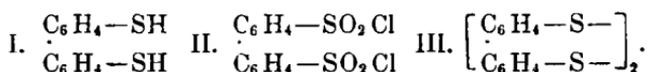


460. Th. Zincke und A. Dahm:
Über *p,p'*-Diphenyl-dimercaptan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. November 1912.)

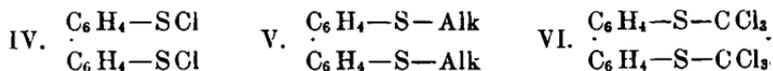
Das *p,p'*-Diphenyl-dimercaptan (I) ist schon vor längerer Zeit von Gabriel und Deutsch¹⁾ durch Reduktion des Diphenyldisulfochlorids (II) dargestellt worden; später haben es Leuckart und Holzapfel²⁾ aus dem Benzidin mit Hilfe des Xanthogenats erhalten und durch den Dimethyl- und Diäthyl-äther näher charakterisiert. Weitere Untersuchungen fehlen.



Wir haben uns zur Darstellung des Diphenyl-dimercaptans der Leuckartschen Methode bedient, die Zersetzung des Diazoxanthogenats aber bei Gegenwart von Kupferpulver vor sich gehen lassen. Es ist das eine wesentliche Verbesserung der Methode; die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft ruhig, explosionsartige Verpuffungen treten nicht ein, und die Ausbeute ist infolgedessen bedeutend besser.

Interessant ist zunächst das Verhalten des Diphenyl-dimercaptans gegen Chlor; in Eisessig-Lösung geht es in das Sulfochlorid (II) über³⁾, in Chloroform-Lösung bildet sich dagegen das unten näher beschriebene Diphenyl-di-schwefelchlorid (IV).

In beiden Fällen entsteht zunächst ein Oxydationsprodukt, dem man Formel III geben kann, es läßt sich mit der bei der Oxydation des 1.4-Phenylen-dimercaptans⁴⁾ entstehenden Verbindung vergleichen; eine Molekulargewichts-Bestimmung hat sich nicht ausführen lassen, wir bezeichnen es vorläufig als Tetrasulfid.



Von den Äthern des Dimercaptans, welche als Diphenyl-disulfalkyle bezeichnet werden können, haben wir den Methyl-, Äthyl- und Benzyl-äther dargestellt und untersucht

(V; Alk = CH₃, C₂H₅, CH₂.C₆H₅).

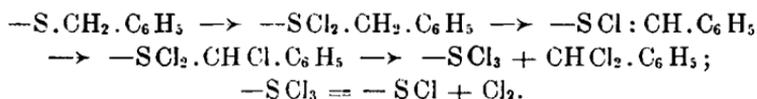
¹⁾ B. 13, 390 [1880]. ²⁾ J. pr. [2] 41, 211 [1890].

³⁾ Mit Brom entsteht das SulFOBromid, der Verlauf der Reaktion ist schon früher erläutert worden (B. 42, 2722 [1909]).

⁴⁾ B. 42, 2727 [1909].

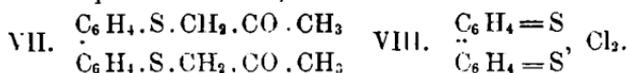
Der Methyläther kann durch Chlorieren in Eisessiglösung in das Sulfochlorid (II) übergeführt werden; in welcher Form die Methylgruppe abgespalten wird, hat sich nicht ermitteln lassen. In Chloroformlösung findet dagegen eine vollständige Chlorierung der beiden Methylgruppen statt, es entsteht Verbindung VI¹⁾. Gegen Anilin verhält sich das Hexachlorid (VI) wie die anderen analogen Verbindungen, es entsteht Dimercaptan (I) und Triphenylguanidin.

