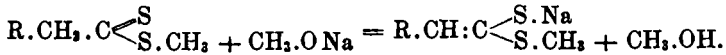
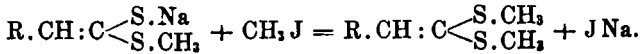


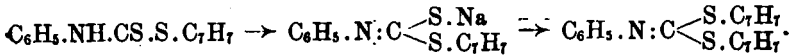
benachbart enthalten, mit alkoholischem Natron entsprechend der folgenden Gleichung umgewandelt werden können:



Läßt sich diese Umsetzung verwirklichen, so würde man das Natriumatom der entstandenen Verbindung leicht durch Methyl im folgenden Sinne ersetzen können:



Ähnliche Beobachtungen haben Fromm und M. Bloch<sup>1)</sup> beim Phenylthiocarbaminsäure-benzylester gemacht, den sie mit alkoholischer Natronlauge und Benzylchlorid in den Phenylimido-dithiokohlensäuredibenzylester verwandeln konnten:



Die von Pummerer, sowie von Fromm und Raiziss<sup>2)</sup> bezüglich der Tautomerie von Sulfoxyden, die ein der SO-Gruppe benachbartes Methylene oder Methin enthalten, gemachten Erfahrungen und die von denselben Autoren studierten Beziehungen zwischen Sulfiden und Sulfoxyden sollen dabei zunächst Berücksichtigung finden.

### 395. Ladislaus von Szathmáry: Das Oxy-thioresorcin<sup>3)</sup>.

(Eingegangen am 8. August 1910.)

Als Oxy-thione bezeichne ich die den zweiwertigen Phenolen ähnlichen Verbindungen, welche eine (OH) und eine (SH) Gruppe enthalten. Von diesen Verbindungen sind bis jetzt das Oxy-thiopyrocatechin und das Oxy-thiohydrochinon dargestellt worden. Das erstere wurde von Haitinger<sup>4)</sup> erhalten und ist unter den Namen 1.2-Phenolthiol, 2-Mercapto-1-oxy-benzol oder Thiolpyrocatechin beschrieben; das zweite gewann Leuckart<sup>5)</sup>. Haitinger erhielt das Oxythiolpyrocatechin aus dem Natriumsalze des Dioxy-phenyldisulfids mittels Natriumamalgam. Auch die Darstellung des Leuckartschen Oxythiohydrochinons ist eine sehr umständliche. Die Verbindung, in

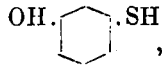
<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 2212 [1899].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **374**, 90 [1910].

<sup>3)</sup> Abhandlung aus dem Allg. Chem. Lab. des Königl. Josefs-Polytechnikums in Budapest.

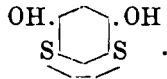
<sup>4)</sup> Haitinger, Wiener Monatsh. f. Chem. **4**, 170.

<sup>5)</sup> Leuckart, Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 193.

welcher sich die (OH)-Gruppe zur (SH)-Gruppe in *meta*-Stellung befindet, die also dem Resorcin entsprechen würde,



scheint noch unbekannt zu sein. Unter dem Namen *Thioresorcin* sind in der Fachliteratur mehrere Verbindungen bekannt. Nach dem deutschen Patent Nr. 41514 bindet das Resorcin, in Kalilauge gelöst, Schwefel, wobei eine gut krystallisierende Verbindung entsteht. Diese Verbindung nennt das Patent Thioresorcin; die Konstitution soll nach Lange<sup>1)</sup> die folgende sein:

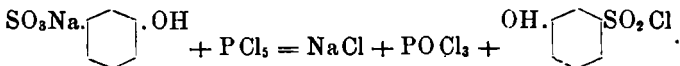


Pazschke<sup>2)</sup> beschreibt ein Thioresorcin, das er aus *m*-benzoldisulfosaurom Natrium erhielt, sein Präparat enthält 2 (SH)-Gruppen in *meta*-Stellung.

Das Ziel meiner Arbeiten war, die Darstellung einer Verbindung, in welcher eine (OH)-Gruppe sich zu einer (SH)-Gruppe in der *meta*-Stellung befindet. Mein Ausgangsmaterial war das Natriumsalz der *m*-Benzol-disulfosäure. Diese Verbindung habe ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren von *para*-Derivaten befreit, welche bei der Gewinnung des *m*-benzoldisulfosaurom Natriums als Nebenprodukte entstehen.

