

ist der korrigierte Siedepunkt von Benzhydrlamin 303.6° , auf Wasserstoff-Thermometer bezogen.

Pikrat. Wir stellten das noch nicht beschriebene pikrinsaure Salz her, und zwar durch Mischen wäßriger Lösungen von 2 g Base und 2.5 g Pikrinsäure und Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Salzes aus heißem Wasser. Feine tiefgelbe Nadelchen. Schmp. $205-206^{\circ}$ (Zers.). Es löste sich ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol und kaum in Ligroin.

0.1557 g Sbst.: 18.2 ccm N (19° , 768 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.6.

5.5-Diphenyl-thiohydantoin verhält sich bei der Kalischmelze wie Diphenylhydantoin. Wurde dabei die Temperatur 300° eingehalten, so entstand quantitativ Diphenylamidomethan. Wurde aber bei nur 260° verschmolzen, so sank die Ausbeute an Diphenylamidomethan; dafür ließ sich durch Ansäuern der alkalischen Lösung Diphenylhydantoin erhalten. Schmp. 287° ; ebenso Mischschmelzpunkt. Die Analyse ergab:

0.2327 g Sbst.: 0.6081 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.2965 g Sbst.: 28.9 ccm N (20° , 762 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 71.4, H 4.8, N 11.1.

Gef. » 71.3, » 4.9, » 11.2.

Daraus folgt, daß schmelzendes Kaliumhydroxyd Diphenylthiohydantoin zunächst zu Diphenylhydantoin entschweifelt¹⁾, worauf letzteres zu Diphenylamidomethan gespalten wird.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

56. Th. Zincke und J. Kempf: Über Schwefelderivate des *p*-Kresols.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Februar 1911.)

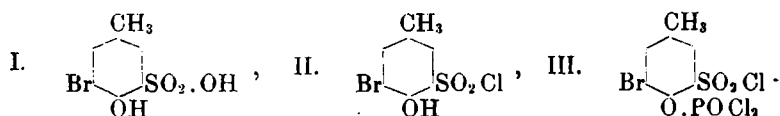
Die Schwefelderivate des *p*-Kresols stimmen im allgemeinen mit denen des *o*-Kresols²⁾ überein; nach zwei Richtungen hin finden aber doch bemerkenswerte Unterschiede statt. So spaltet das Perbromid der *para*-Reihe (IX.) leicht Bromwasserstoff ab und geht in eine Verbindung über, welche in die Klasse der von Auwers und von Zincke eingehend untersuchten Pseudobromide gehört; sie muß durch Formel XV ausgedrückt werden. Weiter ist das Brom-

¹⁾ Vergl. H. Biltz, B. 42, 1792 [1909].

²⁾ B. 44, 185 [1911].

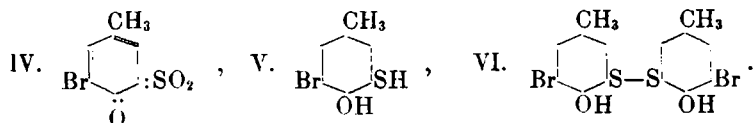
p-kresol-methylsulfid (VII.) im scharfen Gegensatz zu dem Verhalten der isomeren *ortho*-Verbindung gegen Wasser und gegen Alkali beständig.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche bildete die *p*-Kresolsulfosäure¹⁾, welche zum Schutz der Hydroxylgruppe zunächst in die Bromverbindung (I.) übergeführt wurde, dann in das Sulfochlorid (II.). Bei Anwendung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid als Chlorierungsmittel verläuft die Reaktion aber keineswegs glatt, als Nebenprodukt entsteht immer ein Ester der Dichlorphosphorsäure (III.)²⁾.



Gute Resultate wurden dagegen mit Chlorsulfonsäure erhalten.

