

Derivate des vierwertigen Molybdäns sind, und daß die Anomalie bei der Wertigkeitsbestimmung auf die Bildung eines stark komplexen fünfwertigen Molybdäncyanids zurückzuführen ist, das gegen Kaliumpermanganat-Lösung sehr beständig ist. Die fortgesetzten Untersuchungen werden dies wohl bestätigen.

Zusammenfassung.

Aus $K_2W_2Cl_9$ wurde eine ganze Reihe von komplexen Cyaniden des vierwertigen Wolframs dargestellt, die mit den vorher bekannten Molybdäncyaniden vom Typus $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ analog sind.

Beim Titrieren dieser Verbindungen mit Kaliumpermanganat werden sie nicht in Wolfransäure, sondern in komplexe fünfwertige Wolframcyanide von dem allgemeinen Typus $Me_3W(CN)_8 \cdot xH_2O$ übergeführt. Eine ganze Reihe dieser Verbindungen wurde dargestellt.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anomalie bei der Wertigkeitsbestimmung des Molybdäns mit Permanganat in den komplexen Cyaniden vom Typus $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ auf die Bildung fünfwertiger komplexer Molybdäncyanide zurückzuführen ist, und daß somit die Verbindungen $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$ im Einklang mit den Forderungen der Valenztheorie als Derivate des vierwertigen Molybdäns aufzufassen sind.

Weitere Studien, speziell über die komplexen fünfwertigen Wolfram- und Molybdäncyanide, sowie über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den vier- und fünfwertigen Wolfram- bzw. Molybdäncyaniden möchte ich mir vorbehalten.

Upsala, Chem. Universitätslaboratorium, den 16. Februar 1914.

135. Th. Zincke und C. Ebel: Über 1-Phenol-3-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

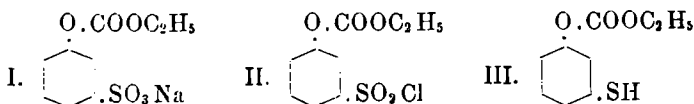
(Eingegangen am 7. März 1914.)

Das 1.3-Phenol-mercaptan oder Monothio-resorcin ist bis jetzt kaum untersucht worden. Szathmary¹⁾ beschreibt das Bleisalz des Mercaptans, das Mercaptan selbst hat er nicht isoliert. Kehrman und Sava²⁾ haben einige Salze des Methyläthers des 1.3-Phenol-dimethyl-sulfoniumhydroxyds dargestellt. Weitere Untersuchungen liegen nicht vor.

¹⁾ B. 43, 2485 [1910], die von Szathmary benutzte Bezeichnung »Oxythio-resorcin« für das 1.3-Phenolmercaptan habe ich schon früher zurückgewiesen (B. 44, 185 [1911]).

²⁾ B. 45, 2895 [1912].

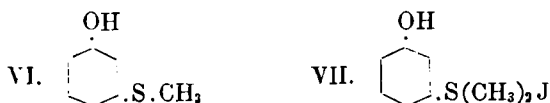
Ausgehend von dem 1.3-phenol-sulfosaurem Natrium, welches uns die Elberfelder Farbenfabriken freundlichst zur Verfügung stellten, haben wir das Mercaptan jetzt dargestellt und näher untersucht. Das Natriumsalz wurde in der von E. Fischer für die Phenol-carbonsäuren angegebenen Weise in die Carbäthoxy-Verbindung (I) übergeführt, diese mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht und das Chlorid (II) zum Mercaptan (III) reduziert.



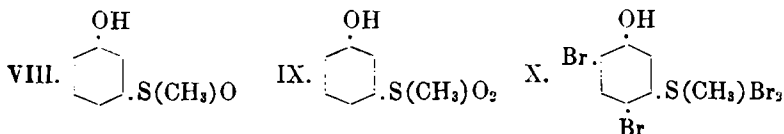
Durch Erwärmen mit Alkali läßt sich das Carbäthoxy-mercaptan (III) leicht verseifen und so in das 1.3-Phenol-mercaptan (IV) überführen. In alkalischer Lösung oxydiert es sich leicht und geht in das Disulfid (V) über.



