

erwärmt, bis alles mit orangeroter Farbe in Lösung gegangen war. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt und das Chlorid in Form eines ziegelroten krystallinischen Pulvers mit Kochsalz gefällt. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, löst es sich in kochendem mit dunkelorange-roter Farbe. Äther bleibt beim Schütteln damit ungefärbt. Nach Zusatz von Natriumcarbonat geht die Base mit violetter Farbe in den Äther; schüttelt man dann einige Zeit, so wird der Äther entfärbt, die Acetoxy-Gruppe abgespalten, und das entstandene Acetamino-apsafranon färbt das Wasser blaugrün. Die gelblichgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Eiszusatz ziegelrot. Das Chloroplatinat, ein in Wasser unlösliches ziegelrotes krystallinisches Pulver, wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{22}H_{18}N_3O_2Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 45.83, H 3.11, Pt 16.92.

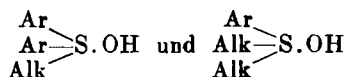
Gef. » 45.54, » 3.42, » 17.25.

Lausanne, 15. August 1912, Org. Universitäts-Laboratorium.

373. F. Kehrmann und Georges A. Sava: Über aromatische Sulfinbasen. III.

(Eingegangen am 30. August 1912.)

Kurze Zeit nach der Entdeckung¹⁾ der gemischten Sulfine, welche nach den Form en



zusammengesetzt sind, hat S. Smiles²⁾ auch rein aromatische Repräsentanten dieser Körperklasse $(Ar)_2S.OH$ aufgefunden und beschrieben³⁾.

Wir haben uns vereinigt, um die früheren Beobachtungen weiter zu verfolgen, und es ist ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, eine Anzahl hierher gehöriger Körper darzustellen und ziemlich eingehend zu studieren.

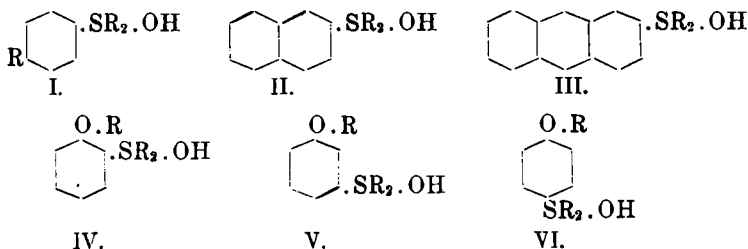
Da Smiles die rein aromatischen Derivate mit Erfolg bearbeitet, so haben wir uns auf die oben erwähnten gemischten Typen beschränkt. Im nachstehenden experimentellen Teil sind die folgenden

¹⁾ Kehrmann und Duttonhöfer, B. **38**, 4197 [1905]; **39**, 3559 [1906].

²⁾ Samuel Smiles, Soc. **86**, 696 [1906].

³⁾ Hr. Charles Lederer hat die vorstehend zitierten Arbeiten offenbar übersehen, da er glaubt, die aromatischen Sulfine seien noch unbekannt. B. **44**, 2287 [1911].

Basen nebst einer Anzahl von Derivaten ($R = CH_3$ oder C_2H_5) näher beschrieben:

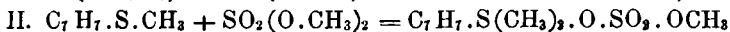
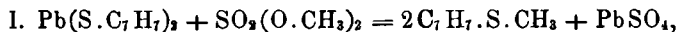


Experimenteller Teil.

p-Tolyl-dimethyl-sulfonium (Formel I).

Das nötige *p*-Thiokresol wurde nach bekanntem Verfahren durch Reduktion von *p*-Toluolsulfochlorid mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten und durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Bleiacetat in das Bleisalz übergeführt. Dieses fällt als sehr voluminöser orangegelber Niederschlag, der sich innerhalb einiger Minuten unter der Flüssigkeit in schön citronengelbe, gut filtrierbare Kryställchen verwandelt.