Genau wie in der Phenol- und in der *o*-Kresol-Reihe³⁾ spaltet auch hier das Sulfochlorid (II.) leicht Salzsäure ab und geht in ein gelbes Chinon (IV.) über, das aber nur in der indifferenten polymeren Form erhalten werden konnte. Unsere Hoffnung, daß die gelbe Verbindung, weil sie ein *o*-Chinonderivat ist, sich weniger leicht polymerisieren würde wie die *para*-Verbindung, hat sich nicht bestätigt. Bemerkenswert ist, daß sich die polymere Form des Chinons auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Sulfochlorid (II.) bildet, was bei der Darstellung des Chlorids zu beachten ist; wahrscheinlich geht die Chlorsulfonsäure hierbei in Sulfurylchlorid über.



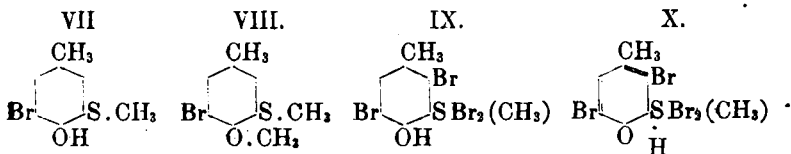
Leicht läßt sich das Sulfochlorid (II.) in das Mercaptan (V.) überführen, aus dem sich durch Oxydation das Disulfid (VI.) bildet. Leicht gelingt auch der Ersatz des Wasserstoffatoms in der SH-Gruppe durch Methyl, es entsteht das Sulfid (VII.); ein Sulfoniumjodid hat dagegen noch nicht erhalten werden können.

¹⁾ Vergl. v. Pechmann, A. 173, 203 [1874]; Raschig, Z. Ang. 1900, 750.

²⁾ Vergl. auch Anschütz, A. 358, 95 [1907].

³⁾ B. 41, 902 [1908]; 44, 188 [1911].

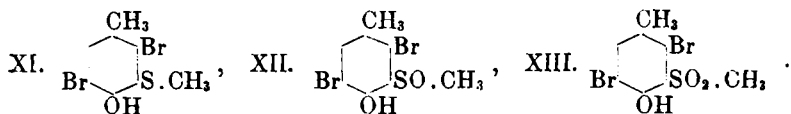
Das Methylsulfid (VII.) ist gegen Wasser und gegen Alkali beständig, in alkalischer Lösung kann es in den Phenoläther (VIII.) übergeführt werden.



Beide Methylderivate reagieren energisch mit Brom, wobei Addition und Substitution stattfindet; es ist nicht gelungen, die Einwirkung des Broms auf die Addition zu beschränken. Näher untersucht ist nur die aus dem Methylsulfid (VII.) entstehende Verbindung, welche wir durch Formel IX ausdrücken; sie ist nur in einer Form erhalten worden, die sich durch eine tief schwarzviolette Farbe auszeichnet, wie sie bis jetzt bei keinem hierher gehörigen Perbromid beobachtet worden ist.

Die Ursache der tiefen Färbung dürfte wohl in der *ortho*-Stellung der Gruppen OH und SBr_2CH_3 zu suchen sein; auch das Vorliegen einer chinoiden Verbindung (Formel X) erscheint nicht unmöglich.

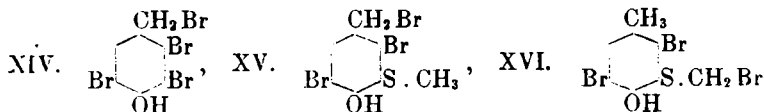
Beim Behandeln mit Natriumbisulfid verliert das Perbromid sofort 2 Atome Brom und geht in ein Dibrom-*p*-kresol-methylsulfid über, dem Formel XI zukommt, da es mit Salpetersäure 2,5-Dibrom-3-nitro-*p*-kresol liefert, womit auch gleichzeitig die Formel des Perbromids festgestellt wird.



