

184. Rudolf Lesser und Georg Gad¹⁾: Die Isomerie des β -Naphtholsulfids und analoge Isomerien aromatischer *o*-Oxy-sulfide.

(Eingegangen am 13. Februar 1923.)

Die von Henriques²⁾ im Jahre 1894 entdeckte interessante Isomerie des β -Naphtholsulfids ist im letzten Jahrzehnt Gegenstand ausgehnter Untersuchungen geworden. Einerseits hat sich der englische Forscher Smiles mit einer großen Zahl von Mitarbeitern³⁾, andererseits Hinsberg⁴⁾ in ausführlicher Weise damit beschäftigt. Smiles faßte das durch Oxydation des β -Naphtholsulfids entstehende Dehydrosulfid, das Henriques als Superoxyd gedeutet hatte, als Dichinon auf und begnügte sich betreffs der Isomerie der beiden Sulfide, für die Henriques mit aller Reserve eine geometrische Isomerie im Sinne von *syn*- und *anti*-Körper in Vorschlag gebracht hatte, mit der resignierten Erklärung⁵⁾, daß dieselbe durch die Bindungsverhältnisse innerhalb der Naphthalin-Kerne verursacht sein müsse. Hinsberg stellte auf Grund der wichtigen Beobachtung, daß der Dehydrokörper nur ein Monohydraton und nicht, wie Henriques und Smiles irrtümlicher Weise angenommen hatten, ein Dihydraton bildet, für ihn die Formel I auf. Aus seinen Untersuchungen glaubte er weiter den Schluß ziehen zu müssen, daß die Isomerie der Sulfide durch unsere bisherigen Anschauungen nicht zu erklären und in dem Bau des Schwefelatoms selbst begründet sei. Auf seine diesbezügliche »Valenz-zentren«-Theorie, die er in einer langen Reihe von Abhandlungen⁶⁾ entwickelte, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da sie sich zur Erklärung der Isomerie der β -Naphtholsulfide als überflüssig erwiesen hat.

Es schien nun dem einen von uns (Lesser), daß es keiner neuen Hypothese bedürfe, und daß schon auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials eine sehr einfache Erklärung für diese bisher rätselhafte Isomerie gegeben werden könne. Betrachtet man z. B. die dem Dehydrokörper von Hinsberg zuerteilte Formel I, so sieht man ohne weiteres, daß eine Reduktion, d. h. eine Wiederanlagerung von zwei Wasserstoffatomen, auch in der Weise möglich ist, daß unter Erhaltung des viergliedrigen »Thionylum«-Ringes⁷⁾ ein Wasserstoffatom sich an den Schwefel, das andre an den doppelt gebundenen Sauerstoff anlagert (II). Eine solche Verbindung muß alle bisher bekannten Eigenschaften des Isosulfids aufweisen, z. B. ein zweibasisches Salz und ein Disubstitutionsprodukt bilden, sowie leicht in das normale Sulfid zurückverwandelt wer-

¹⁾ Georg Gad, Inaug.-Dissertat. des gleichen Titels, Universität Berlin, 1923.

²⁾ B. 27, 2993 [1894].

³⁾ Hilditch und Smiles, Soc. 99, 973 [1911]; Christopher und Smiles, Soc. 101, 710 [1912]; Crymble, Roß und Smiles, Soc. 101, 1146; Nolan und Smiles, Soc. 101, 1420, 103, 340 und 901 [1913]; Gosh und Smiles, Soc. 105, 1396 und 1739 [1914]; Hutchison und Smiles, Soc. 105, 1744.

⁴⁾ J. pr. [2] 90, 343 [1914], 91, 307 [1915], 93, 277 [1916].

⁵⁾ Hutchison und Smiles, Soc. 105, 1746 [1914].

⁶⁾ J. pr. [2] 93, 277 u. 302 [1916], 94, 179 [1916], 95, 121 [1917], 96, 166 [1917], 99, 232 [1919], 101, 37 [1921].

⁷⁾ Über diese Bezeichnung siehe den Schluß des theoretischen Teils.

den können. Sie muß aber ihrem Charakter als Oxy-mercaptan entsprechend einerseits zwei verschiedene Monosubstitutionsprodukte, andererseits ein Disulfid geben, und hierin unterscheidet sie sich von allen bisherigen Formeln, bei denen die beiden reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Isosulfids ebenso gleichwertig wie die des normalen Sulfids sind. Diese Schlußfolgerung hat sich bei der experimentellen Prüfung in vollem Umfange als richtig erwiesen; das Isosulfid hat die Konstitution II.

Der Beweis gestaltete sich folgendermaßen: Das Isosulfid wird als Mercaptan leicht und quantitativ durch ätherische Jod-Lösung in ein Disulfid übergeführt, dem also Formel III zukommen muß. Dieses Disulfid stellte sich als identisch mit einer Verbindung heraus, die Hinsberg⁸⁾ durch Oxydation des Isosulfids mit Wasserstoffsperoxyd dargestellt, aber merkwürdiger Weise als Chinhydrin bzw. »halbchinoide« Verbindung aufgefaßt hatte, obwohl sie keine der für Chinhydrone charakteristischen Eigenschaften besitzt. Durch Benzoylieren erhält man daraus das Di-[benzoyl-isosulfid] (IV) und aus diesem durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das am Sauerstoff benzoylierte Monobenzoyl-isosulfid (V). Rückwärts wird dieses Monobenzoyl-isosulfid durch Jod wieder quantitativ zum Di-[benzoyl-isosulfid] oxydiert, andererseits das freie Di-isosulfid (III) durch Zinkstaub und Eisessig zum freien Isosulfid reduziert. Der »Thionylum«-Ring wird also bemerkenswerter Weise durch Reduktion in saurer Lösung (auch durch Zinnchlorür) nicht aufgespalten, während in alkalischer Lösung sehr leicht Rückverwandlung in das normale Sulfid unter Übergang des vierwertigen in den zweiwertigen Schwefel stattfindet.

Wenn man hingegen das freie Isosulfid mit der molekularen Menge Benzoylchlorid benzoyliert, so gewinnt man das am Schwefel benzoylierte Monobenzoyl-isosulfid (VI), das natürlich nicht mit Jod-Lösung reagiert. Beide Monobenzoyl-isosulfide gehen beim weiteren Benzoylieren in ein und dasselbe Dibenzoyl-isosulfid (VII) über, das identisch mit dem durch vollständige Benzoylierung des Isosulfids erhaltenen ist. Vergleichsweise wurde noch die bisher unbekannte Monobenzoylverbindung des normalen Sulfids dargestellt, die sich natürlich als verschieden von den beiden Monobenzoyl-isosulfiden erwies. In allen drei Monobenzoylverbindungen wurde, um jede Möglichkeit eines Irrtums auszuschließen, eine freie Hydroxyl- bzw. Sulfhydrylgruppe nach der Methode von Zerewitinoff quantitativ festgestellt.

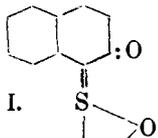
Aus diesem Konstitutionsbeweis des Isosulfids folgt nun umgekehrt der Beweis für die Richtigkeit der von Hinsberg gegebenen, aber noch nicht streng erwiesenen Formel I für die Dehydroverbindung. Die Wegoxydation der beiden reaktionsfähigen Wasserstoffatome im Isosulfid kann nur zu einer Verbindung der Formel I führen, die ein Monohydrason bildet⁹⁾. Man sieht jetzt auch, warum die Oxydation des Isosulfids zur Dehydroverbindung viel leichter¹⁰⁾ stattfinden muß als die des normalen Sulfids, da in ersterem der »Thionylum«-Ring bereits vorhanden ist.

