

# Über substituierte Mercaptobenzole

## VII. Mitteilung über mehrwertige Mercaptane der Benzolreihe

Von

J. Pollak, Luzie v. Fiedler und Heinrich Roth

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1917)

Das Dimethyl-1,3-dimerkapto-2,4-benzol<sup>1</sup> schmilzt bei 121°, während das Dimerkapto-1,3-benzol<sup>2</sup> einen Schmelzpunkt von 25° zeigt. Der Eintritt zweier Methylgruppen erhöht also den Schmelzpunkt um fast 100°. Dies erscheint einigermaßen auffällig, da beim Trimerkapto-1,3-benzol der Schmelzpunkt infolge Ersatzes eines Kern-Wasserstoffatoms durch den Methylrest<sup>3</sup> (allerdings nur um 10°) herabgesetzt wird.

Zwecks Beschaffung von weiterem Material über den Einfluß von Alkylsubstitution auf die physikalischen Konstanten der Mercaptane wurden das Mono-, beziehungsweise Dimerkaptoäthylbenzol dargestellt.

---

<sup>1</sup> Siehe vorstehende Mitteilung VI.

<sup>2</sup> Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3472 (1912).

<sup>3</sup> Pollak und Carniol, Berl. Ber., 42, 3252 (1909); Pollak und Tucakovič, Monatshefte für Chemie, 31, 695 (1910).

Bei der Einwirkung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure auf Äthylbenzol hat Sempotowski<sup>1</sup> die Bildung der 4-Monosulfosäure nachgewiesen. Durch Anwendung rauchender Schwefelsäure mit zirka 50% Anhydrid erhielten wir eine Äthylbenzoldisulfosäure, die nach den bei der Herstellung der Monosulfosäure durch Sempotowski gemachten Beobachtungen und den für die Einführung der Sulfogruppen allgemein gültigen Regeln doch wohl nur als 2,4-Disulfosäure betrachtet werden kann. Dieselbe wurde ins Chlorid übergeführt und da dieses flüssig war, zur besseren Charakterisierung auch in das Äthylbenzoldisulfamid. Das Chlorid gab nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Zinn und Salzsäure reduziert ein Äthyl-1-dimerkapto-2,4-benzol, welches flüssig war und unter einem Druck von 18 bis 20 *mm* bei 150 bis 152° überging, während das 1,3-Dimerkaptobenzol bekanntlich bei Zimmertemperatur fest ist und unter annähernd demselben Druck (17 *mm*) bei 123° überdestilliert.<sup>2</sup> Der Eintritt der Äthylgruppe hat also auch hier wie in manchen anderen Verbindungsreihen, den Schmelzpunkt erniedrigt, den Siedepunkt hingegen erhöht. Die Derivate dieses Äthyl-dimerkaptobenzols waren mit Ausnahme des Kondensationsproduktes mit Monochloressigsäure, des Dipikrylderivates und der Nitrierungsprodukte Flüssigkeiten, die nur durch Anwendung tiefer Temperaturen in den festen Zustand übergeführt werden konnten; die entsprechenden Abkömmlinge des Dimerkapto-1,3-benzols sind hingegen vielfach feste, wenn auch niedrig schmelzende Körper.

Eine Durchsicht der Angaben in der Literatur ergab, daß der Eintritt einer Methylgruppe beim Phenylmerkaptan mitunter nicht nur den Siedepunkt, sondern auch den Schmelzpunkt erhöht; so stellt das Methyl-1-merkapt-4-benzol einen festen Körper (Schmelzpunkt 43°)<sup>3</sup> dar, während das Phenylmerkaptan eine Flüssigkeit ist. Es schien also von Interesse, auch das Äthyl-1-merkapt-4-benzol zu untersuchen,

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 22, 2663 (1882).

<sup>2</sup> Zincke und Krüger, l. c.

<sup>3</sup> Bourgeois, R., 18, 438 (1899).

um festzustellen, wie sich der Schmelz-, beziehungsweise Siedepunkt dieses Produktes zu den Konstanten des Phenylmercaptans, beziehungsweise denjenigen des Äthyl-1-dimercapto-2,4-benzols verhalten. Zu diesem Behufe wurde aus der nach den Angaben der Literatur bereiteten Äthylbenzol-4-monosulfosäure nach dem gewöhnlichen Verfahren das Äthyl-1-mercapto-4-benzol hergestellt. Dieses war ähnlich dem Äthyl-dimercaptobenzol, eine Flüssigkeit und ging unter einem Drucke von 13 *mm* bei 91 bis 93° über.

Um den Siedepunkt des Äthylmonomercaptobenzols auch mit demjenigen des ebenfalls flüssigen Phenylmercaptans vergleichen zu können, wurde letzteres unter annähernd demselben Drucke (14 *mm*) der Destillation unterworfen, wobei es bei 58 bis 58·5° überging.<sup>2</sup> Der Vergleich der Siedepunkte unter annähernd dem gleichen Drucke zeigt also, daß der Eintritt der Äthylgruppe auch beim Mono-ähnlich wie beim Dimercaptobenzol den Siedepunkt erhöht, und zwar in beiden Fällen um etwa 30 bis 34°; ferner ergibt dieser Vergleich auch, daß das Metadimercaptoderivat sowohl des Benzols (123°) wie auch dasjenige des Äthylbenzols (152°) um 60 bis 65° höher sieden wie die entsprechenden Monomercaptanderivate (Phenylmercaptan 58°; Äthylmercaptobenzol 91 bis 93°).

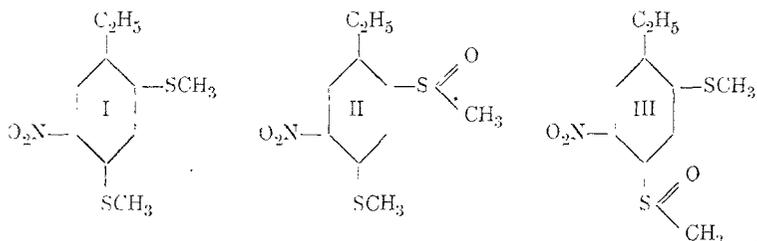
Die besprochenen Versuche ermöglichten es bisher nicht, Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Schmelz- und Siedepunkte der Phenylmercaptane aufzufinden.