Gegen Wasser zeigt das Perbromid in ätherischer Lösung ein eigenartiges Verhalten, einerseits tauscht es 2 Atome Brom gegen Sauerstoff aus und geht in das Sulfoxyd (XII.) über, andererseits spaltet es Bromwasserstoff ab und gibt das schon eingangs erwähnte Pseudobromid (vergl. unten). Das Sulfon (XIII.) kann dann durch Oxydation des Sulfoxyds oder auch des Dibrom-methylsulfids (XI.) mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden.

Die interessanteste Verbindung der ganzen Reihe ist ohne Frage das aus dem Perbromid (IX.) durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehende Pseudobromid. In seinem Verhalten gleicht es durchaus den gewöhnlichen Pseudobromiden, beispielsweise dem Bromid

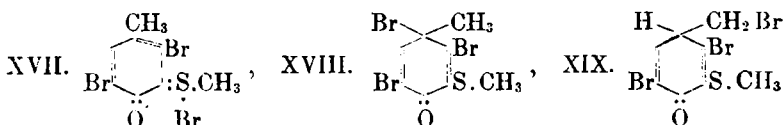
aus Tribrom-*p*-kresol (XIV.)¹⁾; wir fassen es daher in gleicher Weise auf und geben ihm die Formel XV.



Die Bildung eines derartigen Körpers aus dem Perbromid erscheint auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich; viel näher liegt die Annahme, daß die Abspaltung von Bromwasserstoff innerhalb der Gruppe SBr_2CH_3 erfolgt, und daß die fragliche Verbindung der Formel XVI entspricht. Ein Bromatom in dieser Stellung könnte voll und ganz die Reaktionsfähigkeit des Broms der Pseudobromide besitzen.

Aus verschiedenen Gründen erscheint aber die Formel XVI ausgeschlossen; zunächst gibt das isomere Perbromid der *o*-Kresol-Reihe kein derartiges Pseudobromid²⁾, und weiter läßt sich das Perbromid des Phenoläthers (VIII.) in keiner Weise in ein Pseudobromid überführen. Das ist entscheidend; es ergibt sich daraus, daß die Hydroxylgruppe bei der Bildung des Pseudobromids eine Rolle spielt.

Unserer Meinung nach verläuft die Reaktion in der Weise, daß aus dem Perbromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein Chinonderivat von der Formel XVII entsteht, welches nicht beständig ist und in die isomere *para*-Verbindung (XVIII.) übergeht, die sich dann in die Ketoform des Pseudobromids (XIX.) umwandelt.



Wahrscheinlich verhalten sich alle *o*-Phenol-mercaptane in derselben Weise wie die hier beschriebene Verbindung; auch die *o*-Amino-mercaptane könnten ein gleiches Verhalten zeigen.

Das Pseudobromid ist sehr reaktionsfähig; das Bromatom ist leicht austauschbar gegen OH, OCH₃, O.C₂H₅ usw. Ausgezeichnet ist das Bromid dadurch, daß es mit Natriumacetat in einen völlig schwarzen Chinonkörper übergeführt werden kann, welcher der Stilben-Reihe angehören dürfte. Diese Umwandlungen sollen an anderer Stelle besprochen werden.

¹⁾ A. 320, 207 [1902]. Der Einfachheit wegen lassen wir die Ketonformel außer acht.

²⁾ B. 44, 193 [1911].

Experimenteller Teil.

5-Brom-1,4-kresol-3-sulfosäure (Formel I).

Man löst 200 g 1,4-kresol-3-sulfosaures Kalium¹⁾ in soviel Wasser, daß eine bei mittlerer Temperatur gesättigte Lösung entsteht, wozu 1900—2000 ccm Wasser nötig sind, und läßt in diese Lösung unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Wasser ein Gemisch von 40 ccm Brom mit 40 ccm Eisessig langsam eintropfen. Das Brom verschwindet sofort, und nach einiger Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen weißen Kryställchen ab. Man läßt 24 Stdn. stehen, saugt das abgeschiedene Salz scharf ab und wäscht mit Alkohol, dann mit Äther nach. Die Mutterlauge wird zur Gewinnung des noch gelösten Teiles eingedampft und das ausgeschiedene Salz wie oben gewaschen. Ausbeute bis 90 % der berechneten.