Auch der Äthyl- und der Benzyl-äther (V) werden von Chlor angegriffen; in Eisessiglösung ist der Verlauf der gleiche wie bei dem Methyläther, es entsteht das Disulfochlorid (II). In Chloroformlösung verläuft die Chlorierung aber in anderer Weise; Verbindungen mit den Seitenketten $S.CCl_2.CH_3$ und $S.CCl_2.C_6H_5$ haben wir nicht erhalten können, aus dem Äthyläther überhaupt kein festes Produkt, sondern nur ein rotes Öl. Der Benzyläther liefert dagegen eine gut krystallisierende, interessante Substanz, das schon oben erwähnte Diphenyl-dischwefelchlorid (IV); gleichzeitig entsteht Benzalchlorid, welches durch Überführung in Bittermandelöl nachgewiesen wurde. Die Reaktion wird so verlaufen, wie es die folgenden Formeln andeuten:



Das Diphenyl-schwefelchlorid (IV) ist das erste Arylschwefelchlorid, welches erhalten wurde²⁾; es kann auch aus dem Dimercaptan dargestellt werden, und seine Auffindung hat zur Darstellung verschiedener anderer, hierher gehöriger Verbindungen geführt, von denen einige sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, so z. B. das Chlorid: $o-NO_2.C_6H_4.SCl$ ³⁾; das Chloratom kann in verschiedener Weise ausgetauscht werden.

Auch das Diphenylderivat (IV) ist reaktionsfähig, geht aber leicht in das Tetrasulfid (III) über. Bemerkenswert ist sein Verhalten gegen Aceton, es entsteht ein Diacetyl-derivat, welches auch durch Einwirkung von Monochlor-aceton auf das Dimercaptan erhalten werden kann. Daraus ergibt sich, daß ihm Formel VII zukommt und dem Chlorid die Formel IV. Von der Auffassung der Verbindung als Chinon (Formel VIII), für welche die intensive rotgelbe Farbe sprechen könnte, kann keine Rede sein.



¹⁾ Über den Verlauf der Reaktion siehe B. 43, 3445 [1910].

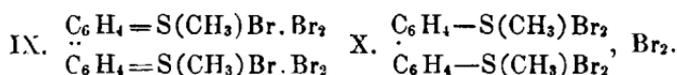
²⁾ B. 34, 769 [1911]. ³⁾ A. 391, 55 [1912]; Fries, B. 45, 2965 [1912].

Der Methyl- und der Äthyläther addieren mit Leichtigkeit Brom und Jod; die entstehenden Verbindungen besitzen aber nicht immer die normale Zusammensetzung.

Der Methyläther gibt sowohl mit Brom als auch mit Jod ein Hexahalogen-Additionsprodukt. Das Hexajodid ist recht beständig; es entsteht auch, was sehr eigenartig ist, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das unten besprochene Disulfoxyd (XI), während sich mit Bromwasserstoff das normale Tetrabromid bildet.

Der Äthyläther gibt mit Brom die normale Tetrabrom-Verbindung, mit Jod dagegen ein Hexajod-Derivat.

Diese Hexahalogen-Verbindungen, welche bis jetzt bei Disulfalkyleu — $\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3$ und anderen — nicht beobachtet worden sind, können in verschiedener Weise aufgefaßt werden; man kann sie als Additionsprodukte chinoider Verbindungen ansehen (IX) oder von dem normalen Tetrahalogen-Derivate (X) ableiten.

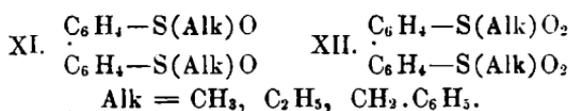


Wir geben vorläufig der letzteren Auffassung den Vorzug.

Das Hexabrom-Derivat verliert leicht Brom, eine glatte Überführung in das Tetrabromid gelingt aber nicht, da auch dieses leicht Brom abgibt; die beiden Hexajod-Verbindungen sind dagegen beständig.

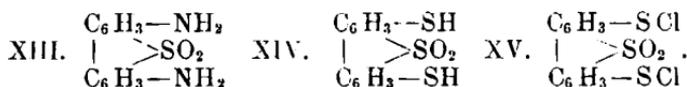
Reduktionsmittel wie Natriumsulfit oder Thiosulfat führen Abspaltung von Halogen herbei, die ursprünglichen Disulfalkyle werden zurückgebildet. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünntem Alkali gehen die Bromide, wenn auch nicht glatt, in die Disulfoxyde (XI) über (vergl. den experimentellen Teil); die Jodverbindungen lassen sich dagegen nicht in die Disulfoxyde überführen; verdünntes Alkali entzieht Jod, und es entstehen wieder die Disulfalkyle; gegen Wasser sind sie beständiger.

