

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

86. Jahrg. Nr. 9

S. 1049 – 1234

**174. Friedrich Krollpfeiffer und Willi Hahn: Über die Bildung von Diaryl-alkyl-sulfoniumsalzen bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Thiophenol-alkyläther\*)**

[Aus dem Chemischen Institut der Justus Liebig-Hochschule (ehem. Universität) Gießen]

(Eingegangen am 20. April 1953)

Es wird eine neue, einfache Methode zur Herstellung von Diaryl-alkyl-sulfoniumsalzen und der entsprechenden Diarylsulfide beschrieben und der Bereich ihrer Anwendungsmöglichkeit untersucht. Bei Alkyläthern des *p*-Thiokresols verläuft die Reaktion quantitativ.

Nach Untersuchungen von J. Pollak<sup>1)</sup> wird Thioanisol durch konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur in *p*-Stellung sulfuriert. Einen völlig anderen Reaktionsverlauf beobachteten wir unter den gleichen Bedingungen beim *p*-Thiokresol-methyläther, Untersuchungen, die von uns im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die aus Phthalsäureanhydrid und *p*-Thiokresol-methyläther erhaltene Benzoylbenzoesäure<sup>2)</sup> durchgeführt wurden.

Lösungen von *p*-Thiokresol-methyläther in konz. Schwefelsäure entwickeln bereits nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur Schwefeldioxyd. Daß dies durch Oxydation am Sulfidschwefel bedingt ist, konnten wir durch einen Versuch mit Dimethyl-*p*-tolyl-sulfonium-methosulfat zeigen. Lösungen dieses Sulfoniumsalzes in konz. Schwefelsäure entwickelten selbst nach Stehen über Nacht kein Schwefeldioxyd.

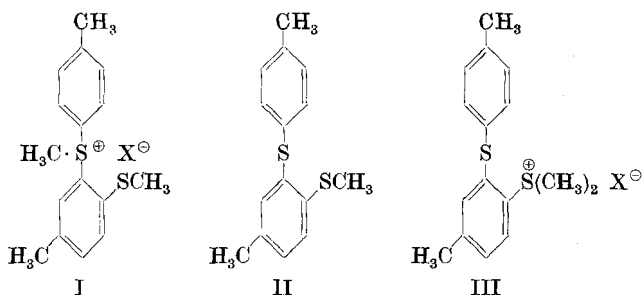
Beim Aufgießen mit konz. Schwefelsäure oxydierter Ansätze von *p*-Thiokresol-methyläther auf Eis scheidet sich kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr ab. Die allmählich aus diesen Lösungen mit guter Ausbeute auskristallisierende Verbindung erwies sich als das Methyl-*p*-tolyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfonium-hydrogensulfat I ( $X = SO_4H$ ). Fällt man die in den Mutterlaugen in Lösung gebliebenen Anteile als schwerlösliches Perchlorat aus, so beträgt die Gesamtausbeute an Sulfoniumsalz 98 % d. Theorie. Hier-nach besitzt man in dem geschilderten Verfahren ein außerordentlich einfaches und glatt verlaufendes Verfahren zur Darstellung des Sulfoniumsalzes I und des ihm zugrunde liegenden Diarylsulfids II, das mit Alkalichloriden versetzte wäßrige Lösungen des Sulfoniumsalzes I beim Sieden unter Abspaltung von Methylchlorid abscheiden.

Durch eindeutige Synthese dieses 4-Methyl-phenyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfids (II) aus 4-Methylmercapto-tolyl-3-diazoniumchlorid

\*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> Mh. Chem. **35**, 1445 [1914].<sup>2)</sup> F. Krollpfeiffer u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **566**, 142 [1950].

und *p*-Thiokresol haben wir die Konstitution des Sulfoniumsalzes I bewiesen. Daß darin nicht etwa das Sulfoniumsalz III vorliegt, zeigten wir durch Darstellung dieser Verbindung aus dem Diarylsulfid II mit Dimethylsulfat. Unter diesen Umständen erfolgt die Addition des Dimethylsulfats am Schwefel der Methylmercaptogruppe. Das so gewonnene Dimethyl-[2-*p*-tolylmercapto-4-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat (III) ( $X = \text{ClO}_4$ ) war nicht identisch mit dem Perchlorat I ( $X = \text{ClO}_4$ ).



Hiernach kann über den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *p*-Thiokresol-methyläther kein Zweifel mehr bestehen. Zunächst wird ein Teil des *p*-Thiokresol-methyläthers zum Methyl-*p*-tolylsulfoxyd oxydiert, das sich dann mit noch unverändertem *p*-Thiokresol-methyläther zum Sulfonium-hydrogensulfat I ( $X = \text{HSO}_4$ ) kondensiert. Bei entsprechenden Kondensationsversuchen konnten wir bereits nach zweistündigem Stehenlassen äquimolekularer Lösungen von Methyl-*p*-tolylsulfoxyd und *p*-Thiokresol-methyläther in konz. Schwefelsäure das Methyl-*p*-tolyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat (I;  $X = \text{ClO}_4$ ) mit einer Ausbeute von 95% isolieren. Nach den Arbeiten von E. Fromm<sup>3)</sup> über die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde wird sich das Methyl-*p*-tolylsulfoxyd zunächst in der konz. Schwefelsäure unter Bildung des Hydrogensulfats  $[\text{C}_7\text{H}_7)\overset{\oplus}{\text{S}}\text{-OH}]\text{HSO}_4^\ominus$  lösen, das sich dann mit dem *p*-Thiokresol-methyläther zum Hydrogensulfat I ( $X = \text{HSO}_4$ ) kondensiert<sup>4)</sup>.

