

# Über substituierte meta-Dimerkaptobenzole.

## V. Mitteilung über mehrwertige Merkaptane der Benzolreihe

von

**J. Pollak** und **A. Wienerberger.**

(Mit 1 Textfigur.)

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

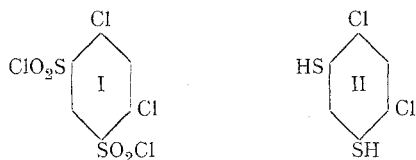
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Behufs Erweiterung unserer Kenntnisse über aromatische Merkaptane war die Darstellung von mehrwertigen Merkaptanen, in denen sich noch anderweitige Substituenten befinden, wünschenswert. Als Ausgangsmaterial für derartige Verbindungen erschien die aus dem Resorzin durch H. Fischer<sup>1</sup> seinerzeit dargestellte Resorzindisulfosäure geeignet. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz derselben erfolgte in Übereinstimmung mit bereits vielfach gemachten Beobachtungen neben der Chlorierung der Sulfogruppen auch ein Austausch der Hydroxylreste gegen Chlor. Die Untersuchung des hiebei entstehenden Dichlorbenzoldisulfochlorides führte zunächst zum Nachweis der bisher experimentell noch nicht ermittelten Stellung der Sulfogruppen in der Resorzindisulfosäure. Das Dichlorbenzoldisulfochlorid wurde nämlich, ähnlich wie in der letzten Mitteilung das Dimethylmerkaptobenzoldisulfochlorid, ebenfalls nach dem von H. Meyer ausgearbeiteten Verfahren<sup>2</sup> mit Thionylchlorid im

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 2, 331 (1881).

<sup>2</sup> Siehe Meyer und Schlegl, Monatshefte für Chemie, 34, 565 (1913) und Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke 120F 32721 und 120F 32872.

Rohre behandelt, wobei das bekannte symmetrische Tetrachlorbenzol entstand. Hierdurch erscheint es erwiesen, daß bei der Sulfurierung die Sulfogruppen in die Parastellung zu den beiden Hydroxylresten des Resorzins eintreten, das Chlorid folglich als Dichlor-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6 (I) aufzufassen ist. Hierbei wird nur angenommen, daß bei der Einwirkung des Thionylchlorides kein Stellungswechsel der Substituenten erfolgt.



Der vorstehend nachgewiesene Verlauf der Sulfurierung war a priori nicht sicher vorauszusehen, da die beiden  $\text{SO}_3\text{H}$  Gruppen immerhin auch die Stellen 2 und 4 einnehmen hätten können, ähnlich wie dies nach den Angaben der Literatur in der aus dem Metaxylole als Hauptreaktionsprodukt entstandenen Disulfosäure der Fall ist.

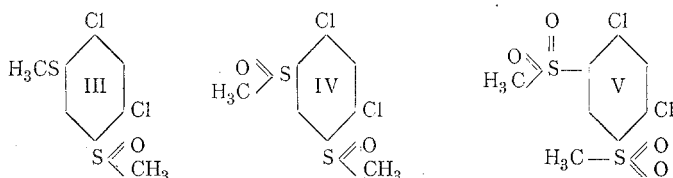
Das Dichlor-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6 konnte durch Reduktion in das Dichlor-1,3-dimercapto-4,6-benzol (II) übergeführt werden. Aus diesem wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt, die zum Teil zur Charakterisierung, zum Teil für weitere synthetische Versuche dienen sollen. Hier möge nur auf einige derselben hingewiesen werden.

Zunächst muß das Dichlor-1,3-di-(methylmerkapto)-4,6-benzol erwähnt werden, welches sich mit einem von Zincke und Krüger<sup>1</sup> aus dem Dimethyläther des Dithioresorcins erhaltenen Chlorierungsprodukte identisch erwies. Die genannten Forscher hatten nämlich beobachtet, daß der Dimethyläther des Dithioresorcins sich unter Bedingungen leicht chlorieren läßt, unter denen das entsprechende Derivat des Dithiohydrochinons nicht substituiert wird. Da nun im letzteren die Parastellen zu den  $\text{SCH}_3$ -Resten nicht frei sind, wohl aber

<sup>1</sup> Berl. Ber., 45, 3475 (1912).

die Ortho- und Metastellungen, im leicht chlorierbaren Dithioresorcin hingegen die Parastellen frei sind, zogen sie den Schluß, daß der Eintritt des Halogens zunächst und am leichtesten in die Parastellung zum  $\text{SCH}_3$ -Reste erfolgt. Durch die Identifizierung des von Zincke und Krüger erhaltenen Produktes mit dem oben erwähnten Äther des Dichlor-1,3-dimerkaptobenzols, in welchem die Stellung der Substituenten durch die Darstellungsweise gegeben ist, erscheint die von den genannten Forschern gemachte Annahme vollkommen bestätigt.

Weiterhin konnten aus dem Dimethyläther des Dichlordimerkaptobenzols bei entsprechender Oxydation in Übereinstimmung mit analogen Beobachtungen von Fries, respektive Zincke<sup>1</sup> und ihren Mitarbeitern ein Monosulfoxyd (III) ein Disulfoxyd (IV) und ein Disulfon (V)



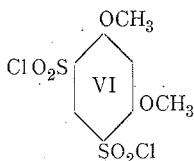
erhalten werden. Während die Konstitution des erst- und des letztgenannten Körpers bereits durch die Analyse gegeben war, ließ sich die des Disulfoxydes entsprechend den Beobachtungen von Fries und Vogt<sup>2</sup> durch Reduktion desselben zum Dimethyläther ermitteln. Bei diesem Anlasse muß noch betont werden, daß auch die Einwirkung von Salpetersäure auf den Dimethyläther des Dichlordimerkaptobenzols bloß zu Oxydationsprodukten führte und keine Nitroderivate isoliert werden konnten. Es ist dies nicht auffällig, wenn man berücksichtigt, daß die Nitrierung bei Äthern der aromatischen Merkaptane im allgemeinen in der Parastellung zum  $\text{SCH}_3$ -Reste erfolgt und daß derartige Parastellungen in der vorliegenden Verbindung nicht mehr frei vorhanden sind.

<sup>1</sup> Fries und Volk, Berl. Ber., 42, 1174 (1909); Fries und Vogt, Ann. d. Ch., 381, 321 (1911); Zincke und Dahm, Berl. Ber., 45, 3462 (1912); Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3477 (1912).

<sup>2</sup> L. c.

Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid könnten die Wasserstoffatome der beiden Mercaptangruppen gegen Pikrylreste ausgetauscht werden; das dabei erhaltene Pikrylderivat ist für weitere synthetische Versuche bestimmt.

