

Über Oxythiophenole I.

Von

Jakob Pollak und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

Neben Amino-thiophenolen, über welche vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet wurde¹, haben auch die Oxythiophenole als Zwischenprodukte bei der Herstellung schwefelhaltiger Farbstoffe Interesse. Die Oxythiophenole schienen nun aus den im hiesigen Laboratorium mittels Chlorsulfonsäure hergestellten aromatischen Oxysulfochloriden leicht zugänglich zu sein. Im folgenden wird über die Darstellung und die Derivate der Mercaptane der Kresole und des Resorcins berichtet.

Die Reduktionen der Sulfochloride zu den Mercaptanen wurden im allgemeinen in wässrig-acetonischem Medium mit Zink und Schwefelsäure durchgeführt und verliefen in den meisten Fällen mit guter Ausbeute. So wurde aus *o*-Kresoldisulfochlorid² das Dimercaptan I. hergestellt und durch das Tribenzoyl- und das Pikrylderivat charakterisiert.

Aus *m*-Kresoldisulfochlorid³ wurde das Dimercaptan II. erhalten und dieses zunächst auch in das Tribenzoyl- und das Pikrylderivat übergeführt. Letzteres wurde nach der Methode von Mauthner⁴ in das Phenoxthin III. verwandelt, ein weiterer Beweis für die schon durch die Sulfonylidbildung⁵ nachgewiesene *o*-Stellung eines der beiden schwefelhaltigen Substituenten zum Hydroxyl. Die zur Hydroxylgruppe *p*-ständige, durch den Pikrylrest substituierte Mercaptogruppe ging bei der Phenoxthinbildung unter Abspaltung des Pikrylrestes in die Disulfidgruppe über. Dieses Phenoxthindisulfid ließ sich mit Schwefelnatrium reduzieren und färbte dann Baumwolle, wenn auch sehr schwach, doch deutlich rötlichbraun an, hatte also bereits Schwefelfarbstoffeigenschaften. Es scheint also nicht nur der Thiazinring, sondern auch sein Sauerstoffanalogon (O statt N), der Phenoxthinring als Baustein für die Schwefelfarbstoffe, insbesondere für die aus stickstofffreien aromatischen Hydroxylverbindungen durch Schwefelung entstehenden, in Betracht zu kommen. Bei der reduzierenden Acetylierung des *m*-Kresoldisulfochlorids wurde das Triacetylderivat des *m*-Kresoldimercaptans erhalten. Das *m*-Kresoltrisulfochlorid⁶ konnte

¹ Monatsh. f. Ch. 49, 213 (1928).

² Monatsh. f. Ch. 46, 386 (1925).

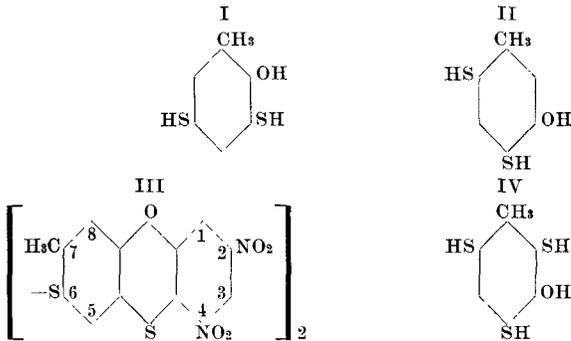
³ Monatsh. f. Ch. 46, 389 (1925).

⁴ Ber. 38, 1411 (1905); Ber. 39, 1340 (1906).

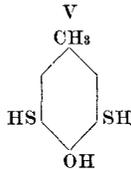
⁵ Monatsh. f. Ch. 46, 391 (1925).

⁶ Monatsh. f. Ch. 46, 392 (1925).

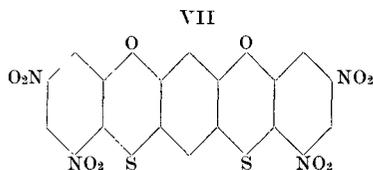
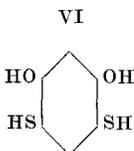
zum *m*-Kresoltrimercaptan IV. reduziert werden, dessen Tetraacetylderivat bei der reduzierenden Acetylierung des Trisulfochlorids entstand.



p-Kresoldisulfochlorid⁷ lieferte bei der Reduktion das Dimercaptan V., welches in sein Trimethyl-, Triacetyl-, Tribenzoyl- und Pikrylderivat übergeführt wurde. Letzteres ließ sich auch in ein Phenoxthinderivat umwandeln. Schließlich wurde auch noch das Chloressigsäurederivat des Dimercapto-*p*-kresols hergestellt.