Durch Oxydation mit Salpetersäure bzw. mit Perhydrol gehen die drei Äther (V) zunächst in die Disulfoxyde (XI) über, bei kräftiger Oxydation entstehen die Disulfone (XII).



Die Disulfoxyde reagieren mit Brom- und mit Jodwasserstoff unter Bildung der Halogenadditionsprodukte (vergl. oben und den experimentellen Teil).

Weiter sind dann noch einige Versuche mit dem Benzidinsulfon (XIII) angestellt worden, die aber keine neuen Gesichtspunkte ergeben haben. Mit Hilfe der Xanthogenverbindung läßt sich das Benzidinsulfon leicht in das Dimercaptan (XIV) überführen, aus welchem verschiedene Äther sowie auch das Chlorid XV dargestellt worden sind.



Wir verweisen bezüglich dieser Verbindungen auf die Dissertation¹⁾.

Experimenteller Teil.

p, p'-Diphenyl-dimercaptan, $\text{HS.C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4.\text{SH}$.

20 g Benzidin werden in 32 g konzentrierter Salzsäure und 70 g Wasser gelöst, die Lösung mit 32 g konzentrierter Salzsäure versetzt und der entstandene Brei dann bei 0° mit 15 g Natriumnitrit, gelöst in 70 g Wasser, diazotiert. Die Diazolösung wird mit Natronlauge, so weit es geht, neutralisiert und dann langsam unter Umrühren in eine auf 60° erwärmte Lösung von 40 g xanthogensaurem Kalium in 800 ccm Wasser einfließen gelassen. Während des Einfließens setzt man allmählich 20 g Kupferpulver der Xanthogenatlösung zu. Es scheidet sich zuerst ein gelber, sehr explosiver Niederschlag ab, der sich aber unter dem Einfluß des Kupferpulvers sehr rasch unter lebhafter Stickgasentwicklung in ein braunes Öl verwandelt²⁾, welches ohne weitere Reinigung verseift wurde. Man löst in heißem Alkohol, setzt 40 g 33-proz. Kalilauge zu, und kocht 6—7 Stunden am Rückflußkühler, fügt gegen Ende der Reaktion, um entstandenes Tetrasulfid wieder zu reduzieren, 10 g Natriumsulfid hinzu, kocht noch kurze Zeit und filtriert direkt in überschüssige verdünnte Salzsäure. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxysulfid scheidet sich das Mercaptan aus; durch Umlösen in Alkali und Umkrystallisieren aus Eisessig wird es gereinigt.

Das *p, p'*-Diphenyl-dimercaptan krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern³⁾ vom Schmp. 175°. In Eisessig, Alkohol und Benzol ist es in der Kälte mäßig löslich, leichter löst es sich beim Erwärmen.

0.1678 g Sbst.: 0.4015 g CO_2 , 0.070 g H_2O . — 0.1173 g Sbst.: 0.2510 g BaSO_4 .

¹⁾ A. Dahm, Marburg 1911, S. 60—66.

²⁾ Unterbleibt der Zusatz von Kupferpulver, so zersetzt sich die entstehende Diazoverbindung sehr leicht explosionsartig unter Bildung verschiedener Nebenprodukte.

³⁾ Das Dimercaptan und einige seiner Abkömmlinge zeigen häufig eine gelbliche Farbe, durch geeignete Behandlung mit Tierkohle läßt sich diese Färbung beseitigen.

$C_{12}H_{10}S_2$. Ber. C 66.00, H 4.62, S 29.38.

Gef. » 65.25, » 4.67, » 29.38.

Das Dimercaptan oxydiert sich bei längerem Liegen an der Luft, rascher erfolgt die Oxydation in alkalischer Lösung, wie dieses auch Leuckart und Holzapfel hervorheben. Chlor bewirkt ebenfalls Oxydation; bei weiterer Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung geht das Oxydationsprodukt in das unten beschriebene Diphenyl-di-schwefelchlorid (IV) über, während in Eisessiglösung das bereits von Gabriel und Deutsch¹⁾ aus der *p, p'*-Disulfonsäure dargestellte Disulfochlorid (II) entsteht. Ähnlich verhält sich Brom; unter den gleichen Bedingungen bildet sich das entsprechende Sulfochlorid, das aber nicht näher untersucht worden ist.