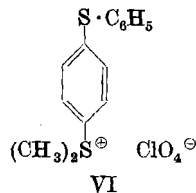
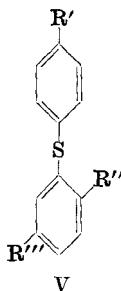
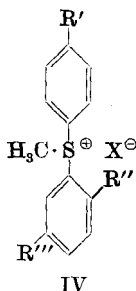
In analoger Weise erhielten wir durch Kondensation des Methyl-*p*-tolylsulfoxyds mit *p*-Chlor-thioanisol und *p*-Kresol-methyläther das Methyl-*p*-tolyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVa) mit einer Ausbeute von 90% d.Th. und das Methyl-*p*-tolyl-[2-methoxy-5-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVd) mit einer Ausbeute von 68% d.Theorie. Die Konstitution des Perchlorats IVd konnte durch Synthese aus 4-Methyl-phenyl-[2-methoxy-5-methyl-phenyl]-sulfid (Vd) und Dimethylsulfat bewiesen werden.

Nach Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf *p*-Thiokresol-methyläther haben wir durch weitere Versuche die Grenzen der Anwendbarkeit dieses neuen Verfahrens zur Herstellung von Sul-

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **374**, 90 [1910], **396**, 75 [1913].

<sup>4)</sup> Bildung von Sulfoniumbasen durch Kondensation von aromatischen Sulfoxyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern und Aminen haben bereits S. Smiles u. R. Le Rossignol beobachtet (J. chem. Soc. [London] **89**, 696 [1906], **93**, 759 [1908]), ferner F. Kehrman u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 474 [1918].

foniumsalsen festgestellt. Während man aus Lösungen von *p*-Thiokresol-äthyläther in konz. Schwefelsäure das Äthyl-*p*-tolyl-[2-äthylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat mit einer Ausbeute von 92% abscheiden kann, konnte aus *p*-Thiokresol-benzyläther auf diese Weise kein wohlcharakterisiertes Sulfoniumsals gewonnen werden.



- a:  $R' = \text{CH}_3$   $R'' = \text{SCH}_3$   $R''' = \text{Cl}$   $X = \text{ClO}_4$   
 b:  $R' = R''' = \text{Cl}$   $R'' = \text{SCH}_3$   $X = \text{ClO}_4$   
 c:  $R' = R''' = \text{NO}_2$   $R'' = \text{SCH}_3$   $X = \text{ClO}_4$   
 d:  $R' = R''' = \text{CH}_3$   $R'' = \text{OCH}_3$   $X = \text{ClO}_4$   
 e:  $R' = R''' = \text{Cl}$   $R'' = \overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^\ominus$   
 f:  $R' = R'' = \text{OCH}_3$   $R''' = \text{SCH}_3$

Bei Nacharbeitung der Versuche von J. Pollak<sup>1)</sup> über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Thioanisol erhielten wir zwar hauptsächlich Thioanisol-*p*-sulfonsäure. Geringe Schwefeldioxyd-Entwicklung deutete aber auch in diesem Fall auf Sulfoniumsals-Bildung hin<sup>4a)</sup>. Dieses konnte zwar als solches in reinem Zustande nicht isoliert werden. Die Identität des durch Verkochung seiner wäßrigen Lösungen nach Versetzen mit Kaliumchlorid erhaltenen *p*-Methylmercapto-diphenylsulfids mit einem aus *p*-Amino-diphenylsulfid über den Xanthogenester gewonnenen Vergleichspräparat konnte durch die Überführung beider Präparate durch Umsetzung mit Dimethylsulfat in das gleiche Dimethyl-*[p*-phenylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (VI) sichergestellt werden.

Da nach allem Verhinderung der Sulfurierung in *p*-Stellung zur Alkylmercapto-Gruppe Voraussetzung für den Eintritt der Sulfoniumsals-Bildung als Hauptreaktion zu sein scheint, war es von Interesse, in *p*-Stellung durch Chlor, die Nitro- und die Methoxy-Gruppe substituierte Thioanisole auf ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure zu untersuchen.