Aus Resorcindisulfochlorid⁸ wurde das Dimercaptoresorcin VI. hergestellt und durch das Bleisalz, das Monochloressigsäurederivat, die Carbäthoxyverbindung und den Tetramethyläther charakterisiert. Letztere Verbindung konnte mit dem bereits von Pollak und Wienerberger⁹ aus dem *m*-Dimethoxybenzol über das entsprechende Disulfochlorid hergestellten Tetramethyldimercaptodioxybenzol durch den Mischmelzpunkt identifiziert werden. Aus dem Dimercaptoresorcin wurde ferner das Pikrylderivat hergestellt und dieses in das Phenoxthin VII. übergeführt. Bei der reduzierenden Acetylierung des Resorcindisulfochlorids wurde das Tetraacetyl-



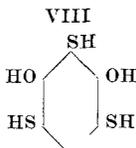
dimercaptoresorcin erhalten.

⁷ Monatsh. f. Ch. 46, 394 (1925).

⁸ Monatsh. f. Ch. 46, 499 (1925).

⁹ Monatsh. f. Ch. 35, 1489 (1914).

Bei der Reduktion des Resorcintrisulfochlorids entstand das Trimercaptoresorcin VIII., welches als Bleisalz isoliert wurde. Das Pentaacetyltrimercaptoresorcin wurde bei der reduzierenden Acetylierung des Resorcintrisulfochlorids erhalten.



Versuchsteil.

I. Derivate des *o*-Kresols.

Bearbeitet von Rudolf Feiks.

20 *g* *o*-Kresoldisulfochlorid¹⁰ (F. P. 85–86°) wurden in acetonischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure 1 : 1 unter Anwendung eines 10%igen Überschlusses erst bei Zimmertemperatur, dann unter Erwärmen am Wasserbade reduziert. Durch das Reaktionsgemisch wurde sodann Wasserdampf geleitet, wobei nach vollkommenen Übertreiben des Acetons eine milchig getrübbte Flüssigkeit überdestillierte, aus der nach dem Abkühlen und Stehenlassen sich das Mercaptan in Form schöner, großer kristalliner Tafeln (11 *g*) abschied, die in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin wurden schneeweiße, kleine Tafeln erhalten, deren konstanter Schmelzpunkt bei 51° lag. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug zirka 8 *g*. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid entstand eine rotviolette Färbung, mit Bleiacetat wurde ein gelbrot gefärbtes Bleisalz erhalten.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ eines Dimercapto-*o*-kresols (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1587 *g* Substanz: 0·2862 *g* CO_2 , 0·0634 *g* H_2O

0·1543 *g* „ 0·2720 *g* CO_2 , 0·0646 *g* H_2O

0·1354 *g* „ 0·3679 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48·78; H 4·68; S 37·25.

Gef.: C 49·18, 48·47; H 4·47, 4·71; S 37·32.

2 *g* Dimercapto-*o*-kresol wurden in 40 *cm*³ 10% iger Kalilauge gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und zirka 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsprodukt schied sich als weißer, dicker Sirup ab, der nach Dekantieren der Flüssigkeit an der Luft bald erstarrte. Das in den geräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliche Produkt wurde aus Benzin zweimal umkristallisiert, wobei Kristalldrusen vom konstanten Schmelzpunkt 96° erhalten wurden. Die Eisenchloridreaktion verlief negativ. Die Ausbeute an reinem Produkte betrug 1·6 *g*.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{23}H_{20}O_4S_2$ eines Tribenzoylderivats des Dimercapto-*o*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1364 *g* Substanz: 0·3467 *g* CO_2 , 0·0503 *g* H_2O

0·1228 *g* „ 0·1185 *g* $BaSO_4$.

¹⁰ Monatsh. f. Ch. 46, 386 (1925).

Ber. für $C_{28}H_{20}O_4S_2$: C 69·38; H 4·16; S 13·24.
 Gef.: C 69·32; H 4·13; S 13·25.

2 g Dimercapto-*o*-kresol wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und dann mit einer Lösung von 3·6 g Pikrylchlorid in 80 cm³ Alkohol versetzt und zirka 4 Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich orange-farbige Kristalle ab, die in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Durch öfteres Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig wurden schöne, nadelförmige, orangerote Kristalle (1 g) erhalten, welche sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid trat Rotviolett-färbung auf.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für ein Dipikrylderivat des Dimercapto-*o*-kresols von der Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0·1250 g Substanz: 15·15 cm³ N (16°, 734 mm).

