

# Über die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium.

Von Ludwig Haitinger.

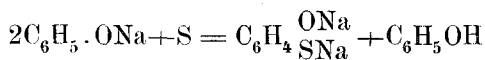
(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Erhitzt man Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure, so tritt, wie H. Kolbe gezeigt hat, unter Regenerirung der Hälfte des angewandten Phenols, die Bildung von Dinatrium-salicylat ein, d. h. es findet eine Einschlebung der Elemente des Kohlendioxyds in das Molekül des Phenols statt.

In der Absicht, dieselbe Methode zur Einführung anderer Atomgruppen oder Atome in das Phenolmolekül zu benützen, habe ich auf trockenes Phenolnatrium sowohl Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoff, als auch Sauerstoff oder Luft unter mannigfach variirten Verhältnissen einwirken lassen, ohne jedoch bemerkenswerthe Resultate zu erhalten. Bei Anwendung der letztgenannten Agentien findet allerdings eine Reaction statt, es destillirt reichlich Phenol (bis zu  $\frac{3}{4}$  des dem Phenolnatrium entsprechenden), doch konnte aus dem Producte keine wohl charakterisirte Substanz abgeschieden werden. Wie es scheint, vollziehen sich gleichzeitig Oxydations- und Condensationsprocesse.

Viel günstigere Resultate konnten bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium erhalten werden. Obwohl es auch hiebei nicht gelang, das gemäss der Gleichung:



zu erwartende Oxyphenylmercaptan unmittelbar zu fassen, so war es doch möglich, ein aus diesem entstehendes Oxydationsproduct von der Zusammensetzung  $(C_6H_4OH)_2S_2$ , das ich künftig mit dem Namen Di-oxyphenyl-disulfid bezeichnen will, in Form seines primären Natriumsalzes rein darzustellen.

Durch Reduction dieser Verbindung gelangt man leicht und schnell zum Oxyphenylmercaptan zurück. Es hat sich gezeigt, dass die Analogie der Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium mit jener von Kohlendioxyd auf Phenolnatrium so weit geht, dass hier wie dort zunächst Orthoderivate des Benzols entstehen.

In Folgendem sind die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der genannten Körper, sowie die zur Aufklärung ihrer Constitution ausgeführten Versuche beschrieben.

### **Di-oxyphenyl-disulfid.**

Trockenes Phenolnatrium und Schwefel werden im Verhältnisse von 2 Mol. des ersteren und 1 Atom des letzteren in fein gepulvertem Zustande gemengt und in einer Retorte (in einem Sandbade) durch etwa eine Stunde auf 180—200° erhitzt. Dabei verflüssigt sich die Masse, während gleichzeitig eine geringe Menge Phenol abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene schwarze Öl mit Wasserdampf destillirt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Bleisalzen keine gelbe Fällung mehr gibt. Es bleibt dann eine bedeutende Menge eines schwarzen zähen Harzes zurück, dessen Untersuchung bis jetzt kein klares Resultat ergeben hat; nur sei erwähnt, dass es geringe Mengen Sulfobenzid (Schmelzpunkt 129°) zu enthalten scheint.

Die ersten Partien des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates enthalten ein schweres Öl, welches im wesentlichen aus Phenol besteht. Das mit übergegangene Wasser trübt sich an der Luft sehr bald in Folge partieller Oxydation des darin gelösten Oxyphenylmercaptans. Dieses letztere wurde zwar nie in Substanz abgeschieden, doch ist seine Gegenwart durch seine weiter unten zu beschreibenden sehr charakteristischen Reactionen sicher erwiesen worden.

