

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

0.1290 g Sbst.: 0.1822 g BaSO₄.

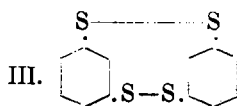
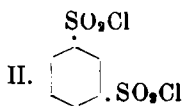
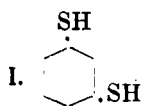
C₂₆H₂₂S₂O₄. Ber. S 13.87. Gef. S 14.07.

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 Phenylmercaptan 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].

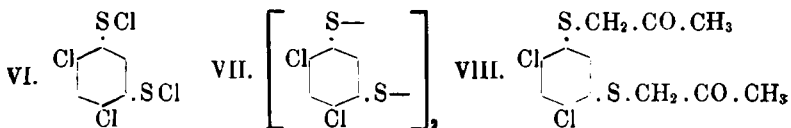
das Chlorid (V) verwandelt und mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert.



Die Schwierigkeiten sind hier aber die gleichen wie bei der Reduktion des Benzol-disulfochlorids (II), man erhält sehr leicht ölige und harzige Produkte, und nur unter bestimmten Bedingungen verläuft die Reduktion in der gewünschten Weise. Bei richtiger Ausführung sind die Resultate aber recht gut, man erhält bis zu 90% der auf das Chlorid (V) berechneten Ausbeute¹⁾.

In seinem Verhalten unterscheidet sich das Dithio-resorcin von der isomeren *para*-Verbindung, dem Dithio-hydrochinon, ganz wesentlich durch die Leichtigkeit, mit welcher es selbst sowie auch seine Alkyläther Substitution erleiden. Ohne Schwierigkeit lassen sich 2 Atome Chlor oder Brom in den Kern dieser Verbindung einführen, während die isomeren *para*-Verbindungen unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen werden. Augenscheinlich sind nur die zu den Schwefelatomen in *para*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome leicht austauschbar, nicht aber die *ortho*- oder *meta*-ständigen. Dementsprechend sind die dargestellten Substitutionsprodukte als 4.6-Derivate interpretiert worden.

In Eisessiglösung wird das Dithio-resorcin durch Chlor in *m*-Benzol-disulfonsäurechlorid (II) übergeführt; in Chloroformlösung tritt dagegen Substitution ein, zwei Wasserstoffatome des Kerns werden durch Chlor ersetzt, und beide Schwefelatome nehmen Chlor auf, wobei als Zwischenprodukt das Sulfid (III) entsteht. Die Chlorverbindung gehört der Reihe der Arylschwefelchloride an²⁾, sie entspricht der Formel VI.



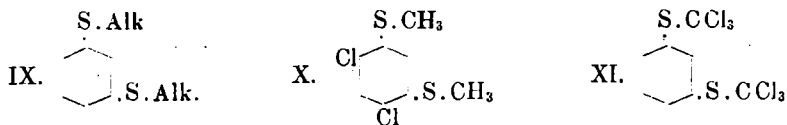
Alkali entzieht der Chlorschwefelverbindung (VI) sofort Chlor, es entsteht das Sulfid (V); in gleicher Weise wirkt Alkohol, wäh-

¹⁾ Wir haben die hier erwähnten Verbindungen (IV und V) genau untersucht. Zur schärferen Charakterisierung dieser Reihe ist das Chlorid auch in das Amid und in das Anilid übergeführt worden. Bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften dieser Verbindungen und der Reduktion des Chlorids verweisen wir auf die Dissertation, Marburg 1911, S. 26–31.

²⁾ A. 891, 55 [1912]. Vergl. auch die vorstehende Mitteilung.

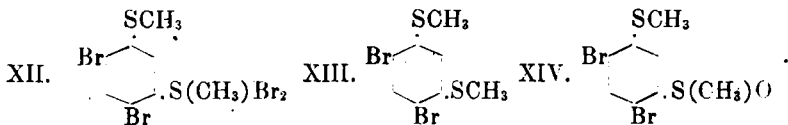
rend mit Aceton sich Verbindung VIII bildet. (Vergl. im übrigen den experimentellen Teil.)