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$: N 14·14.
 Gef.: N 13·83.

1 g Pikrylderivat des Dimercapto-*o*-kresols wurde mit 50 cm³ Alkohol versetzt und mit der doppelmolaren Menge Ätzkali, welche ebenfalls in Alkohol gelöst war, am Wasserbade einige Stunden erhitzt. Es schied sich ein rot-braunes, in allen organischen Lösungsmitteln und auch in Lauge unlösliches Produkt aus, offenbar das Phenoxthinderivat, welches bisher nicht weiter gereinigt werden konnte.

7 g *o*-Kresoldisulfochlorid wurden mit einem Gemenge von 30 g Zink und 75 g Essigsäureanhydrid sowie 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm³ Eisessig über freier Flamme vier Stunden zum Sieden erhitzt, sodann filtriert und das Filtrat in viel Wasser ausgegossen. Es entstand hiebei eine milchige Trübung, aus welcher sich nach einiger Zeit ein dickes, gelblichweißes Öl abschied, welches ausgeäthert wurde. Aus der mit wasserfreiem Glaubersalz getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb nach Abdampfen des Äthers wieder ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war und aus keinem kristallisiert erhalten werden konnte. Ein wasserklares Produkt wurde sowohl aus niedrig siedendem Petroläther als auch aus einem Alkohol-Wassergemisch nach tagelangem Stehen erhalten. Die alkoholische Lösung desselben ergab mit Eisenchlorid keine Verfärbung; es stellt offenbar das sehr tief schmelzende Triacetylderivat des Dimercapto-*o*-kresols dar.

II. Derivate des *m*-Kresols.

Bearbeitet von Rudolf Feiks.

20 g *m*-Kresoldisulfochlorid¹¹ (Fp. 84—89°) wurden analog wie das *o*-Derivat in acetonischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure reduziert und das Mercaptan ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben. Das sich beim Abkühlen an den Wänden in kristallinischer Form abscheidende Produkt (11 g) bildet mit Bleiacetat ein gelb-rotes Bleimercaptid, ist in heißem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und gibt beim Versetzen mit Eisenchloridlösung die typische Hydroxylreaktion. Das Produkt wurde aus Benzol zweimal unkristallisiert und lieferte große farblose Blättchen vom konstanten Fp. 69°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug zirka 9 g.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten

¹¹ Monatsh. f. Ch. 46, 389 (1925).

Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ (II) eines Dimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1552 g Substanz: 0·2793 g CO_2 , 0·0696 g H_2O

0·1534 g „ 0·2740 g CO_2 , 0·0652 g H_2O

0·1298 g „ 0·3534 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48·78; H 4·68; S 37·25.

Gef.: C 49·08, 48·71; H 5·02, 4·76; S 37·39.

2 g Mercaptan wurden in 40 cm^3 10%iger Kalilauge gelöst, mit der theoretisch berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach beendeter Reaktion schied sich das Produkt halbfest aus und erstarrte nach Dekantieren der Flüssigkeit. Nach dem Trocknen auf einem Tonteller wurde die Verbindung aus Benzin in schönen Stäbchen erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin verblieben über 1 g eines reinen Produktes vom konstanten Schmelzpunkte 120°. Die Substanz gab mit Eisenchlorid keine Färbung, was darauf hinwies, daß auch die Hydroxylgruppe durch den Benzoylrest substituiert worden war.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tribenzoylderivat des Dimercapto-*m*-kresols von der Formel $C_{28}H_{20}O_4S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1547 g Substanz: 0·3932 g CO_2 , 0·0525 g H_2O

0·1205 g „ 0·1160 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_4S_2$: C 69·38; H 4·16; S 13·24.

Gef.: C 69·32; H 3·80; S 13·21.

Eine alkoholische Lösung von 2 g des Dimercapto-*m*-kresols wurde mit einer alkoholischen Lösung von 3·6 Pikrylchlorid vereinigt und zirka vier Stunden am Wasserbad erwärmt. Schon während des Siedens schieden sich orangefarbige feine Nadeln ab, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Hierbei wurden prächtige orangegelbe Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen zersetzten. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1·5 g. Beim Versetzen einer Lösung der Substanz mit Eisenchlorid trat Rotviolett färbung auf.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für ein Dipikrylderivat des Dimercapto-*m*-kresols von der Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0·1019 g Substanz: 12·8 cm^3 N (16°, 734 mm).

