

Über symmetrische Trithiophenole

von

J. Pollak und R. Tucaković.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Mai 1910.)

Während die Eigenschaften der mehrwertigen Phenole von den verschiedenen Forschern in jeder Richtung bereits untersucht wurden, sind von mehrwertigen Thiophenolen nur die meta- und paraständigen Dithiophenole bereits seit längerer Zeit bekannt; es wurden jedoch bis in die allerletzte Zeit lediglich die einfachsten Derivate derselben dargestellt.

Das große Interesse, welches die Schwefelverbindungen neuerdings geweckt haben, ließ nun auch eine genauere Untersuchung der mehrwertigen Thiophenole wünschenswert erscheinen. Da von allen sauerstoffhaltigen mehrwertigen Phenolen das symmetrisch dreifach substituierte das interessanteste Verhalten zeigt und die größte Reaktionsfähigkeit besitzt, so war es naheliegend, auch in der Thioreihe etwas Ähnliches zu erwarten. Deshalb hat der eine von uns gemeinsam mit Carniol bereits vor einiger Zeit das Trithiophloroglucin dargestellt und, durch die schöne Arbeit von Zincke und Frohneberg¹ über das Dithiohydrochinon hiezu veranlaßt, die vorläufigen Resultate dieser Versuche veröffentlicht.² In den nachfolgenden Zeilen soll nun die Darstellung des Trithiomethylphloroglucins, sein Verhalten sowie auch dasjenige des Trithiophloroglucins ausführlich beschrieben werden.

¹ Berl. Ber., 42, 2721 (1909).

² Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

Zunächst war festzustellen, ob die symmetrischen Trithioderivate den Phloroglucinen analog auch in der tautomeren Form reagieren können. Die Versuche ergaben, daß bei der Alkylierung mit Jodmethyl und Kali glatt die gleichen Trimethylverbindungen entstehen, welche sich auch bei der Einwirkung von Diazomethan bilden, so daß diese Äther wohl normal konstituiert sein müssen. Da weiterhin die symmetrischen Trithiophenole im Gegensatz zu den Phloroglucinen sich mit Alkohol und Salzsäure nicht alkylieren lassen, so kommen denselben die Eigenschaften eines nicht tautomerisierbaren normalen Phenols zu.

Die symmetrischen Trithiophenole liefern ferner Kondensationsprodukte mit drei Resten der Monochloressigsäure und oxydieren sich leicht zu höher schmelzenden, mehr oder minder stark gefärbten Produkten, die wahrscheinlich den Disulfiden der Merkaptane analog sind, aber wegen ihrer wenig verlockenden Eigenschaften nicht weiter untersucht wurden.

Es schien auch von Interesse, das Verhalten der oben erwähnten Trimethyläther der Trithiophenole gegenüber Salpetersäure zu untersuchen. Es wäre möglich, daß dieselben hierbei eine Oxydation erfahren unter Bildung von Sulfoxyden, beziehungsweise Sulfonen. Auch eine direkte Nitrierung war a priori nicht unwahrscheinlich und schließlich könnten Produkte entstehen, welche den substituierten Chinonen analog konstituiert wären. Der Versuch zeigte nun, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·4) in der Kälte die Reaktion ziemlich glatt zur Bildung von Mononitroderivaten führt, daß aber in der Wärme oder beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·52) beim Trithiomethylphloroglucin auch ein Mononitromonosulfoxyd sich bildet, in welchem letzterem die Stellung der neu entstandenen Sulfoxydgruppe noch nicht bestimmt ist.

Ferner liegen noch Anzeichen vor, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure sowohl beim Trithiophloroglucin als auch beim Trithiomethylphloroglucin noch andere Produkte entstehen. Die Mononitroderivate der Trithiophenole, beziehungsweise die bei der Reduktion derselben zu erwartenden Amidophenole sollen als Ausgangspunkt für weitere Versuche dienen.

Trithiomethylphloroglucin.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in gleicher Weise, wie dies Pollak und Carnio¹ für das Trithiophloroglucin angegeben haben.

5 g Toluoltrisulfochlorid² und 30 g Zinn werden in einem Rundkolben unter allmählichem Hinzufügen von 100 cm³ konzentrierter Salzsäure erwärmt und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher sich das Trithiomethylphloroglucin in Form weißer amorpher Flocken abscheidet, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Menge des verbleibenden eigenartig riechenden Produktes beträgt zirka 90% der theoretisch berechneten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 48 bis 51° C. (unkorrigiert). Es erwies sich als in Alkalien und Benzol leicht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich leicht, in Äther schwer löslich.