Bei der bereits erwähnten Nitrierung des Äthyl-di-(methylmercapto)-benzols entsteht je nach den Versuchsbedingungen ein Nitroderivat (I) oder unter gleichzeitiger Oxydation ein Nitrosulfoxyd (II oder III). Die angenommene Stellung der Nitrogruppe ist mit Rücksicht auf das bisher beobachtete Verhalten bei der Bildung von Substitutionsprodukten von Mercaptoverbindungen sehr wahrscheinlich, da doch die Substitution bekanntlich am leichtesten in Parastellung zum Mercaptanrest<sup>2</sup> erfolgt. Die Stelle, an welcher die Oxydation

<sup>1</sup> Bourgeois [R., 18, 435 (1899)] beobachtete den Siedepunkt unter 50 *mm* Druck bei 86·2° C.

<sup>2</sup> Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3469 (1912).

bei der Bildung des Sulfoxydes vor sich gegangen ist, erscheint hingegen ungewiß.



Im Anschlusse an die besprochenen Versuche sollen auch die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung mitgeteilt werden, die die Darstellung von chlorsubstituierten Di- und Trimerkaptobenzolen bezweckte. Als Ausgangsmaterial diente das Gemisch der Phenoldi-, beziehungsweise -trisulfosäure, welches bei der Sulfurierung von Phenol mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde. Die Natriumsalze dieser beiden Säuren wurden, ohne dieselben zu trennen, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen und gaben dabei ein Gemenge von Chlorbenzoldi- und trisulfochlorid. Die beiden Chloride konnten getrennt werden und gingen dann bei der Reduktion in Chlor-1-dimercapto-2, 4-, beziehungsweise Chlor-1-trimercapto-2, 4, 6-benzol über. Beide Verbindungen wurden in eine Reihe von Derivaten übergeführt und sollen noch für weitere synthetische Versuche dienen.

### Äthyl-1-dimercapto-2, 4-benzol.<sup>1</sup>

Zur Sulfurierung wurde je ein Teil Äthylbenzol (in Maximum 20 g) in kleinen Partien unter Kühlung in je vier Gewichtsteile rauchender Schwefelsäure (zirka 50% Anhydrid) eingetragen und hierauf 2 bis 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 130 bis 140° erhitzt. Die beim Sulfurieren erhaltene dunkelbraune ölige Reaktionsmasse wurde unter Umrühren in destilliertes Wasser gegossen und aus der Lösung die Schwefelsäure mit Bariumkarbonat ausgefällt.

<sup>1</sup> Nach Versuchen von H. Roth.

Beim Einengen und nachherigem Erkaltenlassen des hellgelb gefärbten Filtrates war es nicht möglich, das Bariumsalz zur Krystallisation zu bringen, vielmehr konnte dasselbe erst nach dem völligen Abdunsten des Wassers als fast weiße Krystallmasse erhalten werden, welche sich auf Grund der Analyse als Äthyl-1-benzoldisulfosaures Barium-2,4  $[C_2H_5C_6H_3(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O]$  erwies.

0·6029 g lufttrockene Substanz bei 120 bis 140°: 0·0565 g Wasser.

0·8105 g lufttrockene Substanz bei 120 bis 140°: 0·0774 g Wasser.

0·2896 g lufttrockene Substanz bei 120 bis 140°: 0·0286 g Wasser.

$C_2H_5C_6H_3(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ : Ber.  $H_2O$  10·08.

Gef.  $H_2O$  9·37, 9·55, 9·88.

0·2115 g krystallwasserfreie Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1215 g Bariumsulfat.

0·2610 g krystallwasserfreie Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1501 g Bariumsulfat.

$C_2H_5C_6H_3(SO_3)_2Ba$ : Ber. Ba 34·21.

Gef. Ba 33·80, 33·84.

Die wässrige Lösung des Bariumsalzes gab, mit Natriumkarbonat umgesetzt, vom Bariumkarbonat abgesaugt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, einen fast weißen krystallinischen Rückstand, der das Natriumsalz der Äthylbenzoldisulfosäure darstellte.

Je ein Gewichtsteil des gut getrockneten und fein pulverisierten Natriumsalzes wurde mit je zweieinhalb bis drei Gewichtsteilen Phosphorpentachlorid innig verrieben und durch 2 bis 3 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die breiige, manchmal bei niedriger Lufttemperatur auch feste Masse auf Eis gegossen, wobei sich nach einigen Stunden am Boden der Schale eine gelbbraune sirupartige Masse abschied, die durch Ausschütteln mit Äther vom Wasser getrennt werden konnte. Nach dem völligen Abdunsten des Äthers verblieb ein dunkelgelb gefärbter Sirup, der sich bei einer Luftverdünnung, soweit sie mit einer Wasserstrahlluftpumpe erreichbar war, nicht destillieren ließ und lediglich durch Anrühren mit Wasser und nochmaliges Ausäthern gereinigt wurde. Aus 20 g Äthylbenzol konnten etwa 45 g Äthyl-1-benzoldisulfochlorid-2,4 erhalten werden, was einer

Ausbeute von zirka 80% der theoretisch berechneten entspricht. Die vakuumtrockene Substanz ergab bei der Analyse einen für die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SO_2Cl)_2$  stimmenden Wert.

0·1925 g Substanz: 0·1815 g Chlorsilber (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_3(SO_2Cl)_2$ : Ber. Cl 23·40.

Gef. Cl 23·33.

Ein Volumteil Äthylbenzoldisulfochlorid mit zirka 4 bis 5 Volumteilen konzentriertem Ammoniak durch etwa eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt, lieferte nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches zunächst ein gelbliches Öl, das alsbald zu einem fast weißen Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug zirka 60% der theoretisch berechneten Menge. Die Krystalle erwiesen sich als unlöslich in Äther und Benzol; auch Alkohol und Essigäther waren zum Umkrystallisieren nicht geeignet, wohl aber Wasser. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung und Abfiltrieren von einer flockigen gelblichweißen Verunreinigung schied sich beim weiteren Einengen des Filtrates das Äthyl-1-benzoldisulfamid-2,4 in Form fast weißer feiner Krystallnadeln ab, die einen konstanten Schmelzpunkt von 186 bis 190° zeigten. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte Werte, die mit den für die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SO_2NH_2)_2$  berechneten in Übereinstimmung standen.