Dibrom-*p*-kresol, das sonst leicht beim Bromieren der Kresol-sulfosäure entsteht und durch seinen unangenehmen Geruch sehr lästig wird, bildet sich unter den angegebenen Bedingungen nur in ganz geringer Menge.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus heißem Wasser in stark glänzenden, weißen Blättern; in kaltem Wasser ist es schwer löslich.

0.1505 g Sbst.: 0.0934 g AgBr. — 0.2090 g Sbst.: 0.0592 g K₂SO₄.

C₇H₆BrSO₄K. Ber. Br 26.20, K 12.83.

Gef. » 26.41, » 12.83.

Zur Charakterisierung der Säure, welche wir nicht isoliert haben, ist noch der Methyl- und Äthylester, sowie das Anilid dargestellt worden²⁾.

Methylester. Aus dem Sulfochlorid in der schon früher angegebenen Weise dargestellt³⁾, ferner auch nach der Methode von Ullmann aus dem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat⁴⁾. Lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 79—80°, in den gebräuchlichen orga-

¹⁾ Zur Darstellung dieser Salze trägt man 1 Tl. *p*-Kresol in 1.5 Tle. rauch. Schwefelsäure (6—7 % Anhydrid) ein, erwärmt die Mischung 2 Stdn. auf dem Wasserbad, läßt etwas erkalten und gießt in eine Lösung von 0.8 Tln. Chlorkalium in 2.5 Tln. Wasser; das Kaliumsalz scheidet sich als dicker Krystallbrei aus, es enthält 2 Mol. Wasser (vergl. Gellert-Alle-
mann, C. 1904, I, 441). Leicht läßt sich auch die freie Säure darstellen (Raschig, Z. Ang. 1900, 750); in reinem Zustande bildet sie eine harte weiße Krystallmasse, Schmp. 53—54°.

²⁾ Wegen des Anilids, welches schwer zu reinigen ist, vergl. J. Kempf, Dissertation, Marburg 1910.

³⁾ B. 41, 904 [1908]. ⁴⁾ A. 327, 117 [1903].

nischen Lösungsmitteln, Benzin ausgenommen, leicht löslich, ebenso in Alkali.

Äthylester. Aus dem Sulfochlorid dargestellt. Derbe Prismen vom Schmp. 54—55°, schwer löslich in Benzin, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Alkali.

5-Brom-1.4-kresol-3-sulfochlorid (Formel II).

Aus dem Kaliumsalz durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure dargestellt. Man bringt 300 g Chlorsulfonsäure in eine weithalsige, mit doppelt durchbohrtem Kork versehene Flasche; durch die eine Öffnung geht ein Rührer, die andere ist mit einem trichterförmig erweiterten Glasrohr versehen. Unter fortwährendem Rühren und guter Kühlung werden dann nach und nach 100 g feingepulvertes und scharf getrocknetes Kaliumsalz in die Säure eingetragen. Das Salz geht vollständig in Lösung; man läßt noch 1—2 Stdn. stehen und trägt dann in etwa 2 Liter Eiswasser ein, am besten in der Weise, daß das Chlorierungsgemisch aus einem Tropftrichter langsam am Boden des Gefäßes in das stark gerührte Eiswasser einfließt; man vermeidet so das lästige Spritzen, die Umsetzung vollzieht sich ruhig und das Sulfochlorid scheidet sich sofort ab. Nach einigen Stunden wird filtriert, das Sulfochlorid getrocknet, mit Äther in Lösung gebracht, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert.

Der in Äther unlösliche Teil besteht aus dem polymeren Sulfochinon, welches durch Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf das Sulfochlorid entsteht. Die Menge ist eine wechselnde, sie steigt beträchtlich, wenn das Chlorierungsgemisch längere Zeit stehen bleibt (vergl. die Einleitung).

Die Ausbeute an Sulfochlorid beträgt bei richtiger Ausführung 80—90 % der berechneten¹⁾.

Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 94—95°; in Äther, Alkohol, warmem Eisessig ist es leicht löslich, schwerer in Benzin. Gegen Wasser und gegen verdünntes Alkali ist es ziemlich beständig.

0.2538 g Subst.: 0.2752 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1577 g Subst.: 0.1845 g AgBr, AgCl.

¹⁾ Wendet man Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid zur Chlorierung an, so ist die Ausbeute eine bedeutend geringere, da in größerer Menge ein Phosphorsäure-Ester (Formel III) entsteht, der durch Wasser leicht verseift wird unter Rückbildung der Sulfosäure. Mit Benzin und Benzol kann der Ester dem Chlorierungsprodukt entzogen werden; er krystallisiert in wasserhellen Prismen vom Schmp. 147° (vergl. Kempf, Dissertation, Marburg 1910).

$C_7H_6BrClSO_3$. Ber. C 29.42, H 2.12, Br 28.00, Cl 12.42.

Gef. > 29.57, > 1.83, > 28.24, > 12.52.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Glänzende, anscheinend monokline Tafeln und Prismen vom Schmp. 84–85°; in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

In Aceton löst sich das Sulfochlorid farblos auf; Zusatz von Kaliumacetat bewirkt Gelbfärbung, es findet Bildung von Sulfochinon (IV.) statt, das sich aber rasch polymerisiert (vergl. unten). Dieselbe Gelbfärbung tritt auf, wenn das Sulfochlorid in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wird; das entstehende Chinon geht rasch durch Addition von Alkohol in den Ester der Sulfonsäure über.

Polymeres 5-Brom-*o*-tolusulfochinon (Formel IV).

Leider ist es auch in dieser Reihe nicht gelungen, das monomolekulare Sulfochinon zu isolieren, obwohl es augenscheinlich beständiger ist, als die entsprechende *para*-Verbindung¹⁾. Löst man das Sulfochlorid in wasserfreiem Äther und setzt frisch geschmolzenes Natriumacetat zu, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, welche tagelang ihre Farbe behält, beim Abdunsten hinterbleibt aber immer die polymere Form, die man bequemer in Acetonlösung darstellt. Leicht läßt sie sich auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das Sulfochlorid erhalten. Trägt man dieses in die Säure ein, so geht es unter Wärmeentwicklung und schwacher Bräunung in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich ein Teil des polymeren Chinons in kleinen glänzenden Kryställchen ab; der Rest kann durch Fällen mit Wasser gewonnen werden.

Das polymere Chinon bildet ein weißes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, kann aber aus heißem Anilin umkrystallisiert werden; man erhält es in derselben Form wieder.

0.2062 g Sbst.: 0.1539 g AgBr, 0.1953 g BaSO₄.

$C_7H_5BrSO_3$. Ber. Br 32.10, S 12.81.

Gef. > 31.90, > 12.87.

Die Verbindung ist ganz indifferent; irgend eine Umsetzung haben wir nicht erreichen können.

5-Brom-1.4-kresol-3-mercaptan (Formel V).

Man verwendet das rohe Sulfochlorid und verfährt genau wie bei der Darstellung der *ortho*-Verbindung²⁾. Die Ausbeute ist die gleiche, zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Hexan.

¹⁾ B. 44, 188 [1911]. ²⁾ B. 44, 188 [1911].

Das 5-Brom-1.4-kresolmercaptan krystallisiert aus Hexan in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 32—33°; es besitzt einen schwachen Geruch. In Wasser ist es wenig löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht, ebenso in Alkali.

0.2534 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₇H₇BrSO. Ber. C 38.34, H 3.22.

Gef. » 38.05, » 3.28.

An der Luft oxydiert es sich, auch in Lösung, nur langsam; Oxydationsmittel, auch konzentrierte Schwefelsäure, führen es leicht in das Disulfid über. Die Diacetylverbindung ist flüssig.

Dibenzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 93—94°, leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Benzin.