Durch Methylieren des Resorcindisulfosauren Kaliums sowie durch Sulfurieren des Resorcindimethyläthers mit konzentrierter oder mit rauchender Schwefelsäure (20% Anh.) entstand stets ein und dieselbe Dimethoxybenzoldisulfosäure, wie dies die Identität des in allen drei Fällen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Kaliumsalze dargestellten Dimethoxybenzoldisulfochlorides erwies. Die erstgenannte Darstellungsmethode ist insoweit von Interesse, als sich aus derselben die Stellung der Substituenten ergibt. Das Dimethoxybenzoldisulfochlorid enthält folglich unter dem bereits früher angeführten Vorbehalte, daß nämlich bei der Einwirkung von Thionylchlorid kein Stellungswechsel stattfindet, die Sulfochloridgruppen ebenfalls in den beiden Parastellungen zu den zwei Methoxylresten, hat also die Formel VI.

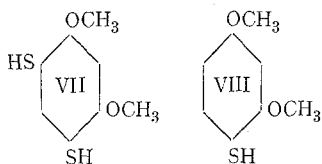


Diese Annahme erscheint wohl auch durch den oben besprochenen Verlauf der Sulfurierung des Resorcindimethyläthers mit gewöhnlicher Schwefelsäure bestätigt. Die Entstehung einer Disulfosäure bei diesem Vorgange weist eben auch darauf hin, daß die beiden Sulfogruppen in gleichwertige Stellen eintreten.

Auch das Dimethoxybenzoldisulfochlorid wurde ähnlich wie das Dichlorbenzoldisulfochlorid mit Thionylchlorid im Rohre erhitzt, in der Erwartung, hierbei zum symmetrischen Dichlorresorcindimethyläther<sup>1</sup> zu gelangen. Die Reaktion nahm jedoch einen anderen Verlauf, dessen Besprechung einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben muß.

<sup>1</sup> Hönig, Berl. Ber., 11, 1039 (1878).

Bei der Reduktion des 1, 3-Dimethoxybenzol-4, 6-disulfchlorids waren ziemliche Schwierigkeiten zu überwinden und nur unter bestimmten Umständen konnte das Dimethoxy-1, 3-dimerkpto-4, 6-benzol (VII) in guter Ausbeute erhalten werden. Anlässlich der Durchführung der Reduktionsversuche zeigte es sich, daß die Sulfochloridgruppen oder die durch Reduktion aus denselben entstandenen Merkaptanreste durch die paraständigen Methoxygruppen ziemlich stark gelockert werden, indem bei lang andauernder Reduktion ein Monomerkaptan des Resorcindimethyläthers (VIII), respektive der



letztere selbst entstehen. Sowohl aus dem Dimethoxy-1, 3-dimerkpto-4, 6-benzol als auch aus dem Dimethoxy-1, 3-merkpto-4-benzol wurde eine Reihe von Derivaten hergestellt, die zur Charakterisierung der beiden Produkte dienen sollen, beziehungsweise vielleicht auch als Ausgangsmaterial für eine weitere Untersuchung Anwendung finden können.

### Dichlor-1, 3-dimerkpto-4, 6-benzol.

Resorcin wurde nach den Angaben von H. Fischer<sup>1</sup> mit rauchender Schwefelsäure (zirka 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Anh.) sulfuriert. Das Sulfurierungsprodukt gab, nach dem Behandeln mit Barium- und hierauf mit Kaliumkarbonat, beim Eindampfen das in der Literatur bereits beschriebene Kaliumsalz der Resorcindisulfosäure. Nach gutem Trocknen, Pulverisieren und Verrühren mit der dreifachen Menge Phosphorpentachlorid wurde dasselbe im Ölbad durch 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, nach dem Abkühlen mit Wasser angerührt und einige Zeit stehen gelassen, lieferte ein braunes, pulveriges Rohchlorid, und zwar entstanden aus 100 g Kaliumsalz 90 g desselben. Die Reinigung

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 331 (1881).

des abgesaugten Produktes erfolgte zunächst durch Auslaugen mit wenig Äther, wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen und das Chlorid beim Absaugen am Filter verblieb. Dasselbe ist im Wasser unlöslich, in Benzol, Essigäther, Äther und kochendem Ligroin leicht löslich. Das Chlorid schied sich, aus Ligroin umkrystallisiert, in Form derber, kurzer, weißer Nadeln ab, die den konstanten Schmelzpunkt 122 bis 123° zeigten. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche darauf hinweisen, daß bei der Chlorierung aus resorcindisulfo-saurem Kalium das Dichlorbenzoldisulfochlorid entstanden war.

0·2038 g Substanz: 0·1547 g Kohlendioxyd, 0·0125 g Wasser.

4·665 mg Substanz: 3·56 mg Kohlendioxyd, 0·38 mg Wasser (nach Pregl).<sup>1</sup>

0·1262 g Substanz: 0·2119 g Silberchlorid (nach Carius).

0·1868 g Substanz; 0·3088 g Silberchlorid, 0·2579 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$ :

Ber. C 20·93; H 0·59; Cl 41·23; S 18·64.

Gef. C 20·70, 20·81; H 0·69, 0·91; Cl 41·54, 40·90; S 18·97.

Um den Stellungsnachweis für die Substituenten zu erbringen, wurden 3 g dieses Chlorids mit 9 g Thionylchlorid im Einschmelzrohre durch 12 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohre baumartig verzweigte, große, weiße Krystallnadeln. Das von den Krystallen abge-gossene Thionylchlorid wurde mit Eis zersetzt, der hierbei entstehende Niederschlag abgesaugt und mit den Krystallnadeln vereinigt.

Die Verbindung läßt sich aus Benzol oder noch besser aus Ligroin umkrystallisieren und scheidet sich hierbei in langen weißen Nadeln ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigen dieselben einen konstanten Schmelzpunkt von 137 bis 141°; die Analyse der vacuumtrockenen Substanz stimmte auf die Formel eines Tetrachlorbenzols.

---

<sup>1</sup> Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen hatte Herr Univ.-Assistent Dr. Lieb in Graz die Freundlichkeit auszuführen und sprechen wir ihm für seine Mühewaltung auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

4·496 mg Substanz: 5·57 mg Kohlendioxyd, 0·50 mg Wasser (nach Pregl).  
 0·2008 g Substanz: 0·5369 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl_4$ : Ber. C 33·36; H 0·93; Cl 65·71.  
 Gef. C 33·79; H 1·24; Cl 66·15.

Diese Verbindung konnte mit dem symmetrischen Tetrachlorbenzol durch die Analysen, das den Angaben der Literatur entsprechende Verhalten beim Umkrystallisieren aus Benzol und durch die Übereinstimmung des Schmelzpunktes<sup>1</sup> identifiziert werden. In dem Dichlorbenzoldisulfochlorid befinden sich folglich die vier Substituenten in der Stellung 1, 3, 4, 6. Da die beiden Chloratome entsprechend der Entstehung aus Resorcin die Stellen 1, 3 einnehmen, so verbleiben für die beiden Sulfochloridgruppen nur die Stellen 4, 6.