Unserer Meinung nach liegt in dem Oxydationsprodukt ein Tetrasulfid (III) vor, dem sich unter Umständen polymere Sulfide beimengen können. Es bildet ein gelbstichiges, amorphes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Leuckart und Holzapfel heben hervor, daß sich dieses Produkt sehr schwer reduzieren lasse. Nach unseren Beobachtungen ist das nicht der Fall, in alkoholisch-alkalischer Lösung läßt es sich mit Natriumsulfid ohne Schwierigkeit reduzieren.

p, p'-Diphenyl-di-schwefelchlorid, $C_6H_5-C_6H_4-S_2-Cl$.

Aus dem Dimercaptan und aus dem Benzyläther darstellbar.

Man übergießt 1 g Mercaptan mit 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet langsam trocknes Chlor ein. Sobald sich das Mercaptan mit roter Farbe gelöst hat, unterbricht man den Chlorstrom, filtriert wenn nötig und stellt die rote Lösung 3—4 Stunden in eine kräftige Kältemischung; das organische Schwefelchlorid scheidet sich aus, es wird mit kaltem Chlorkohlenstoff gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

In gleicher Weise wird bei der Darstellung aus dem Benzyläther verfahren. Die Ausbeute ist in beiden Fällen eine gute.

Das Diphenyl-di-schwefelchlorid bildet schöne rotgelbe Krystalle vom Schmp. 114—115°; bei 145° tritt allmählich Zersetzung ein. In Benzol und in Chloroform ist es ziemlich löslich, viel weniger in Tetrachlorkohlenstoff, einmal in Lösung gebracht krystallisiert es nur schwierig wieder aus.

0.1577 g Sbst.: 0.1532 g AgCl, 0.2637 g BaSO₄.

$C_{12}H_{10}S_2Cl_2$. Ber. Cl 24.70, S 22.34.

Gef. » 24.02, » 22.96.

Beim Erwärmen mit Eisessig, Alkohol und verdünntem Alkali verliert die Verbindung Chlor und geht in einen Körper über, der

¹⁾ B. 13, 390 [1880].

dem oben erwähnten Tetrasulfid entsprechen dürfte. In Eisessiglösung mit Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) erwärmt, erleidet sie Oxydation, es bildet sich das Sulfochlorid (II); auch durch die Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung kann das Diphenylschwefelchlorid in das Sulfochlorid umgewandelt werden.

Einwirkung von Aceton. Wird das Schwefelchlorid mit Aceton erhitzt, so wird Salzsäure frei, es entsteht ein Diacetonylederivat (Formel VII), welches auch aus dem Dimercaptan erhalten werden kann, wenn dieses in alkalischer Lösung mit Chloraceton behandelt wird.

Die Verbindung krystallisiert in fast weißen Nadelchen vom Schmp. 165°, in Eisessig, Chloroform und Benzol ist sie in der Hitze ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

0.1979 g Sbst.: 0.4720 g CO₂ (auf nassem Wege verbrannt). — 0.1674 g Sbst.: 0.2360 g BaSO₄.

C₁₈H₁₈S₂O₂. Ber. C 65.40, S 19.42.

Gef. » 65.05, » 19.43.

Äther des *p, p'*-Diphenyl-dimercaptans: *p, p'*-Diphenylsulfalkyle.

Dimethyl-äther¹⁾, CH₃.S.C₆H₄—C₆H₄.S.CH₃.

10 g des Dimercaptans werden in überschüssigem ²/₁-n. Alkali gelöst und unter Schütteln allmählich 12—13 ccm Dimethylsulfat zugesetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Auswaschen aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

Man kann auch von dem rohen, Tetrasulfid enthaltenden Dimercaptan ausgehen; man erwärmt die alkalisch-alkoholische Lösung solange unter Zusatz von Natriumsulfid, bis vollständige Lösung eingetreten ist, setzt Wasser zu und schüttelt dann mit Dimethylsulfat.

Der Dimethyläther krystallisiert in weißen, glänzenden Blättern vom Schmp. 185°. In Benzol und Eisessig ist er, namentlich in der Wärme, leicht löslich, weniger leicht in Alkohol.

0.1836 g Sbst. (auf nassem Wege verbrannt): 0.4535 g CO₂. — 0.1391 g Sbst.: 0.2663 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S₂. Ber. C 68.23, S 26.04.