0.1890 g Sbst.: 0.0837 g AgBr, 0.1035 g BaSO₄.

C₂₁H₁₅BrSO₃. Ber. Br 18.72, S 7.51.

Gef. » 18.85, » 7.52.

5-Brom-1.4-kresol-3-disulfid (Formel VI).

In essigsaurer Lösung durch Oxydation mit Eisenchlorid dargestellt und aus Hexan umkrystallisiert.

Glänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 76—77°, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Alkali.

0.2126 g Sbst.: 0.1860 g AgBr, 0.2308 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂Br₂S₂O₂. Ber. Br 36.67, S 14.70.

Gef. » 37.23, » 14.91.

Dibenzoylverbindung. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 130—131°; leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Benzin.

0.1656 g Sbst.: 0.0962 g AgBr, 0.1186 g BaSO₄.

C₂₈H₂₀Br₂S₂O₄. Ber. Br 24.83, S 9.95.

Gef. » 24.72, » 9.83.

5-Brom-1.4-kresol-3-methylsulfid (Formel VII).

Man löst 50 g Mercaptan, wie es durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wird, in 125 cem einer 5-prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol, setzt unter Kühlung 33 g Jodmethyl zu, läßt einige Zeit stehen, verdunstet dann den Methylalkohol zum größten Teil und fällt mit Wasser aus. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute 70—80% der berechneten.

Das 5-Brom-1.4-kresol-3-methylsulfid bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; unter 13—14 mm Druck

siedet es bei 162—163°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, ebenso in Alkali ohne jede Veränderung. Auch von Wasser wird es, im Gegensatz zu der isomeren *o*-Kresol-Verbindung, nicht angegriffen.

0.1736 g Sbst.: 0.2602 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₈H₉BrSO. Ber. C 41.19, H 3.89.

Gef. » 40.88, » 3.92.

Brom wirkt energisch ein, es findet gleichzeitig Addition und Substitution statt; eine einfache Addition haben wir nicht erreichen können.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus niedrig siedendem Benzin umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 51—52°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Benzin.

0.1493 g Sbst.: 0.1280 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁BrSO₂. Ber. S 11.65. Gef. S 11.77.

2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-methylsulfid-perbromid (Formel IX).

Im Gegensatz zu der isomeren Verbindung¹⁾ bis jetzt nur in einer Form erhalten.

Zur Darstellung kann das rohe Methylsulfid verwendet werden, wie es nach dem Abdestillieren des Äthers erhalten wird. Man löst es in dem fünf-fachen Volumen Chloroform und setzt überschüssiges Brom, gelöst in dem gleichen Volumen Chloroform, allmählich zu (auf 10 ccm Methylsulfid 6 ccm Brom). Die Abscheidung des Perbromids beginnt bald; man läßt einige Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Chloroform nach und trocknet rasch auf Ton. Die Mutterlauge scheidet, wenn sie mit etwas Brom versetzt wird, noch Perbromid aus, meist in schönen Krystallen; ein kleiner Rest bleibt in Lösung, der durch Abdunsten gewonnen werden kann. Ausbeute 90 % der Theorie.

An Stelle von Chloroform kann auch ein Gemisch von Äther und Chloroform (gleiche Raumteile) angewendet werden. Die Erscheinungen sind die gleichen; doch bleibt in der Mutterlauge ziemlich viel Perbromid gelöst; man erhält es durch Abdunsten des Äthers.

Das Perbromid bildet lange, schwarz-violette Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer; bei langsamer Abscheidung erhält man dicke, fast schwarze, stark glänzende Nadeln und Prismen, die äußerlich dem Jod sehr ähnlich sehen. Beim Erhitzen sintert das Perbromid gegen 110° zusammen und schmilzt bei 128—130° unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Aus heißem Chloroform oder heißem Eis-

¹⁾ B. 44, 193 [1911].

essig kann es bei Gegenwart von etwas Brom umkrystallisiert werden; man erhält wieder die dunklen Nadeln.