⁸⁾ J. pr. [2] 91, 307 [1915].

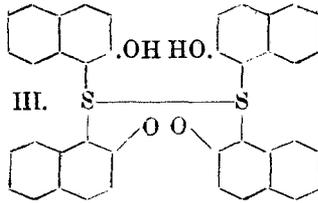
⁹⁾ Falls der zweite »Thionylum«-Ring gebildet wird — dieser Fall wird weiterhin erörtert —, so kann natürlich kein Hydrason entstehen.

¹⁰⁾ Hinsberg. J. pr. [2] 91, 307 [1915].

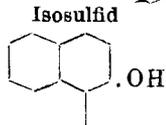
Dehydrosulfid



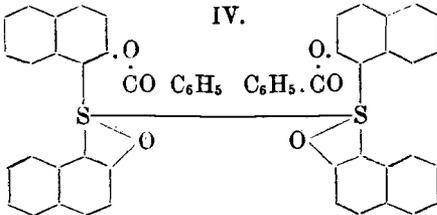
Schmp. 164—165°

Luft-
Sauerstoff

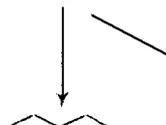
Schmp. 141° (Zers.)

Zinkstaub
Jod

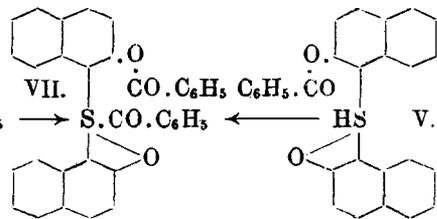
Schmp. 158—159°



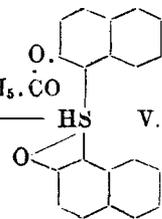
Schmp. 208°



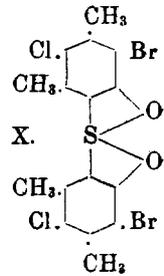
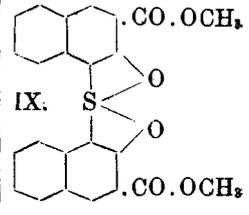
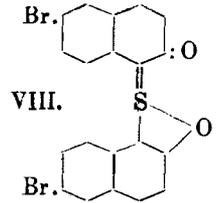
Schmp. 181°



Schmp. 179°

Jod
Zinkstaub

Schmp. 111—112°



Nach dieser Aufklärung der Konstitution des Isosulfids ergab sich als zweite Aufgabe, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen Dehydroverbindungen und Isosulfide aus aromatischen *o*-Oxy-sulfiden entstehen und den bisher ganz vereinzelt Fall des β -Naphtholsulfids möglichst zu verallgemeinern. Zunächst wurden zwei in verschiedenen Kernen substituierte β -Naphthole zum Vergleich herangezogen, nämlich das leicht zugängliche 6-Brom-2-naphtholsulfid und das 2.3-Oxy-naphthoesäuremethylester-sulfid. Beide geben mit Oxydationsmitteln rote Dehydrokörper, die durch Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung in Isosulfide übergehen, die als solche durch ihre leichte Oxydation mit ätherischer Jod-Lösung gekennzeichnet wurden. Indessen wurde bei dem 2.3-Oxy-naphthoesäuremethylester-sulfid zum ersten Mal ein abweichendes Verhalten beobachtet, indem seine Dehydroverbindung nicht mit Phenyl- oder Nitrophenyl-hydrazin reagiert, also die Konstitutionsformel IX besitzen muß. Die Schlußfolgerung, daß der doppelte »Thionylum«-Ring, d. h. eine »Spiran-Form«, dann gebildet wird, wenn die zwei

o-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist, konnte, wie gleich erwähnt werden wird, an einem zweiten Beispiel sichergestellt werden.

Es schien nach den bisherigen Ergebnissen höchst wahrscheinlich, daß die Existenz von Dehydroverbindungen und Isosulfiden nicht auf den Naphthalin-Kern beschränkt, sondern auch bei den *o*-Phenolsulfiden unter bestimmten Bedingungen zu erwarten sei. Einen Hinweis auf die Art dieser Bedingungen gab folgende Überlegung: Trennt man in der Formel des β -Naphthols den zweiten Benzol-Ring von dem hydroxyl-haltigen Ringe ab, so sieht man, daß man nicht zum einfachen Phenol gelangt, sondern daß in der *p*- und der einen *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe sich zwei tertiäre Kohlenstoffatome befinden. Der Schwefel tritt also zwischen ein tertiäres und ein hydroxyl-haltiges Kohlenstoffatom. Als leicht zugängliche Verbindung der Phenol-Reihe, die diese Bedingung erfüllt, wurde das *p*-Chlor-symm.-*m*-xylenolsulfid gewählt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in wäßrigen Ätzalkalien konnte die Oxydation nicht mit Ferricyankalium, sondern nur mit Brom in alkoholischer Kalilauge vorgenommen werden. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit der Annahme; es entstand eine rote Dehydroverbindung (X), indem gleichzeitig Brom in den Kern eintrat. Dieselbe Verbindung entstand auch aus dem vorher in Eisessig bromierten Sulfid. Infolge der besetzten *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe wurde, worauf schon vorher ein Hinweis erfolgte, die »Spiran-Form« gebildet, die nicht mit Phenylhydrazin reagiert. Die Reduktion mit Zinkstaub ergab das erwartete Isosulfid, das mit Jod in ätherischer Lösung zum Disulfid oxydiert wurde.

Nachdem so an einer größeren Zahl von Beispielen die Darstellung von Dehydroverbindungen und Isosulfiden durchgeführt war, erschien es zur weiteren Bestätigung der angegebenen Regel, nämlich: »Dehydroverbindungen, und damit Isosulfide, entstehen dann aus aromatischen *o*-Oxy-sulfiden, wenn bei besetzter *p*-Stellung¹¹⁾ zur Hydroxylgruppe, in *o*-Stellung zum Schwefel sich ein tertiäres Kohlenstoffatom befindet«¹²⁾, ausreichend, eine weitere Anzahl von Oxy-sulfiden mit Ferricyankalium bzw. Brom qualitativ auf ihre Oxydationsfähigkeit zu prüfen. Es ergaben rote bis orangerote Niederschläge, also Dehydroverbindungen: das *p*-Chlor-*p*-xylenolsulfid, das Chlor-thymolsulfid und das *ps*-Cumenolsulfid. Keine Dehydroverbindungen und nur einen gelbgrünlichen Niederschlag mit Ferricyankalium gaben das *m*-Xylenolsulfid und das *p*-Chlor-*m*-kresolsulfid, die beide in der *o*-Stellung zum Schwefel kein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten. Durch diese Regel war auch eine Erklärung für den negativen Ausfall der bzw. für die in ganz anderer Richtung verlaufende Oxydation des 4-Chlor-1-naphthol-2-sulfids durch Christopher und Smiles¹³⁾ gegeben, da bei diesem Sulfid die zweite *o*-Stellung zum Schwefel nicht besetzt ist.

¹¹⁾ Da die Untersuchung sich nur auf *o*-hydroxylierte Sulfide bezog, so muß natürlich, um die Entstehung von *p*-hydroxylierten Sulfiden zu verhindern, die *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt sein.

¹²⁾ Nach der oben aufgestellten Regel entstehen Dehydroverbindungen der »schinoiden Form«. Dehydroverbindungen der »Spiran-Form« entstehen, wie schon erwähnt, dann, wenn außerdem die zweite *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe durch einen Substituenten besetzt ist.

¹³⁾ Soc. 101, 717 [1912].