Die ursprünglich weiße Farbe dieser Verbindung geht beim längeren Stehen an der Luft allmählich in eine gelbe bis gelbrote über. Dieselbe Farbe besitzt das primäre Produkt, wenn bei der Darstellung überhitzter Wasserdampf verwendet wurde. Diese Farbenänderung beruht offenbar in allen Fällen auf der Bildung von Oxydationsprodukten (Polysulfiden). Analoge Umwandlungen erfolgen auch beim Aufbewahren der alkalischen Lösungen. Aus diesen erhält man, wenn sie mit Salzsäure zersetzt werden, zunächst noch weiße, aber schwächer riechende, nach längerem Stehen jedoch gelbliche Produkte. Der Schmelzpunkt der ausgefällten Proben steigt allmählich; so zeigt eine erst nach vier Monaten abgeschiedene Substanz einen Zersetzungspunkt von 260 bis 270° C. (unkorrigiert).

Das Umkrystallisieren der bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Verbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Es gelingt am leichtesten, wenn zunächst in kochendem Benzol gelöst wird, in welchem Lösungsmittel auch die nach nicht zu langer

¹ Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

² Berl. Ber., 14, 307 (1881).

Zeit aus der alkalischen Lösung ausgefallten Produkte, wenn auch nur teilweise, löslich sind. Die benzolische Lösung, welche von höher schmelzenden, vielleicht mitunter erst während des Kochens sich bildenden gelblichen Anteilen abfiltriert wurde, hinterläßt dann bei völligem Abdunsten eine Krystallmasse, die, in Alkohol gelöst, sich beim Erkalten in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 49 bis 53° C. (unkorrigiert) abscheidet. Die weiße flockige, sowie auch die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz zeigen in jeder Beziehung ein vollkommen identisches Verhalten und geben im Vakuum getrocknet bei der Analyse Werte, die mit der Formel $C_6H_2CH_3(SH)_3$ in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·1216 g amorphe Substanz gaben 0·1992 g Kohlendioxyd und 0·0484 g Wasser.

II. 0·2352 g amorphe Substanz gaben nach Asbóth 0·8735 g Bariumsulfat.

III. 0·1862 g krystallinische Substanz gaben 0·3039 g Kohlendioxyd und 0·0754 g Wasser.

IV. 0·2368 g krystallinische Substanz gaben nach Asbóth 0·8873 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 44·67 $\frac{0}{0}$, III. 44·51 $\frac{0}{0}$; H I. 4·42 $\frac{0}{0}$, III. 4·49 $\frac{0}{0}$; S II. 50·99 $\frac{0}{0}$, IV. 51·44 $\frac{0}{0}$; ber. für $C_6H_2CH_3(SH)_3$: C 44·68 $\frac{0}{0}$, H 4·25 $\frac{0}{0}$, S 51·06 $\frac{0}{0}$.

Das Trithiomethylphloroglucin liefert bei der Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel (Luftsauerstoff und Ferricyankali in alkalischer, Eisenchlorid und Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung, konzentrierte Salpetersäure) den früher erwähnten ähnliche Oxydationsprodukte. Ferner gibt es auf Zusatz von essigsauerm Blei einen gelben, bald in Rot übergehenden Niederschlag, der auch in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist.

Das Trithiomethylphloroglucin kann in das entsprechende Sulfo Säurechlorid zurückverwandelt werden, analog wie dies Zincke und Frohneberg¹ beim Dithiohydrochinon beobachtet haben. Eine kochend bereitete gesättigte Lösung (0·6 g Trithiomethylphloroglucin in 30 cm^3 Eisessig), in welche, ohne zu kühlen, Chlor längere Zeit eingeleitet wird, liefert anfangs eine gelbe Abscheidung, die aber bald wieder in Lösung geht.

¹ Berl. Ber., 42, 2728 (1909).

Wird hierauf nach einigen Stunden der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkrystallisiert, so scheiden sich schöne, farblose, rhombische Tafeln ab, die sich auf Grund des Schmelzpunktes 153° C. (unkorrigiert), des Mischschmelzpunktes und der Analysen der vakuumtrockenen Substanz als Toluoltrisulfoclorid erwiesen.