Gef. » 67.37, » 26.29.

Mit Brom und mit Jod gibt der Dimethyläther Additionsprodukte, durch Chlor wird er je nach den Bedingungen in das Sulfochlorid (II) oder in ein Hexachlor-Derivat übergeführt. Durch Oxydation geht er in das zugehörige Disulfoxyd bzw. Disulfon über.

Einwirkung von Chlor. In Eisessiglösung entsteht Diphenyl-disulfochlorid (II), die Methylgruppe wird abgesprengt,

¹⁾ Leuckart und Holzapfel, J. pr. [2] 41, 211 [1890].

wahrscheinlich unter Bildung von Zwischenprodukten, die aber nicht zur Wahrnehmung gelangen.

In Chloroformlösung tritt dagegen Substitution in den Methylgruppen ein, die in CCl_3 übergehen; es entsteht die Verbindung $\text{Cl}_3\text{C.S.C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{.S.CCl}_3$. Man übergießt 3 g des Dimethyläthers mit 10 ccm Chloroform und leitet Chlor ein, der Äther geht in Lösung, und aus der mit Chlor gesättigten Lösung scheiden sich Krystalle der Chlorverbindung aus. Man läßt abdunsten, preßt ab und krystallisiert aus Chloroform um.

Weißer Nadeln vom Schmp. 195° , ziemlich löslich in heißem Benzol, weniger in Eisessig, Chloroform und Alkohol.

0.1458 g Subst.: 0.2776 g AgCl . — 0.1136 g Subst.: 0.1160 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_6$. Ber. Cl 46.97, S 14.16.

Gef. » 47.07, » 14.02.

Bei vorsichtigem Erhitzen mit Anilin tritt Zersetzung ein; es entsteht Triphenyl-guanidin und Diphenyl-dimercaptan, die leicht in reinem Zustand dargestellt werden können.

Diäthyl-äther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.S.C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{.S.C}_2\text{H}_5$.

Zur Darstellung verfährt man in derselben Weise, wie bei der Methylverbindung und krystallisiert aus Alkohol um.

Weißer Blättchen vom Schmp. 135° ; in Eisessig und Chloroform in der Hitze ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

0.2495 g Subst.: 0.6354 g CO_2 (auf nassem Wege verbrannt). — 0.1184 g Subst.: 0.2033 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Ber. C 70.01, S 23.38.

Gef. » 69.46, » 23.57.

Im Verhalten gleicht der Diäthyläther der Methylverbindung; mit Brom und Jod entstehen Additionsprodukte, bei der Oxydation bildet sich das Disulfoxyd bzw. das Disulfon und beim Chlorieren in Eisessiglösung erhält man das Disulfochlorid (II). In Chloroformlösung entsteht dagegen bei der Einwirkung von Chlor ein rotes Öl. Wahrscheinlich bildet sich in geringer Menge das Diphenyl-dischwefelchlorid (IV), so daß die Reaktion zum Teil ähnlich verläuft, wie bei dem Benzyläther.

Dibenzyl-äther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.S.C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{.S.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$.

Das Dimercaptan wird in überschüssiger $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge gelöst und unter kräftigem Schütteln allmählich Benzylchlorid in geringem Überschuß zugesetzt. Man schüttelt dann noch so lange, bis das Benzylchlorid fast verschwunden ist, saugt den entstandenen Äther ab, wäscht mit Alkohol und Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Weißer, glänzender Blättchen vom Schmp. $198\text{—}199^\circ$, in Alkohol und in Eisessig in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme und in Benzol.

0.1416 g Sbst. (auf nassem Wege verbrannt): 0.4032 g CO₂. — 0.1197 g Sbst.: 0.1416 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂S₂. Ber. C 78.33, S 16.10.

Gef. » 77.66, » 16.24.

Der Dibenzyläther weicht von den beiden anderen Äthern wesentlich durch sein Verhalten beim Chlorieren in Chloroformlösung ab; er spaltet sich in Benzalchlorid und Diphenyl-dischwefelchlorid (vergl. die Einleitung). In Eisessiglösung liefert er beim Chlorieren das Disulfochlorid (II), bei der Oxydation entsteht Disulfoxyd bzw. Disulfon.