Je 5 g dieses Chlorides wurden mit 75 g Zinn und 200 g konzentrierter Salzsäure in einem geräumigen Rundkolben eine halbe Stunde lang gekocht. Das hierbei entstehende Dichlor-1,3-dimerkapto-4,6-benzol konnte mit gespanntem Dampf übertrieben werden, wobei es sich im Kühler in Form weißer, krystallinischer Schuppen ansetzte. Die Ausbeute war nahezu gleich der theoretisch berechneten. Die Verbindung ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, siedendem Ligroin, schwerer löslich in Alkohol. Aus Ligroin krystallisiert dieselbe in prächtigen, derben, hellgelben Nadeln, die strahlig angeordnet sind. Nach dem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurde der konstante Schmelzpunkt bei 113 bis 115° beobachtet. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2Cl_2(SH)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1601 g Substanz: 0·2026 g Kohlendioxyd, 0·0302 g Wasser.  
 0·2533 g Substanz: 0·5532 g Bariumsulfat (nach Carius).  
 0·2237 g Substanz: 0·3069 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2(SH)_2$ : Ber. C 34·11; H 1·91; S 30·38; Cl 33·60.  
 Gef. C 34·51; H 2·11; S 30·00; Cl 33·94.

<sup>1</sup> Beilstein und Kühlberg, Ann. d. Ch., 152, 247 (1869); Gnehm und Bänzinger, Ann. d. Ch., 296, 67 (1896).

Je ein Teil des Dichlordimerkaptobenzols wurde in zwei Volumteilen Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·27) gelöst und heiß in eine Lösung von 0·9 Teilen Monochloressigsäure in zwei Volumteilen derselben Lauge gegossen. Beim Ansäuern schied sich das Dichlor-1,3-di-(carboxy-methylmerkpto)-4,6-benzol in Form einer weißen Masse ab. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther, Eisessig, schwer löslich in Ligroin und siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Chloroform; aus siedendem Wasser krystallisiert die Substanz in Form weißer, seidenartiger Nadeln, die wie Asbest verfilzt sind und den konstanten Schmelzpunkt 200 bis 204° zeigen. Die Analyse der vacuumtrockenen Verbindung gab Werte, welche auf die Formel  $C_6H_2Cl_2(SCH_2COOH)_2$  stimmten.

0·1584 g Substanz: 0·2116 g Kohlendioxyd, 0·0425 g Wasser.

$C_6H_2Cl_2(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 36·68; H 2·46.

Gef. C 36·43; H 3·00.

Ein Teil Merkaptan wurde mit einem Teil geschmolzenen Kaliumazetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Steigrohr erhitzt und hierauf in Wasser gegossen, wobei sich das Dichlor-1,3-di-(acetyl-merkpto)-4,6-benzol alsbald in krystallinischer Form abschied. Aus Alkohol krystallisiert es in langen Nadeln, die zu schönen Blättern vereinigt sind und den konstanten Schmelzpunkt von 64 bis 67° zeigen. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Essigäther, Chloroform, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2Cl_2(SCOCH_3)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·2212 g Substanz: 0·3300 g Kohlendioxyd, 0·0573 g Wasser.

$C_6H_2Cl_2(SCOCH_3)_2$ : Ber. 40·66; H 2·73.

Gef. 40·71; H 2·90.

Eine Molekel des Merkaptans, respektive 2 Molekel Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst, die beiden Lösungen zusammengewaschen und hierauf einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Dichlor-1,



3-di-(pikryl-merkapt)-4, 6-benzol in Form eines gelben Pulvers ab. Dasselbe ist leicht löslich in Essigäther, Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Zur Analyse wurde es aus kochendem Benzol umkrystallisiert, aus dem es beim Erkalten in Form kleiner, lebhaftgelber Krystallnadeln vom konstanten Schmelzpunkt 272 bis 274° ausfällt. Die vacuumtrockene Substanz gab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2Cl_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·2385 g Substanz: 0·1033 g Silberchlorid und 0·1771 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. Cl 11·20; S 10·13.  
Gef. Cl 10·71; S 10·20.

Eine Molekel des Merkaptans wurde in einer annähernd normalen Lösung von 2 Molekeln Kaliumhydroxyd gelöst, mit 2 Molekeln chlorkohlensaurem Äthyl versetzt und unter Kühlung längere Zeit geschüttelt. Alsbald schieden sich weiße Blättchen des Dichlor-1, 3-di-(carboäthoxy-merkapt)-4, 6-benzols ab, deren Menge zirka 90% der theoretisch berechneten betrug. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Ligroin, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, weniger leicht in Alkohol, aus welchem sie beim Abkühlen in Form weißer rechteckiger, perlmutterartig glänzender Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 50 bis 52° auskrystallisiert. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2Cl_2(SCOOC_2H_5)_2$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·3444 g Substanz: 0·5113 g Kohlendioxyd, 0·1060 g Wasser.

$C_6H_2Cl_2(SCOOC_2H_5)_2$ : Ber. C 40·55; H 3·41.  
Gef. C 40·49; H 3·44.

Das Merkaptan wurde in konzentrierter alkalischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt; es erfolgte hierbei lebhafte Reaktion und unter Aufkochen schied sich der Äther in weißen Flocken ab; die Ausbeute entsprach nahezu der theoretisch berechneten. Das

so erhaltene Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapt)-4, 6-benzol ist leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Ligroin, Eisessig und Alkohol; aus letzterem krystallisiert die Verbindung in schönen weißen Nadeln, welche den konstanten Schmelzpunkt von 123 bis 125° zeigen. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2Cl_2(SCH_3)_2$  berechneten übereinstimmen.

0·2234 g Substanz: 0·3282 g Kohlendioxyd, 0·0731 g Wasser.

4·390 mg Substanz: 6·43 mg Kohlendioxyd, 1·37 mg Wasser (nach Pregl).

0·1986 g Substanz: 0·2415 g Silberchlorid, 0·3846 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·3162 g Substanz: 0·6186 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2(SCH_3)_2$ :

Ber. C 40·15;            H 3·37;            S 26·82;            Cl 29·66.

Gef. C 40·07, 39·95; H 3·66, 3·49; S 26·60, 26·88; Cl 30·08.

Zincke und Krüger haben in letzter Zeit durch Chlorierung des Dithioresorcindimethyläthers eine Verbindung von derselben Zusammensetzung erhalten. Dieselbe wurde nach ihren Angaben<sup>1</sup> dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt von 123 bis 124° (Zincke und Krüger 123°). Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapt)-4, 6-benzol lag bei 123 bis 124°, wodurch die Identität beider Verbindungen erwiesen erscheint.