- I. 0·1896 g Substanz gaben 0·1496 g Kohlendioxyd und 0·0234 g Wasser.
- II. 0·2546 g Substanz gaben nach Carius 0·2851 g Silberchlorid.
- III. 0·2348 g Substanz gaben nach Carius 0·4251 g Bariumsulfat.

Gef. C 21·51⁰/₀, H 1·37⁰/₀, Cl 27·69⁰/₀, S 24·85⁰/₀; ber. für C₆H₂CH₃(SO₂Cl)₃:
C 21·68⁰/₀, H 1·29⁰/₀, Cl 27·48⁰/₀, S 24·77⁰/₀.

Das Trithiomethylphloroglucin geht nicht nur bei der reduzierenden Acetylierung, welche zunächst wegen der leichten Oxydierbarkeit vorgenommen wurde, sondern auch bei bloßem Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat leicht in eine Triacetylverbindung über. Die Ausbeute an dem sich hierbei bildenden Produkte betrug in beiden Fällen zirka 87⁰/₀ der theoretisch berechneten.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße, bei 93 bis 95° C. (unkorrigiert) schmelzende Nadeln erhalten, die sich als in Wasser unlöslich, in Chloroform, Eisessig, Benzol und Äther leicht löslich erwiesen.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanzen beider Darstellungen standen mit der Formel C₆H₂CH₃(SCOCH₃)₃ in guter Übereinstimmung.

- I. 0·2019 g Substanz gaben 0·3667 g Kohlendioxyd und 0·0819 g Wasser.
- II. 0·2540 g Substanz gaben 0·4616 g Kohlendioxyd und 0·1017 g Wasser.
- III. 0·2215 g Substanz gaben 0·4027 g Kohlendioxyd und 0·0882 g Wasser.
- IV. 0·2570 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5706 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 49·52⁰/₀, II. 49·56⁰/₀, III. 49·57⁰/₀; H I. 4·50⁰/₀, II. 4·44⁰/₀, III. 4·42⁰/₀; S IV. 30·48⁰/₀; ber. für C₆H₂CH₃(SCOCH₃)₃: C 49·68⁰/₀, H 4·45⁰/₀, S 30·57⁰/₀.

Auch das bereits teilweise oxydierte Trithiomethylphloroglucin konnte noch in das Triacetylderivat übergeführt werden, wenn auch mit schlechter Ausbeute. So gab 1 g eines gelb-

roten, bei 245 bis 250° C. (unkorrigiert) schmelzenden Produktes bei der Acetylierung 1·2 g des bei 93 bis 95° C. (unkorrigiert) schmelzenden Acetylderivates. Ebenso konnte auch aus einem Produkte, dessen Schmelzpunkt bei 285 bis 300° C. (unkorrigiert) lag, noch die Triacetylverbindung in geringer Menge erhalten werden.

Um das Trithiomethylphloroglucin näher zu charakterisieren, wurde es in ein Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure übergeführt.

Eine Lösung von 1 g Trithiomethylphloroglucin in 2 cm³ Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·27), mit einer Lösung von 1·7 g Monochloressigsäure in 2 cm³ derselben Kalilauge versetzt und einige Minuten schwach am Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten angesäuert, erstarrt unter starker Wärmeentwicklung zu einem weißen Brei, der durch Absaugen von der Lauge getrennt wird; aus diesem kann das Kondensationsprodukt durch Äther extrahiert oder zweckmäßiger durch öfteres Umkrystallisieren desselben aus Wasser rein dargestellt werden. Beim Erkalten der wässerigen Lösung fällt eine weiße Krystallmasse aus, die in Alkohol, Eisessig, Äther leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 197 bis 200° C. (unkorrigiert) zeigt. Die Ausbeute betrug zirka 83% der theoretisch berechneten Menge. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz gaben Werte, die mit der Formel C₆H₂CH₃(SCH₂COOH)₃ in guter Übereinstimmung standen.