Beim *p*-Chlor-thioanisol war die Ausbeute an Methyl-*p*-chlorphenyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVb) abhängig von der angewandten Menge Schwefelsäure. Beim Arbeiten mit der fünffachen Menge des *p*-Chlor-thioanisols

<sup>4a)</sup> Anm. b. d. Korrektur: Inzwischen haben wir feststellen können, daß Erhöhung der Schwefelsäuremenge und Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 0° die Sulfoniumsals-Bildung sehr begünstigt. Beim Thioanisol stieg sie auf über 80%, beim *p*-Thioxylenol-methyläther auf 60%. Näheres wird in der Dissertation von W. Hahn angegeben werden.

betrug sie 40% d. Th., mit der zehnfachen Menge 61% d. Theorie. Daneben erhielten wir im ersten Fall in einer Menge von 50% des angewandten *p*-Chlor-thioanisols, im zweiten nur in einer Menge von 10% eine Verbindung, in der der Elementaranalyse und dem Verhalten nach das IV b entsprechende *p*-Chlor-thioanisol-*o*-sulfonat ( $X = C_6H_3(SCH_3)(SO_3^-)^2Cl^1$ ) vorliegt. Beim Verkochen der mit Kaliumchlorid gesättigten wäßrigen Lösungen beider aus *p*-Chlor-thioanisol erhaltenen Sulfoniumsalze entstand das 4-Chlor-phenyl-[2-methylmercapto-5-chlor-phenyl]-sulfid (V b), aus dem durch Umsetzung mit Dimethylsulfat das Dimethyl-2-[*p*-chlor-phenyl-mercapto]-4-chlor-phenyl-sulfonium-perchlorat (V e) gewonnen wurde.

Aus Lösungen von *p*-Methoxy-thioanisol in konz. Schwefelsäure konnte nur, wenn die Versuche unter Kühlung mit Eiswasser durchgeführt wurden und nicht zu lange gestanden hatten, reines Methyl-*p*-anisyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IV f) isoliert werden. Die Konstitution des Perchlorats IV f haben wir durch eindeutige Synthese des aus ihm durch Verkochung erhaltenen 4-Methoxy-phenyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfids (V f) aus 2-Methoxy-5-methylmercapto-anilin und *p*-Methoxy-thiophenol bewiesen.

Wie die Zusammenstellung zeigt, bleibt bei zu kurzer Reaktionsdauer ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

Tafel. Umsetzung von *p*-Methoxy-thioanisol in konz. Schwefelsäure

Dauer der Einwirkung in Min. $t = 0^\circ$	% unverändertes <i>p</i> -Methoxy-thioanisol	Ausbeute an Perchlorat IV f in % d. Th.	
		vom angewandten <i>p</i> -Methoxy-thioanisol	vom umgesetzten <i>p</i> -Methoxy-thioanisol
5	52	33	70
20	30	47	68
30	24	53	70
180	4	64	66

Nach 3stdg. Stehen bei  $0^\circ$  oder auch nach 20 Min. langem Stehen bei Raumtemperatur aufgearbeitete Ansätze lieferten ein nicht einheitliches Perchlorat. Nach noch längerem Stehen der Ansätze bei Raumtemperatur konnten nur verharzte Perchlorate isoliert werden. Wahrscheinlich kondensiert sich das zunächst gebildete Methyl-*p*-methoxy-phenyl-sulfoxid mit *p*-Methoxy-thioanisol langsam auch noch in *o*-Stellung zur Methylmercapto-Gruppe. Diese Nebenreaktion wird nach unseren Beobachtungen durch Temperatursteigerung begünstigt. Das dabei eintretende Absinken der Ausbeute an Gemisch der beiden isomeren Perchlorate wird wohl durch Sulfurierung bedingt sein.

Aus *p*-Nitro-thioanisol erhielten wir durch Einwirkung konz. Schwefelsäure das Methyl-*p*-nitro-phenyl-[5-nitro-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IV c) nur mit einer Ausbeute von 23%. Das ist als Folge der Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Thioanisols durch die Einführung der Nitrogruppe durchaus verständlich. Aus diesem Grunde konnten wir bei der Aufarbeitung dieser Ansätze neben dem Sulfoniumsalz 20% des angewandten *p*-Nitro-thioanisols unverändert zurückgewinnen und 13% desselben als Methyl-*p*-nitro-phenyl-sulfoxid isolieren. Beim Verkochen des gebildeten Sulfoniumsalzes entstand das 4-Nitro-phenyl-[5-nitro-2-methylmercapto-phenyl]-sulfid (V c) mit einer Ausbeute von 83% d. Theorie.