0·2972 g Substanz: 0·3932 g Kohlendioxyd, 0·1273 g Wasser.

4·257 mg Substanz: 5·64 mg Kohlendioxyd, 1·76 mg Wasser (nach Pregl).<sup>1</sup>

4·615 mg Substanz: 6·075 mg Kohlendioxyd, 1·94 mg Wasser (nach Pregl).

0·1700 g Substanz: 16·3 cm<sup>3</sup> Stickstoff (741 mm, 20°).

5·478 mg Substanz: 9·67 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

$C_2H_5C_6H_3(SO_2NH_2)_2$ :

Ber. C 36·33; H 4·58; N 10·60; S 24·27.

Gef. C 36·08, 36·13, 35·90; H 4·79, 4·63, 4·70; N 10·89; S 24·25.

10 g Äthylbenzoldisulfochlorid wurden in eine Mischung von 400 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und 150 g Zinn

<sup>1</sup> Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen hatte Herr Universitätsassistent Dr. Lieb in Graz die Freundlichkeit auszuführen und danken wir ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens.

eingetragen und das Reaktionsgemisch zum Kochen gebracht. Nach kurzer Zeit bildete sich an der Oberfläche ein schwachgelblicher Schaum; beim Einleiten von Wasserdampf ging eine milchig trübe Flüssigkeit über, aus der sich alsbald gelbliche Öltropfen abschieden. Nach dem Erkalten des Destillates konnte das in Äther leicht lösliche Öl durch Ausschütteln mit diesem Lösungsmittel vom Wasser getrennt werden. Das nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende gelbe Öl gab ein bei 18 bis 20 *mm* zwischen 150 und 152° übergehendes, farbloses Destillat. Im Maximum wurden in einer Partie 40 g Chlorid der Reduktion unterworfen; die Ausbeute an rohem Äthyl-1-dimerkapto-2,4-benzol betrug zirka 85 bis 90% der theoretisch berechneten Menge. Aus dem Rohprodukte konnten durch fraktionierte Vakuumdestillation 65 bis 70% desselben als reines konstant siedendes Dimerkaptoäthylbenzol isoliert werden. Dieses gab bei der Analyse auf die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SH)_2$  stimmende Werte.

0·1552 g Substanz: 0·3195 g Kohlendioxyd, 0·0837 g Wasser.

0·1346 g Substanz: 0·3696 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_3(SH)_2$ : Ber. C 56·40; H 5·92; S 37·68.

Gef. C 56·14; H 6·03; S 37·72.

Äthyl-dimerkapto benzol (1 Mol.) wurde in Kalilauge (spez. Gew. 1·27) gelöst und mit einer Lösung von Monochlor-essigsäure (2 Mol.) in Lauge versetzt, wobei eine beträchtliche Erwärmung eintrat. Nach dem Erkalten und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich das Äthyl-1-di-(carboxymethylmerkapto)-2,4-benzol als dicker, weißer Krystallbrei ab. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Essigäther leicht, in Wasser, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer löslich. Die Ausbeute betrug zirka 80% der theoretisch berechneten Menge. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser. Die analysenreine Substanz zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 137 bis 140° und ergab dieselbe nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SCH_2COOH)_2$  berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·2026 *g* Substanz: 0·3729 *g* Kohlendioxyd, 0·0933 *g* Wasser.  
 4·284 *mg* Substanz: 7·94 *mg* Kohlendioxyd, 1·97 *mg* Wasser (nach Pregl).  
 3·975 *mg* Substanz: 7·36 *mg* Kohlendioxyd, 1·86 *mg* Wasser (nach Pregl).  
 6·293 *mg* Substanz: 10·15 *mg* Bariumsulfat (nach Pregl).  
 $C_2H_5C_6H_3(SCH_2COOH)_2$ :  
 Ber. C 50·31; H 4·93; S 22·41.  
 Gef. C 50·20, 50·55, 50·50; H 5·15, 5·15, 5·24; S 22·16.

Äthyl-dimerkaptobenzol wurde mit einer konzentrierten Ätzkalilösung und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat vermischt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach dem Erkalten schied sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, das durch Ausschütteln mit Äther der alkalischen Lösung entzogen und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 14 *mm* Druck ging zwischen 171 und 173° das Äthyl-1-di-(methylmerkpto)-2,4-benzol als gelbliches Öl über. Die Ausbeute betrug zirka 75% der theoretisch berechneten Menge. Die Analyse dieser Substanz ergab auf die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SCH_3)_2$  stimmende Werte.

0·1885 *g* Substanz: 0·4176 *g* Kohlendioxyd, 0·1275 *g* Wasser.  
 0·1428 *g* Substanz: 0·3157 *g* Kohlendioxyd, 0·0950 *g* Wasser.  
 $C_2H_5C_6H_3(SCH_3)_2$ : Ber. C 60·53; H 7·12.  
 Gef. C 60·42, 60·29; H 7·57, 7·44.

Äthyl-dimerkaptobenzol wurde mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge und überschüssigem chlorkohlensauren Äthyl solange geschüttelt, bis die alkalisch reagierende Flüssigkeit nicht mehr den Geruch nach chlorkohlensaurem Äthyl wahrnehmen ließ. Nach längerem Stehen schied sich aus der milchig trüben Flüssigkeit ein gelbliches Öl ab. Das Reaktionsgemenge wurde hierauf mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 14 *mm* Druck ging zwischen 224 und 226° das Äthyl-1-di-(carboäthoxymerkpto)-2,4-benzol als farbloses Öl über. Die Analyse desselben ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SCOOC_2H_5)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·2014 *g* Substanz: 0·2980 *g* Bariumsulfat (nach Carius).  
 $C_2H_5C_6H_3(SCOOC_2H_5)_2$ : Ber. S 20·41.  
 Gef. S 20·33.

Bei der Behandlung des Äthyl-dimerkapto Benzols mit chlorkohlensaurem Methyl wurde analog wie oben angegeben verfahren und stellte das so erhaltene Äthyl-1-di-(carbo-methoxymerkapto)-2,4-benzol ebenfalls ein gelbliches Öl dar, das bei 18 *mm* Druck zwischen 217 und 220° farblos überdestillierte. Die Analyse des Destillates ergab für die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SCOOCH_3)_2$  stimmende Werte.