Die weiteren Versuche beziehen sich auf die Äther des Dithioresorciäns, welche als 1.3-Phenylen-di-sulfalkyle bezeichnet werden können; dargestellt und untersucht haben wir den Dimethyl-, Diäthyl- und Dibenzyl-äther (Formel IX, Alk = CH₃, C₂H₅, CH₂.C₆H₅).



Beim Chlorieren in Eisessiglösung geht der Methyläther in ein Dichlorderivat über, dem Formel X zukommen muß, die Methylgruppen werden nicht angegriffen. Läßt man aber das Chlor in Chloroformlösung einwirken, so bleibt umgekehrt der Kern unverändert, die beiden Methylgruppen werden chloriert und gehen in CCl₃ über, es entsteht Verbindung XI. Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Anilin; wie alle diese Perchlormethyl-Verbindungen gibt auch sie Triphenyl-guanidin und das ursprüngliche Mercaptan, hier also Dithioresorcin.

Brom wirkt dagegen auch in Chloroformlösung zunächst kernsubstituierend ein, es verschwindet sofort und Bromwasserstoff wird frei; bei weiterem Zusatz bildet sich ein Perbromid von der Zusammensetzung C₆H₃S₂Br₄, dem seinem Verhalten nach die Formel XII zukommt. Beim Behandeln mit Bisulfit verliert es zwei Bromatome und gibt ein Dibrom-Substitutionsprodukt (XIII), vergleichbar mit dem Chlorderivat (X). Auch mit Wasser reagiert es der Formel XII entsprechend, 2 Bromatome werden gegen ein Atom Sauerstoff ausgetauscht, es entsteht ein Sulfoxyd (XIV); die Reaktion ist aber keine glatt verlaufende, es findet gleichzeitig auch direkte Abspaltung von Brom statt unter Bildung des Dibrom-Derivats (XIII).

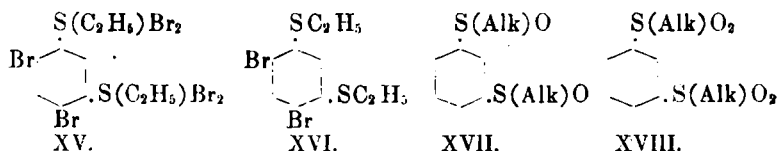


Jodadditionsprodukte in fester Form konnten nicht erhalten werden.

Der Äthyläther gibt im Gegensatz zum Methyläther beim Chlorieren nur ölige Produkte; bei der Einwirkung von Brom in Chloroformlösung tritt wie beim Methyläther zunächst Substitution,

dann Addition ein. Es werden aber 4 Atome Brom addiert, das Perbromid hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}S_2Br_6$, es entspricht der Formel XV. Das addierte Brom kann leicht entzogen werden, man erhält ein Dibrom-Substitutionsprodukt (XVI), welches so leicht dargestellt werden kann.

Der Benzyläther endlich wird in Chloroformlösung durch Chlor gespalten, neben Benzalchlorid entsteht das schon erwähnte Arylschwefelchlorid (VI).



Durch Oxydation mit Perhydrol gehen die Äther (IX) in Disulfoxyde bezw. Disulfone über (XVII und XVIII Alk = CH_3 , C_2H_5 , CH_2 , C_6H_5). Bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entstehen Nebenprodukte; aus dem Methyläther erhielten wir auf diese Weise neben wenig Disulfoxyd ein Mononitro-Derivat (vergl. den experimentellen Teil).

Bromwasserstoff wirkt auf die Disulfoxyde reduzierend ein, es entstehen wieder die ursprünglichen Äther, welche aber sofort durch das frei gewordene Brom in die Dibrom-Derivate übergeführt werden; ein einfaches nicht substituiertes Perbromid bildet sich auch hier nicht. Diese Umwandlung zeigt so recht, wie leicht bei den Äthern des Dithio-resorcins Substitution eintritt; in der Parareihe bildet sich unter den gleichen Bedingungen sofort das normale Perbromid.