Bei Versuchen mit *asymm. m*-Thioxylenol-methyläther, *p*-Thioxylenol-methyläther,  $\beta$ -Thionaphthol-methyläther und Bis-*p*-tolyl-sulfid konnten keine kristallisierten Sulfoniumsalze gewonnen werden. Die Aufarbeitung dieser Ansätze führte, wie auch Kondensationsversuche mit den entsprechenden Sulfoxiden nur zu verharzenden Sulfoniumsalzen. Lediglich der *p*-Thioxylenol-methyläther geht unter diesen Bedingungen mit guter Ausbeute in die entsprechende Monosulfonsäure über<sup>4a</sup>). *o*-Acetyl-*p*-thiokresol-methyläther ist unter den geschilderten Bedingungen gegenüber konz. Schwefelsäure beständig, da

durch die unter diesen Umständen eintretende Salzbildung (orange-farbene Halochromie) der Schwefel der Methylmercapto-Gruppe vor Oxydation geschützt ist. Vom Schutz des Schwefels in Thiophenoläthern gegen Oxydation durch Sulfoniumsalz-Bildung haben wir übrigens für die Nitrierung von Thiophenoläthern Gebrauch gemacht. Die durch Anlagerung von Dimethylsulfat in Sulfoniumsalze übergeführten Thiophenoläther werden durch Nitriersäure in *m*-Stellung zur Sulfonium-Gruppe nitriert. Durch Kochen der mit Kaliumchlorid gesättigten wäßrigen Lösungen der nitrierten Sulfoniumsalze erhält man unter Abspaltung von Methylchlorid die in *m*-Stellung nitrierten Thiophenoläther. Hierbei soll aber erst später berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe aus ERP-Mitteln.

### Beschreibung der Versuche<sup>5)</sup>

Methyl-*p*-tolyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfonium-hydrogensulfat (I; X=SO<sub>4</sub>H): 10 g *p*-Thiokresol-methyläther werden unter Rühren im Verlauf von 5 Min. in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetroppt. Die nach Zusatz der Hälfte des Thioäthers auftretende Blaufärbung schlägt innerhalb einer halben Stde. nach Gelb um. Der stark nach Schwefeldioxyd riechende Ansatz bleibt insgesamt 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wird danach auf 120 g Eis gegossen. Die klare Lösung scheidet beim Anreiben innerhalb 2 Stdn. 12 g der Verbindung I (X=SO<sub>4</sub>H) aus. Aus den Mutterlaugen fällt 20-proz. Perchlorsäure noch 1 g Perchlorat I (X=ClO<sub>4</sub>).

Das aus Methanol + Äther umkristallisierte farblose Hydrogensulfat I schmilzt bei 146.5–147°.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>S<sub>2</sub>]HSO<sub>4</sub> (372.5) Ber. C 51.59 H 5.41 S 25.82 HSO<sub>4</sub> 26.1  
Gef. C 51.47 H 5.48 S 25.79 HSO<sub>4</sub> 26.6 (titriert)

Perchlorat I: Aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 155–155.5°.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>S<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (374.9) Ber. C 51.26 H 5.11 S 17.10 Cl 9.46  
Gef. C 50.95 H 5.40 S 16.98 Cl 9.46

Zur Darstellung des Perchlorats I (X=ClO<sub>4</sub>) durch Kondensation von Methyl-*p*-tolyl-sulfoxyd<sup>6)</sup> mit *p*-Thiokresol-methyläther tropft man zu einer Lösung von 1 g Sulfoxyd in 10 ccm konz. Schwefelsäure 0.9 g *p*-Thiokresol-methyläther. Jeder Tropfen bewirkt schnell vorübergehende Blaufärbung. Gießt man den Ansatz nach 3 Min. auf 25 g Eis, so fällt Perchlorsäure aus der von einer geringen öligen Ausscheidung durch Ausäthern befreiten Lösung 1.8 g (74% d.Th.) Perchlorat I (X=ClO<sub>4</sub>). Arbeitet man erst nach 2stdg. Stehenlassen des Ansatzes auf, so beträgt die Ausbeute 95% d.Theorie.

4-Methyl-phenyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfid (II): 20 g Sulfonium-hydrogensulfat I werden mit 200 ccm einer heißgesättigten wäßr. Kaliumchlorid-Lösung 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Das dabei ausgeschiedene Öl geht nach Trocknen seiner äther. Lösung über Calciumchlorid unter 0.6 Torr bei 188–190° über; Ausb. 9.7 g. Das beim Abkühlen und Anreiben erstarrende Sulfid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 27.5–28.5°.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (260.4) Ber. C 69.18 H 6.1% S 24.62 Gef. C 69.23 H 6.18 S 24.51

Zur Synthese dieses Sulfids wurden 15.3 g in einem Gemisch von 37.5 g konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöstes 3-Amino-4-methylmercapto-toluol<sup>7)</sup> vom Sdp.<sub>18</sub> 139–140° mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit diazotiert. Nach Einlaufen der Diazo-Lösung in eine Lösung von 12.4 g *p*-Thiokresol in 100 ccm verd. Natronlauge bei 70° wurde noch 1 Stde. bei dieser Temperatur weitergerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von calciniertem Natriumcarbonat stets alkalisch gehalten. Die äther. Lösung des gebildeten dunklen Öles trocknete man nach Waschen mit verd. Natronlauge

<sup>5)</sup> Nähere Einzelheiten werden in der Dissertation von W. Hahn, Gießen 1953, angegeben werden.

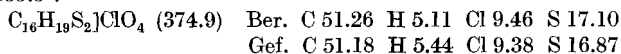
<sup>6)</sup> Th. Zincke u. W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 837 [1910].