Brom- und Jod-Additionsprodukte der Äther.

p, p'-Diphenyl-disulfmethyl-tetrabromid,
Br₂(CH₂)S.C₆H₄—C₆H₄.S(CH₂)Br₂.

Nur aus dem Disulfoxyd darstellbar. Man löst dieses in Chloroform und leitet trocknen Bromwasserstoff ein, das Tetrabromid scheidet sich als gelber, später rot und krystallinisch werdender Niederschlag aus, der abgesaugt und mit etwas Chloroform gewaschen wird.

0.1215 g Sbst.: 0.1627 g AgBr. — 0.1821 g Sbst. (kurze Zeit im Exsiccator getrocknet): 12.4 $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

C₁₄H₁₄S₂Br₄. Ber. Br 56.50. Gef. Br 56.99, 54.37.

Das Tetrabromid ist in Chloroform und in Eisessig schwer löslich, beim Liegen an der Luft verliert es Brom, bei 130° schmilzt es unter Aufschäumen. Thiosulfat, Natriumsulfit und konzentriertes Alkali entziehen Brom unter Bildung des Dimethyläthers. Wasser und stark verdünntes Alkali führen beim Erwärmen, wenn auch nicht glatt, Rückbildung des Disulfoxyds herbei, welches der Lösung durch Chloroform entzogen werden kann.

p, p'-Diphenyl-disulfmethyl-hexabromid,
[Br₂(CH₂)S.C₆H₄—C₆H₄.S(CH₂)Br₂]₂Br₂.

Man löst 5 g Dimethyläther in 50 ccm trockenem Chloroform und setzt unter Kühlen und Umschütteln 10 g Brom hinzu. Das Hexabromid scheidet sich als dunkelroter, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit etwas Chloroform gewaschen und kurze Zeit an der Luft getrocknet wird.

0.1769 g Sbst.: 0.1146 g BaSO₄. — 0.1303 g Sbst.: 10.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

C₁₄H₁₄S₂Br₆. Ber. S 8.84, Br 66.08.

Gef. » 8.89, » 65.67.

Das Hexabromid ist in Chloroform und in Eisessig schwer löslich; bei 90° zersetzt es sich unter Abgabe von Brom. Auch beim Liegen an der Luft entweicht Brom, wobei wohl zunächst das Tetrabromid entsteht. Gegen Bisulfit, Thiosulfat und konzentriertes Al-

kali verhält es sich wie das Tetrabromid, es entsteht der Dimethyläther; Wasser und verdünntes Alkali führen es unter Bildung von Nebenprodukten in das Disulfoxyd über.

p, p'-Diphenyl-disulfmethyl-hexajodid,
 $[J_2(CH_3)S.C_6H_4 - C_6H_4.S(CH_3)J_2]J_2$.

Der Dimethyläther wird in 12—15 Tln. Chloroform gelöst und die doppelte Menge Jod (2 Mol.), gelöst in warmen Chloroform, zugesetzt. Trotz der unzureichenden Menge Jod scheidet sich Hexajodid ab, welches durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt wird.

Fast schwarze, kompakte, luftbeständige Krystalle, bei 198° unter vorheriger Abgabe von Jod schmelzend; in Chloroform und in Eisessig in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich.

0.2014 g Sbst.: 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. — 0.2052 g Sbst.: 12.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_{14}H_{14}S_2J_6$. Ber. J 75.57. Gef. J 75.53, 75.86.

Eine Umwandlung des Hexajodids in das Disulfoxyd ist nicht gelungen, Wasser wirkt wenig ein und verdünntes Alkali entzieht sofort alles Jod, es entsteht der Dimethyläther. In gleicher Weise wirkt Thiosulfat und Bisulfit.

Umgekehrt kann aber das Hexajodid aus dem Disulfoxyd dargestellt werden; man löst dieses in Chloroform, leitet bis zur Sättigung Jodwasserstoff ein und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus heißem Chloroform um.

p, p'-Diphenyl-disulfäthyl-tetrabromid,
 $Br_2(C_2H_5)S.C_6H_4 - C_6H_4.S(C_2H_5)Br_2$.

Man löst den Diäthyläther in Chloroform und setzt allmählich die doppelte Menge Brom zu. Das Tetrabromid scheidet sich in kleinen, roten Krystallen ab, welche mit etwas Chloroform gewaschen und kurze Zeit an der Luft getrocknet werden.