Experimenteller Teil.

1.3-Phenylen-dimercaptan, Dithio-resorcin (Formel I).

150 g Zinkstaub werden mit 300 ccm Alkohol übergossen und unter fortwährendem starken Rühren 50 g Benzol-1.3-disulfochlorid¹⁾ in Mengen von etwa 5 g nach und nach eingetragen, wobei durch Kühlen mit Wasser dafür

¹⁾ Das Sulfochlorid ist aus dem benzol-disulfonsauren Natrium dargestellt worden. 100 g werden mit 160 g Phosphorpentachlorid innig verrieben und das Gemisch in einem Kolben mit Steigrohr 2 Stunden im Ölbad auf 140—160° erhitzt. Die pulverige Masse schmilzt zusammen, und lobhafte Salzsäureentwicklung beginnt. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten und trägt in Eis ein. Das Chlorid scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab, das direkt zur Reduktion verwendet werden kann. Aus Äther läßt es sich umkrystallisieren, man erhält wasserhelle Krystalle vom Schmp. 63°. Das Anilid bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 148° schmelzende Nadeln.

zu sorgen ist, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Ist alles Chlorid eingetragen, so rührt man noch 1/2 Stunde und läßt dann unter weiterem Rühren und Kühlen mit Wasser langsam 400 ccm rohe Salzsäure zufließen; die Temperatur soll etwa 30° betragen. Das Reaktionsgemisch wird jetzt auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und weiter 100 ccm rohe Salzsäure langsam zugesetzt, noch etwa 10—15 Minuten am Kühler gekocht und das Mercaptan mit Wasserdampf übergetrieben. Der zuerst übergehende Alkohol wird für sich aufgefangen und das darin enthaltene Mercaptan auf den Methyläther verarbeitet. Man wechselt die Vorlage, sobald das Destillat anfängt trübe zu werden, und destilliert so lange, als noch Öltropfen übergehen. Das wäßrige Destillat wird einige Zeit in den Eisschrank gestellt, das erstarrte Mercaptan abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 80% der berechneten.

Das Dithio-resorcin schmilzt bei 25°, unter 17 mm Druck siedet es bei 123°, das Destillat erstarrt zu farblosen, glänzenden Kristallblättern, sein Geruch ist eigenartig, an Phenylmercaptan erinnernd. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; in Wasser löst es sich in geringer Menge, beim Abkühlen scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

0.2028 g Sbst.: 0.3750 g CO₂ (auf nassem Wege verbrannt). — 0.1502 g Sbst.: 0.4960 g BaSO₄.

C₆H₆S₂. Ber. C 50.65, S 45.10.

Gef. » 50.43, » 45.34.

In Alkali ist das Dithio-resorcin leicht löslich, auch Ammoniak löst es; beim Stehen dieser Lösungen an der Luft tritt Oxydation ein, das Sulfid scheidet sich aus.

Einwirkung von Chlor. In Eisessiglösung mit Chlor behandelt, scheidet sich zunächst Sulfid aus, das aber wieder in Lösung geht; es hat sich Benzol-disulfochlorid (II) gebildet, welches durch Zusatz von Wasser zum Auskristallisieren gebracht werden kann; Schmp. 63.5°. Beim Chlorieren in Chloroformlösung bildet sich das unten beschriebene Phenylen-dischwefelchlorid (VI).

Di-1.3-phenylen-disulfid (Formel III).

Man löst das Dithio-resorcin in 20 Tln. Alkohol, setzt etwas Alkali zu und dann allmählich Perhydrol. Unter Erwärmung scheidet sich Sulfid als gelblich-weißer, amorpher Körper ab. Auch durch Schütteln der ammoniakalischen Lösung des Dithio-resorcins mit Luft kann man es darstellen. Bei Anwendung von Bromwasser oder Eisenchlorid als Oxydationsmittel erhält man zähe, harzige Produkte.