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_2$: N 14·14.

Gef.: N 14·33.

2 g Pikrylderivat wurden mit 100 cm^3 Alkohol versetzt und erwärmt, dann die doppelmolare Menge Ätzkali, ebenfalls in Alkohol gelöst, langsam hinzugefügt und zwei Stunden am Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Hierbei fiel ein dunkelroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mehrmals mit Alkohol nachgewaschen wurde. Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln, Wasser und Lauge unlöslich. Aus viel Eisessig konnte jedoch das Produkt in Form dunkelroter unregelmäßiger Kristalle erhalten werden, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen. Ein Versuch, sie mit Schwefelnatrium und Alkali in Lösung zu bringen, verlief positiv, was auf die Anwesenheit einer Disulfidgruppe hinwies, und Baumwolle wurde aus dieser Lösung nach der Reoxydation an der Luft in schwach rotbraunen Tönen angefärbt.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab einen N-Wert, welcher mit dem für die Formel $C_{26}H_{14}O_{10}N_4S_4$ eines Disulfids des 2,4-Dinitro-7-methyl-dibenzophenoxthin-6-mercaptans (III) berechnet in guter Übereinstimmung stand.

5·609 mg Substanz: 0 414 cm^3 N (17°, 746 mm).

Ber. für $C_{26}H_{14}O_{10}N_4S_4$: N 8·36.
Gef.: N 8·53.

7 g *m*-Kresoldisulfochlorid wurden analog wie beim *o*-Derivat angegeben der reduzierenden Acetylierung unterworfen. Nach dem Eingießen in Wasser schied sich in diesem Falle das Reaktionsprodukt in kristalliner Form ab (6 g). Das in Wasser schwer, in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösliche Produkt wurde aus Leichtbenzin umkristallisiert, wobei farblose Blättchen vom konstanten Fp. 56° erhalten wurden (3·5 g). Die Eisenchloridreaktion blieb aus, was darauf hinwies, daß auch die Hydroxylgruppe acetyliert worden war.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, welche mit den für die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ eines Triacetyl-dimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1519 g Substanz: 0·2902 g CO_2 , 0·0664 g H_2O .

0·1205 g „ 0 1905 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4S_2$: C 52·32; H 4·73; S 21·50.
Gef.: C 52·10; H 4·89; S 21·71.

10 g *m*-Kresoltrisulfochlorid¹² (Fp. 151°) wurden in 40 cm^3 Aceton gelöst und mit einem 10%igen Überschuß der berechneten Menge Zink und Schwefelsäure (1:1) reduziert. Nach beendeter Reduktion, die zum Schluß unter Erwärmen am Wasserbade ausgeführt wurde, wurde durch das Reaktionsgemisch Wasserdampf geleitet, wobei nach Überdestillieren des Acetons eine milchige schwach gelb gefärbte Flüssigkeit überging. Das anfangs schwach gelblich gefärbte Destillat, dessen Gelbfärbung — ein Zeichen der Oxydation zum Disulfid — schon nach kurzer Zeit zunahm, wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und sodann der Äther unter Luftabschluß abdestilliert, wobei ein dunkelgelb gefärbtes Öl zurückblieb, welches in warmem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war. Es wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, wobei gelbstichige Nadeln vom konstanten Fp. 35—36° erhalten wurden. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 0·4 g. Die Eisenchloridreaktion und die Bleiacetatprobe verliefen positiv.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_3$ (IV) eines Trimercapto-*m*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1539 g Substanz: 0·2337 g CO_2 , 0·0562 g H_2O

0·1176 g „ 0·4039 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_3$: C 41·16; H 3·95; S 47·08.
Gef.: C 41·41; H 4·09; S 47·17.

7 g *m*-Kresoltrisulfochlorid wurden mit einem Gemenge von 30 g Zink, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm^3 Eisessig vier Stunden über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Darnach wurde das Reaktionsgemisch filtriert und in viel Wasser gegossen. Die anfangs schwach

¹² Monatsh. f. Ch. 46, 392 (1925).

milchig getriebte Lösung wurde allmählich unter Kristallabscheidung ganz klar. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin wurden glänzende farblose kleine Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 76° erhalten (2.6 g), die beim Versetzen mit Eisenchlorid keine Verfärbung zeigten.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tetraacetyl-trimercapto-*m*-kresol von der Formel $C_{15}H_{16}O_5S_3$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1077 g Substanz: 0.1903 g CO_2 , 0.0419 g H_2O

0.1209 g „ 0.2289 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_5S_3$: C 48.34; H 4.33; S 25.84.