Entsprechend den folgenden beiden Gleichungen:

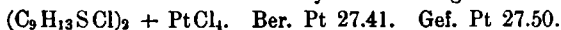


wurde das gut getrocknete Bleisalz mit Methylsulfat gemischt und während $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 100° erhitzt. Die besten Ausbeuten wurden bei Anwendung von 5 Molekülen Methylsulfat auf 1 Molekül Bleiverbindung und $1\frac{1}{2}$ -ständiger Erhitzungsdauer erhalten. Die Mischung färbt sich zunächst dunkel und wird bald darauf hellbraun. Sie wurde nach beendeter Reaktion dreimal mit soviel Wasser ausgezogen, daß der letzte Auszug nur noch geringe Mengen wasserlöslicher Produkte enthielt, und die vereinigten Extrakte mit der nötigen Menge Natriumquecksilberchlorid und dann mit gesättigter Kochsalzlösung im Überschuß versetzt. Hierdurch scheidet sich das Mercurichlorid-Doppelsalz in farblosen glänzenden Nadelchen sehr vollständig aus. Je 1 g Bleisalz geben im Durchschnitt etwa 2 g davon. In kaltem Wasser ist das Salz wenig, leicht in heißem, in Alkohol und in Eisessig löslich. Es schmilzt bei 118 — 120° . Der Analyse zufolge entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_7H_7SCl + HgCl_2$. Ber. Hg 43.52. Gef. Hg 43.69.

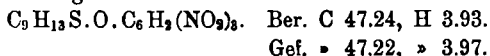
Dieses Salz wurde einerseits zur Bestimmung der Ausbeute, andererseits zur Darstellung des Chlorürs und der freien Base be-

nutzt. In gesättigter, wäßriger Kochsalzlösung ist es praktisch unlöslich, läßt sich aber aus Wasser, Alkohol und Essigsäure unverändert umkrystallisieren.

Das Chloroplatinat fällt aus der wäßrigen Lösung des methylschwefelsauren Salzes als feines in Wasser fast unlösliches Krystallpulver von rötlich-gelber Farbe. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet¹⁾.



Ein Pikrat von normaler Zusammensetzung krystallisierte in schönen gelben Nadeln auf Zusatz von heißer wäßriger Pikrinsäure-Lösung zur konzentrierten Lösung des methylschwefelsauren Salzes. Es läßt sich aus heißem Wasser und aus Eisessig umkrystallisieren. Die Analyse ergab, daß das normale Pikrat vorlag.



Perchlorat und Jodid sind sehr wasserlöslich und lassen sich nur unvollkommen aussalzen; sie bilden farblose Krystalle; das Bichromat fällt als rotes Öl aus, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Eine wäßrige Lösung der Base wurde wie folgt erhalten. 5 g Quecksilberchlorid-Doppelsalz wurden in 30 ccm kochenden Wassers suspendiert und während 1 Stunde mit Schwefelwasserstoff-Gas behandelt, hierauf filtriert und der gelöste Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom entfernt. Die so erhaltene Lösung des Chlorürs wurde mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd digeriert und dann filtriert. Die wäßrige Lösung der Base schmeckt laugenhaft, bläut energisch rotes Lackmuspapier, macht Ammoniak aus Ammonsalzen in der Kälte frei und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Versucht man, die Lösung durch Erhitzen zu konzentrieren, so trübt sie sich bald und scheidet ein Öl ab; dasselbe geschieht durch Eindampfen bei niedriger Temperatur unter stark vermindertem Druck. Auch das Carbonat zersetzt sich zum Teil bei der gleichen Behandlung. Die Analyse des Öls ergab, daß es nichts anderes ist als *p*-Tolyl-methyl-sulfid. Es ist farblos, in Wasser unlöslich und mit Wasserdampf flüchtig, besitzt einen starken, nicht sehr unangenehmen Geruch. Seine Entstehung entspricht der Gleichung: $C_7H_7.S(CH_3)_2.OH = C_7H_7.S.CH_3 + CH_3.OH.$

Die Sulfin-Base zerfällt also in ganz analoger Weise wie die quartären Ammonium-Basen, nämlich in sekundäres Sulfid und Methylalkohol. Wie früher²⁾ mitgeteilt wurde, erleiden die Diarylmonalkylsulfine die analoge Spaltung in Diarylsulfid und Methyl- bezw. Äthylalkohol noch weit leichter.

