sbst. gab nach Carius 0.1080 g BaSO₄).

Reduktion. Das Dibromid riecht nach Brom und bläut feuchtes Jodkalium-Stärke-Papier; die Schwefelkohlenstofflösung wird beim kurzen Erwärmen mit Zinkstaub nicht entfärbt. Beim Eintragen von festem Dibromid in konzentrierte Bisulfidlösung wird ein zwischen 60 – 70° schmelzendes Gemisch von Phenylthioglykolsäure mit bromierten Säuren erhalten. Ähnlich verläuft die Einwirkung von Xylol auf dem Wasserbad, wobei teilweise Bromierung des Lösungsmittels stattfindet. Auch Alkohol wirkt zum Teil bromentziehend: 17 g Dibromid wurden bei -10° bis 0° in 50 ccm absoluten Alkohol eingetragen, es findet sofort

Entfärbung statt, nach dreitägigem Stehen im Eisschrank wurde durch Eingießen in Wasser ein farbloses Öl abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung wurden bei der Destillation unter vermindertem Druck (25 mm) als Hauptprodukt 4 g Phenylthioglykolsäureester erhalten (Temperatur 165—172°, Ölbad 210°, Kugel i. D.), dann folgte noch bis 190° unscharf übergehend ein Gemisch bromierter Ester (2 g). Die Hauptfraktion lieferte beim Verseifen Phenylthioglykolsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 60—61° schmolz.

Verhalten des Dibromids gegen Wasser. In 2 ccm Wasser kann man bis zu 3 g Dibromid unter zeitweiser Kühlung rasch auflösen. Die anfangs farblose, schließlich gelbe Lösung scheidet dann kernbromierte Säure ab. Beim Übergießen mit Wasser verwandelt sich das Dibromid in ein farbloses Öl, das noch beträchtliche Mengen Bromwasserstoff enthält (bis zu 15 %); erst beim Umschütteln erhält man eine farblose Lösung, die Phenylsulfoxyessigsäure enthält. Über deren Isolierung vergleiche die nächste Mitteilung. Konzentrierte Dibromidlösungen in Wasser scheiden beim Verdünnen vorübergehend ein farbloses Öl ab, das sich dann wieder auflöst. In Bromwasserstoffsäure löst sich das Dibromid mit gelber Farbe auf, auch hier scheidet sich bald unter Entfärbung kernbromierte Säure ab.

Verwandlung in kernbromierte Säure. Beim Liegen an der Luft entwickelt das Dibromid Bromwasserstoff; es entsteht unter allmählicher Entfärbung ein Gemisch kernbromierter Säuren¹⁾, das schon unter 100° schmilzt. Ein besseres Produkt erhält man beim Erwärmen. 20 g Dibromid wurden in einer Porzellanschale auf einem Asbestdrahtnetz zum Schmelzen erhitzt; neben wenig Brom entwichen Ströme von Bromwasserstoff; der Rückstand betrug 15 g, entsprechend der erwarteten Menge (Schmp. 100—110°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die erhaltene Säure bei 118—119°. (Claësson²⁾, der *p*-Bromphenylthioglykolsäure durch Bromieren des Phenylthioglykolsäureesters erhielt, gibt den Schmp. 112° an, Friedlaender und Chwala³⁾ fanden ihn bei 107°, ausgehend von *p*-Bromanilin.

Da bei der Bromierung anscheinend ein Gemisch kernbromierter Säuren entsteht, ist die Konstitution der bei 118—119° schmelzenden Säure nicht ganz sicher; mit Beilstein⁴⁾ nehme ich jedoch an, daß

¹⁾ Spuren von Brom scheinen auch in α -Stellung zu gehen, wenigstens ist beim Aufkochen der Rohprodukte mit Wasser etwas Thiophenol-Geruch bemerkbar.

²⁾ Bull. [2] 23, 444 [1875]. ³⁾ Monatsh. für Chem. 1907, 247.