Gef.: C 48.19; H 4.35; S 26.00.

III. Derivate des *p*-Kresols.

Bearbeitet von Franz Pilpel.

5 g *p*-Kresoldisulfchlorid¹³ (Fp. 105°) wurden in acetonischer Lösung unter allmählicher Zugabe von 10 g Zinkstaub und 50 cm³ Schwefelsäure 1:1 bei Außenkühlung reduziert. Der Kolbeninhalt wurde hierauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Mercaptan als gelbliches Öl übergang und bald zu farblosen Kristallen erstarrte. Dieselben wurden aus Petroläther umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 48° lag. Die alkoholische Lösung wurde durch Ferrichlorid zunächst blaugrün gefärbt und schied dann einen weißen Niederschlag, offenbar das Disulfid ab.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_8OS_2$ eines Dimercapto-*p*-kresols (V) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1515 g Substanz: 0.2702 g CO_2 , 0.0618 g H_2O

0.1283 g „ 0.2285 g CO_2 , 0.0539 g H_2O

0.1290 g „ 0.3510 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_8OS_2$: C 48.78; H 4.68; S 37.25.

Gef.: C 48.66, 48.59; H 4.57, 4.70; S 37.37.

1.5 g Mercaptan wurden in 20 cm³ 2 n. Kalilauge gelöst, allmählich mit 4 g Dimethylsulfat versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats geschüttelt. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf es den konstanten Fp. 77° zeigte.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{10}H_{14}OS_2$ eines Trimethyldimercapto-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1114 g Substanz: 0.2284 g CO_2 , 0.0638 g H_2O

0.1409 g „ 0.2881 g CO_2 , 0.0836 g H_2O

0.1236 g „ 0.2706 g $BaSO_4$

0.2715 g „ 0.5057 g $AgCl$ ¹⁴.

Ber. für $C_{10}H_{14}OS_2$: C 56.02; H 6.59; S 29.92; CH_3 21.04.

Gef.: C 55.93, 55.78; H 6.41, 6.64; S 30.07; CH_3 19.53.

¹³ Monatsh. f. Ch. 46, 394 (1925).

¹⁴ Mit der Zeiselschen Methoxylbestimmung gleichzeitig wurden auch nach dem von O. Sachs und M. Ott (Monatsh. f. Ch. 47, 389, 1926) modifizierten Verfahren von J. Pollak und A. Spitzer (Monatsh. f. Ch. 43, 65, 1922) die Methylgruppen der Methylmercaptoester bestimmt.

1.5 g Mercaptan wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Wasserbad erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen und bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen, die ausgeschiedene Kristallmasse mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 98° lag.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{13}H_{14}O_4S_2$ eines Triacetyldimercapto-*p*-kresols berechneten gut übereinstimmten.

0.1973 g Substanz: 0.3779 g CO_2 , 0.0685 g H_2O
 0.1376 g „ 0.2649 g CO_2 , 0.0576 g H_2O
 0.1342 g „ 0.2124 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4S_2$: C 52.32; H 4.73; S 21.50.
 Gef.: C 52.25, 52.52; H 4.91, 4.68; S 21.74.

1.5 g Mercaptan wurden mit 20 cm³ 2 n. Kalilauge gelöst, mit 4 g Benzoylchlorid versetzt und bis zur Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzoylderivat wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Fp. bei 138° lag.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{28}H_{20}O_4S_2$ eines Tribenzoyldimercapto-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1063 g Substanz: 0.2707 g CO_2 , 0.0380 g H_2O
 0.1148 g „ 0.2910 g CO_2 , 0.0438 g H_2O
 0.1738 g „ 0.1700 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_4S_2$: C 69.38; H 4.16; S 13.24.
 Gef.: C 69.47, 69.15; H 4.00, 4.27; S 13.43.

1.5 g Mercaptan wurden in der theoretisch berechneten Menge Ätznatron gelöst und mit einer durch Soda neutralisierten, möglichst konzentrierten wässrigen Lösung von 2 g Monochloressigsäure versetzt und unter Rückflußkühlung 6 Stunden am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemenge wurde nun in Essigsäure ausgegossen und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Die wässrige Lösung der Substanz wird durch Ferrichlorid blau, die alkoholische Lösung grün gefärbt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Substanz schließlich den konstanten Fp. von 139°.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{11}H_{12}O_5S_2$ eine Di(carboxymethylmercapto)-*p*-kresols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1438 g Substanz: 0.2412 g CO_2 , 0.0581 g H_2O
 0.1073 g „ 0.1805 g CO_2 , 0.0418 g H_2O
 0.1474 g „ 0.2419 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_5S_2$: C 45.81; H 4.20; S 22.24.
 Gef.: C 45.76, 45.80; H 4.52, 4.36; S 22.54.