Zu den meisten Umwandlungen ist das Mercaptan aber wenig geeignet, man stellt am besten die entsprechenden Carbäthoxy-Derivate dar und verseift dann. Auf diese Weise ist zunächst das 1.3-Phenol-methylsulfid (VI) dargestellt worden, welches dann leicht in das Sulfoniumjodid (VII) übergeführt werden konnte.



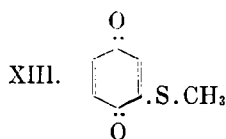
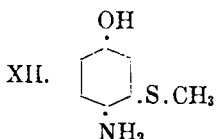
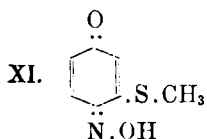
Auch das Sulfoxyd (VIII) und das Sulfon (IX) sind aus den zugehörigen Carbäthoxyverbindungen durch Verseifen dargestellt worden.



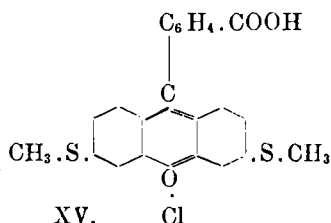
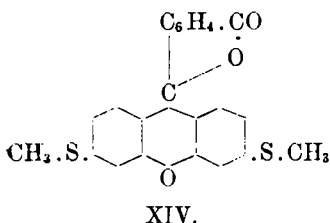
Das Phenol-methylsulfid (VI) nimmt leicht Brom auf, es entsteht ein Mono- und ein Dibrom-Substitutionsprodukt, welches letzteres dann durch Addition von Brom in ein Perbromid (X) übergeht.

Weiter ist aus dem Methylsulfid (VI) durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitroso-Verbindung bzw. ein Oxim dargestellt worden. Durch geeignete Reduktion geht das Oxim in eine Amino-Verbindung über, welche bei der Oxydation ein Chinon

gibt. Die so erhaltenen Verbindungen sind identisch mit den von Zincke und Müller¹⁾ aus dem 1-Dimethylamino-phenyl-3-methylsulfid dargestellt; es kommen ihnen demnach die folgenden Formeln zu:



Schließlich ist noch versucht worden, das 1.3-Phenol-mercaptan und das 1.3-Phenol-methylsulfid (IV und VI) durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Chlorzink in geschwefelte Fluoresceine überzuführen. Die Kondensation tritt auch leicht ein; das aus dem Mercaptan erhaltene Produkt ist aber wenig charakteristisch; wir haben es nur in braunen, amorphen Flocken erhalten können, welche weniger Schwefel enthielten als der Voraussetzung entspricht. Aus dem Methylsulfid hat dagegen eine schön krystallisierende Verbindung dargestellt werden können, welche der Formel XIV entsprechen dürfte.



Die Verbindung ist rein weiß, nimmt aber leicht eine rötliche Farbe an; mit den starken Mineralsäuren gibt sie gut krystallisierende schön rote Salze, welche den von Kährmann²⁾ aus verschiedenen Phthaleinderivaten dargestellten Salzen entsprechen; sie müssen wie diese als Oxoniumsalze (Formel XV) aufgefaßt werden, sind aber wenig beständig und haben sich nicht in reinem Zustand darstellen lassen.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaures Natrium (Formel I).

Man löst 250 g technisches 1.3-phenolsulfosaures Natrium in 620 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und setzt unter anhaltendem Schütteln 150 g chlorkohlensaures Äthyl zu. Die Reaktion tritt rasch ein; man schüttelt, bis sie beendet ist, kühlt ab und läßt längere Zeit im Eisschrank stehen, saugt das meistens

¹⁾ B. 46, 1777 [1913].

²⁾ B. 46, 3025 [1913]; B. 47, 82 [1914].

nur in geringer Menge ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Die abgesaugte Flüssigkeit bezw. die ganze Lösung wird im Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht.