4·611 *mg* Substanz: 8·51 *mg* Kohlendioxyd, 1·995 *mg* Wasser (nach Pregl).

7·030 *mg* Substanz: 11·445 *mg* Bariumsulfat (nach Pregl).

0·2289 *g* Substanz: 0·3730 *g* Bariumsulfat (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_3(SCOOCH_3)_2$ : Ber. C 50·31; H 4·93; S 22·41.

Gef. C 50·33; H 4·84; S 22·37, 22·39.

Die warme konzentrierte alkoholische Lösung von einem Teil Äthyl-dimerkapto Benzol wurde mit einer ebensolchen Lösung von drei Teilen Pikrylchlorid versetzt und durch zirka eine Stunde gekocht. Schon während des Kochens schied sich ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das so erhaltene Äthyl-1-di-(pikrylmerkapto)-2,4-benzol erwies sich als schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und Essigäther; aus Benzol krystallisierte es in kleinen dunkelgelben Nadelchen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel zeigte die Verbindung einen konstanten Schmelzpunkt von 197·5 bis 199°. Die Ausbeute betrug zirka 80% der theoretischen. Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallbenzol, das durch Trocknen bei 100° bestimmt wurde.

0·1514 *g* Substanz: 0·0177 *g* Gewichtsabnahme.

0·1132 *g* Substanz: 0·0129 *g* Gewichtsabnahme.

$C_2H_5C_6H_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2 + C_6H_6$ : Ber.  $C_6H_6$  11·64.

Gef.  $C_6H_6$  11·69, 11·40.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit der Formel  $C_2H_5C_6H_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$  in Übereinstimmung stehen.

0·0987 *g* Substanz: 0·1454 *g* Kohlendioxyd, 0·0213 *g* Wasser.

0·1153 *g* Substanz: 14·8 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff (742 *mm*, 20·5°).

$C_2H_5C_6H_3[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. C 40·52; H 2·04; N 14·19.

Gef. C 40·18; H 2·41; N 14·57.

Äthyl-dimerkaptobenzol wurde mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch zirka 1 Stunde zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten in destilliertes Wasser gegossen. Der sich hierbei nach einigem Stehen abscheidende gelbliche Sirup konnte durch Ausschütteln mit Äther vom Wasser getrennt werden. Das nach dem Abdunsten des Äthers zurückgebliebene gelbliche Öl, mehrmals mit Alkohol angerührt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Vakuumdestillation unterworfen, ging unter einem Druck von 18 *mm* bei 218 bis 220° farblos über. Die Ausbeute an reinem Äthyl-1-d:-(acetylmerkpto)-2, 4-benzol betrug zirka 70% der theoretischen. Die Analyse des Destillats ergab Werte, welche auf die Formel  $C_2H_5C_6H_3(SCOCH_3)_2$  hinwiesen.

7·899 *mg* Substanz: 16·40 *mg* Kohlendioxyd, 3·80 *mg* Wasser (nach Pregl).  
 5·368 *mg* Substanz verbrauchten zur Neutralisation der bei der Verbrennung entstandenen Schwefelsäure 5·90 *cm*<sup>3</sup> N/70 Ätznatronlösung (nach Pregl).

0·1546 *g* Substanz: 0·2870 *g* Bariumsulfat (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_3(SCOCH_3)_2$ : Ber. C 56·64; H 5·55; S 25·23.

Gef. C 56·62; H 5·38; S 25·18, 25·50.

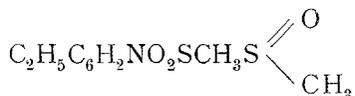
Die mit chemisch reinem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Äthylmerkptobenzol erwärmte sich beim tropfenweisen Zusatz von Perhydrol unter lebhafter Gasentwicklung, wobei auch alsbald milchige Trübung auftrat. Nach dem Erkalten und längerem Stehen schied sich eine schwach gelbgefärbte amorphe Masse ab. Dieselbe erwies sich als leicht löslich in Benzol, unlöslich dagegen in Alkohol, Äther und Essigäther. Die Ausbeute entsprach nahezu der theoretisch berechneten Menge. Die amorphe Substanz zeigte keinen richtigen Schmelzpunkt, sie wurde vielmehr von 61 bis 125° allmählich flüssig. Die Analyse des vakuumtrockenen Rohproduktes ergab Werte, die mit den für die Formel eines Oxydationsproduktes des Äthyl-dimerkaptobenzols von der Formel  $(C_2H_5C_6H_3S_2)_n$  berechneten übereinstimmen.

0·2265 *g* Substanz: 0·4778 *g* Kohlendioxyd, 0·0992 *g* Wasser.

$(C_2H_5C_6H_3S_2)_n$ : Ber. C 57·07; H 4·79.

Gef. C 57·53; H 4·90.

Der Dimethyläther des Äthyl-dimerkapto benzols ergab bei der Nitrierung, welche analog der Vorschrift für die Nitrierung des Trimethyläthers des Trithiophloroglucins<sup>1</sup> vorgenommen wurde, je nach der Konzentration der Salpetersäure und je nach der Reaktionstemperatur verschiedene Produkte. Bei der Nitrierung mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure und sofortiger Abkühlung entstand ein Nitroprodukt  $C_2H_5C_6H_2NO_2 \cdot (SCH_3)_2$ , bei der Verwendung rauchender Salpetersäure und Kühlung dagegen ein Nitrosulfoxyd



Das letztere Produkt entstand auch bei der mit gewöhnlicher Salpetersäure bei zirka 80° vorgenommenen Nitrierung. Bei der Einwirkung von gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure und Unterlassung der sofortigen Kühlung bildeten sich anscheinend beide Produkte nebeneinander.