Behufs weiterer Verarbeitung wurde das gesammte stark sauer reagirende Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Syrupdicke eingedampft. Hierbei findet einerseits Verflüchtigung des Phenols, andererseits eine Oxydation des Mercaptans durch den Sauerstoff der Luft statt und es scheidet sich entweder sofort

oder bei längerem Stehen in flachen Schalen ein schwefelgelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt mit kaltem Wasser (worin es fast ganz unlöslich) gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die sich abscheidenden harten Krystallkrusten sind:

Primäres Natriumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids. Dasselbe ist, wenn rein, vollkommen weiss, gibt aber intensiv gelbe Lösung. Wird es mit Wasser gekocht, so dissociirt es theilweise unter Abscheidung eines schweren Öles. Die aus verdünntem heissem Alkohol erhaltenen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0.4074 Grm. des zwischen Papier abgepressten (übrigens recht luftbeständigen) Salzes ergaben 0.0758 Grm. Natriumsulfat.
- II. 0.4620 Grm. Substanz verloren bei 140° 0.1290 Grm. und lieferten 0.0862 Grm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- III. 0.7905 Grm. Substanz verloren bei 140° 0.2220 Grm. und lieferten 0.1481 Grm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- IV. 0.3281 Grm. Substanz mit Soda und HgO geglüht (Bunsen-Russell) gaben 0.4085 BaSO<sub>4</sub>.
- V. 0.3072 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO und vorgelegtem (nach Kupfer präparirtem) PbO<sub>2</sub>: 0.1478 Grm. H<sub>2</sub>O und 0.4276 Grm. CO<sub>2</sub>.
- VI. 0.2108 Grm. Substanz gaben 0.0994 Grm. H<sub>2</sub>O und 0.2932 CO<sub>2</sub>.

Berechnet für $C_{12}H_9O_2S_2Na + 6aqua$	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C... 37.89	—	—	—	—	37.96	37.93
H... 5.53	—	—	—	—	5.35	5.24
S... 16.84	—	—	—	17.09	—	—
Na.. 6.05	6.03	6.04	6.07	—	—	—
6H <sub>2</sub> O.. 28.42	—	27.92	28.08	—	—	—

Das Salz hat demnach die empirische Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na und enthält 6 Moleküle Krystallwasser. Das letztere entweicht zum grössten Theile schon bei 100°, die letzten Reste aber erst unter schwacher Zersetzung des Salzes über 140°.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die Reaction zwischen Schwefel und Phenolnatrium durchaus keine glatte und beträgt die Ausbeute an reinem Natriumsalz kaum mehr als 20% der theoretischen.

Primäres Kaliumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids wurde ganz analog dem Natriumsalze durch Absättigen der Rohdestillate mit Kaliumcarbonat bereitet. Es unterscheidet sich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Natriumsalze nur durch seine um ein geringes grössere Löslichkeit. Eine Kaliumbestimmung ergab, dass es mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt, von welchen 3 bei 100° entweichen. Zwischen 120° und 130° beginnt es unter schwacher Zersetzung zu schmelzen.

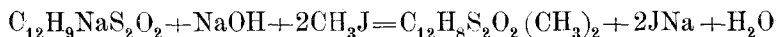
I. 0·2018 Grm. Substanz (zwischen Papier gepresst) lieferten 0·0473 Grm.  $K_2SO_4$ .

II. 02203 Grm. Substanz lieferten 0·0521 Grm.  $K_2SO_4$ .

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_9S_2O_2K+5\text{ aq.}$	I	II
K. . . . . 10·32	10·50	10·60

Neutrales Kaliumsalz des Di-oxyphenyl-disulfids wird durch Auflösen des primären Salzes in der äquivalenten Menge Kalilauge und Eindunsten im Vacuum in der Form feiner zu Bündeln vereinigter seideglänzender Nadeln gewonnen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung des primären Salzes zersetzt.

Dimethyläther des Di-oxyphenyl-disulfids wurde durch 3stündiges Kochen der nach der Gleichung



berechneten Mengen des primären Natriumsalzes, Ätznatron und Jodmethyl mit Methylalkohol dargestellt. Der rohe, mit Wasser gewaschene Äther ist immer mit etwas einer übelriechenden, öligen Substanz verunreinigt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfernt werden kann. So gereinigt stellt der Äther kleine, derbe, vollkommen geruchlose Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 119° (corrigirt) liegt. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

0·2461 Grm. Substanz lieferten bei der Vorbrennung mit CuO und vorgelegtem Bleisuperoxyd 0·1066 Grm.  $H_2O$  und 0·5420  $CO_2$ .