⁴⁾ H, S. 793.

Brom hauptsächlich in die *p*-Stellung geht, dafür spricht auch die Nuance des daraus erhaltenen Thioindigo-Farbstoffs. Dieselbe Säure wurde bei Zersetzung des Dibromids in Benzollösung und bei Bromierung von Phenylthioglykolsäure in Eisessig¹⁾ erhalten.

Bei der Brombestimmung gaben 0.1360 g Sbst. 0.1030 g AgBr.

$C_8H_7O_2SBr$. Ber. Br 32.38. Gef. Br 32.23.

Zur näheren Charakterisierung wurde die Säure mittels Chlorsulfonsäure²⁾ in das entsprechende Oxy-thionaphthen übergeführt, das aus Benzol in ziemlich luftbeständigen, langgestreckten Prismen vom Schmp. 116° krystallisiert. Durch Oxydationsmittel geht es in den entsprechenden Thioindigo-Farbstoff über. Besser erhält man diesen direkt unter folgenden Bedingungen: 25 g Bromphenyl-thioglykolsäure werden bei 15° unter Rühren in 60 ccm Chlorsulfonsäure eingetragen und nach 1½ Stunden auf Eis gegossen. Der Farbstoff wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und nochmals mit verdünntem Ammoniakwasser aufgekocht. Ausbeute 19 g (82 % der Theorie), die Nuance des Farbstoffs ist bedeutend blauer als die des Thioindigos. Erwärmt man diesen Farbstoff mit Kalilauge (1:5) und Zinkstaub einige Stunden, so wird Brom eliminiert, und man erhält dann beim Ausblasen mit Luft in befriedigender Ausbeute Thioindigo. Während die direkte Verwandlung von Phenylthioglykolsäure in Thioindigo kaum gelingt, läßt sich dieses Ziel also auf einem eigentümlichen Umweg erreichen: durch hilfswise Einführung und nachherige Eliminierung von Brom.

II. Bromide der *p*-Tolyl-thioglykolsäure³⁾.

a) Monobromid.

Zu 9.1 g *p*-Tolylthioglykolsäure in 30 ccm Chloroform wurden 4.5 g Brom allmählich unter Kühlung innerhalb einiger Minuten zugefügt, beim Stehen schied sich bald eine körnige, gelblichrote Krystallisation ab (8.5 g), die nach dem kurzen Trocknen auf Ton analysiert wurde (I). Aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform (Analyse II) ist die Substanz rasch umkrystallisierbar, bei längerem Erwärmen tritt leicht Zersetzung ein.

¹⁾ Die Angaben der inzwischen zurückgezogenen Patentanmeldung K 35205 kann ich nicht bestätigen.

²⁾ Nach Anmeldung B. 41997.

³⁾ *p*-Tolylthioglykolsäure wurde durch Umsetzung der Natriumsalze des Thiokresols und der Chloressigsäure erhalten, über eine andere Darstellungsweise vergl. Friedländer und Chwala, Monatsh. für Chem. 1907, 269 Die Untersuchung der Bromderivate ist noch nicht abgeschlossen.

0.2763 g bzw. 0.3134 g Sbst. lieferten 0.2014 g bzw. 0.2217 g AgBr.
 — 0.2703 g Sbst.: 0.2351 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂SBr. Ber. Br 30.53, S 12.20.
 Gef. » 31.02 (I), 30.10 (II), » 11.94.

Das Monobromid kristallisiert in derben Platten oder Prismen vom Schmp. 82°, die im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden aber ziegel- bis scharlachrot gefärbt sind mit bläulichrotem, zinnoberähnlichem Flächenreflex. Die genannten Solvenzien lösen kalt mäßig, heiß leicht; die Substanz ist viel schwerer löslich als das unten beschriebene Dibromid. Die rote Verbindung riecht nach Brom und verblaßt allmählich an der Luft unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Hinterlassung eines Gemisches von Tolythioglykolsäure und ihren Bromierungsprodukten. Hält man befeuchtetes Jodkalium-Stärke-Papier über die rote — auch die umkrystallisierte — Verbindung, so wird es gebläut.

