

## Tribenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß.

2.5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigweiß werden in 50 ccm Pyridin + 10 ccm Benzoylchlorid 10 Min. gekocht und dann Zinkstaub in kleinen Portionen bis zur Entfärbung zugegeben; hierauf wird heiß filtriert und mit verd. Salzsäure im Überschuß versetzt. Die ausgefallenen, weißen Schmierer werden zweimal zur Entfernung der Pyridin-Reste aus Eisessig mit Wasser umgefällt, dann aus Eisessig und aus Toluol umgelöst. Die auskrystallisierten Nadelchen werden mit Petroläther extrahiert und nochmals umkrystallisiert. Ausbeute: 0.8 g (15% d. Th.). Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 222° (unter Rotfärbung).

6.020 mg Sbst.: 16.55 mg CO<sub>2</sub>, 2.11 mg H<sub>2</sub>O. — 4.576 mg Sbst.: 12.60 mg CO<sub>2</sub>, 1.56 mg H<sub>2</sub>O. — 6.772 mg Sbst.: 0.128 ccm N (20°, 762 mm).

C<sub>37</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>SN (593.39). Ber. C 74.86, H 3.91, N 2.36.  
Gef. „ 74.98, 75.10, „ 3.92, 3.82, „ 2.21.

## Triacetyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß.

5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo werden in 50 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht, wobei man von Zeit zu Zeit Zinkstaub in kleinen Portionen zugibt, bis die rote Farbe plötzlich verschwindet. Nun wird filtriert und das Anhydrid allmählich mit Wasser zersetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Aus Xylol umkrystallisiert: Lange, weiße Nadeln, 4.5 g (62%); Schmp. 210–215° (unter Rotviolett-färbung).

5.258 mg Sbst.: 12.52 mg CO<sub>2</sub>, 1.99 mg H<sub>2</sub>O. — 5.544 mg Sbst.: 13.20 mg CO<sub>2</sub>, 2.11 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2062 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1709 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>NS (407.28). Ber. C 64.85, H 4.21, N 3.44.  
Gef. „ 64.94, 64.93, „ 4.24, 4.25, „ 3.48, 3.45.

Die I.-G. Farbenindustrie unterstützte uns durch Überlassung von Ausgangsmaterialien, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Greifswald, im Mai 1929

346. O. Hinsberg: Über  $\beta$ -*n*-Butylsulfid.

(Eingegangen am 22. Juli 1929.)

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden<sup>1)</sup>, daß Phenylsulfid beim Erwärmen mit Überchlorsäure in das Perchlorat einer Sulfoniumbase übergeht, aus welcher durch Behandeln mit alkohol. Kalilauge eine neue Verbindung entsteht, strukturidentisch mit dem Ausgangsprodukt, dem Phenylsulfid, und durch Schwefel-Isomerie mit ihm verknüpft.

Die Versuche sind nun auf die aliphatischen Sulfide ausgedehnt worden, und zwar wurde zunächst das bequem zu handhabende *n*-Butylsulfid auf sein Verhalten gegen Überchlorsäure geprüft. Das Sulfid geht beim Erwärmen mit der genannten Säure in ein leicht zu isolierendes Perchlorat von der Formel (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S)<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O über. Zerlegt man dieses durch Kalilauge oder Kaliumacetat, so bildet sich direkt das neue schwefel-isomere Sulfid, das  $\beta$ -*n*-Butylsulfid. Es zeigt in seinen physikalischen

<sup>1)</sup> B. 62, 127 [1929].

Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Ausgangsmaterial, das zur Unterscheidung als  $\alpha$ -Sulfid<sup>2)</sup> bezeichnet werden soll. Es läßt sich aber durch sein chemisches Verhalten leicht von letzterem unterscheiden, und zwar durch folgende Reaktionen:  $\beta$ -*n*-Butylsulfid geht beim Übergießen mit Überchlorsäure bei Zimmer-Temperatur sofort in das eben erwähnte Perchlorat über, während das  $\alpha$ -Sulfid hierbei unverändert bleibt. Das  $\beta$ -Sulfid löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, das  $\alpha$ -Sulfid farblos auf. Bei der kräftigen Oxydation mit  $H_2O_2$  gehen beide Sulfide in das bereits bekannte Sulfon vom Schmp. 44° über.