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$		
C. . . . . 60·43	60·06	
H. . . . . 5·04	4·81	

Der bei der Darstellung des Äthers auftretende, stark riechende Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das dem Äther des Disulfids entsprechende Mercaptan, entstanden durch eine reducirende Wirkung des alkoholischen Kalis. Bei einer directen Reduction des Äthers mit Natriumamalgam wurde derselbe, etwas an verbrannten Kautschuk erinnernde Geruch beobachtet.

Das freie Di-oxyphenyl-disulfid wurde aus dem Natriumsalze durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther gewonnen. Es ist ein in Wasser fast ganz unlösliches, dickes Öl von äusserst schwachem Geruch. Oberhalb 200° beginnt es lebhaft zu sieden, doch jedenfalls unter völliger Zersetzung. Es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und es destillirt eine geringe Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit, in der sich nach einiger Zeit Krystalle zeigen, welche bisher aber nicht weiter untersucht worden sind. Versuche, das Di-oxyphenyl-disulfid zum Krystallisiren zu bringen, scheiterten und es wurde bei dem gänzlichen Mangel an charakteristischen Eigenschaften auf eine Elementaranalyse desselben verzichtet. Nach der Zusammensetzung seiner Metallverbindungen kommt ihm jedenfalls die Formel  $C_{12}H_{10}S_2O_2$  zu.

Reactionen des Di-oxyphenyl-disulfids. Eine wässrige Lösung seiner Natriumverbindung gibt mit Metallsalzen Niederschläge von folgender Beschaffenheit: Silbernitrat — schwarz, unlöslich in Essigsäure; Kupferacetat — braun; Zinkacetat — weiss; Bleiacetat eigelb, sämmtlich löslich in verdünnter Essigsäure.

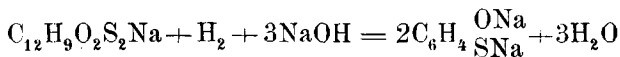
Die Bleifällung wurde analysirt, sie lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure 45·05% Blei, während für  $C_{12}H_8O_2S_2Pb$  (das neutrale Bleisalz) 45·49% verlangt werden.

Sämmtliche Verbindungen des Di-oxyphenyl-disulfids geben wenn sie trocken mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht werden, eine bläulichgrüne Färbung von grosser Intensität. Wird Di-oxyphenyl-disulfid oder eines seiner löslichen Salze mit Natriumamalgam zusammengebracht, so wird es zu Oxyphenylmercaptan reducirt, welches seinerseits wieder zahlreiche, charakteristische Reactionen besitzt. Ebenso wie Natriumamalgam wirken auch Zinkstaub, Eisenhydroxydul und Kali; in geringerem

Masse, selbst alkoholische Kalilauge beim Kochen. Auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Oxyphenylmercaptan.

### Oxyphenylmercaptan.

Oxyphenylmercaptan wird am bequemsten durch Reduction der primären Natriumverbindung des Di-oxyphenyl-disulfids mittels Natriumamalgam dargestellt. Man lässt letzteres so lange auf das mit Wasser angerührte Natriumsalz einwirken, bis eine lebhaft Wasserstoffentwicklung erfolgt und hat nur Sorge dafür zu tragen, dass die alkalische Lösung, welche begierig Sauerstoff absorbiert, nicht unnöthig lange mit Luft in Berührung komme. Nach beendeter Reduction — welche ziemlich rasch verläuft — giesst man vom Quecksilber ab und säuert mit Schwefelsäure an. Das ausfallende Öl wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Natriumsulfatlösung kann durch Ausschütteln mit Äther noch eine geringe Menge gelösten Productes entzogen werden. Annähernd quantitativ ausgeführte Versuche haben ergeben, dass in der That entsprechend der Gleichung:



für ein Molekül des Natriumsalzes zwei Atome Wasserstoff verbraucht werden.

Wird reines Material verwendet, so ist das erhaltene Oxyphenylmercaptan auch vollkommen rein, es destillirt dann alles bis auf einen geringen Rückstand von Di-oxyphenyl-disulfid (auch bei sorgfältigem Arbeiten ist eine geringe Oxydation kaum vermeidlich) innerhalb zweier Grade.