¹⁾ Die in dieser Arbeit mitgeteilten Analysen und Schmelzpunkte sind von Hr. Sava ausgeführt resp. bestimmt.

²⁾ B. 38, 4198 [1905].

Die Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Sulfids ergab:
 $C_8H_{10}S$. Ber. C 69.56, H 7.24, S 23.19.
 Gef. » 69.87, » 7.40, » 22.90.

Zu seiner Darstellung hat man übrigens nicht nötig, von der freien Sulfin-Base auszugehen; es genügt, eine mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte wäßrige Lösung des methylschwefelsauren Salzes einige Zeit rückfließend zum Sieden zu erhitzen, um die gewünschte Spaltung zu bewirken. Man destilliert mit Wasserdampf, trennt das Öl durch den Scheidetrichter und trocknet über Chlorcalcium. Es ist sofort chemisch rein.

β -Naphthyl-dimethyl-sulfonium (Formel II).

Nach Bourgois¹⁾ dargestelltes β -Thio-naphthol wurde in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Bleiacetat in die in orange-gelben voluminösen Flocken ausfallende Blei-Verbindung verwandelt. Diese, in der beim *p*-Tolyl-Derivat beschriebenen Art mit Methylsulfat behandelt, ergab durchschnittlich 70–80 % der Theorie an Mercurichlorid-Doppelsalz, welches aus siedendem Wasser in weißen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 114–116° unter Zersetzung, aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen sich abscheidet.

$C_{12}H_{12}S_2Cl_2 + HgCl_2$. Ber. Hg 40.36. Gef. Hg 40.00.

Das Chloroplatinat, ein unlöslicher, fein krystallinischer, rötlich-gelber Niederschlag, ergab bei 110° getrocknet:

$(C_{12}H_{12}S_2Cl_2)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 24.90. Gef. Pt 24.58.

Das Perchlorat, farblose, in kaltem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, schmolz bei 151–153°.

Das Chlorid, aus dem Mercuri-Doppelsalz mit Schwefelwasserstoff dargestellt, ist weiß, krystallinisch, zerfließlich und zersetzt sich beim Aufbewahren in CH_3Cl und β -Naphthyl-methyl-sulfid. Die aus dem Chlorid mit Silberoxyd erhaltene Lösung der Base ist stark alkalisch und zersetzt sich beim Kochen und beim Eindunsten unter Bildung desselben Sulfids. Letzteres ist ein farbloser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, mit Wasserdämpfen flüchtiger, sehr unangenehm riechender Körper vom Schmp. 63–64°. Aus Eisessig wurde er in farblosen Blättchen erhalten. Die Analyse ergab:

$C_{11}H_{10}S$. Ber. C 75.85, H 5.74.
 Gef. » 74.70, » 4.70.

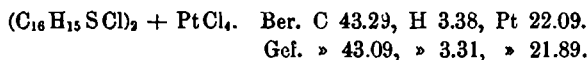
β -Anthrÿl-dimethyl-sulfonium (Formel III).

Eine Lösung des methylschwefelsauren Salzes wurde aus dem orange-gelben Bleisalz des β -Thio-anthrols²⁾ durch Erhitzen mit 5 Mol.

¹⁾ R. 18, 436. ²⁾ Werner Heffter, B. 28, 2258 [1895].

Dimethylsulfat und Ausziehen mit heißem Wasser erhalten. Die hellorange-gelbe Lösung fluoresciert deutlich blau. Die aus dem Mercuri-Doppelsalz über das Chlorür dargestellte Lösung der Base ist gelb, stark alkalisch und blau fluorescierend.