Im *m*-benzoldisulfosaurom Natrium wird auf gewöhnlichem Wege durch stark konzentrierte Kalilauge eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht das *m*-phenol-sulfosäure Natrium.

Dieses Salz wurde erst vollständig getrocknet. Zu der noch heißen, pulverisierten Masse gab ich im Verhältnis des Molekulargewichtes (mit einem geringen Überschuß) Phosphorpentachlorid. Die Reaktion, Bildung des Säurechlorids, geht rasch vor sich:



Wenn die Reaktion nachläßt, stellt man die Mischung auf ein lebhaft siedendes Wasserbad und läßt einige Minuten darauf stehen. Die Reaktion ist so in einer halben Stunde beendet.

Die entstandene Verbindung, das *m*-Phenol-sulfosäurechlorid, habe ich dann vorsichtig in Wasser gegossen. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein bräunlicher, ölig Körper an, welchen man von der wäßrigen Schicht trennen muß. Dann wird mit nicht zu viel Wasser

<sup>1)</sup> Lange, diese Berichte 21, 263 [1898].

<sup>2)</sup> Pazschke, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 418.

ausgewaschen, weil die Substanz im Wasser etwas löslich ist. Dabei bildet sich eine eigenartige Emulsion, die sich aber nach längerem Stehen klärt. Das *m*-Phenol-sulfosäurechlorid wird auch durch starkes Abkühlen nicht krystallinisch. Es ist ein dickes, ölarartiges, bräunlich gefärbtes Produkt, welches sich in Alkohol und Äther gut löst; in kaltem Wasser ist es weniger, in heißem leichter löslich. Aus seiner heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich tropfenartig aus. Es besitzt einen stechend unangenehmen Geruch; beim Erhitzen entweichen Salzsäuredämpfe. Aus alkoholischer Lösung gewonnen, gereinigt und getrocknet, gab es die folgenden analytischen Resultate:

0.8333 g Sbst.: 0.6124 g AgCl. — 0.5132 g Sbst.: 0.6170 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ClS. Ber. Cl 18.44, S 16.12.

Gef. > 18.18, > 16.27.

Zur Reduktion zum Oxy-thioresorcin eignet sich am besten Zinn in 4—5-facher Menge und etwa die gleiche Menge Salzsäure.

Die Reaktion geht verhältnismäßig rasch vor sich. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird die Masse mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Oxy-thioresorcin über. Im Sammelgefäße findet es sich in Tropfen vor. Außerdem ist auch das Wasser gesättigt mit emulsionsartig verteiltem Oxy-thioresorcin, welches mittels eines Zentrifugalapparates vereinigt werden kann. Das ölige Produkt kann man vom Wasser leicht trennen.

Das Oxy-thioresorcin ist ölig, bei starkem Abkühlen krystallisiert es, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt es wieder. Es löst sich in Alkohol und Äther, wie auch in Chloroform. Es besitzt einen stechend unangenehmen Geruch. Mit Bleiacetat gibt es einen beständigen gelben Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist. In der Wärme setzt sich der Niederschlag besser ab.

In dieser Beziehung ist mein Präparat vom Thioresorcin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(HS), verschieden, da dies mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag gibt.

Da mit dem Bleisalz des Oxy-thioresorcins viel leichter zu arbeiten ist als mit der Substanz selbst, habe ich es auch zur analytischen Untersuchung verwendet.

0.6212 g Sbst.: 0.6519 g BaSO<sub>4</sub>.

[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).S]<sub>2</sub>Pb. Ber. S 14.0. Gef. S 14.37.

Daß die (OH)-Gruppe sich zur (SH)-Gruppe in der *meta*-Stellung befindet, geht aus der Synthese hervor, ferner aus folgenden Reaktionen: Oxy-thiohydrochinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine bläulich-grüne Farbe, Oxy-thiopyrocatechin wird durch Behandlung mit Natronlauge intensiv rot; aber das Oxy-thioresorcin gibt weder die eine, noch die andere Reaktion.