Andere aliphatische Sulfide zeigen nach einer vorläufigen Prüfung ein analoges Verhalten. Man darf das Resultat der Untersuchung daher bis auf weiteres in dem Satz zusammenfassen: Die heute bekannten organischen Sulfide, welche sämtlich keine oder nur sehr schwach basische Eigenschaften haben, lassen sich leicht durch Behandeln mit Überchlorsäure in entsprechende basische<sup>3)</sup> Sulfide überführen. Beide Formen sind durch *S*-Isomerie mit einander verknüpft.

### Beschreibung der Versuche.

Basisches Perchlorat des  $\beta$ -*n*-Butylsulfids  $[(C_4H_9)_2S]_2, HClO_4, H_2O$ .

30 ccm *n*-Butylsulfid werden mit 60 ccm  $HClO_4$  (70-proz.) 3—4 Tage auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Das Sulfid ist dann in eine dicke, braungelb gefärbte Flüssigkeit übergegangen. Man verdünnt den Kolbeninhalt mit Wasser und schüttelt das Perchlorat mit  $CHCl_3$  aus. Die durch Waschen mit Wasser von freier Überchlorsäure befreite Chloroform-Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten ein braungelbes Öl, das, zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Sulfid, mit Petroläther durchgeknetet wird. Nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$  und Paraffin erhält man das Perchlorat als gelbbraunes, sehr zähes Öl. Das Präparat ist noch nicht ganz rein; es ist durch ein braun gefärbtes Nebenprodukt verunreinigt. Die Farbe des ganz reinen Perchlorats ist ohne Zweifel gelb oder gelbbrot. In Alkohol und Chloroform ist das Präparat leicht löslich, in Wasser und Petroläther unlöslich.

0.505 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet), in alkohol. Lösung mit JK gefällt: 0.175 g  $KClO_4$ .

$(C_8H_{18}S)_2, HClO_4, H_2O$ . Ber.  $HClO_4$  24.48. Gef.  $HClO_4$  25.14.

$\beta$ -*n*-Butylsulfid,  $(C_4H_9)_2S$ .

Das Perchlorat wird durch alkoholische Kalilauge bei Zimmer-Temperatur rasch zersetzt; man erhält neben  $KClO_4$  direkt das  $\beta$ -Sulfid.

<sup>2)</sup> Die beiden Phenylsulfide sind seinerzeit als normale und Iso-Verbindung unterschieden worden. Es erscheint aber zweckmäßig die Bezeichnung „Iso“ hier zu vermeiden, da sie zur Unterscheidung von Kohlenstoff-Isomeren schon reichlich gebraucht wird und es sich hier um eine neue Art von Isomerie, nämlich *S*-Isomerie, handelt. Ich verwende daher von jetzt ab zur Unterscheidung von *S*-Isomeren die Vorzeichen  $\alpha$  und  $\beta$ . Die bisher Iso-Phenylsulfid, -sulfoxyd und -sulfon benannten Verbindungen sind also jetzt als  $\beta$ -Verbindungen von den normalen  $\alpha$ -Verbindungen zu unterscheiden.

<sup>3)</sup> Der Ausdruck ist nicht ganz korrekt, da erst durch Addition von 1 Mol. Wasser an das Mol. der Sulfide Sulfoniumverbindungen  $HS(R)(R).OH$  entstehen, welche echte Basen sind, da sie  $OH$ -Ionen abgeben können. Diese Hydrate sind, wenigstens in der aliphatischen Reihe, anscheinend wenig beständig.