Der Methyläther des Dichlordimerkaptobenzols wurde der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure unterworfen, wobei jedoch nicht wie beim Äther des Trithiophlorogluzins<sup>2</sup> eine Nitrierung, sondern lediglich eine Oxydation vor sich geht. 0·6 g Äther wurden in 4 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in die heiße Lösung 2 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·40) eingetragen. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich eine weiße Kry stallmasse ab. Dieselbe ist in allen üblichen Lösungsmitteln organischer Natur sehr leicht löslich; aus Ligroin krystallisiert sie in Form schöner, büschelförmig angeordneter, schwach

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

gelblich gefärbter Nadeln, die den konstanten Schmelzpunkt von 122 bis 123° zeigten. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche darauf hinweisen, daß bei der Oxydation ein Monosulfoxyd des Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapto)-4, 6-benzols entstanden ist.

0·2310 g Substanz: 0·3148 g Kohlendioxyd, 0·0665 g Wasser.

0·1566 g Substanz: 0·2130 g Kohlendioxyd, 0·0503 g Wasser.

0·1468 g Substanz: 0·2684 g Bariumsulfat (nach Pregl).

0·2291 g Substanz: 0·2635 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2SCH_3SOCH_3$ :

Ber. C 37·63; H 3·16; S 25·14; Cl 27·80.

Gef. C 37·17, 37·10; H 3·22, 3·59; S 25·12; Cl 28·45.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von einem Gemische von einem Teil konzentrierter Salpetersäure und zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure oder von Perhydrol auf das Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapto)-4, 6-benzol nimmt dasselbe 2 Atome Sauerstoff auf, wobei in allen drei Fällen ein und dieselbe Verbindung entsteht.

0·6 g Dichlor-di-(methylmerkapto)-benzol wurden in 4  $cm^3$  Eisessig gelöst, in die heiße Lösung 2  $cm^3$  rauchende Salpetersäure eingetragen, das Reaktionsgemisch nach einer halben Stunde in Wasser gegossen. Es schieden sich nach längerem Stehen schwachgelblich gefärbte Krystalle ab, die leicht löslich sind in Chloroform, Äther, Eisessig, weniger leicht in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Essigäther. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Substanz in Form perlmutterartig glänzender Schuppen mit dem konstanten Schmelzpunkt von 264 bis 266°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche auf die Formel  $C_6H_2Cl_2(SCH_3)_2O_2$  stimmen.

0·2055 g Substanz: 0·2665 g Kohlendioxyd, 0·0596 g Wasser.

$C_6H_2Cl_2(SCH_3)_2O_2$ : Ber. C 35·41; H 2·97.

Gef. C 35·37; H 3·24.

1 g des Dichlor-di-(methylmerkapto)-benzols wurde in ein Gemisch von 5  $cm^3$  konzentrierter Salpetersäure und 10  $cm^3$  konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, am Wasserbade

eine halbe Stunde lang erhitzt und dann in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen voluminösen Flocken, nach einigen Stunden abgesaugt und aus Alkohol einigemal umkrystallisiert, erwiesen sich durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem durch rauchende Salpetersäure erhaltenen Oxydationsprodukte. Auch die bei der Analyse der vacuumtrockenen Substanz ermittelten Werte bestätigen diese Annahme.

7·013 mg Substanz: 12·21 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

7·175 mg Substanz: 7·65 mg Silberchlorid (nach Pregl).

$C_6H_2Cl_2(SCH_3)_2O_2$ : Ber. S 23·66; Cl 26·16.

Gef. S 23·92; Cl 26·38.

Dieselbe Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, auch bei der Einwirkung von Perhydrol in der Kälte. 1 g des Äthers wurde zu diesem Behufe analog dem von Zincke und Krüger beim Dithioresorcindimethyläther beschriebenen Verfahren in 30  $cm^3$  Eisessig gelöst und zur Lösung zirka 1·1  $cm^3$  Perhydrol zugesetzt. Die anfängliche Trübung verschwand nach längerem Stehen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Kalilauge schied sich ein weißer Niederschlag ab. Das so erhaltene Rohprodukt (0·9 g) konnte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem durch rauchende Salpetersäure erhaltenen Oxydationsprodukte identifiziert werden.

Bei der Einwirkung von Perhydrol in der Wärme auf das Dichlor-di-(methylmerkapt)-benzol geht ähnlich wie beim Dithioresorcindimethyläther die Oxydation weiter, indem 4 Sauerstoffatome aufgenommen werden. 1 g des erstgenannten Äthers wurde in 30  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit ca. 3  $cm^3$  Perhydrol versetzt; die primär entstehende Trübung verschwindet auch hier bei längerem Stehen. Das Reaktionsgemenge 3 Stunden am Wasserbade erhitzt, schied ein Aggregat verflochtener, langer weißer Nadeln ab. Die Substanz wog 1·05 g und ist leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sie den konstanten Schmelz-

punkt von 236 bis 238°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für ein Disulfon des Dichlor-1,3-di-(methylmerkpto)-4,6-benzols berechneten übereinstimmen.

4·490 mg Substanz: 5·21 mg Kohlendioxyd, 1·15 mg Wasser (nach Pregl).

4·35 mg Substanz: 5·025 mg Kohlendioxyd, 1·14 mg Wasser (nach Pregl).

0·2414 g Substanz: 0·3654 g Bariumsulfat, 0·2268 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2(SO_2CH_3)_2$ :

Ber. C 31·67; H 2·66; S 21·16; Cl 23·40.

Gef. C 31·65, 31·50; H 2·87, 2·93; S 20·79; Cl 23·24.

Die Konstitution des niedrigsten sowie die des höchsten Oxydationsproduktes erscheint wohl eindeutig gegeben. Das erstere muß als Monosulfoxyd, das letztere als Disulfon aufgefaßt werden. Die Struktur des mittleren Oxydationsproduktes hingegen ist zunächst noch nicht ganz aufgeklärt, dasselbe kann ein Disulfoxyd oder ein Monosulfon darstellen. Zincke und Krüger<sup>1</sup> haben bewiesen, daß die aus Dithioresorcin-dimethyläther mit Perhydrol in der Kälte erhaltene Verbindung ein Disulfoxyd ist. Fries und Vogt geben nun an, daß Sulfoxyde ganz allgemein mit in Eisessig gelöstem Bromwasserstoff in die Äther rückverwandelt werden können, Sulfone hingegen nicht. Auf Grund dieser Angaben wurden von jedem der drei Oxydationsprodukte je 0·1 g in 0·5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich aus der Lösung des Monosulfoxyds allmählich Krystalle ab, die mit dem Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 122 bis 123°) vermischt, den Mischschmelzpunkt bei 84 bis 85°, mit dem Dimethyläther des Dichlordimerkaptobenzols (Schmelzpunkt 123 bis 125°) vermischt hingegen bei 121 bis 123° zeigten. Hierdurch erscheint entsprechend den Erwartungen die Identität des Einwirkungsproduktes vom Bromwasserstoff in Eisessig auf das Sulfoxyd mit dem Dimethyläther des Dichlordimerkaptobenzols erwiesen. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