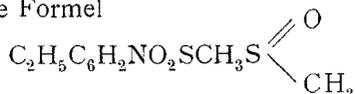
0·6 g Äthyl-di-(methylmerkapto)-benzol wurden in 4  $cm^3$  Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2  $cm^3$  konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1·4) versetzt. Es trat dabei mäßige Erwärmung und Dunkelbraunfärbung des Reaktionsgemisches ein, welches rasch bis zum Verschwinden der Braunfärbung mit Wasser gekühlt wurde, wobei sich bereits gelbe Krystallmassen abzuscheiden begannen. Das Reaktionsgemisch lieferte, in zirka 20  $cm^3$  Wasser gegossen, eine reichliche Krystallabscheidung. Das abgesaugte und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschene Äthyl-1-di-(methylmerkapto)-2,4-nitro-5-benzol (zirka 0·3 g) erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, schwer dagegen in Wasser und Petroläther. Aus verdünntem Alkohol (2 Teile Alkohol, 1 Teil Wasser) schieden sich schwefelgelbe, seidenglänzende Nadelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel einen konstanten Schmelzpunkt von 117 bis 118° zeigten. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab die für die Formel  $C_2H_5C_6H_2 \cdot H_2NO_2(SCH_3)_2$  stimmenden Werte.

<sup>1</sup> Pollak und Tucakovič, Monatshefte für Chemie, 31, 695 (1910).

4·22 *mg* Substanz: 7·68 *mg* Kohlendioxyd, 2·02 *mg* Wasser (nach Pregl).  
 0·1892 *g* Substanz: 9·5 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff (743 *mm*, 16°).

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Ber. C 49·33; H 5·39; N 5·76.  
 Gef. C 49·63; H 5·36; N 5·80.

1·2 *g* Äthyl-dimerkaptobenzoldimethyläther wurden in 8 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 4 *cm*<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1·52) versetzt. Es trat dabei starke Erwärmung und Dunkelbraunfärbung des Reaktionsgemisches ein, welches so wie bei der früheren Nitrierung bis zum Verschwinden der Braunfärbung mit Wasser gekühlt wurde. Zum Unterschied von der Reaktion mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure zeigte sich in diesem Stadium noch keine Krystallabscheidung. Nach dem Eingießen in zirka 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser schied sich alsbald das Monosulfoxyd des Äthyl-1-di-(methylmerkapt)-2,4-nitro-5-benzols in Form schwefelgelber Krystallnadelchen ab. Sobald die Menge derselben sich nicht mehr vermehrte, wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Das Rohprodukt, zirka 0·5 *g*, zeigte bei den Löslichkeitsversuchen ein ähnliches Verhalten wie das vorerwähnte Nitroprodukt. Das Umkrystallisieren konnte ebenfalls aus verdünntem Alkohol erfolgen, nur erwies sich ein verdünnterer Alkohol (1 Teil Alkohol, 2 Teile Wasser) als zweckmäßiger. Das Nitrosulfoxyd schied sich hierbei in Form feiner, schwefelgelber, seidenglänzender Nadelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 119·5 bis 120·5 zeigten. Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit dem vorher besprochenen Nitroprodukt ergab eine deutliche Depression. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz lieferte die für die Formel



stimmenden Werte.

4·143 *mg* Substanz: 7·055 *mg* Kohlendioxyd, 1·82 *mg* Wasser (nach Pregl).  
 0·0969 *g* Substanz: 0·1757 *g* Bariumsulfat (nach Carius).  
 4·367 *mg* Substanz: 0·211 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff (730 *mm*, 22°) (nach Pregl).

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>S  $\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ : Ber. C 46·29; H 5·05; S 24·74; N 5·40.  
 Gef. C 46·44; H 4·92; S 24·91; N 5·37.

**Äthyl-1-merkapto-4-benzol.<sup>1</sup>**

Die Reduktion des nach den Angaben der Literatur<sup>2</sup> hergestellten Äthylbenzol-4-monosulfochlorids erfolgte in analoger Weise wie die des Äthylbenzoldisulfochlorids. Auch die dort angegebenen Gewichtsverhältnisse konnten ungeändert beibehalten bleiben. Die Ausbeute an schwach gelbgefärbtem öligen Rohprodukt betrug zirka 84% der theoretisch berechneten Menge. Durch fraktionierte Vakuumdestillation konnten zirka 64% des Rohproduktes als reines Äthyl-1-merkapto-4-benzol isoliert werden. Dasselbe ging unter einem Druck von 12 bis 13 mm bei 91 bis 93° als farbloses Öl über. Die Analyse dieser Substanz ergab die für die Formel  $C_2H_5C_6H_4SH$  stimmenden Werte.

0·1657 g Substanz: 0·4212 g Kohlendioxyd, 0·1076 g Wasser.

0·2537 g Substanz: 0·4223 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_4SH$ : Ber. C 69·49; H 7·30; S 23·21.

Gef. C 69·33; H 7·27; S 22·87.

Äthylmercaptobenzol, beziehungsweise Monochloressigsäure wurden in Kalilauge (spez. Gew. 1·27) gelöst und beide Lösungen vereinigt, wobei starke Erwärmung eintrat. Das noch durch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmte Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich das Äthyl-1-(carboxymethylmerkapto)-4-benzol in Form weißer Krystallmassen aus, deren Menge sich beim völligen Erkalten und längerem Stehen noch vermehrte. Die Ausbeute betrug zirka 90% der theoretischen. Die weiße, krystallinische Verbindung war in Alkohol, Äther und Essigäther leicht, in Benzol und Wasser hingegen schwer löslich. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus letzterem wurden feine weiße, seidige Nadelchen erhalten, die einen konstanten Schmelzpunkt von 61 bis 67° zeigten. Die bei der Analyse der vakuumtrockenen Substanz gefundenen Werte stimmen auf die Formel  $C_2H_5C_6H_4SCH_2COOH$ .

<sup>1</sup> Nach Versuchen von H. Roth.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 22, 2663 (1889).

4·911 mg Substanz: 10·95 mg Kohlendioxyd, 2·66 mg Wasser (nach Pregl).  
 0·1040 g Substanz: 0·1243 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_2H_5C_6H_4SCH_2COOH$ : Ber. C 61·17; H 6·17; S 16·35.  
 Gef. C 60·81; H 6·06; S 16·42.