Im Verlauf dieser Arbeit wurden noch einige weitere Gesetzmäßigkeiten aufgefunden und geprüft. In vielen Fällen war es erforderlich, die untersuchten Phenole zur Besetzung der *p*-Stelle zu chlorieren, was immer mit Sulfurylchlorid, das am glattesten einwirkt, geschah. Es zeigte sich nun, daß Phenole, die in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe einen negativen Substituenten enthalten, überhaupt nicht, oder jedenfalls nicht unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen, nämlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder einem ähnlichen Lösungsmittel, mit Sulfurylchlorid reagieren. So reagieren nicht: *o*-Chlor-phenol, *o*-Nitro-phenol, Salol, *o*-Oxy-diphenyl, *o*-Chlor-symm.-*m*-xylenol.

Ferner wurde beobachtet, daß die allgemeine Annahme¹⁴⁾, Sulfurylchlorid chloriere Phenole nur in *p*-Stellung, von der bisher nur Willstätter und Müller¹⁵⁾ bei dem Brenzcatechin eine Ausnahme gefunden hatten, unrichtig ist, und daß stets neben der *p*-Verbindung auch die *o*-Verbindung in wechselnder Menge auftritt. So entsteht beim Chlorieren des symm.-*m*-Xylenols auch das *o*-Chlor-xylenol. Weiter wurde nachgewiesen, daß das von Kast¹⁶⁾ bei dem Chlorieren des α -Naphthols neben dem 4-Chlor-1-naphthol erhaltene und nicht zur Krystallisation gebrachte Nebenprodukt zum größten Teil aus dem 2-Chlor-1-naphthol bzw. einem Gemisch beider Chlor-naphthole besteht.

Schließlich zeigte sich, daß Schwefelchlorür bzw. -chlorid auf Phenole mit einem negativen Substituenten in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe bei besetzter *p*-Stellung nicht einwirkt. Es reagieren nicht: Dichlor-symm.-*m*-xylenol, *p*-Chlor-*o*-nitro-phenol, *o*-Chlor-*p*-nitro-phenol, *o*-Nitro-*p*-kresol (OH:NO₂:CH₃ = 1:2:4).

Einige Worte erfordert die Nomenklatur der Dehydrokörper und Isosulfide, nachdem in ihnen eine ganze Gruppe von neuen Verbindungen erkannt worden war, von der auch noch unbekannte Vertreter dargestellt werden können. In Anbetracht der Schwierigkeit einer rationellen Bezeichnung von viergliedrigen Ringen mit Heteroatomen möchten wir bei den von Henriques gewählten Namen »Dehydrosulfid« und »Isosulfid« bleiben und nur bei den Dehydrosulfiden durch in () gesetzte »chinoide Form« und »Spiran-Form« die beiden von uns festgestellten Typen unterscheiden. Es soll also beispielsweise heißen: Dehydro- β -naphtholsulfid (chinoide Form) (I)¹⁷⁾ und Dehydro-2,3-oxy-naphthoesäure-methylester-sulfid (Spiran-Form) (IX). Dagegen erscheint es zweckmäßig, einen Trivialnamen für den viergliedrigen Ring mit vierwertigem Schwefel zur Verfügung zu haben, und wir schlagen hierfür die Bezeichnung »Thionylium« entsprechend »Benzoc-« und »Naphtho-thionylium« vor. Man hat hierdurch die Möglichkeit, in den Dehydro- und Isosulfiden jeden der beiden ungleichen Kerne kurz zu kennzeichnen.

Beschreibung der Versuche.

I. Derivate des β -Naphtholsulfids.

Der oft beschriebenen Darstellung des β -Naphtholsulfids und des Dehydrosulfids haben wir nichts hinzuzufügen; bei der Bereitung des Isosulfids nach Nolan

¹⁴⁾ z. B. Mettler, B. 45, 803 [1912]. ¹⁶⁾ B. 44, 2182 [1911].

¹⁶⁾ B. 44, 1337 [1911].

¹⁷⁾ Die Bezeichnung von Hinsberg als Iso- β -naphtholsulfonium-anhydrid ist unklar.

und Smiles¹⁸⁾ empfiehlt es sich, die Suspension des abgeseugten Zinksalzes in Alkohol von dem am Boden abgesetzten Zinkstaub vor der Zersetzung mit Salzsäure abzugießen.

Die vollständige Analyse des Hydrazons des Dehydrosulfids bestätigte die Angabe von Hinsberg, daß ein Monohydraton vorliegt.

Di-[iso- β -naphtholsulfid] (III).

Die Lösung von 6.4 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Isosulfid in möglichst wenig Äther wurde nach Hinzufügen von 4 g in Wasser gelöstem Natriumbicarbonat mit der berechneten Menge ätherischer Jod-Lösung (2.54 g Jod = $\frac{2}{100}$ Mol.) allmählich unter Umschütteln versetzt. Dann wurde der ätherische Auszug nach dem Behandeln mit Chlorcalcium und Tierkohle vom Äther, zuletzt im Vakuum, befreit, der schwach rötlich gefärbte Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich gelbe Nadelchen aus, die unscharf je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei etwa 128° sich zu zersetzen anfangen und bei 141° vollständig geschmolzen sind¹⁹⁾. Es zeigte sich, daß dies Disulfid identisch war mit dem nach den Angaben von Hinsberg²⁰⁾ mittels Wasserstoffsperoxyds dargestellten Oxydationsprodukt des Isosulfids, dessen Schmelzpunkt nach ihm bei 141° liegt. Beide Körper krystallisieren aus Chloroform mit 1 Mol. Krystallchloroform, zeigen einen unveränderten, unscharfen Misch-Schmelzpunkt und gehen leicht durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig in daß Isosulfid²¹⁾ und schon durch Oxydation an der Luft, wenn man z. B. die ätherische Lösung verdunsten läßt, in das Dehydrosulfid über. Chloroformfrei krystallisiert das Disulfid aus Benzin vom Sdp. 90—100° in hellgelben Täfelchen, die jetzt ziemlich scharf bei 141—142° schmelzen (Hinsberg: 142—143°).

Die Oxydation mit Jod-Lösung, deren Endpunkt sich durch bleibende Rotfärbung bei dem geringsten Überschuß an Jod erkennen ließ, wurde quantitativ verfolgt. Es verbrauchten je 1.5913 g Isosulfid: ätherische $\frac{1}{10}$ -Jod-Lösung 49.3 ccm, 49 ccm, 49 ccm. Ber. 50 ccm.

Di-[benzoyl-iso- β -naphtholsulfid] (IV).

Das Dibenzoylderivat des Di-isosulfids, durch Schütteln der ätherischen Lösung des letzteren (aus Chloroform-Petroläther) mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Benzoylchlorid und überschüssiger 20-proz. Natronlauge unter Eis-Kochsalz-Kühlung dargestellt, scheidet sich zunächst in gelblichen Flocken ab, die in Benzol aufgenommen werden. Die Benzol-Lösung hinterläßt nach Behandeln mit Chlorcalcium und Tierkohle und vollständiger Entfernung des Benzols ein gelbliches Öl, das nach Auskochen mit Äther krystallinisch erstarrt. Nach Umlösen aus Benzol-Benzin vom Sdp. 70—80° erhält man gelbe Täfelchen vom Schmp. 202—203°, die 1 Mol. Krystall-Benzol enthalten, das sie bei 100° verlieren. Ausbeute an reiner Verbind-

¹⁸⁾ Soc. 101, 1423 [1912].

¹⁹⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigierte; sie wurden genommen mit einem Thermometer, das verglichen war mit einem Satz geprüfter Thermometer, deren nur 5 cm lange, je 50° umfassende Skala ganz in die Badflüssigkeit eintauchte.