Das Chloroplatinat, ein rötlich-gelber, schwerer, in kaltem und heißem Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



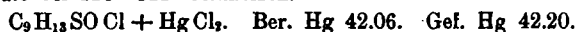
Die zu den nachstehend beschriebenen Versuchen nötigen Thio-anisole und Thio-phenetole wurden nach den Angaben von Gattermann¹⁾ und Mauthner²⁾ erhalten.

Das Bleisalz des *o*-Thioanisols ist hellgelb, gut krystallisiert und leicht zu filtrieren, dasjenige der *m*-Verbindung ist ebenfalls krystallinisch und orange-gelb, während die *p*-Verbindung ein ziegelrotes amorphes Bleisalz lieferte, welches schlecht filtrierte. Ganz ähnlich verhielten sich die Bleisalze der entsprechenden Thiophenetole.

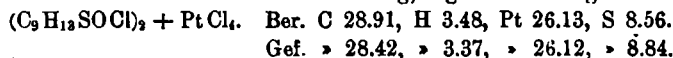
Auch hier erwies sich das Verhältnis von 1 Mol. Bleisalz zu 5 Mol. Dimethylsulfat als zweckentsprechend.

o-Anisyl-dimethyl-sulfonium (Formel IV).

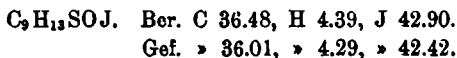
Das Mercurichlorid-Doppelsalz ist etwas weniger löslich als die Phenyl-Verbindung und bildet leicht gut ausgebildete, farblose, glänzende Prismen, die bei 121–122° schmelzen.



Das Chloroplatinat, ein krystallinischer, gelblich-rosa gefärbter, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, ergab bei 110° getrocknet:



Das Jodid, durch Aussalzen der wie gewöhnlich bereiteten Lösung des methylschwefelsauren Salzes mit festem Jodkalium erhalten, krystallisierte aus Wasser in schwach gelblichen, gut ausgebildeten Krystallen. Zur Analyse wurde es gepulvert und längere Zeit über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.



Das Chlorid konnte durch Eindunsten seiner wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in farblosen Krystallen erhalten werden. Erhitzt man zum Sieden, so entwickelt sich Chlormethyl und der Methyläther des *o*-Thioanisols bleibt als fast farbloses Öl zurück.

Eine Lösung der Base erhält man leicht aus dem Jodid oder dem Chlorid durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd. Sie

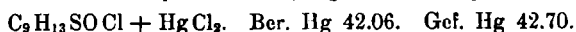
¹⁾ B. 82, 1147 [1899]. ²⁾ B. 89, 1347, 3593 [1906].

kann im Vakuumexsiccator bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups konzentriert werden, ohne sich bedeutend zu zersetzen und ätzt alsdann die Haut wie verdünnte Natronlauge. Rotes Lackmuspapier wird energisch gebläut. Sättigt man die wäßrige Lösung mit Kohlensäure, so erhält man durch Verdunsten im Vakuum krystallinische Krusten des Carbonats, die sich in verdünnter Säure unter Aufbrausen lösen.

Außer den bereits erwähnten Salzen wurden noch ein Pikrat, ein Bichromat, ein Perchlorat, ferner ein Ferrocyanür und ein Ferricyanür krystallisiert erhalten und zum Teil analysiert.

p-Anisyl-dimethyl-sulfonium (Formel VI).

Das Mercurichlorid-Doppelsalz, farblose, in heißem Wasser gut lösliche Krystalle vom Schmp. 121—122°, ergab bei 100° getrocknet:



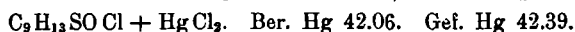
Das Chloroplatinat gleicht dem Salz der *ortho*-Verbindung. Bei 110° getrocknet ergab es:



Jodid, Chlorid, Ferro- und Ferricyanid sind äußerst wasserlöslich. Die Base verhält sich wie die isomere *ortho*-Verbindung und liefert bei der Zersetzung den Methyläther des *p*-Thioanisols neben Methylalkohol.

m-Anisyl-dimethyl-sulfonium (Formel V).