<sup>7)</sup> Th. Zincke u. H. Röse, Liebigs Ann. Chem. **406**, 108 [1914].

über Calciumchlorid. Bei der Destillation gingen nach einem größeren Vorlauf bei 185 bis 190°/0.5 Torr 8 g eines hellbraunen Öles über, das beim Erkalten teilweise erstarrte. Die beim Verreiben mit Methanol zurückbleibenden Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel bei 45°. Die Substanz war nach Verhalten (Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure) und nach dem Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat Bis-*p*-tolyl-disulfid.

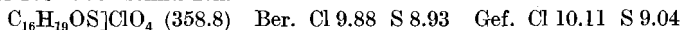
Zur Entfernung dieses Nebenproduktes wurde eine Lösung von 3 g des halbfesten Destillates vom Sdp.<sub>0.5</sub> 185–190° in 30 ccm Alkohol mit 10 g granuliertem Zink unter Zutropfen konz. Salzsäure 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Die äther. Lösung des nach Abtreiben des gebildeten *p*-Thiokresols mit Wasserdampf hinterbleibenden schwach gelblichen Öles (1 g) wurde nach Waschen mit verd. Salzsäure und Natronlauge über Calciumchlorid getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand beim Verreiben mit stark gekühltem Methanol und einem Impfkristall von 4-Methyl-phenyl-[2-methylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfid. Nach dem Umkristallisieren schmolz das so gewonnene Vergleichspräparat bei 27–28°. Dem Verhalten gegenüber Dimethylsulfat und dem Schmelzpunkt einer Mischprobe nach war es identisch mit dem durch Verkochen des Hydrogensulfats I erhaltenen Sulfid II. Das aus ihm durch Umsetzung mit Dimethylsulfat gewonnene Sulfonium-perchlorat war ebenfalls identisch mit dem Sulfonium-perchlorat III (X = ClO<sub>4</sub>).

Dimethyl-[2-*p*-tolylmercapto-4-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat (III; X = ClO<sub>4</sub>): Das durch 1/2stdg. Erwärmen eines Gemisches von 1 g Sulfid II vom Schmp. 27.5–28.5° mit 1 g säurefreiem Dimethylsulfat auf 100° gebildete Methylsulfat erstarrte beim Abkühlen kristallin. Aus seiner Lösung in 20 ccm Wasser fiel Perchlorsäure 1.2 g Sulfonium-perchlorat III. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 154–155.5°.



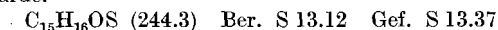
Eine Mischprobe mit dem Sulfonium-perchlorat I vom Schmp. 155–155.5° schmolz bei 130–132°.

Methyl-*p*-tolyl-[2-methoxy-5-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVd; X = ClO<sub>4</sub>): Die Farbe einer Lösung von 0.47 g Methyl-*p*-tolyl-sulfoxyd und 0.37 g *p*-Kresol-methyläther in 2 ccm konz. Schwefelsäure schlug von Gelb nach Blaurot um. Aus dem nach 4 Min. auf 10 g Eis gegossenen Ansatz fiel Perchlorsäure 0.7 g (68% d.Th.) Perchlorat IVd. Aus Methanol farblose Nadelchen, die unter Dunkel-färbung bei 175–176° schmelzen.



Das gleiche Perchlorat erhielten wir in der üblichen Weise durch Umsetzung von 1 g 4-Methyl-phenyl-[2-methoxy-5-methyl-phenyl]-sulfid (Vd) mit Dimethylsulfat und Fällung der wäßr. Lösung des Methylsulfats mit Perchlorsäure.

Zur Darstellung des Sulfids Vd haben wir *o*-Nitro-*p*-kresol-methyläther<sup>8)</sup> nach O. de Vriess<sup>9)</sup> reduziert und 5.5 g des so erhaltenen *o*-Amino-*p*-kresol-methyläthers nach Lösen in 15 ccm mit 50 g Eis versetzter konz. Salzsäure mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Die durch Versetzen mit Soda-Lösung auf p<sub>H</sub> 4 eingestellte Diazo-Lösung ließ man bei 70° unter gutem Rühren in eine Lösung von 5.4 g *p*-Thiokresol und 4 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser einlaufen. Vom ausgeschiedenen Rohprodukt gingen bei der Vak.-Destillation von 144 bis 145°/0.4 Torr 2.5 g Vd als gelbliches Öl über, das ohne weitere Reinigung für die Umsetzung mit Dimethylsulfat verwandt wurde.



Methyl-*p*-tolyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVa): Ein Ansatz von 1 g Methyl-*p*-tolyl-sulfoxyd, 1 g *p*-Chlor-thioanisol

<sup>8)</sup> G. Schiemann, Z. physik. Chem. **156**, 415 [1931].

<sup>9)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **28**, 288 [1909].

und 10 ccm konz. Schwefelsäure lieferte bei der üblichen Aufarbeitung 2.3 g Perchlorat IVa (90% d.Th.). Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 158–158.5°.