- I. 0·2555 g Substanz gaben 0·4026 g Kohlendioxyd und 0·0882 g Wasser.
- II. 0·1947 g Substanz gaben nach Carius 0·3737 g Bariumsulfat.
- III. 0·3159 g Substanz gaben nach Carius 0·6063 g Bariumsulfat.
- IV. 0·2567 g Substanz gaben nach Carius 0·5012 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 42·970%; H I. 3·830%; S II. 26·350%, III. 26·350%, IV. 26·800%;
ber. für C₆H₂CH₃(SCH₂COOH)₃: C 43·090%, H 3·860%, S 26·520%.

Es wurde auch versucht, durch Titration die Anwesenheit von drei Karboxylgruppen in dem Kondensationsprodukte nachzuweisen, wobei es sich zeigte, daß der Verbrauch an Alkali die berechnete Menge etwas übersteigt, was möglicherweise auf eine teilweise Zersetzung des Kondensationsproduktes zurückzuführen ist.

- I. 0·4494 g vakuumtrockene Substanz verbrauchten in wässriger Lösung in der Wärme 0·2277 g KOH; berechnet: 0·2085 g.
 II. 0·3579 g vakuumtrockene Substanz verbrauchten in alkoholischer Lösung in der Wärme 0·1701 g KOH; berechnet: 0·1661 g.

Es konnte auch der Äthylester des Kondensationsproduktes des Trithiomethylphloroglucins dargestellt werden. 1 g analysenreines Kondensationsprodukt, in 10 cm³ absoluten Alkohols gelöst und mit Salzsäure gesättigt, liefert nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein braunes Öl. Nach dem Ausäthern, Waschen und völligen Verdunsten des Äthers trat bei einem Destillationsversuche Zersetzung ein. Es gelang jedoch unter Anwendung von flüssiger Kohlensäure, das Öl aus Chloroformlösung mit Petroläther in festem Zustande auszufällen. Das rasch abgesaugte, im Vakuum getrocknete Produkt zeigte den Schmelzpunkt von 30 bis 35° C. (unkorrigiert). Die Ausbeute betrug zirka 63⁰/₀ der theoretisch berechneten Menge.

Mit Rücksicht darauf, daß sich die Verbindung nur mit sehr großen Schwierigkeiten umkrystallisieren ließ und bei der Herstellung analysenreine Substanz zur Anwendung gekommen war, wurde der Ester ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen, wobei die vakuumtrockene Substanz mit der Formel C₆H₂CH₃(SCH₂COOC₂H₅)₃ in guter Übereinstimmung stehende Werte lieferte.

- I. 0·2675 g Substanz gaben 0·4976 g Kohlendioxyd und 0·1427 g Wasser.
 II. 0·1824 g Substanz gaben nach der von Kaufler modifizierten Zeisel'schen Methode 0·2812 g Jodsilber.

Gef. C 50·72⁰/₀, H 5·92⁰/₀, OC₂H₅ 29·55⁰/₀; ber. für C₆H₂CH₃(SCH₂COOC₂H₅)₃:
 C 51·12⁰/₀, H 5·82⁰/₀, OC₂H₅ 30·26⁰/₀.

Sowohl mit Diazomethan in ätherischer, als auch mit Jodmethyl in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht aus dem Trithiomethylphloroglucin leicht ein Trimethyläther. Bei der Einwirkung von Salzsäure und Methylalkohol bleibt es jedoch unverändert, wie dies der Mischschmelzpunkt des verbleibenden Produktes mit der ursprünglichen Substanz (48 bis 54° C. unkorrigiert) zeigt.

2·5 g Trithiomethylphloroglucin wurden mit Diazomethan (aus 15 cm^3 Nitrosomethylurethan) behandelt. Es trat sofort lebhaftere Reaktion ein. Der nach einiger Zeit noch gelb gefärbte Äther hinterließ nach dem Abdestillieren weiße Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 61 bis 63° C. (unkorrigiert) gaben.

1 g Trithiomethylphloroglucin, in 25 cm^3 einer zehnpromzentigen methylalkoholischen Kalilauge gelöst, mit 4 g Jodmethyl versetzt, eine Stunde am Wasserbade gelinde erwärmt, lieferte beim Erkalten ein Haufwerk weißer Nadeln. Dieses Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisiert. Sowohl der Schmelzpunkt als auch der Mischschmelzpunkt mit dem bei der Einwirkung von Diazomethan erhaltenen Produkte lag bei 61 bis 63° C. (unkorrigiert).

Bei beiden Darstellungsmethoden war die Ausbeute fast theoretisch.