²⁰⁾ J. pr. [2] 91, 307 [1915].

²¹⁾ wie schon Hinsberg gefunden, aber nicht richtig gedeutet hatte.

lung: 8.5 g aus 15.2 g Disulfid. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Essigester und Eisessig, leicht in Benzol.

0.1577 g Sbst. (bei 120° getrt.): 0.4475 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.1095 g BaSO₄²²⁾. Lufttrocken verliert 1.000 g Sbst. bei 110° 0.084 g.

C₅₄H₃₄O₆S₂ (842). Ber. C 76.95, H 4.07, S 7.61, C₈H₆ 8.48.
Gef. » 77.39, » 4.26, » 7.59, » 8.40.

Molekulargewichts-Bestimmung: Sbst.: 0.8837 g, Phenol: 15.7149 g, Depr.: 0.47°.
— Sbst.: 0.9218 g, Phenol: 15.9800 g, Depr.: 0.487°.

Ber. M. 842. Gef. M. 861, 853.

O-Monobenzoyl-iso-β-naphtholsulfid (V).

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Di-[benzoyl-sulfid] in das am Sauerstoff monobenzoylierte Isosulfid über. Folgende Bedingungen erwiesen sich als die geeignetsten: Zu 5 g in wenig Benzol gelöstem Di-[benzoyl-sulfid] gibt man 5 g Zinkstaub und 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und erwärmt unter Rückfluß bis zur Entfärbung der gelben Lösung. Nach Zugabe von kaltem Wasser saugt man von überschüssigem Zinkstaub ab und trennt im Filtrat die Benzol-Lösung von der wäßrigen Schicht. Erstere wird mit Wasser, verd. Sodalösung, dann wieder mit Wasser gewaschen und nach Behandeln mit Chlorcalcium und Tierkohle im Vakuum vollständig eingeengt. Der ölige gelbe Rückstand wird in 50 ccm Benzin vom Sdp. 70—80° aufgenommen und nochmals mit Tierkohle behandelt. Nach Abgießen von einer kleinen Menge Öl, die sich nach Erkalten des Filtrats abscheidet, krystallisieren nach einiger Zeit zu halbkugeligen Gebilden gruppierte, gelbliche Prismen aus, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren unverändert 111—112° bleibt. Ausbeute: 2.5 g. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

0.1810 g Sbst.: 0.5132 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 0.0612 g BaSO₄. — 0.5599 g Sbst.: 34.0 ccm CH₄ (22°, 767 mm) (in Pyridin-Lösung)²³⁾.

C₂₇H₁₈O₃S (422). Ber. C 76.75, H 4.29, S 7.58, SH 7.81.
Gef. » 77.33, » 4.69, » 7.79, » 8.20.

Oxydation zum Di-[benzoyl-iso-β-naphtholsulfid] (IV).

0.2112 g O-Monobenzoyl-iso-β-naphtholsulfid verbrauchten beim Schütteln der ätherischen Lösung unter Zusatz von 0.2 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser 4.95 ccm ätherische ⁿ/₁₀-Jod-Lösung. Ber. 5 ccm. Aus der abgehobenen ätherischen Schicht schieden sich nach einigem Stehen gelbe Täfelchen ab, die für sich und mit der Dibenzoylverbindung gemischt bei 202—203° schmolzen.

²²⁾ Die Schwefel- und Halogen-Bestimmungen wurden nach Pringsheim durch Verbrennen der Substanz im Eisentiegel mit Natriumsuperoxyd ausgeführt. Die Methode hat sich ausgezeichnet bewährt und durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit erst die große Zahl der für diese Arbeit erforderlichen Analysen ermöglicht. Zu empfehlen ist die Form des Tiegels, bei der der Deckel durch drei innen angebrachte Stifte am Verschieben verhindert wird. Zu beziehen vom Universitäts-Mechaniker Fr. Köhler, Leipzig, Windscheidstraße 33.

²³⁾ Die organische Magnesiumverbindung wurde mit Amylätber dargestellt. Wir erwähnen dies ausdrücklich, weil sich darüber irrümliche Angaben finden, z. B. in Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl., S. 571, der auch die Darstellung der organischen Magnesiumverbindung mit Pyridin vorschreibt, was natürlich nicht angeht und auch von Zerewitinoff in seiner ersten Mitteilung, B. 40, 2023 [1907], nicht angegeben war. Die Modifikation der Apparatur nach Nierenstein und Spiers, B. 46, 3152 [1913], erwies sich als sehr praktisch.

S-Monobenzoyl-iso- β -naphtholsulfid (VI).

Zur eisgekühlten Pyridin-Lösung²⁴⁾ (3.18 g Isosulfid, 8 ccm Pyridin) wird unter Umschütteln die für eine Monoverbindung berechnete Menge Benzoylchlorid eingetropfet. Nach 2-stündigem Stehen in Eis gießt man in verd. Schwefelsäure, nimmt die ausgeschiedenen gelben Flocken in Äther auf und behandelt die abgetrennte ätherische Lösung mit Chlorcalcium und Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich gut ausgebildete, gelblich gefärbte Täfelchen ab, die, nochmals aus Benzol-Benzin vom Sdp. 70—80° umkrystallisiert, den Schmp. 181° zeigen. Ausbeute: 2 g. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Von wäßrig-alkoholischer Kalilauge wird sie gelöst und durch Mineralsäuren unverändert gefällt.

0.1516 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1997 g Sbst.: 0.1079 g Ba SO₄. — 0.2834 g Sbst.: 18 ccm CH₄ (22°, 757 mm).

C₂₇H₁₈O₃S (422). Ber. C 76.75, H 4.30, S 7.58, OH 4.03.
Gef. » 77.37, » 4.64, » 7.42, » 4.35.

Dibenzoyl-iso- β -naphtholsulfid (VII).

Das Dibenzoyl-isosulfid läßt sich sowohl aus jedem der beiden Monobenzoyl-isosulfide, als auch aus dem freien Isosulfid genau in der bei dem Di-[benzoyl-iso-sulfid] angegebenen Weise darstellen, indem man nur wegen der leichten Zersetzlichkeit des Isosulfids in alkalischer Lösung zur ätherischen Lösung desselben erst das Benzoylchlorid und dann die Natronlauge zufügt.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und heißem Eisessig. Aus letzterem krystallisiert sie in farblosen Täfelchen vom Schmp. 179—180°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem ziemlich gleich (181°) schmelzenden S-Monobenzoyl-isosulfid ergab eine Depression von ca. 20°. Die Verbindung ist zudem ganz unlöslich in wäßriger, wie in alkoholischer Kalilauge.

0.1934 g Sbst.: 0.5512 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 0.0632 g Ba SO₄. — 0.1645 g Sbst.: 0.0750 g Ba SO₄.

C₃₄H₂₂O₄S (526). Ber. C 77.57, H 4.18, S 6.09.
Gef. » 77.73, » 4.52, » 5.89, 6.26.

Monobenzoyl- β -naphtholsulfid.

Die Verbindung wurde genau wie das S-Monobenzoyl-isosulfid in Pyridin-Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid dargestellt. Das sorgfältig getrocknete Rohprodukt wurde mehrere Male aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in glänzenden, farblosen Täfelchen vom Schmp. 190° erhalten.

0.1123 g Sbst.: 0.3157 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 0.4467 g CO₂. — 0.1694 g Sbst.: 0.0960 g Ba SO₄. — 0.3279 g Sbst.: 20.2 ccm CH₄ (22°, 768 mm).

C₂₇H₁₈O₃S (422). Ber. C 76.75, H 4.29, S 7.58, OH 4.03.
Gef. » 76.67, 76.72, » 4.40, » 7.78, » 4.28.