Die warme konzentrierte alkoholische Lösung von 1 Teil Äthylmercaptobenzol wurde mit einer ebensolchen Lösung von 2 Teilen Pikrylchlorid versetzt und hierauf durch zirka 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich das Äthyl-1-pikrylmerkpto-4-benzol in Form dunkelgelber Krystalle ab (Ausbeute zirka 90% der theoretischen). Dieselben erwiesen sich als unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther und Eisessig. Aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol, 2 Teile Wasser) krystallisierten sie in dunkelgelben, seidigen, feinen Nadelchen, die einen konstanten Schmelzpunkt von 113·5 bis 116° zeigten. Die bei der Analyse der vakuumtrockenen Substanz erhaltenen Werte stimmen für die Formel  $C_2H_5C_6H_4SC_6H_2(NO_2)_3$ .

0·1448 g Substanz: 0·0928 g Bariumsulfat (nach Carius).  
 0·1692 g Substanz: 18·2 cm<sup>3</sup> Stickstoff (755 mm, 23°).

$C_2H_5C_6H_4SC_6H_2(NO_2)_3$ : Ber. S 9·18; N 12·04.  
 Gef. S 8·80; N 12·32.

Äthylmercaptobenzol wurde mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat durch zirka 1 Stunde zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich das Äthyl-1-(acetylmerkpto)-4-benzol als gelbliches Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende ölige Rückstand, mehrmals mit Alkohol angerührt und schließlich der Vakuumdestillation unterworfen, ging unter 13 bis 14 mm Druck bei 136·5 bis 140° farblos über. Die Analyse des vakuumtrockenen Destillats ergab einen für die Formel  $C_2H_5C_6H_4SCOCH_3$  stimmenden Wert.

0·1953 g Substanz: 0·2545 g Bariumsulfat (nach Carius).  
 $C_2H_5C_6H_4SCOCH_3$ : Ber. S 17·80.  
 Gef. S 17·90.

**Chlor-1-dimerkapto-2, 4-benzol.<sup>1</sup>**

Phenol wurde mit der vierfachen Menge 20%, respektive 50% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure durch 6 bis 8 Stunden am Wasserbad erhitzt. Durch Behandlung mit Bariumcarbonat und weiterhin mit Natrium-, respektive Kaliumcarbonat konnte das Gemisch der Natrium-, beziehungsweise Kaliumsalze der entstandenen Sulfosäuren erhalten werden. Dieses war hellgelb bis rosenrot, sehr hygroskopisch, leicht in Wasser löslich und ließ keine einheitliche Krystallform erkennen. Die Ausbeute schwankte für 100 g Phenol zwischen 290 und 360 g an Natrium-, beziehungsweise zwischen 380 und 420 g an Kaliumsalzen. Sie war bei Anwendung 50% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure etwas günstiger als bei Anwendung von 20prozentiger. Das bei 100° getrocknete, fein pulverisierte Gemisch der sulfosauren Alkalisalze wurde mit der 2 $\frac{1}{2}$ - bis 3fachen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und dann durch 3 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Beim Eingießen des Chlorierungsproduktes in kaltes Wasser bildete sich eine weiß- bis gelbgraue, kompakte, meist zäh sich ziehende, jedoch auch manchmal feste, bröckelige Masse. Dieselbe wurde durch wiederholtes Anrühren mit frischem Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion gewaschen. Die Ausbeute an rohem Sulfochlorid war nicht sehr gut und schwankte für 100 g verwendetes Natriumsalz zwischen 50 und 80 g, für 100 g Kaliumsalz zwischen 60 und 90 g. Die Kaliumsalze scheinen demnach eine etwas günstigere Ausbeute zu liefern als die Natriumsalze. Wie schon erwähnt, handelt es sich hier um ein Gemenge von Chlor-1-benzoldisulfochlorid-2, 4 und Chlor-1-benzoltrisulfochlorid-2, 4, 6 in wechselnder Zusammensetzung. Das Rohchloridgemisch konnte mittels Äther zerlegt werden. Das in Äther leichter lösliche Produkt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin, in dem es leicht löslich ist, gereinigt, wobei schöne, weiße, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln des Chlor-1-benzoldisulfochlorid-2, 4 sich

---

<sup>1</sup> Nach Versuchen von L. v. Fiedler.

abschieden. Dieselben zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 87 bis 88°. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$  berechneten übereinstimmen.

0·2008 g Substanz: 0·1697 g Kohlendioxyd, 0·0194 g Wasser.

4·712 mg Substanz: 4·06 mg Kohlendioxyd, 0·63 mg Wasser (nach Pregl).

4·725 mg Substanz: 4·07 mg Kohlendioxyd, 0·60 mg Wasser (nach Pregl).

0·1551 g Substanz: 0·2127 g Silberchlorid, 0·2288 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$ :

Ber. C 23·26; H 0·97; Cl 34·37; S 20·72.

Gef. C 23·05, 23·50, 23·49; H 1·08, 1·50, 1·42; Cl 33·93; S 20·27.

Je 5 bis 10 g dieses Chlorids wurden mit der 15fachen Menge Zinn und der 40fachen Menge konzentrierter Salzsäure längere Zeit erhitzt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem milchigen Destillat schied sich das Chlor-1-dimerkapto-2, 4-benzol als gelbgrünes Öl ab, welches auch durch Kühlung mit Eis nicht fest erhalten werden konnte. Das mit Äther aufgenommene Mercaptan ging nach dem Abdestillieren des Äthers bei 145 bis 146° und 13 bis 14 mm Druck konstant über. Die so gereinigte Substanz ist schwach hellgelb, ziemlich dünnflüssig und stark lichtbrechend. Sie hat einen nicht sehr starken, aber anhaftenden Geruch. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_6H_3Cl(SH)_2$  berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1704 g Substanz: 0·2517 g Kohlendioxyd, 0·0454 g Wasser.

0·1590 g Substanz: 0·2372 g Kohlendioxyd, 0·0436 g Wasser.

0·1457 g Substanz: 0·1208 g Silberchlorid, 0·3863 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SH)_2$ : Ber. C 40·76; H 2·85; Cl 20·07; S 36·31.

Gef. C 40·28, 40·69; H 2·98, 3·07; Cl 20·51; S 36·42.