Weiß, asbestartige Nadeln, leicht löslich in Wasser und in heißem Methyl- und Äthylalkohol, weniger löslich in der Kälte. Äther fällt es aus der alkoholischen Lösung in feinen, zusammenhängenden Nadelchen.

0.4672 g Sbst.: 0.1242 g Na_2SO_4 . — 0.1638 g Sbst.: 0.1433 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{NaS}$. Ber. Na 8.59, S 11.95.

Gef. » 8.62, » 12.01.

1.3-Carbäthoxyphenol-sulfochlorid (Formel II).

50 g trocknes feingepulvertes Natriumsalz wurden mit 50 g Phosphor-pentachlorid innig gemischt; unter Entwicklung von Salzsäure tritt Erwärmung ein und die Masse verflüssigt sich. Man erhitzt dann noch eine Stunde im Wasserbad, läßt erkalten und setzt ausreichend Eis zu; das Chlorid scheidet sich ölig ab, wird aber beim Schütteln mit frischem Eiswasser bald fest. Man saugt ab und trocknet im luftverdünnten Raum. Durch Lösen in warmem, leicht flüchtigem Benzin kann es weiter gereinigt werden, es scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber rasch fest.

Das Sulfochlorid bildet eine weiße, bei 30—31° schmelzende Kristallmasse, außer in Benzin ist es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2298 g Sbst.: 0.1296 g AgCl , 0.1998 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{ClS}$. Ber. Cl 13.40, S 12.09.

Gef. » 13.65, » 11.94.

Beim Erwärmen mit Anilin geht das Sulfochlorid in das entsprechende Sulfanilid über, welches aus Eisessig in farblosen, bei 80—90° schmelzenden Prismen kristallisiert (ber. S 9.96, gef. S 9.87).

1.3-Carbäthoxyphenol-mercaptan (Formel III).

In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Rundkolben bringt man 50 g Zinkstaub und 250 ccm Alkohol, setzt den Rührer in Gang, erhitzt im Wasserbad auf 30—40° und trägt 5 g Sulfochlorid und 5 g konzentrierte Salzsäure ein. Die Reaktion tritt bald ein, man kühlt jetzt ab und fügt unter fortwährendem Rühren allmählich noch 45 g Sulfochlorid zu. Ist alles Chlorid eingetragen, so läßt man 150 ccm rohe Salzsäure zufließen, anfangs rasch, später langsam und erhitzt gleichzeitig das Wasserbad, um den Kolbeninhalt allmählich zum Sieden zu bringen. Der erhaltenen meist trüben oder milchigen Lösung werden noch 5—10 g Zinkstaub zugefügt und unter Zutropfen von Salzsäure das Gemisch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. In der Regel ist das Reaktionsprodukt jetzt vollständig in Alkali löslich, andernfalls muß noch etwas Zinkstaub und Salzsäure zugefügt und weiter

erhitzt werden, bis dieser Punkt erreicht ist. Man filtriert dann und vertreibt den Alkohol im Kochsalzbade möglichst vollständig, setzt Wasser und etwas Salzsäure zu und nimmt das ausgeschiedene Mercaptan mit Äther auf, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab.

Das so in etwa 70% Ausbeute erhaltene Rohprodukt läßt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen, völlig rein hat es aber nicht dargestellt werden können. Es bildet ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch; auf der Haut ruft es Entzündungen hervor. Beim Erhitzen, auch im luftverdünnten Raum, tritt Zersetzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die nach einiger Zeit in Blau übergeht. In der alkoholischen Lösung des Mercaptans ruft Silbernitrat einen hellgelben, Bleiacetat einen gelben, Mercurichlorid einen weißen Niederschlag hervor.

Benzoylverbindung. In Sodalösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 60—61°.

0.1395 g Sbst.: 0.1058 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S. Ber. S 10.59. Gef. S 10.41.

1.3-Phenol-mercaptan (Formel IV).