Das Sulfid bildet ein gelblich-weißes, amorphes Pulver; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In Eisessig suspendiert, wird es durch Chlor in das Benzol-disulfochlorid übergeführt.

0.1538 g Sbst. (mit Perhydrol dargestellt): 0.5120 g BaSO₄ — 0.1044 g Sbst. (in Ammoniaklösung mit Luft dargestellt): 0.3423 g BaSO₄.
C₁₂H₈S₄. Ber. S 45.75. Gef. S 45.71, 45.01.

4.6-Dichlor-1.3-phenylen-di-schwefelchlorid (Formel VI).

Man löst das Mercaptan in 5 Tln. trockenem Chloroform und leitet unter Ausschluß von Feuchtigkeit Chlor ein. Es entweicht Salzsäure, doch bleibt die Lösung zunächst farblos, erst nach einiger Zeit tritt plötzlich intensive Gelbfärbung ein. Sobald die Flüssigkeit freies Chlor enthält, unterbricht man das Einleiten und kühlt mit einer Kältemischung stark ab. Das Chlorid scheidet sich in glänzenden Nadeln aus, es wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Aus 4 g Mercaptan wurden so 3.6 g Chlorid erhalten. In kleiner Menge entsteht gleichzeitig Schwefel-dichlorid, das sich durch den Geruch zu erkennen gibt; es haftet dem organischen Chlorid hartnäckig an und ist nur schwer zu entfernen. Am besten krystallisiert man aus Benzin um.

Auch aus dem unten beschriebenen Benzyl-äther kann das Chlorid dargestellt werden. Man löst den Äther in 10 Tln. trockenem Chloroform und leitet Chlor bis zum Vorwalten ein, dunstet einen Teil des Chloroforms im trocknen Kohlensäurestrom ab und kühlt in einer Kältemischung ab. Das Chlorid scheidet sich aus der bräunlich-gelben Lösung in feinen Nadeln ab; es wird wie oben gereinigt. Die abgesaugte Chloroformlösung enthält Benzalchlorid.

Das Chlorid krystallisiert in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 103°, in Chloroform, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Äther und in Benzin.

I. 0.2186 g Sbst. (aus Mercaptan): 0.3760 g BaSO₄. — 0.2356 g derselben Sbst.: 0.4818 g AgCl. — II. 0.1160 g Sbst. (aus Benzyläther): 0.1992 g BaSO₄, 0.2362 g AgCl.

C₆H₂S₂Cl₄. Ber. S 22.91, Cl 50.66.
Gef. » I. 23.62, II. 23.51, » I. 50.56, II. 50.25.

Die Chlorverbindung zeigt im allgemeinen die Reaktionsfähigkeit der Arylschwefelchloride¹⁾. Beim Erwärmen mit Alkohol oder mit starkem Alkali tritt Zersetzung ein unter Bildung eines gechlorten Disulfids²⁾; auch Arylamine und Phenole reagieren mit dem Chlorid, doch sind diese Reaktionen nicht weiter verfolgt, nur die bei der Einwirkung von Aceton entstehende Verbindung ist untersucht worden.

Acetonyl-Verbindung (Formel VIII). Das Chlorid wird mit 4—5 Tln. Aceton erwärmt und die farblos gewordene Lösung nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Man erhält einen gelblich-weißen,

¹⁾ A. 391, 55 [1912].

²⁾ Das gechlorte Disulfid (Formel VII) bildet ein weißes, amorphes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver; bis 260° erhitzt, zeigt es keine Veränderung. (Gef. S 30.78, Cl 33.89. Ber. S 30.68, Cl 33.92.)

flockigen Niederschlag, der sich in kleinen Mengen aus warmem Benzin umkrystallisieren läßt; bei größeren Mengen tritt leicht Verharzung ein. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 97°, leicht löslich in Aceton, schwerer in Benzol und Benzin.