Dasselbe Tetrabromid erhält man aus dem Diäthyl-disulfoxyd beim Behandeln mit Bromwasserstoff.

In Chloroform und in Eisessig ist das Bromid schwer löslich, beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt Abspaltung von Brom ein. In seinem Verhalten stimmt es mit der entsprechenden Methylverbindung überein.

0.1701 g Sbst.: 11.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_{16}H_{18}S_2Br_4$. Ber. Br 53.84. Gef. Br 53.56.

p, p'-Diphenyl-disulfäthyl-hexajodid,
 $[J_2(C_2H_5)S.C_6H_4 - C_6H_4.S(C_2H_5)J_2]J_2$.

Wird in derselben Weise wie die Methylverbindung mit einer unzureichenden Menge Jod dargestellt und aus heißem Chloroform umkrystallisiert.

Schwarzblaue Krystalle, in heißem Chloroform und heißem Eisessig ziemlich löslich, viel weniger in der Kälte. In seinem Verhalten stimmt es mit der Methylverbindung überein.

0.1977 g Sbst.: 11.44 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_{16}H_{18}S_2J_6$. Ber. J 73.53. Gef. J 73.47.

Oxydationsprodukte der Äther: Disulfoxyde und Disulfone.

p,p'-Diphenyl-dimethyl-disulfoxyd,
 $O(CH_3)S.C_6H_4 - C_6H_4.S(CH_3)O$.

Das Disulfoxyd kann sowohl mit Salpetersäure als auch mit Wasserstoffsulfoxyd dargestellt werden.

Man erwärmt 5 g Dimethyläther mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (1.15 spez. Gew.) so lange auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist und die Entwicklung von Stickoxyden nachläßt, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand aus Xylol oder aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert.

Zur Darstellung mit Wasserstoffsulfoxyd löst man den Dimethyläther in 10 Tln. warmem Eisessig, läßt erkalten und setzt die berechnete Menge von Perhydrol zu. Die Mischung bleibt stehen, bis alles in Lösung gegangen ist, dann wird mit Wasser verdünnt und wie oben mit Chloroform ausgeschüttelt.

Das Dimethyl-disulfoxyd krystallisiert in weißen Blättchen vom Schmp. 195°; in Wasser, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich, in Benzol schwer löslich.

0.1465 g Sbst.: 0.2485 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}S_2O_2$. Ber. S 23.05. Gef. S 23.29.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Disulfid mit schön blauer Farbe. Perhydrol oxydiert es zum Disulfon. Chlor führt es in eine Hexachlor-Verbindung über, welche in kleinen, bei 186° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Brom- und Jodwasserstoff wirken in Eisessiglösung reduzierend, es entsteht der Dimethyläther, in Chloroformlösung bewirken sie dagegen Bildung der oben beschriebenen Additionsprodukte.

p,p'-Diphenyl-dimethyl-disulfon,
 $O_2(CH_3)S.C_6H_4 - C_6H_4.S(CH_3)O_2$.

Man übergießt den Dimethyläther oder dessen Sulfoxyde mit 10 Tln. Eisessig, setzt die berechnete Menge Perhydrol zu und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Oxydation. Ein Teil des Disulfons scheidet sich beim Erkalten aus, der Rest wird durch Wasser gefällt und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Weißer Blättchen, welche gegen 302° schmelzen, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, leichter löslich in Eisessig.

0.2960 g Sbst.: 0.5811 g CO₂ (auf nassem Wege verbrannt). — 0.1263 g Sbst.: 0.1930 g BaSO₄.

C₁₁H₁₄S₂O₄. Ber. C 54.15, S 20.67.

Gef. » 53.54, » 20.98.

p,p'-Diphenyl-diäthyl-disulfoxyd,
O(C₆H₅)S.C₆H₄—C₆H₄.S(C₂H₅)O.

Zur Darstellung verfährt man wie bei der entsprechenden Methylverbindung und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 134°, in Chloroform, Eisessig, Alkohol leicht löslich, schwerer in Wasser.

0.1451 g Sbst.: 0.2232 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈S₂O₂. Ber. S 20.92. Gef. S 21.12.