Das Carbäthoxy-mercaptan wird mit der fünffachen Menge $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge 20 Minuten zum Sieden erhitzt, die Lösung erkalten gelassen, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und das abgeschiedene Mercaptan mit Äther aufgenommen bezw. die Lösung ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Das 1.3-Phenol-mercaptan bildet, in dieser Weise gereinigt, ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch und ätzenden Eigenschaften. Unter 35 mm Druck siedet es bei 168°, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt teilweise Zersetzung ein. In niedriger Temperatur erstarrt es zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, welche sich bei 16—17° verflüssigt. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die in Grün und zuletzt in Blau übergeht.

0.1357 g Sbst.: 0.2575 g BaSO₄.

C₆H₆OS. Ber. S 25.38. Gef. S 25.46.

In reinem Zustand ist das Mercaptan an der Luft beständig, feucht färbt es sich dunkler unter Bildung von Disulfid. Rascher tritt diese Oxydation bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak ein. Bleiacetat fällt die alkoholische Lösung des Mercaptans gelb, Silbernitrat orangefarben, Mercurichlorid weiß und Mercuronitrat schwarz.

Di-benzoyl-Verbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 78°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, weniger in kaltem.

0.1855 g Sbst.: 0.1277 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 9.58. Gef. S 9.45.

1.1'-Phenol-3.3'-disulfid (Formel V).

Das Mercaptan wird in 30 Tln. $\frac{1}{1}$ -n. Alkali gelöst, eine Lösung von 4 Tln. Kaliumferricyanid in der 5-fachen Menge Wasser zugesetzt und das Ganze einige Stunden stehen gelassen. Die meist von öligen Nebenprodukten trübe Flüssigkeit wird filtriert, angesäuert und ausgeäthert, der Äther abgedunstet, der ölige Rückstand mit Benzin angerieben, abgesaugt und dann aus Benzin umkrystallisiert.

Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 94—95°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Benzin. Löslich auch in heißem Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Disulfid in Öltröpfchen aus, die langsam erstarren.

0.1735 g Sbst.: 0.324 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. S 25.59. Gef. S 25.67.

1-Phenol-3-methylsulfid (Formel VI).

Aus dem rohen Carbäthoxyphenol-methylsulfid, welches leicht aus dem entsprechenden Mercaptan gewonnen werden kann, dargestellt.

10 g 1.3-Carbäthoxyphenol-mercaptan werden in 10 ccm Alkohol gelöst, 30 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Sodalösung zugefügt und die trübe Lösung unter kräftigem Schütteln und zeitweiser Abkühlung nach und nach mit 6 g Dimethylsulfat versetzt. Ist die Reaktion beendet, so wird mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert¹⁾.

Das so erhaltene Rohprodukt — ein dickes bräunliches Öl — wird mit 75 ccm Alkohol und 75 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Man säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Äther nach dem Trocknen und destilliert im luftverdünnten Raume. Ausbeute 4.5 g.

Das 1.3-Phenol-methylsulfid bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; es ruft ebenfalls leicht Hautentzündung hervor. Unter 14 mm Druck siedet es bei 148—151°, bei niederer Temperatur (—15 bis —20°) erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche bei 15° schmilzt. Bei gewöhnlichem

¹⁾ Als Nebenprodukt bildet sich häufig infolge von Verseifung eine kleine Menge Phenolmethylsulfid, welches als Natriumsalz im Äther suspendiert bleibt und leicht gesammelt werden kann.

Druck siedet es unter geringer Zersetzung bei 224°; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Organische Lösungsmittel außer Benzin lösen es leicht.

0.2029 g Sbst.: 0.3355 g BaSO₄.

C₇H₈O₂S. Ber. S 22.84. Gef. N 22.72.

Benzoylverbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt, aus verdünntem Methylalkohol und dann aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 56—57°, in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1474 g Sbst.: 0.1397 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₂S. Ber. S 13.11. Gef. S 13.01.

1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid (Formel VII).

Man erhitzt das Phenol-methylsulfid mit der gleichen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 2—3 Stunden im Wasserbad, reibt das ölige Reaktionsprodukt mit etwas Methylalkohol an, setzt Äther zu, saugt ab und krystallisiert nach dem Trocknen aus Eisessig um.