0.2118 g Sbst.: 0.3361 g AgBr, 0.0995 g BaSO₄. — 0.4376 g Sbst.: 17.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

C₈H₈Br₄SO. Ber. Br 67.77, S 6.79, Br₂ 33.88.

Gef. » 67.53, » 6.45, » 32.14.

Das Perbromid ist beständiger als die isomere *ortho*-Verbindung; beim Liegen an der Luft verliert es allerdings auch Brom, aber in gut verschlossenen Gefäßen hält es sich lange unverändert. Leicht kann das addierte Brom mit Hilfe von Aceton oder von Natriumbisulfid entzogen werden. In ätherischer Lösung mit Wasser geschüttelt, tauscht es einerseits das addierte Brom gegen Sauerstoff aus, es entsteht das Sulfoxyd (XII.), andererseits spaltet es Bromwasserstoff ab unter Bildung des Pseudobromids (Formel XV); bei Anwendung von viel Wasser verläuft die Reaktion vorwiegend in dieser Richtung, bei Anwendung von wenig entsteht dagegen hauptsächlich Sulfoxyd.

In festem trockenem Zustand wird das Perbromid nur langsam von Wasser angegriffen; in Berührung mit Alkali geht es in einen schwarzgrünen Körper über, der noch nicht untersucht ist. Beim Kochen mit Eisessig spaltet es Brom und Bromwasserstoff ab, es entsteht die Dibromverbindung (XI.) und das Pseudobromid (XV.).

Einwirkung von Brom. Bleibt das Perbromid in Chloroformlösung längere Zeit mit viel Brom in Berührung, so wird die Schwefelgruppe abgespalten und durch Brom ersetzt. Man erhält das bekannte Tribrom-*p*-kresol vom Schmp. 96—97°.

2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-methylsulfid (Formel XI).

Man schüttelt die käufliche konzentrierte Natriumbisulfidlösung mit dem gleichen Volumen Äther gut durch und setzt unter Schütteln das Perbromid zu; auf 10 ccm Sulfidlösung 5 g Bromid. Es tritt rasch Lösung und Entfärbung ein; man dunstet den Äther ab und krystallisiert aus niedrig siedendem Benzin um.

Kleine, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 53—54°; in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, ebenso in Alkali, etwas weniger in Benzin. Aus heißem Eisessig krystallisiert die Verbindung in schönen farblosen Prismen, die Eisessig enthalten.

0.1637 g Sbst.: 0.1976 g AgBr, 0.1208 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO. Ber. Br 51.25, S 10.27.

Gef. » 51.37, » 10.13.

In Chloroform oder Eisessiglösung mit Brom versetzt, entsteht aus der Dibromverbindung wieder das oben beschriebene Perbromid,

in Eisessiglösung mit Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) behandelt, geht sie unter Abspaltung der Schwefelgruppe in das von Zincke¹⁾ aus Tribrom-*p*-kresol durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellte 2.5-Dibrom-3-nitro-*p*-kresol über. Kurze, gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 124°.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kurze farblose Prismen vom Schmp. 88—89°; in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, weniger in Benzin.

0.1748 g Sbst.: 0.2138 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

C₁₀H₁₀Br₂SO₂. Ber. C 33.89, H 2.89.

Gef. » 33.36, » 2.88.

2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-methylsulfoxyd (Formel XII).

10 ccm Wasser werden mit 50 ccm Äther gut durchgeschüttelt und dann unter Schütteln 10 g Perbromid zugesetzt; unter Abscheidung von Sulfoxyd tritt rasch Lösung ein. Man läßt den Äther abdunsten, wäscht den Rückstand zur Entfernung von beigemengtem Pseudobromid mit Äther aus und krystallisiert aus heißem Eisessig oder heißem Benzol um. Ausbeute 5 g.