0.1480 g Sbst.: 0.2092 g BaSO₄, 0.1310 g AgCl.

C₁₂H₁₂S₂Cl₂O₂. Ber. S 19.84, Cl 21.95.

Gef. » 19.41, » 21.89.

Äther des 1.3-Phenylen-dimercaptans.

Dimethyl-äther, C₆H₄(S.CH₃)₂.

Man verwendet die alkoholischen Destillate von der Darstellung des Mercaptans, setzt Alkali im Überschuß zu, bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab und schüttelt den Rückstand mit Methylsulfat. Der Dimethyläther scheidet sich ölig ab; er wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Der Dimethyläther bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; unter 17 mm Druck siedet er bei 149°; in Wasser ist er unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sein Verhalten gegen Chlor und Brom und gegen Wasserstoffsperoxyd ist in der Einleitung erwähnt worden.

0.1900 g Sbst.: 0.3924 g CO₂ (Verbrennung auf nassem Wege). —
0.1242 g Sbst.: 0.3418 g BaSO₄.

C₈H₁₀S₂. Ber. C 56.41, S 37.67.

Gef. » 56.32, » 37.79.

Einwirkung von Salpetersäure. Überführung in 1.3.4-C₆H₃(S.CH₃)₂NO₂. 2 g Dimethyläther werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 2 ccm Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zugesetzt. Die Lösung wird tief braun, man erwärmt bis Farbumschlag in grünlich-gelb eingetreten ist, kühlt ab, setzt Wasser zu und krystallisiert das Ausgeschiedene aus Eisessig um.

Leuchtend gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 114°, leicht löslich in heißem Eisessig und in Benzol, weniger in Alkohol.

0.1572 g Sbst.: 0.3443 g BaSO₄. — 0.1508 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 744.5 mm).

C₈H₉S₂NO₂. Ber. S 29.78, N 6.52.

Gef. » 30.06, » 6.72.

Die Ausbeute ist gering; es entsteht gleichzeitig das Disulfoxyd, welches mit Chloroform ausgezogen werden kann, aber schwer zu reinigen ist.

Diäthyl-äther, C₆H₄(S.C₂H₅)₂.

Durch Schütteln einer alkalischen Lösung des Dithio-resorcins mit Diäthylsulfat dargestellt und in derselben Weise gereinigt wie der Dimethyläther.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, ähnlich wie der Dimethyläther riechend. Der Siedepunkt liegt unter 18—19 mm Druck bei 164°. In Wasser ist der Äther unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Bezüglich des allgemeinen Verhaltens vergl. die Einleitung.

0.1856 g Sbst.: 0.4118 g CO₂ (nasse Verbrennung). — 0.1136 g Sbst.: 0.2676 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄S₂. Ber. C 60.54, S 32.34.

Gef. » 60.51, » 32.34.

Dibenzyl-äther, C₆H₅(S.CH₂.C₆H₅)₂.

Man löst 5 g Dithio-resorcin in überschüssiger Natronlauge und setzt unter Schütteln 9 g Benzylchlorid zu. Das Schütteln wird fortgesetzt, bis das Reaktionsprodukt erstarrt ist. Es wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute 7.5 g.

Weißer Krystallblättchen vom Schmp. 50°, leicht löslich in Chloroform, weniger in Alkohol, Eisessig und Benzin. Wasserstoffsperoxyd oxydiert zum Sulfoxyd und zum Sulfon; Chlor wirkt spaltend unter Bildung des Phenylen-di-schwefelchlorids (vergl. die Einleitung und oben).

0.0994 g Sbst.: 0.2736 g CO₂ (nasse Verbrennung). — 0.1180 g Sbst. 0.1722 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈S₂. Ber. C 74.47, S 19.90.

Gef. » 75.05, » 20.02.

Halogenderivate der Äther.

4.6-Dichlor-1.3-phenylen-disulfmethyl (Formel X).