Farblose, körnige Krystalle, bei 97—98° unter Zersetzung schmelzend, leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther.

0.2077 g Sbst.: 0.2176 g AgJ, 0.1698 g BaSO₄.

C₈H₁₁OJS. Ber. J 45.18, S 11.38.

Gef. » 44.98, » 11.22.

Das aus dem Jodid mit Silberoxyd dargestellte Hydroxyd bildete einen farblosen Sirup, auch das Chlorid konnte nicht krystallisiert erhalten werden, das Chloroplatinat: (C₈H₁₁OS)₂PtCl₆ krystallisiert in kleinen, hellgelben Spießeln, die unter Zersetzung bei 148—149° schmelzen¹⁾.

1-Phenol-3-methylsulfoxyd (Formel VIII).

Aus der entsprechenden Carbäthoxy-Verbindung durch Verseifen dargestellt.

5 g Carbäthoxyphenol-methylsulfid werden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter guter Kühlung nach und nach 2.5 g Perhydrol zugefügt. Die Mischung läßt man noch einige Zeit in der Kälte stehen, dann 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, verdampft in gelinder Wärme den Eisessig und kocht den braunen, öligen Rückstand einige Minuten mit überschüssiger ²/₁-n. Natronlauge. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform verdunsten gelassen, der braune Rück-

¹⁾ Kehrmann und Sava haben verschiedene Salze der Methoxyverbindung: 1-CH₃O.C₆H₄-3-S(CH₃)₂.OH dargestellt (B. 45, 2895 [1912]).

stand in Alkali gelöst, kurze Zeit mit Tierkohle erhitzt und nach dem Ansäuern wieder mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten hinterbleibt das Sulfoxyd jetzt als farbloses Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Aus Jodwasserstoff macht die Verbindung Jod frei.

Benzoyl-Verbindung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, weiße Kryställchen vom Schmp. 83—84°, außer in Benzin in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1124 g Sbst.: 0.1274 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₃S. Ber. S 12.30. Gef. S 12.11.

1-Phenol-3-methylsulfon (Formel IX).

Aus der zugehörigen Carbäthoxy-Verbindung dargestellt.

Man löst 5 g Carbäthoxy-methylsulfid in 10 ccm Eisessig und setzt, ohne zu kühlen, nach und nach 5 g Perhydrol hinzu. Die Mischung bleibt noch 2 Tage stehen, dann wird mit viel Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Chloroform aufgenommen, dieses verdunstet und der anfangs ölige, später fest werdende Rückstand aus Benzin umkrystallisiert.

Das so erhaltene 1-Carbäthoxy-phenol-3-methylsulfon bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 59°. In Benzin ist es kalt schwer löslich, in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich (ber. S 13.11, gef. S 12.99).

Zur Überführung in das 1-Phenol-3-methylsulfon kocht man einige Minuten mit 5 Tln. ²/₁-n. Natronlauge, säuert an, nimmt das abgeschiedene Öl mit Chloroform auf, dunstet ab und krystallisiert den Rückstand nach dem Erstarren aus Benzol um.

Das 1-Phenol-3-methylsulfon krystallisiert in weißen, spießigen Nadeln vom Schmp. 84—85°. In Alkohol, Eisessig, Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol.

0.1337 g Sbst.: 0.1339 g BaSO₄.

C₇H₈O₃S. Ber. S 18.60. Gef. S 18.89.

Einwirkung von Brom auf das 1-Phenol-3-methylsulfid.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Sulfid tritt zunächst Substitution ein, es bildet sich ein Mono- und ein Dibromderivat; letzteres addiert dann ein Mol Brom.

Das Monobrom-Derivat wurde mit der berechneten Menge Brom in Chloroform-Lösung dargestellt; es bildete ein bräunliches Öl, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Seine Benzoyl-Verbindung, in üblicher Weise dargestellt und aus leicht flüchtigem Benzin umkrystallisiert, bildet kleine, weiße Kryställchen vom Schmp. 112—113°; sie ist leicht löslich in Äther und Alkohol, Benzol, weniger in Benzin (ber. S 14.61, gef. S 14.74).