Das Sulfoxyd krystallisiert in kleinen glänzenden Prismen; gegen 185° sintert es zusammen und schmilzt dann unter Gasentwicklung und starker Rotfärbung bei 188—190°. In Äther ist es schwer löslich; in Alkohol, Benzol, Eisessig löst es sich in der Hitze leicht, weniger in der Kälte, Alkali löst ohne Veränderung; bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure führt es sofort wieder in das Perbromid zurück.

0.1634 g Sbst.: 0.1872 g AgBr, 0.1154 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO₂. Ber. Br 48.75, S 9.77.

Gef. » 48.75, » 9.70.

2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-methylsulfon (Formel XIII).

Dibrom-*p*-kresolmethylsulfid (XI) wird in 10 Tln. Eisessig gelöst, Perhydrol im größeren Überschuß zugesetzt, längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser gefällt und aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert.

Glänzende Nadeln, ohne Zersetzung bei 160—161° schmelzend, in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Wärme leicht löslich, viel weniger in der Kälte, schwer löslich in Äther; Alkali löst ohne Veränderung.

0.1455 g Sbst.: 0.1583 g AgBr, 0.0960 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO₃. Ber. Br 46.48, S 9.31.

Gef. » 46.30, » 9.06.

¹⁾ J. pr. [2] 61, 553.

2.5-Dibrom-3-sulfmethyl-1.4-kresol-pseudobromid
(Formel XV).

Das Pseudobromid kann auf zweierlei Art aus dem Perbromid dargestellt werden, entweder durch Schütteln der ätherischen Lösung desselben mit Wasser oder durch Einwirkung von Kaliumacetat und Eisessig.

Man schüttelt 50 ccm Äther mit 100 ccm Wasser gut durch und setzt 5 g Perbromid zu. Es findet rasch Lösung statt, und der Äther nimmt eine gelbe Farbe an; Ausscheidung von Sulfoxyd tritt meistens nicht ein. Der Äther wird verdunsten gelassen, der Rückstand auf Ton getrocknet und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Als Nebenprodukt entsteht immer Sulfoxyd, welches die Reinigung erschwert. Ausbeute 2—2.5 g.

Oder man verreibt 20 g Perbromid innig mit 100 ccm Eisessig und 5 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat; es tritt Erwärmung ein, die Masse wird vorübergehend grünlich-schwarz und erstarrt schließlich zu einem weißen Krystallbrei. Man läßt einige Zeit stehen, saugt ab, wäscht mit etwas Eisessig nach, trocknet und zieht das Pseudobromid mit heißem Benzol aus. Auch hier treten Nebenprodukte auf, die aber in den Eisessig übergehen. Ausbeute 11—12 g.

Das Pseudobromid krystallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 130—131°. In Äther ist es ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich; leicht löst es sich in heißem Benzol und heißem Eisessig, weniger löslich ist es in der Kälte. Mit Alkali in Berührung, färbt sich das Pseudobromid langsam grünlich, schließlich fast schwarz; mit Brom bildet es ein orangerotes Perbromid.

0.1861 g Sbst.: 0.1681 g CO₂, 0.0299 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.2716 g AgBr, 0.1122 g BaSO₄.

C₉H₇Br₂SO. Ber. C 24.55, H 1.80, Br 61.35, S 8.20.

Gef. » 24.64, » 1.80, » 61.71, » 8.23.

Wie schon in der Einleitung angedeutet worden ist, gleicht das schwefelhaltige Pseudobromid in Bezug auf die Beweglichkeit des einen Bromatoms durchaus den früher untersuchten Pseudobromiden des *p*-Kresols; die Analogie ist tatsächlich eine weitgehende. Es zeichnet sich noch weiter dadurch aus, daß es beim Schütteln mit Äther und Natriumacetatlösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein tief schwarzes Chinon übergeht. Dieses Chinon gehört aber nicht mehr der *p*-Kresol-Reihe an; soweit sich urteilen läßt, ist es ein Stilbenchinon und steht den von Zincke und Fries¹⁾ untersuchten Verbindungen nahe.

¹⁾ A. 325, 19, 44 [1902].