auf das Disulfon schieden sich nach dem Erkalten der Lösung selbst bei längerem Stehen keine Krystalle ab; beim Verdampfen blieb eine Substanz, die sich zwar ab  $130^{\circ}$  verfärbte, aber den Schmelzpunkt erst bei  $233$  bis  $236^{\circ}$  zeigte. Das Reaktionsprodukt erwies sich also, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Annahme, als unverändertes Disulfon. Die Lösung des 2 Sauerstoffatome enthaltenden Oxydationsproduktes gab ähnlich wie das Monosulfoxyd bald eine Abscheidung von Krystallen, die mit dem Dimethyläther des Dichlordimercaptobenzols ( $123$  bis  $125^{\circ}$ ) vermischt, einen Mischschmelzpunkt von  $122$  bis  $124^{\circ}$  zeigten, sich also mit diesem Äther als identisch erwiesen. Die Überführbarkeit des 2 Sauerstoffatome enthaltenden Oxydationsproduktes in den Dimethyläther des Dichlordimercaptobenzols beweist, daß ersterem die Formel eines Disulfoxydes des Dichlor-1, 3-di-(methylmerkapto)-4, 6-benzols zukommt.

Analog der Chlorierung des Dithioresorcins durch Zincke und Krüger<sup>1</sup> wurde auch das Dichlordimercaptobenzol der Einwirkung von Chlor unterworfen. Beim Einleiten von trockenem Chlor in die Lösung von  $1$  g Dichlordimercaptobenzol in  $5$  g trockenem Chloroform erstarrte die Flüssigkeit zunächst zu einem hellgelben Kuchen, der dann zu einer gelbroten Flüssigkeit zerfloß, aus der sich endlich orangegefärbte Nadelchen abschieden. In diesem Stadium wurde das Chloreinleiten unterbrochen und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Hierbei erstarrte dieselbe zu einer Krystallmasse. Nach dem Absaugen konnten  $0.9$  g des Einwirkungsproduktes erhalten werden. Aus Ligroin umkrystallisiert, stellte die Verbindung kleine gelbe Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkt  $95$  bis  $97^{\circ}$  dar. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche auf ein Dichlor-1, 3-benzol-di-(schwefelchlorid)-4, 6 hinweisen.

$0.2042$  g Substanz:  $0.4178$  g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl_2(SCl_2)_2$ : Ber. Cl  $50.66$ .

Gef. Cl  $50.62$ .

---

<sup>1</sup> L. c.

Der Schmelzpunkt der soeben beschriebenen Verbindung ist zwar mit demjenigen des aus Dithioresorcin dargestellten Produktes nicht vollständig identisch (Zincke und Krüger beobachteten ihn bei  $103^{\circ}$ ), aber mit Rücksicht auf den beim Dichlordimethylmerkaptobenzol geführten Nachweis der Identität kann an derselben auch in diesem Falle nicht gezweifelt werden.

Das Dichlordimerkaptobenzol wurde ferner noch der Oxydation unterworfen. Die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung gab auf Zusatz vom Perhydrol einen dicken, weißen, voluminösen Niederschlag, der nach einigen Tagen abgesaugt, sich in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich erwies und bis  $280^{\circ}$  keinen Schmelzpunkt zeigte. Die Verbrennung der vacuumtrockenen Substanz ergab Werte, welche auf ein Oxydationsprodukt des Dichlordimerkaptobenzols von der Formel  $(C_6H_2Cl_2S_2)_n$  hinweisen.

4·042 mg Substanz: 5·16 mg Kohlendioxyd, 0·55 mg Wasser (nach Pregl).

4·370 mg Substanz: 5·565 mg Kohlendioxyd, 0·52 mg Wasser (nach Pregl).

4·705 mg Substanz: 6·015 mg Kohlendioxyd, 0·50 mg Wasser (nach Pregl).

$(C_6H_2Cl_2S_2)_n$ : Ber. C 34·44; H 0·96.

Gef. C 34·81, 34·73, 34·87; H 1·52, 1·33, 1·19.

Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften hatten Zincke und Krüger aus dem Dichlorbenzoldischwefelchlorid durch Erwärmen mit Alkohol oder starkem Alkali erhalten. Die Identität des hier besprochenen Produktes mit dem von Zincke und Krüger dargestellten ergibt sich aus dem bei dem Dimethyläther des Dichlordimerkaptobenzols geführten Nachweis.

### Dimethoxy-1, 3-dimerkapto-4, 6-benzol.

Ursprünglich diente resorcindisulfosaures Kalium als Ausgangsmaterial zur Darstellung des dimethoxybenzoldisulfosauren Kaliums. 10 g des ersteren wurden zunächst mit einer Lösung von 8 g Ätzkali in 20  $cm^3$  Wasser und mit 19  $cm^3$  Dimethylsulfat, dann behufs Verseifung des entstandenen Esters neuerlich mit einer Lösung von 8 g Ätzkali in 20  $cm^3$  Wasser

gekocht. Um das dimethoxybenzoldisulfosaure Kalium von den anderen Kaliumsalzen zu trennen, erwies es sich am zweckmäßigsten, das Alkylierungsgemenge zur Trockene einzudampfen und den verbleibenden Rückstand mit Alkohol auszukochen, wobei das methylschwefelsaure Kalium in Lösung ging. Die wässrige Lösung der am Filter verbleibenden, in Alkohol unlöslichen Kaliumverbindungen gab beim tropfenweisen Hinzufügen von Alkohol einen Niederschlag, der im wesentlichen aus dem im verdünnten Alkohol schwerer löslichen Kaliumsulfat bestand. Das fraktionierte Ausfällen durch Alkohol wurde so oft wiederholt, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigte. Aus der abfiltrierten wässrig-alkoholischen Lösung krystallisierte hierauf beim Abdunsten das dimethoxybenzoldisulfosaure Kalium in kleinen, hellgelben, schiefen Prismen, die einen sehr bitteren Geschmack besitzen. Die Analyse der vacuum-trockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2(SO_3K)_2$  berechneten in ziemlicher Übereinstimmung stehen.

0·2759 g Substanz: 0·2539 g Kohlendioxyd, 0·0603 g Wasser, 0·1342 g Kaliumsulfat.

$C_6H_2(OCH_3)_2(SO_3K)_2$ : Ber. C 25·65; H 2·15; K 20·89.

Gef. C 25·10; H 2·45; K 21·83.