1 g Mercaptan und 1.4 g Pikrylchlorid wurden in wenig Alkohol gelöst und die vereinigten Lösungen am Wasserbad unter Rückflußkühlung zwei Stunden erhitzt. Hierauf wurde von einem entstandenen dunklen Harz abgegossen und mit Wasser gefällt. Das Harz wurde wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen und diese Lösung ebenfalls mit Wasser gefällt. Der abgeschiedene Niederschlag, eine gelbe amorphe Masse, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte,

wurde zur Reinigung in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und dieses Verfahren wiederholt. Die Substanz zersetzt sich bei 109° ohne zu schmelzen.

Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_3$ eines Dipikrylderivats des Dimerkapto-*p*-kresols berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1097 g Substanz: 0·1554 g CO_2 , 0·0176 g H_2O

0·1203 g „ 14·8 cm^3 N (15°, 743 mm)

0·1537 g „ 0·1182 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{19}H_{10}O_{13}N_6S_3$: C 38·38; H 1·70; N 14·14; S 10·79.

Gef.: C 38·65; H 1·79; N 14·25; S 10·56.

Beim Behandeln des Pikrylderivats mit alkoholischer Lauge entstand ein alkaliumlöslicher rotbraun gefärbter Körper, der sich jedoch in Schwefelnatriumlösung löst und offenbar ein Phenoxthindisulfid darstellt.

IV. Derivate des Resorcins.

Bearbeitet von Walter Frankfurter.

10 g vorher feinst verriebenes Resorcin-4,6-disulfochlorid¹⁵ wurden in acetonischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub und Schwefelsäure erst vorsichtig unter Außenkühlung reduziert, schließlich am Wasserbad einige Zeit erwärmt. Das ganz klare Reduktionsgemisch wurde nach beendeter Reaktion, da bei der Wasserdampfdestillation nur sehr wenig Mercaptan überging, vom überschüssigen Zink durch Filtration getrennt und mit Kochsalzlösung versetzt, wobei sich das Mercaptan ölig abschied und durch Dekantieren leicht getrennt werden konnte.

Das Mercaptan ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in Wasser und Petroläther, konnte jedoch nicht in festem Zustand, sondern immer nur als Öl gefaßt werden und gibt beim Versetzen der ätherisch-alkoholischen Lösung mit Ferrichloridlösung eine auf das Vorhandensein von Hydroxygruppen hinweisende dunkelviolette Färbung.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans lieferte, mit Bleiacetat versetzt, einen dottergelben, flockigen Niederschlag, der im Wasser unlöslich war und aus Eisessig in gelben Blättchen kristallisierte.

Die Analyse der über Phosphorperoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferte einen Pb-Wert, der mit dem für ein Bleisalz des Dimercaptoresorcins (VI) von der Formel $C_6H_4O_2S_2Pb$ berechneten gut übereinstimmte.

0·1122 g Substanz: 0·0906 g $PbSO_4$.

Ber. für $C_6H_4O_2S_2Pb$: Pb 54·62.

Gef.: Pb 55·17.

Das freie Mercaptan wurde in konzentrierter Sodalösung gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat eine Stunde geschüttelt. Hierbei schied sich ein schweres Öl ab, welches nach längerem Stehen erstarrte. Das Produkt war leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigäther, Benzol und wurde nach der Umkristallisation aus Ligroin in Form seiden-glänzender, gelblicher, zu Drusen vereinigter Nadeln vom konstanten Fp. 83 bis 86° erhalten.

Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz getrockneten Substanz lieferten Zahlen, die mit den für ein Tetramethyl-dimercaptoresorcin von der Formel $C_{10}H_{14}O_2S_2$ berechneten Werten in Einklang standen.

¹⁵ Monatsh. f. Ch. 46, 499 (1925).

0·0935 g Substanz: 0·1796 g CO₂, 0·0509 g H₂O
 0·1352 g „ 0·2746 g BaSO₄
 0·1403 g „ 0·2855 g BaSO₄
 0·1133 g „ 0·2684 g AgCl¹⁶.