Der Dimethyläther wird in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und Chlor eingeleitet, die Abscheidung der Chlorverbindung beginnt bald, man saugt ab, läßt den Eisessig verdunsten, preßt den Rückstand gut ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 123°, leicht löslich in heißem Eisessig, weniger leicht in kaltem und in Alkohol.

0.1088 g Sbst.: 0.1290 g AgCl.

C₈H₈S₂Cl₂. Ber. Cl 29.66. Gef. Cl 29.32.

1.3-Phenylen-disulf-trichlormethyl (Formel XI).

Man löst 5 g Dimethyläther in 50 ccm wasserfreiem Chloroform und sättigt die Lösung mit trockenem Chlor, wobei der Zutritt von Luftfeuchtigkeit fern gehalten werden muß. Die Lösung bleibt einige Stunden gut verschlossen stehen, dann wird von neuem Chlor eingeleitet, zwei Tage stehen gelassen und nun trockne Kohlensäure durchgeleitet, um das Chlor und einen Teil des Chloroforms zu verdrängen; schließlich läßt man abdunsten und krystallisiert aus Chloroform um.

Die Hexachlor-Verbindung bildet derbe, gut ausgebildete, wasserhelle Krystalle vom Schmp. 106°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol und in Eisessig.

0.1112 g Sbst.: 0.1404 g BaSO₄. — 0.1644 g Sbst.: 0.3764 g AgCl.

C₈H₄S₂Cl₆. Ber. S 17.01, Cl 56.45.

Gef. » 17.33, » 56.61.

Die Verbindung ist recht beständig, ein Austausch von Chlor ist in keiner Weise gelungen. Mit Anilin tritt Spaltung in das Mercaptan und Triphenyl-guanidin ein.

Einwirkung von Anilin. Das Hexachlorid wird nach und nach in 5 Tln. erhitztes Anilin eingetragen; bei einer bestimmten Temperatur tritt plötzlich heftige Reaktion ein, und die Masse schäumt auf. Man läßt erkalten, setzt verdünnte Salzsäure zu, filtriert den nach einiger Zeit fest werdenden Rückstand ab und zieht mit Alkali aus. Das ungelöst bleibende ist Triphenyl-guanidin, welches leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Die alkoholische Lösung wird angesäuert und das Mercaptan dann mit Wasserdampf übergetrieben; man erhält es sofort rein.

4.6-Dibrom-1.3-phenylen-disulfmethyl-dibromid (Formel XII).

Der Dimethyläther wird in 15 Tln. Chloroform gelöst und langsam Brom im Überschuß zufließen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Perbromid in kleinen, orangegelben Nadelchen ab; es wird abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und aus warmem Chloroform unter Zusatz von etwas Brom umkrystallisiert.

Derbe, dunkelorange Nadeln, in trockner Luft ziemlich beständig, beim Erhitzen verlieren sie rasch Brom; Bisulfid zersetzt sofort unter Bildung der unten beschriebenen Dibromverbindung.

0.2506 g Sbst.: 0.3852 g AgBr. — 0.1862 g Sbst.: 7.60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat.

C₈H₈Br₄. Ber. Br₁ 65.48, Br₂ 32.74.

Gef. » 65.41, » 32.49.

Verhalten gegen Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein, zum Teil wird das Brom einfach abgespalten, zum Teil wird es durch Sauerstoff ersetzt; es entsteht das durch Formel XIV ausgedrückte Sulfoxyd. Man muß längere Zeit mit Wasser kochen; das Dibromid bleibt ungelöst und aus dem Filtrat scheidet sich das Sulfoxyd in feinen Flocken ab, die, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 240° geben. (Ber. S 18.63, Br 46.48. Gef. S 18.89, Br 45.30.)

4.6-Dibrom-1.3-phenylen-disulfmethyl (Formel XIII).