Das in der gleichen Weise erhaltene Mono-*p*-brombenzoyl- β -naphtholsulfid krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 195°. Ber. Br 15.94. Gef. Br 16.18.

²⁴⁾ Vorher wurde festgestellt, daß das Isosulfid nach 2-stündigem Stehen in Pyridin-Lösung unverändert geblieben war. Als salzsäure-bindendes Mittel kann man anstatt Pyridin z. B. auch *N*-Diäthyl-anilin oder wäßrige Natriumbicarbonat-Lösung nehmen.

Das Monobenzoylderivat des normalen Sulfids geht bei weiterem Benzoylieren in das schon von Hilditch und Smiles²⁵⁾ beschriebene Dibenzoylsulfid vom Schmp. 211° über, so daß alle möglichen Benzoylverbindungen des normalen und des Isosulfids somit dargestellt sind.

II. Substitutionsprodukte des 2-Naphtholsulfids.

A. 6-Brom-2-naphthol-1-sulfid.

Zur Darstellung des Sulfids läßt man 21 g Schwefelchlorid zu einer Suspension von 89 g 6-Brom-2-naphthol²⁶⁾ in ca. 500—600 ccm Schwefelkohlenstoff in der Kälte zutropfen und vervollständigt die Reaktion durch Erhitzen unter Rückfluß bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung. Das abgesaugte und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschene Rohprodukt (85 g) ist so gut wie rein.

Das Sulfid ist sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, leicht in Dichlorbenzol und Nitrobenzol (in letzterem unter Zersetzung beim Kochen). Aus Dichlorbenzol umkrystallisiert, bildet es lange, farblose Nadeln vom Schmp. 245—246°. Es löst sich beim Erwärmen mit etwas bräunlicher Farbe in überschüssiger, wäßriger Natronlauge; beim Abkühlen scheidet sich das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz krystallinisch ab.

0.2087 g Sbst.: 9.35 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃²⁷⁾. — 0.1108 g Sbst.: 0.0567 g BaSO₄.
 C₂₀H₁₂O₂Br₂S (476). Ber. Br 33.57, S 6.73.
 Gef. » 33.49, » 7.02.

Die Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge des Sulfids enthält anscheinend noch zwei Verbindungen in sehr geringer Menge, darunter eine schwefelgelb-gefärbte. Wahrscheinlich liegen hier die Brom-Substitutionsprodukte des β-Naphtholdisulfids und des Tetrasulfids vor, die Henriques (loc. cit.) seinerzeit als Nebenprodukt des β-Naphtholsulfids aufgefunden hatte.

Die Dibenzoylverbindung, erhalten durch Schütteln des aus der Lösung des Sulfids in 20-proz. überschüssiger Natronlauge in feinverteiltem Zustande abgetrennten Natriumsalzes mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Benzoylchlorid, bildet, aus Xylol krystallisiert, farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 270°.

0.1812 g Sbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 5.45 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.
 — 0.1422 g Sbst.: 0.0491 g BaSO₄.
 C₃₄H₂₀O₄Br₂S (684). Ber. C 59.65, H 2.95, Br 23.39, S 4.67.
 Gef. » 59.02, » 3.04, » 23.39, » 4.74.

Dehydro-6-brom-2-naphtholsulfid (chinoide Form) (VIII).

Zur Darstellung der Dehydroverbindung löst man 9.5 g Sulfid in 16 ccm 20-proz. Natronlauge unter Erwärmen, verdünnt mit kaltem Wasser und fügt zu der nur lauwarmen Lösung, noch ehe sich das Natriumsalz ausgeschieden hat, allmählich unter Umschütteln eine wäßrige Lösung von 15 g Ferricyankalium. Der rote, gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält rubinrote, würfelförmige Krystalle vom Schmp. 176—177°, die fast unlöslich in Äther und Alkohol, schwer in Eisessig und leicht löslich in Benzol sind.

²⁵⁾ Soc. 99, 983 [1911].

²⁶⁾ Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 1,6-Dibrom-2-naphthols und des 6-Brom-2-naphthols nach Franzen und Stäuble, J. pr. [2] 103, 368 [1922], mit der Abänderung, daß als Lösungsmittel bei der Reduktion des ersteren mit Zinnchlorür und Salzsäure Eisessig anstatt Alkohol benutzt wurde, da in Alkohol mehrfach Verätherung des Brom-naphthols eintrat.

²⁷⁾ mit Natriumchromat als Indicator.

0.1262 g Sbst.: 5.7 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.1336 g Sbst.: 0.0643 g BaSO₄.
 $C_{20}H_{10}O_2Br_2S$ (474). Ber. Br 33.75, S 6.76.
 Gef. » 33.70, » 6.61.

Die Verbindung bildet in Eisessig, auch mit einem Überschuß von *p*-Nitrophenylhydrazin erhitzt, nur ein Monohydraton. Aus Xylol feine orangegelbe Nadeln vom Schmp. 254° (u. Zers.).

0.1557 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 7.0 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{26}H_{15}O_3N_3Br_2S$ (609). Ber. C 51.24, H 2.48, N 6.90.
 Gef. » 51.74, » 2.67, » 7.24.

Die Reduktion des Dehydrokörpers mit Zinkstaub ergab das erwartete

Iso-6-brom-2-naphtholsulfid.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Dehydrokörpers in Eisessig wird die Reduktion in der Weise ausgeführt, daß zu einer Lösung desselben in wenig Benzol zunächst Zinkstaub und dann ein Überschuß von Salzsäure (spez. Gew. 1.12) gegeben wird, wobei starke Erwärmung eintritt. Man kocht unter Rückfluß, bis die rote Farbe der Lösung in hellgelb übergegangen ist, verdünnt mit kaltem Wasser und saugt von unverändertem Zinkstaub ab. Die abgehobene und mit Wasser gewaschene Benzolschicht scheidet nach einiger Zeit schwach gelbliche, gut ausgebildete Krystalle ab. Sie sind leicht löslich in Äther und in heißem Benzol. Aus Benzol krystallisiert, bilden sie gelbliche, glitzernde Täfelchen vom Schmp. 156—157°.

0.1439 g Sbst.: 6.4 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.2318 g Sbst.: 0.1104 g BaSO₄.
 $C_{20}H_{12}O_2Br_2S$ (476). Ber. Br 33.57, S 6.73.
 Gef. » 33.18, » 6.54.

Das Isosulfid geht durch Erwärmen mit wäßriger Natronlauge, in der es sich mit gelber Farbe löst, wieder in das normale Sulfid über. Bei der Oxydation mit Jod unter Zusatz von Natriumbicarbonat verbrauchten 0.238 g Isosulfid, in Äther gelöst, 4.9 ccm ätherische n_{10} -Jod-Lösung. Ber. 5 ccm.

Das Dibenzoylderivat, genau wie das des Iso-β-naphtholsulfids dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 184—185°.

0.1139 g Sbst.: 3.7 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.1164 g Sbst.: 0.0370 g BaSO₄.
 $C_{34}H_{20}O_4Br_2S$ (684). Ber. Br 23.39, S 4.67.
 Gef. » 23.81, » 4.37.