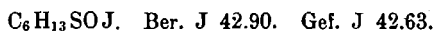
Das Mercurichlorid-Doppelsalz krystallisiert gut aus heißem Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 134—135° unter Zersetzung.



Das Chloroplatinat, in kaltem Wasser fast unlösliche, in siedendem etwas lösliche, hellorangefarbene deutliche Krystalle, ergab:



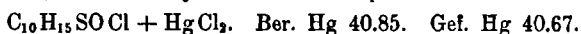
Außerdem wurden noch ein Pikrat vom Schmp. 130—132°, löslich in siedendem Wasser, ein Bichromat, Krystalle zwischen 67° und 70° schmelzend, ein in kaltem Wasser wenig lösliches, farblose Krystalle bildendes Perchlorat vom Schmp. 122°, welches bei stärkerem Erhitzen nach vorhergegangener Bräunung detoniert, ein sehr leicht in Wasser lösliches Chlorid, ein etwas schwerer lösliches Bromid und ein aus heißem Wasser gut in Nadeln krystallisierendes, farbloses Jodid erhalten. Letzteres schmilzt unter Zersetzung bei etwa 122° und gab, gepulvert und über Schwefelsäure konstant getrocknet:



Die Base ist stark alkalisch, in Wasser leicht löslich und kann auf dem Wasserbade bei etwa 40° stark konzentriert werden, ohne sich bedeutend zu zersetzen.

o-Phenetyl-dimethyl-sulfonium, analog Formel IV.

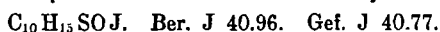
Die Salze sind durchweg etwas weniger löslich als die entsprechenden Anisyl-Derivate. Das Mercurichlorid-Doppelsalz bildet in heißem Wasser leicht lösliche, farblose Krystalle vom Schmp. 142–143° unter Zersetzung.



Das Chloroplatinat ist ein rötlichgelber, krystallinischer, im Wasser unlöslicher Niederschlag.



Das Jodid, durch Aussalzen mit Jodkalium aus der Lösung des Chlorids dargestellt, bildet in kaltem Wasser wenig lösliche, feine, fast farblose Nadelchen vom Schmp. 91°. Aus heißem Wasser krystallisierbar.



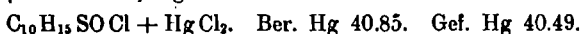
Das Perchlorat bildet in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter lösliche, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 140–141°. Erhalten durch Fällen der Chlorid-Lösung mit wäßriger, warmer Kaliumperchlorat-Lösung. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



Außerdem wurde noch das Pikrat, citronengelbe Nadeln aus heißem Wasser vom Schmp. 140–141°, das Ferricyanid, gelbe Nadeln vom Schmp. 116° unter Zersetzung, und das Bichromat als rotgelbes Öl erhalten. Die Base besitzt die allgemeinen Eigenschaften dieser Körperklasse. Sie bildet an der Luft leicht ein Carbonat, dessen Lösung bei 30–40° ohne Zersetzung zur Trockne gebracht werden kann. Kochen der Lösung zersetzt in Alkohol und *o*-Phenetyl-äthyl-sulfid, unangenehm riechende, mit Wasserdampf flüchtige, farblose Krystalle vom Schmp. 30–31°.

p-Phenetyl-dimethyl-sulfonium, analog Formel VI.

Auch hier sind die Salze im allgemeinen weniger löslich, als die entsprechenden *p*-Anisyl-Derivate; die Base gleicht der *ortho*-Verbindung. Das Mercuri-Doppelsalz, farblose, aus heißem Wasser erhaltene Krystalle vom Schmp. 111–112°, ergab:



Das Chloroplatinat, unlöslicher, krystallinischer, rotgelber Niederschlag.



Lausanne, August 1912. Organ. Laborat. der Universität.