1-Phenol-4.6-dibrom-3-methylsulfid.

Man löst das Sulfid in 5—6 Tln. Chloroform und setzt unter Kühlung langsam 4 Tle. Brom zu. Das Brom verschwindet zunächst rasch; erst wenn 2 Mol Brom eingetragen sind, tritt Addition ein. Man läßt einige Stunden stehen, saugt das ausgeschiedene Perbromid ab, reibt es mit Natriumbisulfid-Lösung zusammen, bis es fast weiß geworden ist und krystallisiert aus verdünntem Eisessig um.

Weiß, glänzende Blättchen vom Schmp. 83—84°, leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, weniger in Benzin.

0.1610 g Sbst.: 0.2038 g AgBr.

$C_7H_6OBr_2S$. Ber. Br 53.67. Gef. Br 53.87.

1-Phenol-4.6-dibrom-3-methylsulfid-dibromid (Formel X).

Wird am besten aus dem oben beschriebenen Dibromderivat dargestellt. Man löst in Chloroform, setzt Brom in geringem Überschuß zu und läßt in der Kälte stehen. Das Perbromid scheidet sich in kleinen, rotbraunen Täfelchen oder Blättchen ab, welche abgesaugt, mit wenig stark abgekühltem Chloroform ausgewaschen und kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Das Perbromid ist wenig beständig, es gibt leicht Brom ab; durch Wasser wird es zersetzt.

0.2741 g Sbst.: 9.95 $\frac{1}{10}$ -n Thiosulfat.

$C_7H_6OBr_4S$. Ber. Br₂ 34.92. Gef. Br₂ 34.11.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1-Phenol-3-methylsulfid.

Salpetrige Säure führt das Methylsulfid in eine Nitrosoverbindung über, identisch mit der aus dem Nitroso-Derivat des 1-Dimethylaminophenyl-3-methylsulfids von Zincke und Müller¹⁾ dargestellten.

Man löst das 1-Phenol-3-methylsulfid in 4 Tln. Eisessig, kühlt mit Eis und setzt langsam eine abgekühlte Lösung von $\frac{1}{2}$ Tl. Natriumnitrit in wenig Wasser zu. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, man läßt einige Zeit stehen und erwärmt dann vorsichtig, wobei Aufhellung der Farbe eintritt. Beim Abkühlen und Anreiben scheidet sich die Nitrosoverbindung ab; durch Umlösen in Alkali und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird sie gereinigt. Schmp. 186°.

Die erhaltene Verbindung zeigte genau das Verhalten der von Zincke und Müller dargestellten; in ammoniakalischer Lösung konnte sie zur Amino-Verbindung (Formel XII) reduziert werden und diese

¹⁾ B. 46, 1777 [1913].

gab bei der Oxydation das entsprechende Sulfmethyl-benzochinon (Formel XIII).

Kondensation von 1-Phenol-3-methylsulfid mit Phthalsäure-anhydrid.

Disulfmethyl-fluorescein (Formel XIV).

2.8 g des Methylsulfids werden mit 1.5 g feingepulvertem Phthalsäureanhydrid im Ölbad auf 170° erhitzt und dann unter Umrühren nach und nach 1 g frisch geschmolzenes, pulverisiertes Zinkchlorid zugesetzt; es tritt sofort tiefviolette Färbung ein. Man setzt das Erhitzen unter häufigem Umrühren 1½–2 Stunden fort, läßt die Temperatur aber nicht über 180° steigen, kühlt dann auf 100–120° ab und versetzt mit 25 ccm absolutem Alkohol, wobei fast vollständige Lösung erfolgen muß. Die heiße, tiefviolette Lösung wird filtriert und stark abgekühlt, der ausgeschiedene Brei von schwach rot gefärbten Krystallen abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 2–2.5 g¹⁾.