Das oben beschriebene Perbromid wird bei Gegenwart von Chloroform mit Bisulfidlösung geschüttelt, das Chloroform abdunsten gelassen, der Rückstand abgepreßt und aus Chloroform umkrystallisiert. Die Dibromverbindung bildet sich auch aus dem Disulfoxyd bei der Einwirkung von Bromwasserstoff (vergl. die Einleitung und unten).

Schöne, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 142°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Chloroform, weniger leicht in Alkohol. Brom führt es wieder in das Perbromid über.

0.1536 g Sbst.: 0.1664 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 0.3305 g BaSO₄. — 0.1624 g Sbst.: 0.1846 g AgBr.

C₈H₈S₂Br₂. Ber. C 29.26, H 2.46, S 19.54, Br 48.74.

Gef. » 29.55, » 2.93, » 19.71, » 48.37.

4.6-Dibrom-1.3-phenylen-disulfäthyl-tetrabromid (Formel XV).

Man löst den Diäthyläther in dem fünffachen Volumen Chloroform und setzt allmählich Brom im Überschuß zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Perbromid in dunkelroten, im auffallenden Licht stahlblauen Nadeln aus; aus bromhaltigem Chloroform läßt es sich umkrystallisieren.

Das Perbromid ist wenig beständig, es verliert leicht Brom und geht in das Dibromderivat über, auch beim Erhitzen mit Wasser tritt Abspaltung von Brom ein, in kleiner Menge bildet sich gleichzeitig das entsprechende Disulfoxyd.

0.2174 g Sbst.: 0.3608 g AgBr. — 0.2038 g Sbst.: 11 cem ¹/₁₀-n. Thio-sulfat.

C₁₀H₁₂S₂Br₆. Ber. Br₆ 70.97, Br₄ 47.32.

Gef. » 70.63, » 42.97.

4.6-Dibrom-1.3-phenylen-disulfäthyl (Formel XVI).

Aus dem Perbromid durch Schütteln mit Chloroform und Bisulfitleuge dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Disulfoxyd entsteht es durch Einwirkung von Bromwasserstoff.

Lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 58°; in Chloroform und Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol und in Benzin. In Chloroformlösung liefert es mit Brom das oben beschriebene Perbromid.

0.1470 g Sbst.: 0.1932 g BaSO₄. — 0.1500 g Sbst.: 0.1576 g AgBr.

C₁₀H₁₂S₂Br₂. Ber. S 18.00, Br 44.90.

Gef. » 18.05, » 44.71.

Oxydationsprodukte der Äther: Sulfoxyde und Sulfone.

1.3-Phenylen-dimethyl-disulfoxyd (Formel XVII, Alk = CH₃).

Der Dimethyläther wird in drei Teilen Eisessig gelöst, und unter Kühlung mit Wasser allmählich 1.5 Tle. Perhydrol zugesetzt. Die Oxydation tritt rasch ein, sie ist beendet, sobald eine Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird; man verdünnt dann, neutralisiert mit Alkali, schüttelt wiederholt mit Chloroform aus, läßt das Chloroform abdunsten und krystallisiert den Rückstand nach dem Abpressen und Trocknen aus absolutem Alkohol um.

Weißer Nadelchen vom Schmp. 131°, leicht löslich in Wasser und Chloroform, weniger in Alkohol und Eisessig.

0.1440 g Sbst.: 0.3330 g BaSO₄.

C₈H₁₀S₂O₂. Ber. S 31.71. Gef. S 31.75.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Das Disulfoxyd wird in 10 Tln. Chloroform gelöst und die Lösung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt; sie nimmt eine rote Farbe an und scheidet gelbliche Nadeln ab, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig rein weiß werden und bei 142° schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit dem aus dem Perbromid des Dimethyläthers erhaltenen Dibromprodukt. (Ber. Br 48.74. Gef. 48.61. Vergl. auch die Einleitung.)

1.3-Phenylen-dimethyl-disulfon (Formel XVIII, Alk = CH₃).