$C_{15}H_{16}ClS_2]ClO_4$  (395.3) Ber. Cl 17.94 S 16.22 Gef. Cl 18.07 S 16.14

Äthyl-*p*-tolyl-[2-äthylmercapto-5-methyl-phenyl]-sulfonium-perchlorat: Aus einem Ansatz von 5 g *p*-Thiokresol-äthyläther und 25 ccm konz. Schwefelsäure erhielten wir nach 13stdg. Stehenlassen 6 g (92% d.Th.) Perchlorat, das sich zunächst ölig ausschied. Aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 117–119°.

$C_{13}H_{23}S_2]ClO_4$  (402.9) Ber. C 53.65 H 5.75 Cl 8.80 S 15.91

Gef. C 53.66 H 5.82 Cl 8.49 S 15.67

*p*-Methylmercapto-diphenylsulfid: Aus den mit Wasser verdünnten Mutterlaugen der nach J. Pollak<sup>1)</sup> gewonnenen Thioanisol-*p*-sulfonsäure fällt Perchlorsäure geringe Mengen eines öligen Sulfonium-perchlorats. Zu seiner Identifizierung wurde das gebildete Sulfoniumsalz ohne vorherige Abscheidung der als Hauptprodukt gebildeten Sulfonsäure direkt zum *p*-Methylmercapto-diphenylsulfid verkocht. Hierbei scheid ein Ansatz von 10 g Thioanisol und 50 ccm konz. Schwefelsäure, der nach zweektägigem Stehen auf 120 g Eis gegossen war, 2 g *p*-Methylmercapto-diphenylsulfid aus, das beim Destillieren unter 0.9 Torr bei 194–196° überging.

$C_{13}H_{12}S$  (232.4) Ber. S 27.60 Gef. S 27.69

Zur Charakterisierung wurde das Sulfid durch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 100° mit der ber. Menge Dimethylsulfat in das Dimethyl-[*p*-phenylmercapto-phenyl]-sulfoniumsalz VI übergeführt. Es kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 134.5–135°.

$C_{14}H_{15}S_2]ClO_4$  (346.8) Ber. Cl 10.22 S 18.49 Gef. Cl 10.10 S 18.50

Das gleiche Perchlorat erhielten wir aus einem aus *p*-Amino-diphenyl-sulfid<sup>10)</sup> über den Xanthogenester in der üblichen Weise gewonnenen *p*-Methylmercapto-diphenylsulfid.

Methyl-*p*-chlorphenyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfoniumhydrogensulfat (IVb;  $SO_4H$  statt  $ClO_4$ ): Beim Aufgießen eines Ansatzes von 5 g *p*-Chlor-thioanisol und 25 ccm konz. Schwefelsäure, der 15 Stdn. bei Raumtemperatur gestanden hatte, auf 70 g Eis bildete sich eine weiße Emulsion, deren löslicher Anteil in Äther aufgenommen wurde. Der zurückbleibende gallertartige Anteil erstarrt nach Abgießen der wäbr. Schicht. In ihm liegt das *p*-Chlor-thioanisol-*o*-sulfonat des gebildeten Sulfoniumsalzes vor. Aus der wäbr. Schicht kristallisiert beim Anreiben das Hydrogensulfat IVb ( $SO_4H$  statt  $ClO_4$ ) aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol + Äther Schmp. 134–135°.

$C_{14}H_{13}Cl_2S_2]HSO_4$  (413.4) Ber. C 40.68 H 3.41 Cl 17.16 S 23.27

Gef. C 40.77 H 3.43 Cl 17.11 S 23.16

Zur Ausbeutebestimmung wurde aus Ansätzen von 5 g *p*-Chlor-thioanisol das gebildete Sulfoniumsalz vollständig als Perchlorat gefällt. Bei Anwendung von 20 ccm konz. Schwefelsäure betrug die Ausbeute 2.6 g (40% d.Th.), von 50 ccm 4 g (61% d.Th.). An Sulfonium-*p*-chlor-thioanisol-*o*-sulfonat wurden im ersten Fall 4 g, im zweiten Fall nur 0.5 g erhalten.

Das Methyl-*p*-chlorphenyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVb) kristallisiert aus Methanol + Äther in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 165–166°.

$C_{14}H_{13}Cl_2S_2]ClO_4$  (415.7) Ber. Cl 25.59 S 15.42 Gef. Cl 25.60 S 15.44

Das als Nebenprodukt ausgeschiedene *p*-Chlor-thioanisol-*o*-sulfonat (IVb;  $X=C_6H_3(SCH_3)^1(SO_3^{\ominus})^2Cl^4$ ) wird durch Umfällen aus Alkohol + Äther gereinigt und schließlich aus Methanol umkristallisiert. Es sintert ab 220° und schmilzt unter Zersetzung von 230–240°.