- I. 0.3394 Grm. Substanz mit CuO und vorgelegtem nach Kupfer präparirtem PbO<sub>2</sub> verbrannt gaben 0.1404 Grm. H<sub>2</sub>O und 0.7131 Grm. CO<sub>2</sub>.  
 II. 0.3264 Grm. Substanz lieferten 0.1357 Grm. H<sub>2</sub>O und 0.6875 Grm. CO<sub>2</sub>.  
 III. 0.3013 Grm. Substanz mit Soda und HgO geglüht etc. (Bunsen-Russel) lieferten 0.5579 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für	Gefunden		
	I	II	III
$\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}$			
C... 57.14	57.29	57.44	—
H .. 4.76	4.60	4.62	—
S... 25.40	—	—	25.43

Das Oxyphenylmercaptan ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von äusserst intensivem Geruche. Auf die Haut gebracht, wirkt es gleich dem Phenol ätzend. Es ist mit Wasserdampf destillirbar und in Wasser erheblich löslich. Unter einem Drucke von 750·7 Mm. destillirt es unzersetzt bei 216—217 (corrigirt). Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt es zu einer glänzenden Krystallmasse, die äusserlich festem Phenol vollkommen gleicht und bei +5—6° schmilzt. Als Kriterium für die Reinheit der Substanz ist ihr Schmelzpunkt jedoch nicht gut verwendbar, da sie unter Umständen selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallisirt.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab für

$$0^{\circ} : 1 \cdot 2373, \text{ für } 100^{\circ} : 1 \cdot 1889$$

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Das Oxyphenylmercaptan hat den Charakter einer ziemlich starken Säure; seine wässerige Lösung röthet Lakmuspapier; kohlen-saure Salze zersetzt es unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Mit Metallsalzen gibt es zahlreiche, charakteristische Reactionen. Versetzt man eine wässerige Lösung des Mercaptans mit wenig Eisenchlorid, so trübt sie sich rasch unter vorübergehender, schwach violetter Färbung. Fügt man aber alsbald etwas Natriumcarbonat zu, so entsteht eine äusserst intensive grüne Färbung, die auf Zusatz von ätzendem Alkali einer fast ebenso intensiven rothen Platz macht. Unter Umständen können auch blaue und violette Tinten als Mischfarben auftreten.

Es ist bemerkenswerth, dass die Nüancen dieser Färbungen übereinstimmen mit jenen, welche Brenzkatechin mit Eisenchlorid in neutraler beziehungsweise in einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung gibt.

Mit Bleisalzen gibt das Oxyphenylmercaptan eine voluminöse gelbe Fällung, welche selbst in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist (Unterschied vom Di-oxyphenyl-disulfid). Bei längerem Stehen wird der Niederschlag dicht und krystallinisch und besteht dann aus wasserhaltigem  $C_6H_4SOPb$ . Die gefundenen analytischen Daten entbehren leider einer genauen Übereinstimmung mit den berechneten und dürfte vermuthlich die Oxydationsfähigkeit der Verbindung daran Schuld tragen.

Bei der trockenen Destillation gibt das (vorher nicht getrocknete) Bleisalz in reichlicher Menge ein Destillat, welches nach zweimaliger Rectification an dem genau übereinstimmenden Sied- und Schmelzpunkt als Phenol erkannt wurde. Ausser diesem entsteht noch etwas Diphenylenoxyd (Schmelzpunkt  $78^\circ$  statt  $80^\circ$ ). Die Reaction ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass eine Sauerstoffverbindung des Blei's beim Schwefelblei zurück bleibt:



Einen in Säuren ebenfalls unlöslichen gelben Niederschlag gibt das Oxyphenylmercaptan mit Silbernitrat. Dieser hat die weitere auffallende Eigenthümlichkeit in Kalilauge löslich und in Ammoniak unlöslich zu sein. Noch geben Niederschläge: Mercurichlorid — gelblichweiss, flockig, in heissem Wasser löslich, beim Erkalten krystallinisch ausfallend; Mercuronitrat — braunschwarz; Kupferacetat — blauschwarz; Zinkacetat weiss; Cadmiumnitrat weiss.