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch einmal das bereits von Christopher und Smiles²⁸⁾ untersuchte 4-Chlor-1-naphthol-2-sulfid dargestellt. Ihre Angabe, daß keine Spur einer roten Dehydroverbindung, sondern in alkalischer Lösung schon durch den Luft-Sauerstoff ein blaugefärbtes, sehr unbeständiges Oxydationsprodukt (wahrscheinlich ein Derivat des α-Naphthochinons) entstehe, wurde durchaus bestätigt und auf den Grund dieses Verhaltens bereits im theoretischen Teil hingewiesen. Das 4-Chlor-1-naphthol wurde nach den Angaben von Kast²⁹⁾ durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α-Naphthol in Chloroform-Lösung erhalten. Es zeigte sich, daß der ölige Rückstand der Chloroform-Mutterlauge, dessen Natur Kast seinerzeit nicht aufgeklärt hatte, bis auf einen geringen teerigen Rest mit Wasserdampf flüchtig ist und zum größten Teil aus dem 2-Chlor-1-naphthol, zum Teil noch aus dem 4-Chlor-1-naphthol besteht. Zunächst geht das 2-Chlor-1-naphthol über (Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther: 64—65°), das sich infolgedessen ziemlich gut von dem weniger flüchtigen 4-Chlor-1-naphthol trennen läßt. Aus 72 g α-Naphthol wurden beispiels-

²⁸⁾ Soc. 101, 717 [1912].

²⁹⁾ B. 44, 1337 [1911].

weise erhalten: 37 g auskristallisiertes 4-Chlor-1-naphthol und durch Wasserdampfdestillation 16 g fast einheitliches 2-Chlor-1-naphthol, daneben noch 12 g eines Gemisches von beiden.

B. 2.3-Oxy-naphthoesäure-methylester-1-sulfid.

Das Sulfid entsteht in der üblichen Weise durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf den Ester in Chloroform und kristallisiert rein aus. 101 g Ester in 200 ccm Chloroform gaben 93 g Rohprodukt. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Xylol. Aus letzterem wird sie in prachtvollen, citronengelben Krystallen vom Schmp. 227—228° erhalten.

0.1896 g Sbst.: 0.4657 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.0882 g Ba SO₄.

C₂₄H₁₈O₆S (434). Ber. C 66.34, H 4.17, S 7.38.

Gef. » 66.99, » 4.49, » 7.47.

Zur Darstellung der Dibenzoylverbindung schüttelt man das staubfein gepulverte Sulfid in ätherischer Suspension unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge, bis das zuerst gebildete, intensiv gelbgefärbte Natriumsalz verschwunden und die nur ganz schwach gelbliche Dibenzoylverbindung entstanden ist. Sie ist schwer löslich in Benzol, leichter in Xylol und kristallisiert aus letzterem in fast farblosen, zugespitzten Täfelchen vom Schmp. 231—232°.

0.1198 g Sbst.: 0.0428 g Ba SO₄.

C₃₈H₂₆O₈S (642). Ber. S 4.99. Gef. S 4.91.

Dehydro-2.3-oxy-naphthoesäure-methylester-1-sulfid (Spiran-Form) (IX).

Da das Sulfid ein in Wasser fast unlösliches Natriumsalz bildet, so wurde die Oxydation mit Brom vorgenommen. Man suspendiert das fein gepulverte Sulfid (8.7 g) in Äther und führt es durch Schütteln mit eisgekühlter 20-proz. Natronlauge (20 ccm) in das gelb gefärbte Natriumsalz über. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung gibt man 6.5 g Brom in kleinen Portionen hinzu, läßt 2—3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, fügt unter abermaliger Kühlung noch einige Tropfen Brom hinzu und läßt wieder 2—3 Stdn. stehen. Das rote Reaktionsprodukt, das gut auszuwaschen und bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen ist, löst sich schwer in Eisessig und Benzol, leichter in Xylol, aus dem es in dunkelroten, goldglänzenden Krystallen vom Schmp. 245—246° herauskommt. Dies Dehydrosulfid reagiert weder mit Phenyl- noch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

0.1103 g Sbst.: 0.0572 g Ba SO₄.

C₂₄H₁₆O₆S (432). Ber. S 7.41. Gef. S 7.12.

Iso-2.3-oxy-naphthoesäure-methylester-1-sulfid.

Es wird ebenso wie das Iso-6-brom-2-naphtholsulfid durch Reduktion des in Benzol gelösten Dehydrokörpers mit Salzsäure und Zinkstaub dargestellt. Die Benzol-Lösung wird nach der Reduktion mit Chlorcalcium und Tierkohle behandelt, stark eingengt und mit dem doppelten Volum Benzin vom Sdp. 70—80° versetzt, worauf sich bald das Isosulfid in gelben, rosettenförmig gruppierten Krystallen ausscheidet. Es ist fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform und wird nochmals aus einem Benzol-Benzin-Gemisch vom Sdp. 70—80° umkristallisiert. Die Verbindung zeigt für sich und im Gemisch mit dem normalen Sulfid den

Schmelzpunkt des letzteren von 227—228°, so daß man annehmen muß, daß es schon unterhalb seines eigenen Schmelzpunktes in das normale Sulfid übergeht.

Die Unterschiede der beiden Sulfide sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	NaOH	konz. H ₂ SO ₄	Benzol	Jod- α -Lösung	Dibenzoyl- verbindung
Sulfid	gelbes unl. Na-Salz	gelbe Lösung	löst schwer	keine Einwirkung	Schmp. 231—232°
Isosulfid	löst gelb	olivgrüne Lösung	löst leicht	Disulfid	Schmp. 176°

0.2268 g Sbst.: 0.117 g Ba SO₄.

C₂₄H₁₈O₆S (434). Ber. S 7.38. Gef. S 7.08.

0.2172 g Isosulfid in Chloroform bei Gegenwart von 0.2 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser verbrauchten 4.95 ccm ⁿ/₁₀-Jod-Chloroform-Lösung. Ber. 5 ccm.

Das in gleicher Weise wie das normale Dibenzoylsulfid dargestellte Dibenzoylisosulfid ist fast unlöslich in Ather, leicht löslich in Benzol und Eisessig und krystallisiert aus letzterem in jenem sehr ähnlichen, etwas gelblicher gefärbten Krystallen vom Schmp. 176°.

0.2000 g Sbst.: 0.0668 g Ba SO₄.

C₃₈H₂₆O₈S (642). Ber. S 4.99. Gef. S 4.59.

III. Derivate des *symm.-m*-Xylenols.

p-Chlor-*symm.-m*-xylenol³⁰⁾ (OH:CH₃:Cl:CH₃ = 2:4:5:6)³¹⁾.

Es wird durch Einwirkung der berechneten Menge Sulfurylchlorid auf eine Chloroform-Lösung des Xylenols erhalten und krystallisiert nach dem Erkalten in reinem Zustande aus. Farblose, langgestreckte Prismen vom Schmp. 115—116°, die einen anhaftenden Geruch besitzen.

0.1526 g Sbst.: 10 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃.

C₉H₉OCl (156.5). Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.66.

o-Chlor-*symm.-m*-xylenol (OH:Cl:CH₃:CH₃ = 2:3:4:6).

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus der Mutterlauge des *p*-Chlorxylenols hinterbleibt ein dunkles, halbfestes Öl, das mit Wasserdampf destilliert wird. Zunächst geht ein farbloser, ölig in der Vorlage bald erstarrender Körper über, der den ungefähren Schmp. 44—48° zeigt, dann folgt ein Gemisch desselben mit dem *p*-Chlorxylenol und schließlich noch etwas von dem letzteren. Im Rückstand hinterbleibt nur wenig Teer. Aus 122 g Xylenol wurden erhalten 121 g *p*-Chlorxylenol (dazu noch durch Wasserdampf-Destillation 3.5 g) und 19 g der rohen, niedrig schmelzenden Verbindung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man diese in farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 49—50°, die einen noch intensiveren Geruch als das *p*-Chlorxylenol besitzen. Die Analyse bestätigte die Annahme, daß das *o*-Chlorxylenol vorliegt.