$C_{14}H_{13}Cl_2S_2]C_7H_6O_3ClS_2 + H_2O$  (572.0) Ber. C 44.10 H 3.70 Cl 18.60 S 22.42

Gef. C 44.43 H 3.65 Cl 18.87 S 22.45

Aus seinen alkoholischen Lösungen fällt Perchlorsäure das oben beschriebene Perchlorat IVb.

<sup>10)</sup> O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 114 [1903].

4-Chlor-phenyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfid (Vb): Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer Lösung von 4.1 g Hydrogensulfat IVb in 100 ccm gesätt. Kaliumchlorid-Lösung hatten sich 2.9 g (91% d.Th.) des Sulfids Vb abgeschieden. Aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 53–54°. Beim Verkochen von 2.5 g des *p*-Chlor-thioanisol-*o*-sulfonats (IVb) (s.o.) wurden 1.5 g des gleichen Sulfids erhalten.

$C_{13}H_{10}Cl_2S_2$  (301.2) Ber. Cl 23.54 S 21.29 Gef. Cl 23.59 S 21.35

Durch Umsetzung des Sulfids Vb mit Dimethylsulfat (1.5 Moll.) bei 100° erhält man das gallertartige Methosulfat entspr. Ve.

Das daraus gewonnene Dimethyl-[4-chlor-2-(*p*-chlor-phenylmercapto)-phenyl]-sulfonium-perchlorat (Ve) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 166–167°.

$C_{14}H_{12}Cl_2S_2ClO_4$  (415.7) Ber. Cl 25.59 S 15.42 Gef. Cl 25.65 S 15.41

Eine Mischprobe mit dem bei 165–166° schmelzenden Methyl-*p*-chlor-phenyl-[5-chlor-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVb) schmolz bei 152–155°.

Methyl-*p*-anisyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVf): Unter Kühlung mit Eis durchgeführte Ansätze von 5 g *p*-Methoxy-thioanisol<sup>11)</sup> und 25 ccm konz. Schwefelsäure schieden nach 5 (20, 30) Min. langem Stehen beim Aufgießen auf 60 g Eis 2.6 (1.5, 1.2) g unverändertes *p*-Methoxy-thioanisol aus, das durch Ausschütteln mit Äther entfernt wurde. Aus der wäßr. Lösung fällte 20-proz. Perchlorsäure 2.2 (3.1, 3.5) g Perchlorat IVf. Aus Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 148–149°.

$C_{16}H_{19}O_2S_2ClO_4$  (406.9) Ber. Cl 8.71 S 15.76 Gef. Cl 8.61 S 15.68

Ließ man den gleichen Ansatz unter gleichen Bedingungen vor der Aufarbeitung 3 Stdn. stehen, so erhielt man neben 0.2 g Ausgangsmaterial 4.25 g eines Perchlorats vom Schmp. 139–140°.

0.8 g des gleichen Perchlorats lieferte ein nach 20 Min. aufgearbeiteter, bei Raumtemperatur durchgeführter Ansatz von 1 g *p*-Methoxy-thioanisol. An unverändertem Ausgangsprodukt blieb 0.1 g.

$C_{16}H_{19}O_2S_2ClO_4$  (406.9) Ber. Cl 8.71 S 15.76 Gef. Cl 8.52 S 15.62

Die aus 4.1 g dieses Perchlorats beim Verkochen mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung erhaltenen 2.5 g Öl erstarrten beim Erkalten. Selbst nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das erhaltene Diarylsulfid noch unscharf von 73 bis 81°.

$C_{15}H_{16}O_2S_2$  (292.4) Ber. S 21.93 Gef. S 21.87

Eine Mischprobe mit dem nachstehend beschriebenen 4-Methoxy-phenyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfid (Vf) vom Schmp. 80–81° schmolz bei 78 bis 81°.

Das durch halbstündiges Verkochen von 2.04 g Methyl-*p*-anisyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVf) mit 25 ccm heiß gesätt. Kochsalz-Lösung erhaltene farblose Öl (1.2 g = 83% d.Th.) erstarrte beim Erkalten. Aus Methanol Nadelchen vom Schmp. 80–81°, die nach dem Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus 2-Methoxy-5-methylmercapto-anilin und *p*-Methoxy-thiophenol erhaltenen Diarylsulfid identisch waren.

Dimethyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-sulfonium-perchlorat: Aus 15.4 g *p*-Methoxy-thioanisol erhält man durch 1stdg. Erwärmen mit 19.2 g Dimethylsulfat auf 100° 25 g Dimethyl-*p*-anisyl-sulfonium-methosulfat. Aus Methanol farblose Nadelchen vom Schmp. 108–109°.

$C_{16}H_{16}O_5S_2$  (280.4) Ber. S 22.87 Gef. S 22.81

Zur Nitrierung tropft man in eine mit Eis gekühlte Lösung von 28.1 g dieses Methosulfats in 60 ccm konz. Schwefelsäure unter gutem Rühren 6.3 g Salpetersäure

<sup>11)</sup> Das *p*-Methoxy-phenylmercaptan wurde sowohl aus *p*-Anisidin über den Xanthogenester wie auch besser durch Reduktion des von F. Fichte u. W. Tamm (Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3036 [1911]) beschriebenen *p*-Methoxy-benzolsulfonsäurechlorids gewonnen und in üblicher Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Sdp.<sub>15</sub> des *p*-Methoxy-thioanisols 124°; Schmp. 25–26° (Th. Zincke u. C. Ebel, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1106 [1924]: 25–26°).