Für die Darstellung größerer Mengen erwies sich die eben beschriebene Methode als ungeeignet, da einerseits die Reinigung des Kaliumsalzes zu umständlich und zeitraubend war und andererseits beim Chlorieren des Rohproduktes kaum 20% der theoretisch berechneten Menge an Chlorid entstanden. Daher wurde Resorcindimethyläther als Ausgangsmaterial verwendet. Derselbe konnte in der Kälte mit der vierfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (zirka 20% Anh.) sulfuriert werden. Das Sulfurierungsgemenge erstarrte hierbei zu einem dunkelroten festen Kuchen, der, in viel Wasser gegossen, nach dem Ausfällen mit Bariumkarbonat, respektive heißer Kaliumkarbonatlösung beim Eindampfen als Rückstand dem Dimethyläther des resorcindisulfosauren Kaliums gab. Bei einem Versuche mit gewöhnlicher konzen-



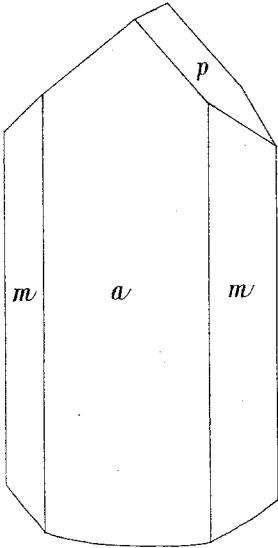
trierter Schwefelsäure die Monosulfosäure darzustellen, zeigte es sich, daß ein Gemisch von einem Teile Resorcindimethyläther mit vier Teilen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten im Wasserbade erhitzt, alsbald zu einem weißen Krystallkuchen erstarrte, der aus der bereits bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure erhaltenen Disulfosäure des Resorcindimethyläthers bestand. Die Identität der nach den drei verschiedenen Methoden dargestellten Kaliumsalze zeigte sich bei der Chlorierung. Das nach den verschiedenen Verfahren erhaltene getrocknete, staubfein pulverisierte Kaliumsalz wurde mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben, durch 3 Stunden im Ölbade auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erhitzt und hierauf die Reaktionsmasse auf Eis gegossen. Das nach längerem Stehen abgesaugte und im Vacuum getrocknete Säurechlorid erwies sich nach entsprechender Reinigung durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt in allen drei Fällen als identisch.

89 g Resorcindimethyläther ergaben beim Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure zirka 200 g, 5 g des Äthers bei Anwendung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure 8·5 g Rohchlorid. Dasselbe ist auf Grund seiner Entstehung aus resorcindisulfosaurem Kalium als Dimethoxy-1,3-benzoldisulfochlorid-4,6 aufzufassen. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol, Essigäther, sehr schwer in Ligroin. Am vorteilhaftesten läßt sich das Chlorid aus Essigäther umkrystallisieren, wobei prachtvolle, sehr stark lichtbrechende Krystalle von schwach hellgelber Farbe erhalten werden. Schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel zeigt das Chlorid den konstanten Schmelzpunkt von 175 bis 178°.

Herr Privatdozent Dr. R. v. Görgey hatte die Freundlichkeit, die Messung der Krystalle des Dimethoxybenzoldisulfochlorides vorzunehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Als Ergebnis der Messungen teilt er folgendes mit:

»Die schönen hellgelben durchsichtigen Krystalle erweisen sich als dem rhombischen Krystallsystem zuge-

hörig. Es ist nur eines der drei Pinakoide als breite Fläche ausgebildet, welche als  $a = (100)$  gewählt wurde. Dann nehmen an der Kombination noch teil ein großflächig entwickeltes aufrechtes Prisma, als  $m = (110)$  gewählt und ein Längsprisma  $p = (011)$ . Als untergeordnete Flächen treten noch auf das aufrechte Prisma  $(120)$  und das Querprisma  $(102)$ ; Pyramiden fehlen. In der Figur kommt der gewöhnliche Habitus der Kristalle zum Ausdruck; Kombination:  $(100)$ ,  $(110)$  und  $(011)$ .



Aus den Werten  $\varphi$  für  $(110) = 42^\circ 42'$   
und  $\rho$  für  $(011) = 42^\circ 33'$

rechnet sich das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0.9228 : 1 : 0.9179.$$

Da die Flächen meist etwas gekrümmt sind, schwanken die Messungswerte um etwa  $10'$ .

Das Material ist ungemein spröde, Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die Flächen von  $p = (011)$  zeigen gewöhnlich rundliche flachschildförmige Erhebungen. Oft sind die Kristalle so aufgewachsen, daß die  $011$  Flächen mehrerer Individuen beiläufig in eine Ebene fallen; die anderen Flächen von  $p(0\bar{1}1)$  sind dann sehr kleinflächig entwickelt.

Das Material zeigt eine sehr starke negative Doppelbrechung, der Achsenwinkel ist sehr groß. Optische Orientierung:

$$a = \gamma, b = \alpha, c = \beta.$$

Die Analyse des vacuumtrockenen Dimethoxybenzoldisulfochlorides ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2(SO_2Cl)_2$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen. Auch die Methoxylbestimmung, die Herr Professor Kirpal in Prag so freundlich war, nach der von ihm ausgearbeiteten neuen Methode vorzunehmen, ergab die erwarteten

Werte. Es sei uns gestattet, ihm für seine Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle bestens zu danken.

0·2937 g Substanz: 0·3046 g Kohlendioxyd, 0·0564 g Wasser.

0·2045 g Substanz: 0·2173 g Kohlendioxyd, 0·0437 g Wasser.

0·1853 g Substanz: 0·2525 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1587 g Substanz: 0·2163 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·2061 g Substanz: 0·1764 g Silberchlorid (nach Carius).

0·1892 g Substanz: 11·1 ccm N/10 Ag NO<sub>3</sub> (nach Kirpal).

$C_6H_2(OCH_3)_2(SO_2Cl)_2$ :

Ber. C 28·65; H 2·41; S 19·14.

Gef. C 28·29, 28·98; H 2·15, 2·39; S 18·72, 18·72.

Ber. Cl 21·16; OCH<sub>3</sub> 18·52

Gef. Cl 21·17; OCH<sub>3</sub> 18·20.

Die Reduktion des Chlorides war zunächst mit Schwierigkeiten verbunden. Die gebräuchlichen Reduktionsmethoden, soweit dieselben versucht wurden, führten zu einem mehr oder minder unbefriedigendem Ergebnis. Meistens entstanden unlösliche harzige Produkte, so beispielsweise bei der Einwirkung von Zinn und konzentrierter Salzsäure und baldigem Einleiten von Wasserdampf. Wenn man das Chlorid mit Zinn und Salzsäure bis zur vollständigen Lösung kochte und dann erst Wasserdampf einleitete, so bildete sich zwar kein Harz, die Reduktion ging jedoch zu weit, indem ein großer Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff abgespalten wurde. Das Destillat bestand in diesem Falle überwiegend aus Resorcindimethyläther, ferner aus Dimethoxymonomerkaptobenzol und zum geringen Teile aus Dimethoxydimerkaptobenzol. Diese drei Produkte konnten zwar nach dem Ausäthern durch fraktionierte Destillation getrennt werden, für die Darstellung größerer Mengen von Dimethoxydimerkaptobenzol war jedoch diese Methode nicht geeignet. Die letztgenannte Verbindung konnte durch Abänderung des von Zincke und Krüger für die Darstellung des Dithioresorcins<sup>1</sup> angegebenen Verfahrens in guter Ausbeute erhalten werden.