Chlordimerkaptobenzol (1 Mol.) und Monochloressigsäure (2 Mol.) wurden in Kalilauge vom spez. Gew. 1·27 gelöst, die beiden Lösungen vereinigt und kurze Zeit erwärmt. Beim Ansäuern fiel eine weiße krystallinische Masse, das Chlor-1-di-

(carboxymethylmerkapto)-2, 4-benzol in dicken Flocken aus. Die Ausbeute war annähernd quantitativ. Aus Wasser umkrystallisiert, schied sich die Substanz beim Erkalten in Form weißer, seidig glänzender, verfilzter Nadeln aus. Das den konstanten Schmelzpunkt 159 bis 160° zeigende, vakuumtrockene Produkt gab bei der Analyse auf die Formel  $C_6H_3Cl(SCH_2COOH)_2$  stimmende Werte.

0·2091 g Substanz: 0·3145 g Kohlendioxyd, 0·0614 g Wasser.

0·1563 g Substanz: 0·0795 g Silberchlorid, 0·2505 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SCH_2COOH)_2$ : Ber. C 41·00; H 3·10; Cl 12·12; S 21·92.

Gef. C 41·02; H 3·29; Cl 12·58; S 22·02.

Das Chlordimerkapto benzol gab, in konzentrierter alkalischer Lösung unter Kühlung und Umschütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt, eine milchweiße Emulsion. Das entstandene Chlor-1-di-(methylmerkapto)-2, 4-benzol wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bei 177 bis 179° und 18 mm Druck als klare, schwach gelbe, ölige Flüssigkeit überging und vakuumtrocken analysiert wurde. Die gefundenen Werte stimmen mit den für die Formel  $C_6H_3Cl(SCH_3)_2$  berechneten gut überein.

0·1201 g Substanz: 0·2073 g Kohlendioxyd, 0·0481 g Wasser.

0·2013 g Substanz: 0·3436 g Kohlendioxyd, 0·0783 g Wasser.

0·1384 g Substanz: 0·0970 g Silberchlorid, 0·3126 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SCH_3)_2$ : Ber. C 46·90; H 4·43; Cl 17·33; S 31·34.

Gef. C 47·08, 46·55; H 4·48, 4·35; Cl 17·34; S 31·03.

Die Reaktion des Chlordimerkapto benzols mit chlorkohlensaurem Äthyl ergab zunächst ein etwas unerwartetes Ergebnis. Eine Molekel des Merkapto benzols wurde in einer annähernd normalen Lösung von 2 Molekeln Kaliumhydroxyd gelöst, mit 2 Molekeln chlorkohlensaurem Äthyl versetzt und längere Zeit unter Kühlung geschüttelt. Nach dem Ausäthern des bei dieser Reaktion entstandenen Öls und Abdestillieren des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, deren Hauptfraktion bei 204°

und 18 mm Druck übergang. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz erwies sich bei der Analyse als das nur einmal substituierte Chlor-1-carboäthoxymerkapto-4(?)-merkapto-2(?)-benzol von der Formel  $C_6H_3Cl(SCOOC_2H_5)SH$ . Es scheint also der Wasserstoff der einen, wahrscheinlich der dem Chlor benachbarten Merkaptagruppe schwerer ersetzbar zu sein.

0·1343 g Substanz: 0·2163 g Kohlendioxyd, 0·0423 g Wasser.

0·1873 g Substanz: 0·2975 g Kohlendioxyd, 0·0624 g Wasser.

0·1663 g Substanz: 0·0988 g Silberchlorid (nach Carius).

0·1557 g Substanz: 0·0917 g Silberchlorid, 0·2966 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SCOOC_2H_5)SH$ :

Ber. C 43·43; H 3·65; Cl 14·26; S 25·79.

Gef. C 43·93, 43·32; H 3·52, 3·73; Cl 14·70, 14·57; S 26·17.

Die Darstellung des vollständig substituierten Chlor-1-di-(carboäthoxymerkapto)-2,4-benzols gelingt, wenn unter sonst ganz gleichen Verhältnissen ein Überschuß an chlor-kohlensaurem Äthyl angewendet wird. Nach dem Aufnehmen mit Äther und Abdestillieren desselben blieb eine feste, etwas grünliche, krystallinische Masse zurück. Diese Substanz war schon in der Kälte in Benzol, Ligroin und Eisessig, in der Wärme in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schied sie sich in feinen, weißen, glänzenden, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Die Krystalle, welche bei 48 bis 49° Schmelzpunktskonstanz zeigten, wurden über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und ergaben bei der Analyse auf die Formel  $C_6H_3Cl(SCOOC_2H_5)_2$  stimmende Werte. Die Ausbeute betrug zirka 70% der Theorie.

0·1535 g Substanz: 0·2528 g Kohlendioxyd, 0·0585 g Wasser.

0·1430 g Substanz: 0·0666 g Silberchlorid, 0·2122 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1782 g Substanz: 0·2652 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SCOOC_2H_5)_2$ : Ber. C 44·90; H 4·08; Cl 11·06; S 20·00.

Gef. C 44·92; H 4·26; Cl 11·52; S 20·39, 20·44.

Je 1 Molekel Monochlordimerkapto benzol und je 2 Molekel Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst, die beiden Lösungen vereinigt und kurze Zeit am Wasserbad erhitzt. Es bildete sich ein eigelber, krystallinischer Niederschlag. Die Ausbeute an dieser Verbindung war annähernd quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert, schieden sich hellgoldgelbe, kleine Plättchen von schönem Glanz ab, die den konstanten Schmelzpunkt 201 bis 204° zeigten. Die Analysenwerte stehen mit den für ein Chlor-1-di-(pikrylmerkpto)-2, 4-benzol von der Formel  $C_6H_3Cl[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$  berechneten in Übereinstimmung:

0·1711 g Substanz: 20 cm<sup>3</sup> Stickstoff (20°, 750 mm).

0·1146 g Substanz: 0·0292 g Silberchlorid, 0·0922 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$ : Ber. N 14·04; Cl 5·92; S 10·71.

Gef. N 13·44; Cl 6·30; S 11·05.

Chlordimerkapto benzol wurde mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch eine Stunde zum Sieden erhitzt und nachher in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein öliges Produkt ab, welches mit Äther aufgenommen werden konnte. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dickes, rotbraunes Öl von widerlichem Geruch, welches im Vakuum bei 214 bis 217° und 19 mm Druck übergang. Das so gereinigte Chlor-1-di-(acetylmerkpto)-2, 4-benzol gab, im Vakuum getrocknet, Analysenwerte, die der Formel  $C_6H_3Cl(SCOCH_3)_2$  entsprechen.