(d 1.52). Aus der nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur durch Aufgießen auf 200 g Eis erhaltenen klaren Lösung fällt Perchlorsäure 29 g (93% d. Th.) des sich aus Eisessig in schwach gelbstichigen derben Kristallen ausscheidenden Dimethyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-sulfonium-perchlorats, das bei 137.5–138.5° unter Gelbfärbung schmilzt.

$C_9H_{12}O_3NS]ClO_4$  (313.7) Ber. N 4.47 Cl 11.30 S 10.22 Gef. N 4.57 Cl 11.17 S 10.22

2-Methoxy-5-methylmercapto-nitro-benzol: Entsteht aus 3.14 g des vorstehend beschriebenen Perchlorats bei 1stdg. Verkochen mit 50 ccm gesätt. Kochsalz-Lösung; Ausb. 1.8 g (90% d. Th.). Aus Methanol gelbe Prismen vom Schmp. 60–61°.

$C_9H_9O_3NS$  (199.2) Ber. N 7.03 S 16.09 Gef. N 7.15 S 15.99

Eine Lösung von 4 g der Nitro-Verbindung in 30 ccm Essigsäure (1:5) wurde mit 5 g Eisenspänen 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Bei der Wasserdampfdestillation nach Zusatz von überschüss. Natronlauge gingen 2.5 g 2-Methoxy-5-methylmercapto-anilin über. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 63–64°.

$C_8H_{11}ONS$  (169.2) Ber. N 8.28 S 18.94 Gef. N 8.42 S 18.92

4-Methoxy-phenyl-[2-methoxy-5-methylmercapto-phenyl]-sulfid: Von dem durch Umsetzung der aus 6.8 g 2-Methoxy-5-methylmercapto-anilin, 30 ccm mit 50 ccm Wasser verd. konz. Salzsäure und 3.2 g Natriumnitrit bereiteten Diazo-Lösung mit 5.6 g in 50 ccm verd. Natronlauge gelöstem *p*-Methoxy-thiophenol erhaltenen Rohprodukt gingen bei der Fraktionierung unter 0.4 Torr 4.2 g bei 208–210° über. Aus Benzol + Petroläther farblose kleine Kristalle vom Schmp. 80–81°.

$C_{15}H_{16}O_2S_2$  (292.4) Ber. S 21.93 Gef. S 21.89

Methyl-*p*-nitro-phenyl-[5-nitro-2-methylmercapto-phenyl]-sulfonium-perchlorat (IVc): Die rote Lösung von 5 g *p*-Nitro-thioanisol<sup>12)</sup> in 30 ccm konz. Schwefelsäure wurde nach 40stdg. Stehenlassen auf 80 g Eis gegossen. Der dabei ausgeschiedenen, mit Äther aufgenommenen Trübung (1.1 g) konnte durch Auskochen mit Wasser 0.1 g Methyl-*p*-nitro-phenyl-sulfoxyd<sup>13)</sup> entzogen werden. Der Rest war unverändertes Ausgangsmaterial. Die Ausbeute an Perchlorat IVc betrug 1.6 g. Den Mutterlaugen hiervon konnten mit Chloroform 0.4 g, einem beim ersten Ausäthern in der Grenzschicht abgeschiedenen Harz mit Wasser noch 0.2 g Methyl-*p*-nitro-phenyl-sulfoxyd entzogen werden. Da das schwach gelbliche Perchlorat IVc in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es durch mehrmaliges Auskochen mit Aceton gereinigt; Zersp. 142°.

$C_{14}H_{13}O_4N_2S_2]ClO_4$  (436.8) Ber. N 6.41 Cl 8.12 S 14.68 Gef. N 6.50 Cl 7.73 S 15.04

Beim Verkochen von 1.6 g Perchlorat IVc mit 20 ccm gesätt. Kochsalz-Lösung schied sich 1 g 4-Nitro-phenyl-[2-methylmercapto-5-nitro-phenyl]-sulfid (Vc) ab. Aus Eisessig blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 135–136°.

$C_{13}H_{10}O_4N_2S_2$  (322.4) Ber. N 8.69 S 19.89 Gef. N 8.74 S 19.89

Methyl- $\beta$ -naphthyl-sulfoxyd wurde durch Oxydation von  $\beta$ -Thionaphthol-methyläther mit Perhydrol erhalten. Aus Benzol + Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 104–105°.

$C_{11}H_{10}OS$  (190.3) Ber. S 16.85 Gef. S 16.85

<sup>12)</sup> L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. **393**, 231 [1912].

<sup>13)</sup> Th. Zincke u. S. Lenhardt, Liebigs Ann. Chem. **400**, 14 [1913].