³⁰⁾ Die Verbindung ist schon in der Literatur erwähnt, aber nicht näher beschrieben, z. B. C. 1914, I 1773, II 1204. Sie wird im Gemisch mit anderen chlorierten Phenolen und Kresolen unter dem Namen »Sagrotan« als Desinfektionsmittel verwendet.

³¹⁾ Das Kohlenstoffatom, an das der Schwefel tritt, ist in dieser, wie in den folgenden Verbindungen mit 1 bezeichnet, um die Analogie mit dem Sulfid des β -Naphthols deutlich zu machen.

0.1909 g Sbst.: 0.4297 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.2006 g Sbst.: 0.1822 g Ag Cl.

C₈H₉OCl (156.5). Ber. C 61.33, H 5.79, Cl 22.65.

Gef. » 61.39, » 5.96, » 22.47.

Um zu untersuchen, ob man in Phenole mit Sulfurylchlorid mehr als 1 Atom Chlor einführen kann, wurden 61 g *symm.-m*-Xylenol in 220 ccm Chloroform mit 135 g Sulfurylchlorid behandelt. Nach Erkalten schieden sich prachtvolle, glasglänzende Krystalle³²⁾ aus, die leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Benzin vom Sdp. 60—70° sind und, aus letzterem mehrere Male umkrystallisiert, bei 95—96° schmelzen. Die Analyse zeigte, daß ein Dichlor-*symm.-m*-xylenol (OH:Cl:CH₂:Cl:CH₃ = 2:3:4:5:6) vorliegt, das infolge der mit Chlor besetzten *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe nicht mehr mit Schwefelchlorid reagiert.

0.1818 g Sbst.: 0.3343 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.2090 g Sbst.: 0.3025 g Ag Cl.

C₈H₈O Cl₂ (191). Ber. C 50.28, H 4.22, Cl 37.13.

Gef. » 50.15, » 4.28, » 37.05.

p-Chlor-*symm.-m*-xylenolsulfid

(S:OH:CH₂:Cl:CH₃ = 1:2:4:5:6).

Das Sulfid entsteht in der üblichen Weise durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf *p*-Chlor-xylenol in Chloroform. Aus 31 g Chlor-xylenol wurden erhalten 25 g Sulfid. Es ist sehr schwer löslich in Chloroform, etwas leichter in heißem Eisessig, noch leichter in Xylol. Aus Eisessig krystallisiert es in farblosen, kleinen, bei 214—215° schmelzenden Nadeln, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial völlig geruchlos sind³³⁾. Das Sulfid bildet ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol dagegen lösliches Na- bzw. K-Salz.

0.1878 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 0.1685 g Ag Cl. —

0.2030 g Sbst.: 0.1384 g Ba SO₄.

C₁₆H₁₆O₂Cl₂S (343). Ber. C 55.97, H 4.70, Cl 20.70, S 9.34.

Gef. » 56.07, » 4.78, » 20.80, » 9.36.

Dehydro-*p*-chlor-*o*-brom-*symm.-m*-xylenolsulfid

(Spiran-Form) (X).

Infolge der Unlöslichkeit des Sulfids in wäßriger Natronlauge wurde die Oxydation mit Brom vorgenommen. Als Zwischenprodukt entsteht dabei, indem zunächst das Brom substituierend wirkt, das *p*-Chlor-*o*-brom-xylenolsulfid, das man z. B. isolieren kann, wenn man zu der Lösung von 1.7 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Chlorxylenolsulfid in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge 1.6 g ($\frac{2}{300}$ Mol.) Brom unter Eiskühlung und Schütteln zutropft. Das schwach gefärbte Reaktionsprodukt wird aus Eisessig mit Tierkohle in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 215—216° erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf das in Eisessig gelöste Sulfid; der Misch-Schmp. mit dem bei 214—215° schmelzenden, nicht bromierten Sulfid liegt bei ca. 190°.

0.1983 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 10.3 ccm n_{D}^{10} -

Ag NO₃. — 0.1120 g Sbst.: 0.0523 g Ba SO₄.

C₁₆H₁₄O₂Cl₂Br₂S (501). Ber. C 38.34, H 2.82, Halogen 46.10, S 6.40.

Gef. » 38.66, » 3.74, » 45.97, » 6.41.

Zur Gewinnung des Dehydrosulfids kann man sowohl vom nicht bromierten, wie vom bromierten Sulfid ausgehen, indem man im **ersten**

³²⁾ Die Ausbeute konnte infolge eines Unfalls nicht genau bestimmt werden. ist aber gut.

³³⁾ Diese Beobachtung wurde bei allen Sulfiden gemacht.

Falle 9.6 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) desselben in 22 ccm alkoholischer Kalilauge (5 ccm = $\frac{1}{100}$ Mol.) löst, mit 20 ccm Alkohol verdünnt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung erst langsam 16 g Brom und nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nochmals 2—3 g Brom zutropft. Man saugt am nächsten Tag das rote Reaktionsprodukt ab, wäscht es gut mit Alkohol und Wasser aus und krystallisiert es nach dem Trocknen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so dunkelrote, derbe Krystalle von sammetartigem Glanz, die bei 195° schmelzen. Falls man vom bromierten Sulfid ausgeht, braucht man natürlich entsprechend weniger Brom. Das Dehydrosulfid reagiert weder mit Phenyl- noch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

0.1975 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 9.9 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.2060 g Sbst.: 0.0959 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂O₂Cl₂Br₂S (499). Ber. C 38.50, H 2.43, Halogen 46.23, S 6.42.
Gef. » 38.69, » 2.57, » 46.12, » 6.40.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des rohen Dehydrokörpers wird durch Wasser noch eine schwach gefärbte Verbindung ausgeschieden, die sich als das *o,o'*-Dibrom-*p*-chlor-*symm.*-*m*-xylenol (Br:OH:Br:CH₂:Cl:CH₃ = 1:2:3:4:5:6) erweist, das in geringer Menge unter Verdrängung des Schwefels durch Brom entstanden ist. Man erhält es auch durch Behandeln des *p*-Chlor-xylenols mit der berechneten Menge Brom in Eisessig. Aus letzterem krystallisiert es in langen, biegsamen, asbestähnlichen Nadeln vom Schmp. 158°

0.1580 g Sbst.: 0.1754 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 11.6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.
C₈H₇OClBr₂ (313.5). Ber. C 30.55, H 2.24, Halogen 62.11.
Gef. » 30.28, » 2.31, » 61.97.

Das Iso-*p*-chlor-*o*-brom-*symm.*-*m*-xylenolsulfid entsteht in der schon beschriebenen Weise aus dem in Benzol gelösten Dehydrosulfid mit Zinkstaub und wäßriger Salzsäure und krystallisiert direkt aus der stark eingeeengten Benzol-Lösung in gelblichen Prismen vom Schmp. 177°, die leicht löslich in Benzol und Äther sind. Ausbeute: 1.3 g aus 2 g Dehydrosulfid.

0.1777 g Sbst.: 14.8 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. — 0.1795 g Sbst.: 0.0796 g BaSO₄.
C₁₆H₁₄O₂Cl₂Br₂S (501). Ber. Halogen 46.06, S 6.40.
Gef. » 45.82, » 6.09.

Das Isosulfid ist im Gegensatz zum normalen Sulfid in wäßriger Natronlauge löslich; kocht man diese Lösung einige Minuten, so scheidet sich bald das in Wasser sehr schwer lösliche Natriumsalz des normalen Sulfids ab. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man das freie Chlor-brom-sulfid, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmp. 215—216° zeigt. Die Oxydation mit Brom in alkoholischer Kalilauge führt wieder zur Spiranform des Dehydrosulfids zurück, so daß die chinoide Form nicht existenzfähig erscheint.