Mit Wasser übergossen, wird das Monobromid nicht ölig, wie die Dibromide; auch löst es sich nachher nicht auf, sondern es hinterbleiben farblose Krystalle, ein Gemisch von Tolythioglykolsäure mit wenig Tolylsulfoxyessigsäure. 12 g lieferten 3.92 g Tolythioglykolsäure, für die Doppelformel des Monobromids (Dibromid + Tolythioglykolsäure, Mol. 524) berechnen sich 4.17 g. Tolylsulfoxyessigsäure wurde in Lösung durch ihre Spaltungsprodukte nachgewiesen — analog der folgenden Mitteilung wurden Thiokresol und Glyoxylsäure aufgefunden.

b) Dibromid.

Läßt man zu Tolythioglykolsäure in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung 2 Äquivalente Brom zutropfen, so bildet sich ebenfalls der Hauptsache nach Monobromid (aus 18.2 g Tolythioglykolsäure 21.3 g), der Bromgehalt ist dann jedoch gewöhnlich etwas höher (31.57, 31.45 % Br gef. statt 30.53). Auch bei einem umgekehrten Versuch, bei welchem Tolythioglykolsäurelösung in eine Bromlösung eingetropt wurde, entstand als Hauptprodukt eine gelbrote Krystallmasse; aus der Lauge konnte jedoch bei starker Konzentration ein goldgelbes Dibromid erhalten werden.

0.1945 g Sbst.: 0.2142 g AgBr.

C₉H₁₀O₂SBr₂. Ber. Br 46.77. Gef. Br 46.87.

Dünne Täfelchen, die sich über 70° unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung zersetzen. Wasser löst unter intermediärer Abscheidung eines Öls farblos auf, die Lösung enthält Tolylsulfoxyessigsäure.

Diese Brombestimmung, sowie Analyse II des Monobromids erfolgte durch Fällung der heißen, wäßrig-salpetersauren¹⁾ Lösung mit Silbernitrat. Folgender Versuch lieferte das Dibromid zur Analyse: 2 g Brom wurden in 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu allmählich 1.8 g Tolythioglykolsäure in 5 ccm Chloroform gegeben, dann durch Kältemischung abgekühlt. Das gelbrote Bromidgemisch wurde abgesaugt, die Lauge im Vakuum kalt konzentriert. Die zuletzt sich abscheidenden Anteile waren rein gelb gefärbt und stellten das gesuchte Dibromid dar. Das Aussehen und die schon beschriebenen Reaktionen hat es mit dem Phenythioglykolsäuredibromid gemein. Unterschieden ist es hiervon durch die Leichtigkeit, mit der es in die rote Verbindung übergeht. Beim Versuch, das Dibromid aus Schwefelkohlenstoff, der wie die meisten Solvenzien sehr leicht löst, unzukrystallisieren, wurden rote Krystalle erhalten. Auch beim Zusammenbringen einer Dibromidlösung mit der äquivalenten Menge gelöster Tolythioglykolsäure scheidet sich ein bedeutend rötler als das Ausgangsmaterial gefärbtes Produkt ab. Analysiert wurden diese Krystallisationen nicht. Beim Liegen des Dibromids an der Luft tritt ebenfalls sehr rasch Rotfärbung ein, später verblaßt die Farbe unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

Wenn auch eine Molekulargewichtsbestimmung des Monobromids in Benzol infolge der Zersetzlichkeit der Substanz kein brauchbares Resultat lieferte — es trat trotz der Kühlung bald Rückgang der Farbe ein —, so scheinen beim Vergleich des Mono- und Dibromids trotzdem Farbe, Löslichkeiten und Reaktionen dafür zu sprechen, daß in dem Monobromid eine Verbindung des Dibromids mit Tolythioglykolsäure vorliegt.