5 g feingepulvertes Dimethoxybenzoldisulfochlorid wurden mit 15 g Zinkstaub und 30 cm<sup>3</sup> Alkohol in einen Filtrier-

<sup>1</sup> L. c.

stutzen eine halbe Stunde gerührt. Zu dem Reaktionsgemenge fügte man hierauf unter stetem Rühren allmählich  $20\text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure hinzu, wodurch die Temperatur unter Aufkochen auf  $85$  bis  $88^\circ$  stieg. Für das Erzielen von guten Ausbeuten scheint es wesentlich zu sein, daß diese Temperatur erreicht wird. Beim weiteren Hinzufügen von  $20\text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure sank die Temperatur auf  $70^\circ$ ; zugleich traten hellgelbe voluminöse Flocken auf, die die ganze Flüssigkeit durchsetzten, aber auf Zusatz von weiteren  $20\text{ cm}^3$  konzentrierter Salzsäure bis auf einige graue Zinkflocken in Lösung gingen. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf der Destillation mit gespanntem Wasserdampf unterworfen. Das übergende Destillat war milchig trübe und schied alsbald das Dimethoxy-1, 3-dimercapto-4, 6-benzol in nahezu theoretischer Ausbeute ab. Wenn bei der Reduktion die Temperatur nicht über  $80^\circ$  stieg, so konnten die entstehenden gelben Flocken nicht mehr in Lösung gebracht werden, sie ballten sich vielmehr bei der Destillation zu einem vollständig unlöslichen Harz zusammen, die Ausbeute an Merkaptan war dann nahezu gleich Null. Das Dimethoxydimerkaptobenzol ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform, schwerer in Eisessig und Ligroin. Aus letzterem krystallisiert es in Form hellgelber schöner Rosetten, vom konstanten Schmelzpunkt von  $89$  bis  $92^\circ$ . Die Verbindung geht unter einem Druck von  $20\text{ mm}$  bei  $189$  bis  $190^\circ$  über. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Zahlen, welche mit den für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{SH})_2$  berechneten übereinstimmen.

$4.403\text{ mg}$  Substanz:  $7.72\text{ mg}$  Kohlendioxyd,  $1.93\text{ mg}$  Wasser (nach Pregl).

$0.1090\text{ g}$  Substanz:  $0.2503\text{ g}$  Bariumsulfat (nach Carius).

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{SH})_2$ : Ber. C  $47.47$ ; H  $4.98$ ; S  $31.72$ .

Gef. C  $47.82$ ; H  $4.91$ ; S  $31.55$ .

Das Dimethoxydimerkaptobenzol gibt mit Perhydrol in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung ein amorphes Oxydationsprodukt, das nicht näher untersucht wurde, aber nach den bei den anderen aromatischen Merkaptanen gemachten

Beobachtungen der Formel  $[C_6H_2(OCH_3)_2S_2]_n$  entsprechen dürfte.

Eine Molekel Dimethoxydimerkaptobenzol wurde in konzentrierter Kalilauge gelöst und noch heiß zu einer Lösung von 2 Molekeln Monochloressigsäure in Kalilauge gegossen. Nach dem Ansäuern fiel beim Erkalten ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit etwas Wasser angerührt und ausgeäthert wurde. Aus Wasser umkrystallisiert, erhielt man das Dimethoxy-1, 3-di-(carboxy-methylmerkapt)-4, 6-benzol in Form feiner Nadeln mit dem konstanten Schmelzpunkt 158 bis 160°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2(SCH_2COOH)_2$  berechneten übereinstimmen.

4·964 mg Substanz: 8·24 mg Kohlendioxyd, 2·00 mg Wasser (nach Pregl).  
6·002 mg Substanz: 8·905 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

$C_6H_2(OCH_3)_2(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 45·25; H 4·43; S 20·15.  
Gef. C 45·27; H 4·51; S 20·38.

Ein Teil des Merkaptans wurde mit einem Teile geschmolzenen Kaliumacetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. In Wasser gegossen erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer allmählich krystallinisch werdenden gelblichen Masse. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, schwerer in Essigäther, Eisessig, Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Aus Alkohol erhält man das Dimethoxy-1, 3-di-(acetyl-merkapt)-4, 6-benzol in Form silberglänzender Schuppen vom konstanten Schmelzpunkt 168 bis 172°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2(SCOCH_3)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen. Auch bei dieser Verbindung ergab die von Professor Kirpal freundlichst durchgeführte Methoxylbestimmung ein richtiges Resultat.

4·591 mg Substanz: 8·52 mg Kohlendioxyd, 2·03 mg Wasser (nach Pregl).  
0·3028 g Substanz: 0·5004 g Bariumsulfat (nach Carius).  
0·1324 g Substanz: 9·1 N/10  $AgNO_3$  (nach Kirpal).

$C_6H_2(OCH_3)_2(SCOCH_3)_2$ :

Ber. C 50·30; H 4·93; S 22·41;  $OCH_3$  21·67.  
Gef. C 50·61; H 4·95; S 22·70;  $OCH_3$  21·32.

Die alkoholische Lösung eines Moleküls des Merkaptans wurde mit der alkoholischen Lösung von 2 Molekeln Pikrylchlorid in der Wärme in Reaktion gebracht. Es schied sich alsbald das Dimethoxy-1, 3-di-(pikryl-merkpto)-4, 6-benzol als dunkelbraunes, rasch erstarrendes Öl ab. Dasselbe ist leicht löslich in Benzol und Essigäther, schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol, Ligroin, Chloroform, Äther und wurde am besten aus Eisessig umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhielt man das Pikrylderivat in Form schöner gelber Schuppen vom konstanten Schmelzpunkt 228 bis 230°. Die vacuumtrockene Substanz nahm beim Trocknen bei 100° an Gewicht ab, und zwar zeigte die Bestimmung der Gewichtsabnahme, daß 2 Molekel Krystalleisessig abgegeben wurden.

0·4179 g Substanz: 0·0666 g Gewichtsabnahme.

$C_6H_2(OCH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + 2 CH_3COOH$ : Ber.  $CH_3COOH$  16·13.  
Gef.  $CH_3COOH$  15·94.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Werte, welche auf das eisessigfreie Dipikrylderivat stimmen. Der von Professor Kirpal nach seiner Methode bestimmte Methoxylgehalt steht mit der Formel ebenfalls in bester Übereinstimmung.

0·2087 g Substanz: 0·1615 g Bariumsulfat (nach Carius).

6·109 mg Substanz: 0·721 cm<sup>3</sup> Stickstoff (20°, 727 mm) (nach Pregl).