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol. Die Oxydation derselben mit Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd sowie Bromierungen sollen noch weiter untersucht werden.

Die Analysen von vakuumtrockenen Substanzen beider Darstellungen stimmten mit der Formel $C_6H_2CH_3(SCH_3)_3$ überein.

I. 0·2011 g Substanz gaben 0·3842 g Kohlendioxyd und 0·1109 g Wasser.

II. 0·2820 g Substanz gaben 0·5383 g Kohlendioxyd und 0·1558 g Wasser.

Gef. C I. 52·10 $\frac{0}{0}$, II. 52·05 $\frac{0}{0}$; H I. 6·12 $\frac{0}{0}$, II. 6·13 $\frac{0}{0}$; ber. für $C_6H_2CH_3(SCH_3)_3$:
C 52·17 $\frac{0}{0}$, H 6·08 $\frac{0}{0}$.

Der Trimethyläther des Trithiomethylphloroglucins ergab bei der Nitrierung je nach der Reaktionstemperatur und Konzentration der Salpetersäure verschiedene Produkte. Der Äther wurde stets in Eisessig gelöst und hierauf entweder mit konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 oder rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 versetzt. Bei beiden Säurekonzentrationen erfolgte die Nitrierung zunächst in der Weise, daß 0·6 g Trimethyläther in 4 cm^3 Eisessig unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht und

hierauf unter Wasserkühlung noch vor dem Abscheiden von größeren Krystallmengen (bei zirka 30°) mit 2 cm^3 konzentrierter, beziehungsweise rauchender Salpetersäure versetzt wurden. Nach dem Aufhören der Reaktion und Ablassen der rot gefärbten Flüssigkeit wird das Reaktionsgemenge in zirka 15 cm^3 Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich ein allmählich erstarrendes Öl ab. Ganz analoge Nitrierungen wurden auch bei 80° vorgenommen, wobei jedoch zum Auflösen derselben Menge des Trimethyläthers bloß 2 cm^3 Eisessig dienen und beim Eingießen in Wasser sich kein Öl, sondern nach kurzer Zeit bereits Krystalle abschieden. Das Filtrat der ersten Abscheidungen lieferte ins Vakuum gestellt in allen Fällen noch weitere Substanzmengen. Es zeigte sich, daß beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur überwiegend eine Verbindung vom Schmelzpunkte 84 bis 87°C . (unkorrigiert) entsteht. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug hierbei bis 80% der theoretisch berechneten Menge. Wurde die Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure in der Wärme vorgenommen oder mit rauchender Salpetersäure ohne Erwärmung, so bildete sich neben kleinen Mengen des vorgenannten Stoffes in erster Linie ein Produkt vom Schmelzpunkt $178\cdot5$ bis $179\cdot5^{\circ}\text{C}$. (unkorrigiert). Die Menge des bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entstehenden Rohproduktes betrug bis 85% der theoretischen. Wenn endlich rauchende Salpetersäure in der Wärme zur Anwendung kam, so wurde neben geringen Mengen des zuletzt genannten Produktes eine Substanz vom Schmelzpunkt 235 bis 237°C . (unkorrigiert) erhalten. Die verschiedenen Verbindungen konnten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden.

Das bei 84 bis 87°C . schmelzende Produkt liefert aus Alkohol umkrystallisiert schöne, gelbe, prismatische Kryställchen und erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Petroläther und Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde es mit blauer Farbe aufgenommen.

Auf Grund der Analysen der vakuumtrockenen Substanz muß dieselbe als ein Mononitroderivat des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers angesehen werden.

- I. 0·1934 g Substanz gaben 0·3055 g Kohlendioxyd und 0·0905 g Wasser.
 II. 0·1452 g Substanz gaben 0·2306 g Kohlendioxyd und 0·0655 g Wasser.
 III. 0·2776 g Substanz gaben 12·8 cm³ trockenen Stickstoff bei 19° C. und 750 mm Druck.
 IV. 0·1404 g Substanz gaben nach Carius 0·3524 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 43·07⁰/₀, II. 43·31⁰/₀; H I. 5·19⁰/₀, II. 5·01⁰/₀; N III. 5·31⁰/₀;
 S IV. 34·46⁰/₀; ber. für C₆HCH₃NO₂(SCH₃)₃: C 43·63⁰/₀, H 4·72⁰/₀,
 N 5·09⁰/₀, S 34·90⁰/₀.