Bromwasserstoff führt das Disulfoxyd in Chloroformlösung in das Tetrabromid über, Perhydrol oxydiert es zum Disulfon.

p,p'-Diphenyl-diäthyl-disulfon,
O₂(C₆H₅)S.C₆H₄—C₆H₄.S(C₂H₅)O₂.

Der Diäthyläther wird mit 20 Tln. Eisessig und der berechneten Menge Perhydrol auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Oxydation läßt man erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Disulfon aus Eisessig um.

Weißer Nadeln vom Schmp. 187°, in Eisessig und in Chloroform ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

0.1797 g Sbst.: 0.2510 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈S₂O₄. Ber. S 18.96. Gef. N 19.18.

p,p'-Diphenyl-dibenzyl-disulfoxyd,
O(C₆H₅.CH₂)S.C₆H₄—C₆H₄.S(CH₂.C₆H₅)O.

Der Dibenzyläther wird mit 10 Tln. Eisessig und 5 Tln. Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) so lange auf dem Wasserbad erwärmt, als noch Einwirkung stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfoxyd aus, durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird es gereinigt.

Weißer Nadeln vom Schmp. 243°, schwer löslich in Alkohol und in Chloroform, leichter in Eisessig.

0.1618 g Sbst.: 0.1762 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂S₂O₂. Ber. S 14.91. Gef. S 14.95.

p,p'-Diphenyl-dibenzyl-disulfon,
O₂(C₆H₅.CH₂)S.C₆H₄—C₆H₄.S(CH₂.C₆H₅)O₂.

Wird am besten aus dem Disulfoxyd dargestellt; man erwärmt mit 20 Tln. Eisessig und der berechneten Menge Perhydrol auf dem Wasserbad. Das Sulfoxyd geht in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich das Sulfon aus; durch Waschen mit Eisessig wird es gereinigt.

Kleine weiße Nadeln, gegen 320° schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.1290 g Sbst.: 0.1822 g BaSO_4 .

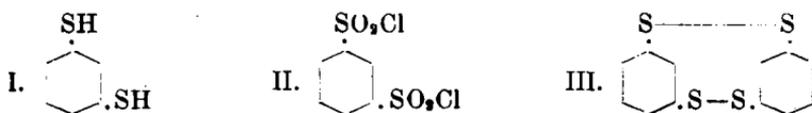
$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 13.87. Gef. S 14.07.

461. Th. Zincke und O. Krüger: Über 1.3-Phenylendimercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. November 1912.)

Ueber das 1.3-Phenylendimercaptan oder Dithio-resorcin (I) liegen bis jetzt nur kurze Notizen von Pazschke ¹⁾ und von Körner ²⁾ vor; beide erhielten es durch Reduktion des Benzoldisulfochlorids (II) mit Zinn und Salzsäure.



In größerem Maßstabe läßt sich das Mercaptan aber nach dieser Methode nicht darstellen, da immer beträchtliche Mengen von harzigen Nebenprodukten entstehen. Auch bei Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bildeten sich größere Mengen von öligen und harzigen Produkten, die neben Polysulfiden hauptsächlich Tetrasulfid (III) enthielten. Systematisch durchgeführte Versuche ließen dann bald die Ursache dieser Erscheinungen erkennen; es ist die Reaktion zwischen freier Sulfinsäure und Mercaptan, welche zu dem Tetrasulfid bzw. zu Polysulfiden führt, die der weiteren Reduktion widerstehen. Ähnliche Beobachtungen haben auch Otto und Schiller bei ihren Untersuchungen über das Phenyl-mercaptan gemacht ³⁾. Man muß die Reduktion so leiten, daß zunächst sulfinsaures Zink entsteht, und dieses dann vorsichtig in das Mercaptan überführen. Die Methode ist leicht ausführbar, die Ausbeute beträgt etwa 80% der berechneten. (Vergl. den experimentellen Teil.)

Die anfänglichen Mißerfolge haben dann noch zu Versuchen geführt, das Dithio-resorcin aus der Metanilsäure darzustellen. Die Metanilsäure wurde diazotiert und die Diazoverbindung durch Natriumdisulfid in das Sulfosalz des Disulfids (IV) übergeführt, dieses in

¹⁾ J. pr. [2] 2, 418. ²⁾ G. 6, 140. Vergl. auch Bourgeois R. 18, 444.

³⁾ B. 9, 1588 [1876], 10, 939 [1877].