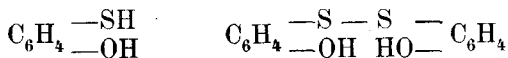
Mit allen Oxydationsmitteln wie Permanganat, Chromsäure etc. tritt eine Trübung von Di-oxyphenyl-disulfid ein. Dieselbe Erscheinung macht sich, wie schon früher erwähnt, auch beim Stehen an der Luft bemerkbar, doch findet die Oxydation des freien Mercaptans immer nur langsam statt. Viel rascher und vollständiger verläuft sie in alkalischer Lösung, wobei direct das entsprechende Salz des Disulfids entsteht.

0·2034 Grm. Natriumsalz erhalten durch mehrtägiges Stehen einer mit Soda versetzten Lösung von Oxyphenylmercaptan an der Luft lieferten 0·0384 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsprechend 6·12% Na statt 6·05%.

### Constitution des Oxyphenylmercaptans.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die als Oxyphenylmercaptan und Di-oxyphenyl-disulfid beschriebenen Substanzen — namentlich was ihre leichte Umwandelbarkeit in einander anlangt — genau in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie Thiophenol und Diphenyldisulfid.

Berücksichtigt man gleichzeitig die Art ihrer Entstehung und auch ihren phenolartigen Character, so lässt sich ihre Constitution wohl nur in folgender Weise schematisiren:





Ein stricter Beweis für diese Ansichten konnte durch eine durchgreifende Oxydation zu Phenolsulfonsäure erbracht werden. Es gelang allerdings nicht, Oxyphenylmercaptan direct zu einer Phenolsulfonsäure zu oxydiren, einzig aus dem Grunde, weil letztere Oxydationsmitteln gegenüber allzu empfindlich sind. Selbst als nur eine unzureichende Menge von Kaliumpermanganat oder Chromsäure (Salpetersäure war der Bildung von Nitrokörpern wegen ausgeschlossen) verwendet wurde, konnten nur äusserst geringe Mengen von Sulfonsäuren erhalten werden. Weit glatter vollzieht sich dagegen die

Oxydation des Methyläthers des Di-oxyphenyl-disulfids. Dieser wurde in eisessigsaurer Lösung mit einer heissen Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig so lange versetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung von unveränderten Äther mehr gab. Es wurde um etwa die Hälfte mehr als die berechnete Menge Chromtrioxyd verbraucht; da ein kleiner Theil der Substanz vollständig (unter Bildung von Schwefelsäure) verbrannt wurde. — Die weitere Verarbeitung geschah in der üblichen Weise durch Abdampfen und successive Behandlung mit Baryt, Schwefelsäure, Bleiacetat, Schwefelwasserstoff und neuerliches Eindampfen. — Die Sulfonsäure, die so erhalten wurde, gab, mit Kalilauge neutralisirt, ein Kaliumsalz welches in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen einem zum Vergleiche aus Orthophenolsulfonsäure dargestellten Kaliumsalze der Anisolsulfonsäure<sup>1</sup> vollkommen glich.

---

<sup>1</sup> Ich habe dasselbe durch Erhitzen von orthophenolsulfonsaurem Kalium mit einem kleinen Überschuss von Jodmethyl und Ätzkali (in einer Lösung von etwa 70procentigen Methylalkohol) am Rückflusskühler bereitet. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Salz wurde abgesaugt, scharf gepresst und noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, worauf es sich jodfrei erwies. Den Angaben Kekulé's über diese Verbindung (Zeitschrift für Chemie 1867, 201) kann ich noch hinzufügen, dass es aus heisser wässriger Lösung mit einem Molekül Krystallwasser anschiesst.

0.3052 Grm. zwischen Papier abgepresster Substanz verloren bei 100° 0.0224 Grm. und lieferten 0.1088 Grm.  $K_2SO_4$  entsprechend 7.34%  $H_2O$  und 15.98% K (berechnet für  $C_7H_7O_4SK + H_2O$ : 7.38%  $H_2O$ , und 15.98% K.)

0·2582 Grm. des sorgfältig zwischen Papier abgepressten Salzes verloren bei 100° 0·0192 Grm., bei weiterem Erhitzen auf 200° nichts und lieferten 0·0917 Grm.  $K_2SO_4$ .