0·1327 g Substanz: 4·2 cm<sup>3</sup> N/10 AgNO<sub>3</sub> (nach Kirpal).

$C_6H_2(OCH_3)_2[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. S 10·27; N 13·46; OCH<sub>3</sub> 9·94.  
Gef. S 10·63; N 13·16; OCH<sub>3</sub> 9·82.

Dimethoxydimerkaptobenzol wurde mit Dimethylsulfat und überschüssiger Kalilauge versetzt. Das sich abscheidende Öl erstarrte bald zu Krystallen, die in Äther, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich sind. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man das Dimethoxy-1, 3-di-(methylmerkpto)-4, 6-benzol in Form seidenglänzender, feiner, hellgelb gefärbter Nadeln, die zu Drusen vereinigt sind und den konstanten Schmelzpunkt 83 bis 86° aufweisen. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz

gab mit der Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2(SCH_3)_2$  in Übereinstimmung stehende Werte.

0·2368 g Substanz: 0·4767 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2(SCH_3)_2(OCH_3)_2$ : Ber. S 27·86.

Gef. S 27·86.

### 1, 3-Dimethoxy-4-merkaptobenzol.

Es wurde bereits früher erwähnt, daß bei der Reduktion des Dimethoxybenzoldisulfochlorides mit Zinn und konzentrierter Salzsäure neben dem Resorcindimethyläther und Dimethoxydimerkaptobenzol auch das Dimethoxy-1, 3-monomerkapto-4-benzol entstand. Bei der fraktionierten Destillation ging das Letztere unter einem Drucke von 20 mm bei 159 bis 160° als klares, stark lichtbrechendes, hellgelbes Öl von sehr unangenehmen anhaftendem Geruch über. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche auf die Formel  $C_6H_3(OCH_3)_2SH$  stimmen.

0·3702 g Substanz: 0·7676 g Kohlendioxyd, 0·1962 g Wasser.

0·3165 g Substanz: 0·4396 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3(OCH_3)_2SH$ : Ber. C 56·42; H 5·92; S 18·85.

Gef. C 56·55; H 5·93; S 19·08.

Das Dimethoxymonomerkaptobenzol gab in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Perhydrol behandelt als Oxydationsprodukt ein gelblich weißes Pulver, das in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und wohl der Formel  $[C_6H_3(OCH_3)_2S]_n$  entsprechen dürfte.

Eine Molekel Dimethoxymerkaptobenzol, in Alkali gelöst, wurde mit einer alkalischen Lösung von einer Molekel Monochloressigsäure erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten angesäuert. Das sich abscheidende Dimethoxy-1, 3-(carboxy-methylmerkapt)-4-benzol war zunächst flüssig, erstarrte aber bald vollständig. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, wobei sich anfangs stets ein Öl ausschied, das erst nach einiger Zeit zu weißen Krystallen vom konstanten Schmelzpunkt 92 bis 96° erstarrte. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche

mit den für die Formel  $C_6H_3(OCH_3)_2SCH_2COOH$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

4·487 mg Substanz: 8·70 mg Kohlendioxyd, 2·05 mg Wasser (nach Pregl).

$C_6H_3(OCH_3)_2SCH_2COOH$ : Ber. C 52·59; H 5·30.

Gef. C 52·88; H 5·11.

Ein Teil Monomerkaptoverbindung wurde mit der gleichen Menge geschmolzenen Kaliumacetats und zehn Teilen Essigsäureanhydrid gekocht, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Das hierbei sich abscheidende Öl, mehrmals mit Wasser angerührt, erstarrte nach langem Stehen. Der Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Lösung jedesmal mit Krystallen geimpft werden mußte, um ein Ausfallen in öligem Form hintanzuhalten. Das Dimethoxy-1, 3-(acetyl-merkapt)-4-benzol zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt. Derselbe lag vielmehr zwischen 48 und 66°. Trotzdem gab die Verbindung bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel  $C_6H_3(OCH_3)_2SCOCH_3$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

4·585 mg Substanz: 9·455 mg Kohlendioxyd, 2·365 mg Wasser (nach Pregl).

4·135 mg Substanz: 8·59 mg Kohlendioxyd, 2·20 mg Wasser (nach Pregl).

5·540 mg Substanz verbrauchten zur Neutralisation der bei der Verbrennung entstandenen Schwefelsäure 3·63  $cm^3$  N/70 Natronlauge (nach Pregl).

$C_6H_3(OCH_3)_2SCOCH_3$ : Ber. C 56·56; H 5·70; S 15·12.

Gef. C 56·24, 56·65; H 5·77, 5·95; S 15·01.

Ein Molekel des Merkaptans in Alkohol gelöst wurde mit der alkoholischen Lösung von einer Molekel Pikrylchlorid erhitzt. Es schied sich alsbald das Dimethoxy-1, 3-(pikryl-merkapt)-4-benzol in Form eines braunen, bald erstarrenden Öls ab. Dasselbe ist leicht löslich in Eisessig, Essigäther, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in Form roter Nadeln mit dem konstanten Schmelzpunkt 147 bis 148°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Werte, welche nach Abzug der spurenweise vorhandenen Asche



ziemlich gut mit den für die Formel  $C_6H_3(OCH_3)_2SC_6H_2(NO_2)_3$  berechneten übereinstimmen.

4·525 mg Substanz: 0·021 mg Asche, 7·24 mg Kohlendioxyd, 1·305 mg Wasser (nach Pregl).

6·145 mg Substanz: 0·060 mg Asche, 3·99 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

$C_6H_3(OCH_3)_2SC_6H_2(NO_2)_3$ : Ber. C 44·07; H 2·91; S 8·41.

Gef. C 43·84; H 3·24; S 9·01.

Beim Schütteln von Dimethoxymonomerkaptobenzol mit einem Überschuß von Dimethylsulfat und Kalilauge (spezifisches Gewicht 1·27) schied sich das Dimethoxy-1, 3-methylmerkaptobenzol in Form eines Öls aus, das nach einigen Stunden erstarrte und hierauf abgesaugt werden konnte. Die Substanz ist sehr leicht löslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln; aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten zunächst ölig ab, durch Einimpfen einiger Kryställchen kann die Verbindung jedoch in krystallisierte Form übergeführt werden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet der Körper weiße seidenglänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 33 bis 37°. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel  $C_6H_3(OCH_3)_2SCH_3$  stimmen.

4·138 mg Substanz: 8·95 mg Kohlendioxyd, 2·48 mg Wasser (nach Pregl).

$C_6H_3(OCH_3)_2SCH_3$ : Ber. C 58·64; H 6·57.

Gef. C 58·99; H 6·71.

---

Diese Arbeit wurde mit Hilfe einer Subvention der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien ausgeführt und sei es gestattet, für deren Bewilligung auch an dieser Stelle bestens zu danken.

---