Die Sulfoniumbase  $(C_4H_9)_2SH.OH$  ist offenbar wenig beständig und zerfällt sofort in Wasser und Sulfid. Das neue Sulfid läßt sich am einfachsten herstellen, wenn man das Perchlorat, in wenig Methylol gelöst, mit alkoholischer Kalilauge oder einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Kaliumacetat im Überschuß versetzt und nun im Dampfstrom destilliert. Das  $\beta$ -Sulfid geht rasch über; es wird durch Zusatz von Kochsalz zu dem Destillat völlig abgeschieden und durch Ausschütteln mit Petroläther isoliert. Durch Wiederholung der Dampf-Destillation wird es ganz rein erhalten.

Im Destillationskolben verbleibt eine braune, dickflüssige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz, die entweder durch Polymerisation oder durch Oxydation (Luft-Sauerstoff) des  $\beta$ -Sulfids entstanden ist. Die Bildung dieser Substanz, welche die Ausbeute an  $\beta$ -Sulfid stark herabdrückt, konnte durch Abänderung der experimentellen Bedingungen bisher nicht unterdrückt werden.

$\beta$ -Butylsulfid wird nach dem Verdunsten der Petroläther-Ausschüttelung und Trocknen über Chlorcalcium als farbloses Öl erhalten, welches dem  $\alpha$ -Sulfid sehr ähnlich ist. Es ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln und siedet unter schwacher Zersetzung bei  $190-230^{\circ}$ . Der Geruch ist anscheinend milder und weniger unangenehm als der des  $\alpha$ -Sulfids; doch ist dabei zu bemerken, daß die Geruchs-Empfindung schon durch minimale Beimengungen beeinflusst wird.

$\beta$ -Butylsulfid läßt sich durch folgende Reaktionen von der isomeren Form unterscheiden:

1. Übergießt man  $1/2$  ccm der Verbindung mit 1 ccm Überchlorsäure (70-proz.), so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten sofort ein gelber Ring, der aus dem Perchlorat des Sulfids besteht. Nach kurzem Umschütteln ist die Umwandlung vollständig, wie daraus hervorgeht, daß beim Schütteln der Mischung mit Petroläther dieser nichts mehr aufnimmt. Das  $\alpha$ -Sulfid bleibt unter diesen Umständen unverändert.

2. Das  $\beta$ -Sulfid löst sich in konz. Schwefelsäure, offenbar unter Salzbildung, mit gelber Farbe auf, während das  $\alpha$ -Sulfid sich farblos löst.

0.0277 g Subst. (durch  $CaCl_2$  getrocknet): 0.0456 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{18}S$ . Ber. S 21.91. Gef. S 22.61.

#### $\alpha$ -*n*-Butylsulfon.

Einige g des  $\beta$ -Sulfids werden in Eisessig-Lösung mit einem Überschuß von Hydroperoxyd (30-proz.) 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit wird durch Abdampfen auf dem Wasserbade von flüchtigen Bestandteilen befreit; der Rückstand gibt nach 1-maliger Krystallisation aus Wasser farblose Tafeln vom Schmp.  $44^{\circ}$ . Eine Mischung mit den Krystallen des durch Oxydation des  $\alpha$ -Sulfids erhaltenen  $\alpha$ -Sulfons<sup>4)</sup> zeigte keine Schmelzdepression. Das  $\beta$ -Butylsulfid wird demnach durch Oxydation glatt in  $\alpha$ -Sulfon übergeführt<sup>5)</sup>.

Der Firma Schering-Kahlbaum sage ich auch an dieser Stelle für die Überlassung eines schönen Präparates von Butylsulfid meinen besten Dank.

<sup>4)</sup> Beilstein (3. Aufl.) I, 361.

<sup>5)</sup> Allerdings liegt noch die Möglichkeit einer krystallographischen Verschiedenheit der durch Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sulfid erhaltenen Sulfone vor. Hierüber sollen weitere Versuche angestellt werden.