Aber auch mit mehr als 2 Atomen Brom kann sich Tolythioglykolsäure verbinden; das Dibromid ist somit auch befähigt, Brom zu addieren, eine einheitliche Verbindung wurde bis jetzt nicht erhalten. Eine Lösung von 1.8 g Tolythioglykolsäure in 10 ccm Chloroform, vermischt mit einer solchen von 3.2 g Brom (2 Mol.) in 10 ccm Schwefelkohlenstoff, lieferte nach der Hauptsache nach Dibromid, die Krystallisation zeigte einen Bromgehalt von 49.18 % statt 46.77. Beim Eintragen von feingepulverter Tolythioglykolsäure (1.82 g) in 10 g Brom, vermischt mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff, resultierte jedoch eine rötlichgelbe Krystallisation von 65 % Bromgehalt. Bringt man dieses Produkt in einen leeren Exsiccator und evakuiert, so verflüchtigt sich nicht nur Brom, sondern auch Substanz und die Exsiccatorwände bedecken sich mit einem gelblichen Überzug; die Farbe der Hauptmenge verschiebt sich gegen Rot.

¹⁾ Zur Zerstörung des Thiokresols muß mehr Salpetersäure als gewöhnlich angewendet werden.

Bei der Zersetzung der Tolythioglykolsäurebromide für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln entsteht immer kernbromierte Tolythioglykolsäure. 18.2 g Tolythioglykolsäure, in 100 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 18 g Brom versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde die farblose Krystallisation (6.35 g) abgesaugt; die Lauge lieferte beim Verdunsten 10.8 g einer weniger reinen Säure. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform bildet die Säure farblose Prismen vom Schmp. 120°.

0.0848 g Subst.: 0.0616 g AgBr.

$C_9H_9O_2SBr$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.91.

Es liegt also eine Monobromtolylthioglykolsäure vor.

340. R. Pummerer: Über Phenyl-sulfoxyessigsäure.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1903.)

Theoretischer Teil.

In der vorangehenden Mitteilung wurde bereits erwähnt, daß man aus Phenylthioglykolsäure-dibromid durch Hydrolyse eine bromwasserstoffsäure Lösung von Phenyl-sulfoxyessigsäure erhalten kann: $C_6H_5.SBr_2.CH_2.COOH + H_2O = C_6H_5.SO.CH_2.COOH + 2 HBr$. Durch Abstumpfen der Bromwasserstoffsäure mittels Kaliumcarbonat oder Silberoxyd erhält man dann die Phenyl-sulfoxyessigsäure selbst, bequemer noch durch direkte Oxydation von Phenylthioglykolsäure mittels Wasserstoffsüberoxyd¹⁾.

Thiophenol-Spaltung.

Phenylsulfoxyessigsäure, eine β -Sulfoxy-carbonsäure, erleidet bei der Einwirkung warmer, verdünnter Mineralsäuren — auch Spuren davon genügen — eine glatte Spaltung in Thiophenol und Glyoxylsäure, $C_6H_5.SO.CH_2.COOH = C_6H_5.SH + O:CH.COOH$. Derselbe Zerfall tritt beim Abdampfen konzentrierter wäßriger Lösungen der Säure auf dem Wasserbad ein, ebenso beim Erhitzen der Substanz auf 130—150°. Das Eigentümliche an dieser Reaktion ist die Wanderung des Sauerstoffs vom Schwefel an den Kohlen-

¹⁾ Methode von Hinsberg, diese Berichte 41, 2836 [1908]. Auch M. Gazdar und S. Smiles, Journ. Chem. Soc. 93, 1833 [1908]; vergl. auch Patentanmeldung F 24 204, Oxydation von Arylthioglykolsäuren mittels Chlorkalklösung.