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4(OCH_3)SO_3K + H_2O$	
H <sub>2</sub> O . . . 7·38%	7·44
K . . . . 15·98 „	15·92

Es war also wirklich Anisolsulfonsäure gebildet worden und zwar nach dem übereinstimmenden Krystallwassergehalt des Kaliumsalzes, wahrscheinlich Orthosulfoanisol. Leider sind die isomeren Sulfoanisole nicht sehr eingehend untersucht und überdies, wie Kekulé hervorhebt, einander sehr ähnlich.

Eine Überführung der vorliegenden Methylphenolsulfonsäure in die freie Phenolsulfonsäure war unthunlich, weil hiebei eine Umlagerung (Ortho in Para) zu befürchten war.

Es wurde deshalb das Kalisalz mit Ätzkali geschmolzen, um aus der Stellung des zu erhaltenden Dioxymethylbenzols auf die Stellung des Sulfoanisols und somit auch auf diejenige des Oxyphenylmercaptans zurückschliessen zu können. Die Schmelzoperation wurde gemäss den von Degener<sup>1</sup> empfohlenen Bedingungen mit einem grossen Überschuss an Kaliumhydroxyd bei einer Temperatur von 300—330° durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass Brenzkatechin in nennenswerther Menge entsteht. — Obwohl schon des öfteren auf Umlagerungen bei der Kalischmelze aufmerksam gemacht wurde, so glaube ich der Bildung von Brenzkatechin doch eine Beweiskraft zumessen zu sollen, da Orthodioxymethylbenzol in glatter Weise nur beim Verschmelzen von Orthoderivaten des Benzols mit Kali entsteht.

Für die Zugehörigkeit des Oxyphenylmercaptans zur Orthoreihe gelang es mir, noch einen zweiten von dem eben dargelegten vollständig unabhängigen Beweis zu erbringen durch die Synthese eines seiner Derivate aus Anisolsulfonsäure.

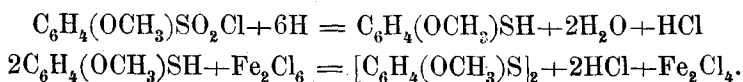
Als Ausgangspunkt hiezu diente ein reines, in schön ausgebildeten wasserhaltigen Säulen krystallisiertes Orthophenolsulfonsäures Kalium. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise methyliert und das Kaliumsalz der methylierten Säure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben.

<sup>1</sup> J. f. pr. Ch. (2) 20, 301.

Die Einwirkung geht ruhig und glatt vor sich und das Product scheidet, mit Wasser zusammengebracht, das Chlorid der Orthomethylphenolsulfonsäure in Krystallen ab. Der Schmelzpunkt dieses bisher noch nicht beschriebenen Körpers liegt bei circa 55°. Das Säurechlorid wurde sodann in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub behandelt. Hierbei entsteht jedenfalls das Zinksalz der entsprechenden Sulfinsäure, doch wurde auf eine Reindarstellung desselben verzichtet und die Reduction alsbald durch Hinzufügen von Zink und Salzsäure weitergeführt.

Als schliesslich unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure mit Wasserdampf abgetrieben wurde, destillirte ein Öl von widerlichem Geruche, der mit dem bei der Reduction des Methyläthers des Dioxyphenyldisulfids auftretenden frappante Ähnlichkeit zeigte. Auf Zusatz von Eisenchlorid trübte sich das mit übergangene Wasser neuerdings, nach längerem Stehen verschwand auch der Geruch und das Öl verwandelte sich in eine feste Masse. Letztere mit Äther ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt zeigte alle Eigenschaften des früher beschriebenen Dimethyläthers des aus Phenolnatrium und Schwefel bereiteten Di-oxyphenyl-disulfids, insbesondere den gleichen Schmelzpunkt von 119°.

Es waren also, wie erwartet, folgende Reactionen vor sich gegangen:



Da Orthophenolsulfonsäure verwendet wurde und eine Umlagerung (mit alleiniger Ausnahme der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, die aber, wie erwähnt, unter minimier Temperaturerhöhung verlief und in kürzester Zeit beendet war) kaum zu befürchten ist, so folgt, dass der erhaltene Äther des Disulfids ebenfalls den Orthoderivaten des Benzols zuzuzählen ist.