Weißer Blättchen vom Schmp. 179°, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Benzin und in Alkohol. In kalter verdünnter Natronlauge ist die Verbindung nur wenig löslich, beim Erhitzen tritt Lösung mit gelber Farbe ein; bei Gegenwart von Alkohol zeigen die alkalischen Lösungen, namentlich die ammoniakalischen, eine grüne Fluorescenz.

0.1322 g Subst.: 0.3760 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1344 g Subst.: 0.1680 g BaSO₄.

C₂₂H₁₆O₃S₂. Ber. C 67.32, H 4.12, S 16.32.
Gef. » 67.39, » 4.49, » 16.14.

Das Disulfmethyl-fluorescein bildet mit den stärkeren Säuren schön rote Salze, welche als Oxoniumsalze aufgefaßt werden müssen; im reinen Zustande haben wir aber keines dieser Salze darstellen können; durch Wasser werden sie zersetzt und scheinen nur bei Gegenwart von freier Säure beständig zu sein. Das Nitrat, in Eisessiglösung mit Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) dargestellt, scheidet sich zunächst ölig ab, geht aber bald in rote, schön bronzeglänzende Blättchen über. Das Sulfat, ebenfalls bei Gegenwart von wenig Eisessig dargestellt, bildet rote, goldglänzende, spießige Blättchen. Das Chlorid stellt man am besten in Benzol- oder Chloroform-

¹⁾ Als Nebenprodukt scheint Mercapto-fluorescein zu entstehen, das aber nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Auch durch Zusammenschmelzen des 1-Phenol-3-mercaptans haben wir es nicht rein erhalten können. (Vergl. im übrigen die Dissertation, Marburg 1913, S. 102–103.)

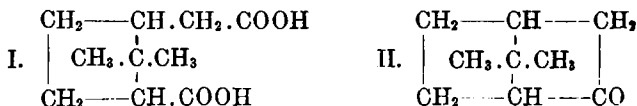
Lösung durch Einleiten von Salzsäure dar. Es scheidet sich in prächtig roten, bronzeglänzenden Blättchen ab. Auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der methylalkoholischen Lösung läßt sich das Chlorid erhalten. Beim Trocknen im luftverdünnten Raume zerfallen die roten Blättchen unter Abgabe von Salzsäure¹⁾.

186. Gust. Komppa: Über die Totalsynthese des Fenchocamphorons und seine Oxydation mit Caroscher Säure.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 3. März 1914.)

Ich habe vor ungefähr 3 Jahren in diesen Berichten²⁾ von einer Untersuchung Mitteilung gemacht, in welcher mir die Totalsynthese der Homo-apocamphersäure (= Pinophansäure), Formel I, gelungen war. In jener Abhandlung wurde auch kurz angegeben, daß ich aus dieser synthetischen Säure nach Überwindung großer Schwierigkeiten das entsprechende cyclische Keton, Formel II, erhalten hatte, obwohl ich damals noch nicht sagen konnte, ob es mit dem erwarteten *rac.*



Fenchocamphoron (= Apo-campher), welches dem aktiven *D-d*-Fenchocamphoron von Wallach entspricht, identisch war oder nicht. Seitdem habe ich die Untersuchung weitergeführt und will nun hier die Resultate kurz mitteilen³⁾.

Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Homo-apocamphersäure erhält man höchstens Spuren eines Ketons, wie es die Semicarbazon-Bildung darlegt. Auch die Behandlung der Säure mit Essigsäure-anhydrid und Destillation des Verdunstungsrückstandes nach G. Blanc⁴⁾ gab in diesem Falle kein Keton, obgleich die ganz

¹⁾ In Bezug auf die Analysen vergl. die Dissertation, Marburg 1913, S. 107—111.

²⁾ B. 44, 1536 [1911].

³⁾ Eine sehr kurze Notiz hierüber findet sich schon in den »Original Communications, eighth Congress of applied Chemistry«. Vol. XXV. Page 395 [1912].

⁴⁾ C. r. 144, 1356 [1907].