0·1991 g Substanz: 0·3358 g Kohlendioxyd, 0·0545 g Wasser.

0·1472 g Substanz: 0·0825 g Silberchlorid (nach Carius).

0·1558 g Substanz: 0·2800 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_3Cl(SCOCH_3)_2$ : Ber. C 46·04; H 3·48; Cl 13·60; S 24·61.

Gef. C 46·00; H 3·06; Cl 13·86; S 24·69.

### Chlor-1-trimerkapto-2, 4, 6-benzol.<sup>1</sup>

Der in Äther schwer lösliche Anteil des rohen Sulfochlorids wurde durch wiederholte Behandlung mit Äther und durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin von dem Chlor-

<sup>1</sup> Nach Versuchen von L. v. Fiedler.

benzoldisulfochlorid getrennt. Aus Ligroin, in welchem die Verbindung sich sehr schwer löst, krystallisierte das Chlor-1-benzoltrisulfochlorid-2, 4, 6 in kleinen, schwach gelblichen, nadelförmigen, silberglänzenden Kryställchen, die sich zu sternförmigen Gebilden zusammensetzen. Die Menge des Trichlorids betrug den siebenten bis vierten Teil der gleichzeitig entstandenen Menge Chlorbenzoldisulfochlorid. Die bei 170 bis 171° schmelzpunktconstante, vakuumtrockene Substanz ergab bei der Analyse der Formel  $C_6H_2Cl(SO_2Cl)_3$  entsprechende Werte.

0·2015 g Substanz: 0·1324 g Kohlendioxyd, 0·0111 g Wasser.

4·687 mg Substanz: 3·125 mg Kohlendioxyd, 0·33 mg Wasser (nach Pregl).

4·326 mg Substanz: 2·83 mg Kohlendioxyd, 0·39 mg Wasser (nach Pregl).

0·1441 g Substanz: 0·2014 g Silberchlorid, 0·2479 g Bariumsulfat (nach Carius).

$C_6H_2Cl(SO_2Cl)_3$ :

Ber. C 17·64; H 0·49; Cl 34·76; S 23·58.

Gef. C 17·92, 18·18, 17·84; H 0·62, 0·79, 1·01; Cl 34·58; S 23·63.

Je 5 bis 10 g Chlorbenzoltrisulfochlorid wurden mit der 15fachen Menge Zinn und der 40fachen Menge konzentrierter Salzsäure durch längere Zeit zum Sieden erhitzt und hierauf Wasserdampf eingeleitet, wobei das Chlor-1-trimerkapto-2, 4, 6-benzol in größeren, weißen Flocken überging. Die Substanz verharzte zum Teil, was die Ausbeute etwas beeinträchtigte. Die sehr oxydable, sich rasch gelblich färbende Verbindung war in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol schon in der Kälte teilweise löslich. Sie wurde in heißem Benzol gelöst und krystallisierte aus diesem nach Zusatz von Ligroin in kleinen, derben, gelben, strahlig angeordneten Krystallen vom konstanten Schmelzpunkt 64 bis 67°. Die vakuumtrockene Verbindung zeigte der Formel  $C_6H_2Cl(SH)_3$  entsprechende Analysenwerte.

0·1586 g Substanz: 0·1996 g Kohlendioxyd, 0·0411 g Wasser.

0·1794 g Substanz: 0·6069 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1551 g Substanz: 0·1087 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl(SH)_3$ : Ber. C 34·50; H 2·41; Cl 16·99; S 46·10.

Gef. C 34·32; H 2·90; Cl 17·34; S 46·47.

Chlortrimercaptobenzol (1 Mol.) und Monochloressigsäure (3 Mol.) wurden in Kalilauge gelöst und deren Lösungen vereinigt. Hierbei schied sich nach kurzem Erwärmen und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure das Chlor-1-tri-(carboxymethylmerkapto)-2, 4, 6-benzol als dickflockiger, weißer Niederschlag ab. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Substanz krystallisierte aus Wasser in Form glänzend weißer, verfilzter Nadeln und zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 199° bis 200°. Sie wurde vakuumtrocken der Analyse unterworfen, welche Übereinstimmung mit den für die Formel  $C_6H_2Cl(SCH_2COOH)_3$  berechneten Werten ergab.

0·1805 g Substanz: 0·2475 g Kohlendioxyd, 0·0513 g Wasser.

0·2249 g Substanz: 0·0870 g Silberchlorid, 0·4173 g Bariumsulfat (nach Carius).

0·1680 g Substanz: 0·0647 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl(SCH_2COOH)_3$ : Ber. C 37·62; H 2·90; Cl 9·26; S 25·14.

Gef. C 37·40; H 3·18; Cl 9·57, 9·53; S 25·49.

Behufs Herstellung eines Methylderivats wurde das Chlortrimercaptobenzol in konzentrierter alkalischer Lösung unter Kühlung und Umschütteln mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt. Beim Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther ging das Chlor-1-tri-(methylmerkapto)-2, 4, 6-benzol zum Teil in Äther über, zum Teil schied es sich fest ab. Die Ausbeute war fast theoretisch. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz zeigte kleine, glänzend weiße, nadelförmige Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 92 bis 94°. Diese sind auch in Benzol und Ligroin leicht löslich. Die Analysenwerte für die vakuumtrockene Substanz entsprechen der Formel  $C_6H_2Cl(SCH_3)_3$ .

4·312 mg Substanz: 7·295 mg Kohlendioxyd, 1·86 mg Wasser (nach Pregl).

5·612 mg Substanz: 15·56 mg Bariumsulfat (nach Pregl).

0·1585 g Substanz: 0·0917 g Silberchlorid (nach Carius).

$C_6H_2Cl(SCH_3)_3$ : Ber. C 43·07; H 4·42; Cl 14·14; S 38·37.

Gef. C 43·14; H 4·51; Cl 14·31; S 38·09.

Versuche zur Darstellung eines Chlor-1-tri-(pikrylmerkapto)-2, 4, 6-benzols hatten vorläufig keinen Erfolg, da immer

Gemische von verschiedenen substituierten Derivaten entstanden, deren Trennung und vollkommene Reinigung wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen und der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse bisher nicht durchführbar war.

---

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

---