Ätherische Jod-Lösung unter Zusatz von wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung oxydiert glatt zum Di-[iso-*p*-chlor-*o*-brom-*symm.*-*m*-xylenolsulfid], das sich aus der ätherischen Lösung in gelblichen, glitzernden, würfelförmigen Krystallen ausscheidet; diese sind schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und schmelzen bei 127° (u. Zers.). 0.2505 g Isosulfid verbrauchten 5 ccm äther. $\frac{n}{10}$ -Jod-Lösung. Ber. 5 ccm.

0.1592 g Sbst.: 0.0735 g BaSO₄.
C₃₂H₂₆O₄Cl₄Br₄S₂ (1000). Ber. S 6.41. Gef. S 6.34.

IV. Weitere aromatische *o*-Phenolsulfide.

- A. Mit einem tertiären Kohlenstoffatom in *o*-Stellung zum Schwefel, die rote Dehydrokörper bilden.

Chlor-*p*-xylenolsulfid (S:OH:CH₃:Cl:CH₃ = 1:2:3:5:6).

Das als Ausgangsmaterial dienende Chlor-*p*-xylenol entsteht aus dem *p*-Xylenol in Chloroform-Lösung mittels Sulfurylchlorids. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Benzin vom Sdp. 50—60° in silbergrauen Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei 74—75° schmelzen.

0.1838 g Sbst.: 0.4149 g CO₂³⁴). — 0.1975 g Sbst.: 12.95 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃.
 C₈H₉OCl (156.5). Ber. C 61.33, Cl 22.65.
 Gef. » 61.56, » 22.67.

Durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste bzw. suspendierte Chlor-xylenol erhält man das Sulfid (aus 11.5 g Chlor-xylenol und 4 g Schwefelchlorid: 7.5 g Sulfid). Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem es ziemlich leicht löslich ist, farblose Nadeln vom Schmp. 180—181°.

0.2352 g Sbst.: 14 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃. — 0.2610 g Sbst.: 0.1802 g BaSO₄.
 C₁₆H₁₆O₂Cl₂S (343). Ber. Cl 20.66, S 9.34.
 Gef. » 20.58, » 9.48.

Das Sulfid löst sich beim Erwärmen in wäßriger Natronlauge, und die Lösung gibt nach dem Abkühlen mit Ferricyankalium einen gelbroten Niederschlag.

Chlor-thymolsulfid (S:OH:C₃H₇:Cl:CH₃ = 1:2:3:5:6).

Das schon bekannte³⁵) *p*-Chlor-thymol, dargestellt durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Thymol in Chloroform zeigte roh den Schmp. 59—60° und wurde mittels Schwefelchlorids in Schwefelkohlenstoff-Lösung in das Sulfid übergeführt. Das Sulfid bleibt nach vollständigem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes als dickflüssige, bald krystallinisch erstarrende Masse zurück und bildet nach dem Auskochen mit niedrig siedendem Petroläther, aus Benzin vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert, prachtvolle, große, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 110—111°. Ausbeute: Aus 18.5 g Chlor-thymol 13 g Sulfid.

0.1835 g Sbst.: 0.4086 g CO₂, 0.1012 g H₂O. — 0.2434 g Sbst.: 12.5 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃. — 0.1850 g Sbst.: 0.1078 g BaSO₄.
 C₂₀H₂₄O₂Cl₂S (399). Ber. C 60.14, H 6.06, Cl 17.76, S 8.03.
 Gef. » 60.73, » 6.17, » 17.76, » 8.00.

Das Chlor-thymolsulfid löst sich in Natronlauge nur auf Zusatz von Alkohol. Diese Lösung gibt mit Ferricyankalium oder Brom ein tiefrotes Oxydationsprodukt.

ps-Cumenolsulfid (S:OH:CH₃:CH₃ = 1:2:3:5:6).

Das in der üblichen Weise dargestellte *ps*-Cumenolsulfid wird erst nach vollständigem Abdestillieren des Chloroforms krystallinisch fest. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther usw. und wird aus Benzin vom Sdp.

³⁴) Dié Wasser-Bestimmung ging verloren.

³⁵) Beilstein, Spl. II, 464.

60—70° in farblosen, weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 127—128° schmelzen. Ausbeute: Aus 8.4 g *ps*-Cumenol 5.5 g Sulfid.

0.1825 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.1216 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.1478 g BaSO₄.
 C₁₈H₂₂O₂S (302). Ber. C 71.48, H 7.34, S 10.61.
 Gef. » 71.40, » 7.45, » 10.76.

Das Sulfid löst sich in heißer, wäßriger Natronlauge; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus, das auf Zusatz von mehr Wasser wieder in Lösung geht. Ferricyankalium ruft einen gelbroten Niederschlag hervor. Ein ähnlich gefärbter Niederschlag entsteht durch die Einwirkung von Brom auf die Lösung des Sulfids in alkoholischer Kalilauge.

B. Phenolsulfide mit unbesetzter *o*-Stellung zum Schwefel, die keine Dehydrokörper bilden.

Das in Schwefelkohlenstoff-Lösung dargestellte *m*-Xylenolsulfid (S:OH:CH₃:CH₃ = 1:2:3:5) erstarrt erst nach vollständigem Abdestillieren des Lösungsmittels und längerem Stehen bzw. Reiben mit einem Glasstabe. Es krystallisiert aus Petroläther in fast farblosen Prismen vom Schmp. 96—98°.

0.1754 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 0.1705 g BaSO₄.
 C₁₆H₁₈O₂S (274). Ber. C 70.03, H 6.61, S 11.69.
 Gef. » 70.14, » 6.63, » 11.86.

Die Verbindung ist in wäßriger Natronlauge beim Erwärmen mit gelber Farbe löslich; mit Ferricyankalium entsteht in der abgekühlten und mit Wasser verdünnten Lösung nur ein gelbgrüner Niederschlag.

p-Chlor-*m*-kresolsulfid (S:OH:CH₃:Cl = 1:2:4:5).

Das bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf das *p*-Chlor-*m*-kresol aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung auskrystallisierte Rohprodukt (aus 71.2 g Chlor-kresol 62 g Sulfid) ist nicht einheitlich. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol (die rohe Verbindung, die den ungefähren Schmp. 156—164° zeigt, ist ziemlich schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, leichter in Eisessig) erhält man schließlich konstant bei 180—181° schmelzende, farblose, seideglänzende Nadeln. Eine zweite, aber wegen der geringen Menge nicht ganz einheitlich erhaltene Fraktion schmolz bei etwa 160°.

Analyse der Verbindung vom Schmp. 180—181°.

0.1719 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1263 g Sbst.: 8.25 ccm n_{10}^D -AgNO₃. — 0.1044 g Sbst.: 0.0743 g BaSO₄.
 C₁₄H₁₂O₂Cl₂S (315). Ber. C 53.33, H 3.84, Cl 22.51, S 10.17.
 Gef. » 53.56, » 4.00, » 22.59, » 9.77.

Diese Verbindung gibt in wäßriger Natronlauge, die schon in der Kälte löst, mit Ferricyankalium einen schmutziggrünen, dagegen das bei etwa 160° schmelzende Nebenprodukt damit einen rötlichbraunen Niederschlag, wodurch für letzteres die Konstitution (S:OH:Cl:CH₃ = 1:2:5:6) wahrscheinlich gemacht wird.

Die Verbindungen, die nicht mit Sulfurylchlorid bzw. Schwefelchlorid reagieren, und die daraus sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten wurden schon im theoretischen Teil erwähnt.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.