Der Dimethyläther wird in 3 Tln. Eisessig gelöst und unter Kühlung langsam 3 Tle. Perhydrol zugesetzt, einige Zeit in der Kälte stehen gelassen und dann 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Disulfon zum Teil aus, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Weißer, glänzender Krystallblätter vom Schmp. 196—197°; in Eisessig, namentlich in der Wärme ziemlich löslich, schwer in Alkohol und Chloroform.

0.1430 g Sbst.: 0.2126 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 0.3166 g BaSO₄.

C₈H₁₀S₂O₄. Ber. C 40.99, H 4.30, S 27.38.

Gef. » 40.55, » 4.38, » 27.65.

1.3-Phenylen-diäthyl-disulfoxyd (Formel XVII, Alk = C₂H₅).

Zur Darstellung verfährt man wie bei der entsprechenden Methylverbindung. Farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

0.2074 g Sbst.: 0.4284 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄S₂O₂. Ber. S 27.85. Gef. S 28.35.

Gegen Bromwasserstoff verhält es sich wie das Methylderivat; es entsteht die oben beschriebene Dibromverbindung (Schmp. 58°).

1.3-Phenylen-diäthyl-disulfon (Formel XVIII, Alk = C₂H₅).

Wie die Methylverbindung dargestellt und gereinigt. Farblose, wasserhelle Täfelchen vom Schmp. 142°, leicht löslich in heißem Eisessig, weniger in kaltem und in Alkohol.

0.2486 g Sbst.: 0.4132 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1998 g Sbst.: 0.3600 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄S₂O₁. Ber. C 45.76, H 5.38, S 24.45.

Gef. » 45.33, » 5.35, » 24.74.

1.3-Phenylen-dibenzyl-disulfoxyd
(Formel XVII, Alk = $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).

Man löst 2 g Dibenzyläther in 20 ccm warmem Eisessig, kühlt rasch ab und setzt, ehe die Krystallisation beginnt, 1,5 ccm Perhydrof hinzu. Die Mischung bleibt unter Abkühlen 24 Stunden stehen, dann wird mit Wasser gefällt, nach dem Erstarren abfiltriert und getrocknet und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 131° , in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.2234 g Sbst.: 0.2966 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 18.10. Gef. S 18.23.

1.3-Phenylen-dibenzyl-disulfon (Formel XVIII, Alk = $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).

2 g Dibenzyläther werden in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, 3 ccm Perhydrof zugesetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Disulfon ausscheidet.

Schöne, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 229° , in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1846 g Sbst.: 0.2274 g BaSO_4 .

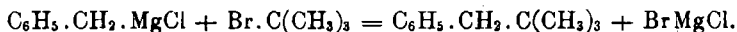
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 16.60. Gef. 16.91.

462. Artur Bygdén: Über 1-Phenyl-2.2-dimethyl-propan,
ein neues Amyl-benzol.

(Eingegangen am 21. November 1912.)

Da ich den Wunsch hatte, das Gegenstück in der Kohlenstoffreihe zu einem früher von mir beschriebenen Silicium-Kohlenwasserstoffe¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zu erhalten, unternahm ich die Darstellung dieses, soweit ich gefunden habe, vorher nicht bekannten Amylbenzols. Nach einigen vorbereitenden Versuchen fand ich, daß die nachstehend angegebene Methode zum Ziel führt.

Die Synthese wurde nach folgender Reaktion ausgeführt:



Eine aus 50 g Benzylchlorid, 9 g Magnesiumspänen und 300 ccm absolutem Äther bereitete Lösung von Benzyl-magnesiumchlorid wurde unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit durch eine Hebevorrichtung in einen mit 46.5 g Tertiärbutylbromid (Kahlbaum) und 100 ccm absolutem Äther beschickten Kolben tropfenweise übergeführt. Nach vollendetem Zusatz, der unter Schütteln und Kühlen stattfand, hatte die Lösung ein trübes Aussehen, und ein

¹⁾ B. 45, 712 [1912].