Die Verbindung vom Schmelzpunkte 178·5 bis 179·5° C. schied sich aus Alkohol in Form feiner gelber Nadelchen ab und erwies sich als in Äther und Petroläther schwer, in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit violetter Farbe auf.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz, welche auch bei 100° keine weitere Gewichtsabnahme zeigte, ergaben Werte, die mit der Formel C₆HCH₃NO₂(SCH₃)₂SOCH₃ in guter Übereinstimmung standen, folglich die Entstehung eines Mono-sulfoxydes des früher beschriebenen Mononitroderivates des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers bewiesen.

- I. 0·1555 g Substanz gaben 0·2336 g Kohlendioxyd und 0·0613 g Wasser.
 II. 0·2359 g Substanz gaben 0·3569 g Kohlendioxyd und 0·0963 g Wasser.
 III. 0·2842 g Substanz gaben 0·4265 g Kohlendioxyd und 0·1180 g Wasser.
 IV. 0·1782 g Substanz gaben 0·2678 g Kohlendioxyd und 0·0729 g Wasser.
 V. 0·1270 g Substanz gaben 5·75 cm³ trockenen Stickstoff bei 23° C. und 746 mm Druck.
 VI. 0·1847 g Substanz gaben 8·5 cm³ trockenen Stickstoff bei 20° C. und 731 mm Druck.
 VII. 0·1720 g Substanz gaben nach Carius 0·4090 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 40·97⁰/₀, II. 41·26⁰/₀, III. 40·92⁰/₀, IV. 40·98⁰/₀; H I. 4·38⁰/₀,
 II. 4·53⁰/₀, III. 4·61⁰/₀, IV. 4·54⁰/₀; N V. 5·12⁰/₀, VI. 5·16⁰/₀;
 S VII. 32·65⁰/₀; ber. für C₆HCH₃NO₂(SCH₃)₂SOCH₃: C 41·23⁰/₀,
 H 4·46⁰/₀, N 4·81⁰/₀, S 32·98⁰/₀.

Die Aufklärung der Konstitution der bei 235 bis 237° C. schmelzenden Substanz, welche in Eisessig, Chloroform, Äther und verdünntem Alkohol leicht löslich ist und mit konzentrierter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen eine

gelbe Färbung gibt, muß erst einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Trithiophloroglucin.

Auch das bereits an anderem Orte beschriebene¹ Trithiophloroglucin konnte ähnlich wie das Trithiomethylphloroglucin in krystallinische Form übergeführt werden. Die bei der Wasserdampfdestillation sich abscheidenden Flocken wurden zu diesem Behufe in Benzol gelöst und schieden sich bei völligem Abdunsten dieses Lösungsmittels in Form weißer Krystalle ab, die, in Alkohol gelöst, beim Erkalten schöne, bei 57 bis 60° C. (unkorrigiert) schmelzende weiße Nadeln lieferten (l. c. 56 bis 58°).

Auch diese Verbindung gab, analog wie das Trithiomethylphloroglucin mit Chlor behandelt, das Trisulfosäurechlorid in Form seidenglänzender Nadeln vom Schmelzpunkte 184° C. (unkorrigiert).²

Das Triacetylprodukt des Trithiophloroglucins, welches seinerzeit nur durch reduzierende Acetylierung erhalten wurde, konnte nun auch analog wie dasjenige des Trithiomethylphloroglucins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt werden.

Die so entstandene Triacetylverbindung des Trithiophloroglucins gab aus Alkohol umkrystallisiert weiße Nadeln, die den Schmelzpunkt von 73 bis 74° C. (unkorrigiert) zeigten, welchen auch das bei der reduzierenden Acetylierung dargestellte Produkt aufwies.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz standen mit der Formel $C_6H_3(SCOCH_3)_3$ in guter Übereinstimmung.

I. 0·1999 g Substanz gaben 0·3501 g Kohlendioxyd und 0·0791 g Wasser.

II. 0·2432 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5735 g Bariumsulfat.

Gef. C 47·76⁰/₀, H 4·39⁰/₀, S 32·38⁰/₀; ber. für $C_6H_3(SCOCH_3)_3$: C 48·00⁰/₀
H 4·00⁰/₀, S 32·00⁰/₀.