Ber. für C₁₀H₁₄O₂S₂: C 52·12; H 6·13; S 27·86; CH₃ 26·10.
 Gef.: C 52·39; H 6·09; S 27·90, 27·95; CH₃ 24·82.

Der oben erwähnte Methyläther ist mit dem 1,3-Dimethoxy-4, 6-dimethylmercaptobenzol von Pollak und Wienerberger¹⁷, mit dem ein Mischschmelzpunkt keine Depression ergab, identisch.

Dimercaptoresorcin wurde unter Rühren und schwachem Erwärmen in konzentrierter Sodalösung gelöst und noch heiß mit einer wässrigen Lösung der theoretischen Menge Monochloressigsäure, welche mit Soda neutralisiert worden war, vereinigt. Nach einstündigem Erwärmen am Wasserbade wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag ausfiel, der mit Äther aufgenommen wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde durch Versetzen mit Petroläther ein reichlicher Niederschlag gefällt, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, blaßrosa Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 174° lieferte, welche beim Versetzen mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung gaben.

Die Analysen der über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, die mit den für ein Di-(carboxymethylmercapto)-resorcin von der Formel C₁₀H₁₀O₆S₂ berechneten übereinstimmen.

0·1010 g Substanz: 0·1526 g CO₂, 0·0307 g H₂O
 0·1408 g „ 0·2277 g BaSO₄
 0·1351 g „ 0·2183 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₀O₆S₂: C 41·35; H 3·47; S 22·10.
 Gef.: C 41·21; H 3·40; S 22·21, 22·19.

Dimercaptoresorcin wurde hierauf in überschüssiger Kalilauge gelöst und mit der vierfach molaren Menge chlorkohlensauren Äthyls versetzt und längere Zeit geschüttelt. Hierbei schied sich ein Öl ab, welches in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform leicht, hingegen in Benzin nicht löslich war und daher in Benzol gelöst und mit Benzin wieder ausgefällt wurde. Das so gereinigte Öl wurde nach dem Aufstreichen auf einen Tonteller fest und zeigte schließlich, aus Alkohol umkristallisiert, den konstanten Fp. von 81°.

Die über Chlorcalcium zur Konstanz getrocknete Substanz lieferte Analysenwerte, welche mit den für ein Tetracarbaethoxy-dimercaptoresorcin von der Formel C₁₈H₂₂O₁₀S₂ berechneten Werten in guter Übereinstimmung standen.

0·1052 g Substanz: 0·1811 g CO₂, 0·0463 g H₂O
 0·1276 g „ 0·1292 g BaSO₄
 0·1523 g „ 0·1521 g BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₂₂O₁₀S₂: C 46·72; H 4·80; S 13·87.
 Gef.: C 46·95; H 4·92; S 13·91, 13·72.

Dimercaptoresorcin bzw. die doppelmolekulare Menge Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst, die beiden Lösungen vereinigt, wobei sich die anfangs hellgelbe Lösung rot färbte, und das Reaktionsgemisch zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Wurde hierauf mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, so schied sich nach mehrtägigem Stehen ein gelbes Pulver ab, welches durch

¹⁶ Best. von OCH₃ und SCH₃.

¹⁷ Monatsh. f. Ch. 35, 1483 (1914).

mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton bzw. Eisessig in Form lebhaft gelber Kristallnadeln erhalten wurde, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzen.

Bei der Analyse der über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, welche mit den für die Formel $C_{18}H_8O_{14}N_6S_2$ eines Dipikrylderivats des Dimercaptoresorcins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1012 g Substanz: 0·1331 g CO_2 , 0·0092 g H_2O
 0·0982 g „ 0·1293 g CO_2 , 0·0088 g H_2O
 0·1532 g „ 0·1221 g $BaSO_4$
 0·1448 g „ 17·5 cm^3 N (20°, 745 mm).

Ber. für $C_{18}H_8O_{14}N_6S_2$: C 36·23; H 1·35; N 14·10; S 10·76.
 Gef.: C 35·87, 35·91; H 1·02, 1·00; N 13·80; S 10·95.

Eine alkoholische Lösung des Dimercaptoresorcins wurde mit einer alkoholischen Lösung der zweifachmolaren Menge Pikrylchlorid und einer die vierfach molare Menge Ätzkali enthaltenden alkoholischen Lauge versetzt, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde nach zwei Stunden bei 70—80° am Wasserbad erwärmt und das abgeschiedene, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Produkt am besten aus Aceton oder Eisessig umkristallisiert, wobei prächtige dunkelrote Nadelchen erhalten wurden, die sich beim Erhitzen über 280° zersetzten.