¹ Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

² Jackson und Wing, Amer. Chem. Journ. 9, 329 (1888).

Auch das Kondensationsprodukt des Trithiophloroglucins mit Monochloressigsäure konnte ähnlich wie das des Trithiomethylphloroglucins gewonnen werden. Dasselbe stellt, analog gereinigt, weiße seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 179 bis 180° C. (unkorrigiert) dar, die in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Verbindung lieferte nach dem Trocknen im Vakuum mit der Formel $C_6H_3(SCH_2COOH)_3$ übereinstimmende Zahlen.

- I. 0·2720 g Substanz gaben 0·4103 g Kohlendioxyd und 0·0811 g Wasser.
- II. 0·2674 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5360 g Bariumsulfat.
- III. 0·2739 g Substanz gaben nach Asbóth 0·5508 g Bariumsulfat.
- IV. 0·1989 g Substanz gaben nach Carius 0·3940 g Bariumsulfat.

Gef. C I. 41·13⁰/₀; H I. 3·31⁰/₀; S II. 27·52⁰/₀, III. 27·61⁰/₀, IV. 27·20⁰/₀;
ber. für $C_6H_3(SCH_2COOH)_3$: C 41·37⁰/₀, H 3·44⁰/₀, S 27·58⁰/₀.

Die Titration ergab auch hier ein ähnliches Resultat wie beim Trithiomethylphloroglucin:

0·2602 g des vakuumtrockenen Kondensationsproduktes verbrauchten in wässriger Lösung in der Wärme 0·1339 g KOH; berechnet 0·1256 g.

Dieses Kondensationsprodukt des Trithiophloroglucins gab einen öligen Äthylester, der noch leichter löslich war als das entsprechende Derivat des Trithiomethylphloroglucins. Nach analoger Reinigung gab der Ester, welcher bereits bei Zimmertemperatur schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum der Analyse unterworfen, mit der Formel $C_6H_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$ übereinstimmende Werte.

- I. 0·1988 g Substanz gaben 0·3641 g Kohlendioxyd und 0·1035 g Wasser.
- II. 0·1820 g Substanz gaben nach Zeisel-Kaufler 0·2912 g Jodsilber.

Gef. C 49·94⁰/₀, H 5·78⁰/₀, OC_2H_5 30·67⁰/₀; ber. für $C_6H_3(SCH_2COOC_2H_5)_3$:
C 50·00⁰/₀, H 5·55⁰/₀, OC_2H_5 31·25⁰/₀.

Auch der bereits l. c. beschriebene Trimethyläther des Trithiophloroglucins läßt sich leicht nitrieren.

0·6 g, in 4 cm³ Eisessig unter mäßigem Erwärmen gelöst, mit 2 cm³ konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 unter Kühlung versetzt und analog, wie dies bereits

bei der Nitrierung des Trithiomethylphloroglucintrimethyläthers beschrieben wurde, weiter behandelt, geben ein Reaktionsprodukt, dessen Menge etwa 75⁰/₀ der theoretischen beträgt. Aus dem Rohprodukte kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol eine in dunkelgelben feinen Nadeln krystallisierende Verbindung gewonnen werden, die sich beim Erwärmen zunächst rot färbt und hierauf den konstanten Schmelzpunkt von 148 bis 150° C. (unkorrigiert) zeigt. Dieselbe ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol leicht, in Petroläther und Äther schwer löslich und färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zuerst grünlich, dann blau.

Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz bewiesen, daß sich hier ein Mononitroprodukt des Trithiophloroglucintrimethyläthers gebildet hatte.

- I. 0·1911 g Substanz gaben 0·2893 g Kohlendioxyd und 0·0788 g Wasser.
 - II. 0·1840 g Substanz gaben 8·5 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 21° C. und 724 *mm* Druck.
 - III. 0·1788 g Substanz gaben nach Carius 0·4744 g Bariumsulfat.
- Gef. C 41·28⁰/₀, H 4·57⁰/₀, N 5·10⁰/₀, S 36·43⁰/₀; ber. für C₆H₂NO₂(SCH₃)₃:
C 41·37⁰/₀, H 4·21⁰/₀, N 5·36⁰/₀, S 36·78⁰/₀.

Der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure bei 80°, beziehungsweise von rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur soll erst genauer untersucht werden.