Die über Calciumchlorid zur Konstanz getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_6O_{10}N_4S_2$ eines Tetranitrodiphenoxthinderivats des Dimercaptoresorcins (VII) berechneten gut übereinstimmten.

0·1131 g Substanz: 0·1772 g CO_2 , 0·0102 g H_2O
 0·0945 g „ 0·1483 g CO_2 , 0·0089 g H_2O
 0·1501 g „ 14·9 cm^3 N, (17°, 743 mm)
 0·1493 g „ 0·1415 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_6O_{10}N_4S_2$: C 43·01; H 1·20; N 11·16; S 12·77.
 Ge.: C 42·73, 42·80; H 1·01, 1·05; N 11·42; S 13·02.

5 g Resorcindisulfochlorid wurden in 160 g Eisessig eingetragen, mit 30 g Zinkstaub, 50 g Essigsäureanhydrid und 30 g geschmolzenem Natriumacetat versetzt und 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde hierauf vom überschüssigen Zinkstaub und ungelöstem Natriumacetat abfiltriert, der Rückstand noch einigemal mit heißem Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit viel Wasser verdünnt. Über Nacht stehen gelassen, schied sich ein grober weißer Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren und Trocknen, aus einem Benzin-Benzolgemisch umkristallisiert, schöne, weiße Kristalldrusen vom konstanten Schmelzpunkt 136—138° lieferte.

Die Analysen der über Chlorcalcium im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Tetraacetyldimercaptoresorcin der Formel $C_{14}H_{14}O_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1012 g Substanz: 0·1831 g CO_2 , 0·0346 g H_2O
 0·1144 g „ 0·1541 g $BaSO_4$
 0·1362 g „ 0·1850 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_6S_2$: C 49·09; H 4·12; S 18·74.
 Gef.: C 49·34; H 3·83; S 18·50, 18·66.

Resorcintrisulfochlorid¹⁸ wurde in acetonischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub unter starker Außenkühlung vorsichtig reduziert und das Reaktions-

¹⁸ Monatsh. f. Ch. 46, 499 (1925).

gemisch schließlich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. In Wasser gegossen, schied sich das Mercaptan erst nach längerem Stehen oder Aussalzen als Öl ab, welches sich mit großer Geschwindigkeit zu Di-, bzw. Polysulfiden oxydierte. Zur Identifikation wurde das unmittelbar nach der Darstellung in Alkohol gelöste Mercaptan in analoger Weise, wie beim Dimercaptoresorcin angegeben, mit Bleiacetat versetzt und das entstandene gelbe Bleisalz, wie oben erwähnt, gereinigt.

Die Bleibestimmung der im Vakuum bei 100° zur Konstanz getrockneten Substanz lieferte einen mit dem für die Formel $(C_8H_3O_2S_3)_2Pb_3$ eines Bleisalzes des Trimercaptioresorcins berechneten gut übereinstimmenden Wert.

0·1225 g Substanz: 0·1076 g $PbSO_4$.

Ber. für $(C_8H_3O_2S_3)_2Pb_3$: Pb 60·46.

Gef.: Pb 60·01.

In analoger Weise wie das Resorcindisulfochlorid wurde auch das Resorcintrisulfochlorid der reduzierenden Acetylierung unterworfen. Nach beendeter Reaktion wurde vom überschüssigen Zink und ungelöstem Natriumacetat noch heiß filtriert, mit viel Wasser versetzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand schließlich aus einem Benzol-Benzingemisch oder aus Eisessig umkristallisiert, worauf sich die Substanz konstant bei 105–110° unter Bläschenentwicklung zersetzte.

Die Analysen der bei 50° im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{16}H_{16}O_7S_3$ eines Pentacetyl-trimercaptioresorcins berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1017 g Substanz: 0·1714 g CO_2 , 0·0356 g H_2O

0·0935 g „ 0·1575 g CO_2 , 0·0309 g H_2O

0·1532 g „ 0·2590 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_7S_3$: C 46·12; H 3·87; S 23·11.

Gef.: C 45·96, 45·94; H 3·92, 3·70; S 23·22.

Diese Arbeit gehört zu Untersuchungen, die mit Hilfe einer aus der Van-’t-Hoff-Stiftung erhaltenen Zuweisung ausgeführt wurden, und sei es gestattet, für die Bewilligung derselben auch an dieser Stelle bestens zu danken.