

Über Oxythiophenole II.

(Dritte Mitteilung zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe)¹

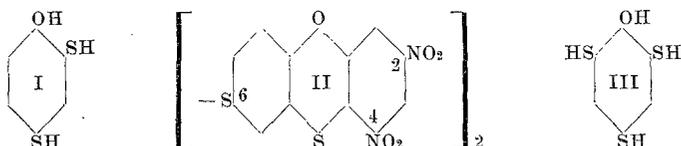
Von

Jakob Pollak und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Im Anschluß an die in der letzten Mitteilung² beschriebene Darstellung der Mercaptokresole und des Di- und Trimercaptoreorcins wurden auch Phenoldi- und trisulfochlorid in die entsprechenden Mercaptane übergeführt. Das hiebei nicht rein dargestellte Dimercaptophenol (I) konnte durch sein Bleisalz, Tribenzoyl- und Dipikrylderivat charakterisiert werden. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Dimercaptophenol wurde neben dem Hydroxylreste nur eine Mercaptogruppe substituiert, während die zweite eine Disulfidbindung gab. Das Dimethylmercaptoanisol selbst konnte auf anderem Weg hergestellt werden. Das Dipikrylderivat wurde analog zu dem entsprechenden Derivat des *m*-Kresols² mittels alkoholischer Lauge in ein alkal unlösliches Dinitrophenoxthindisulfid (II.) übergeführt, welches aus Schwefelnatriumlösung Baumwolle schwach anfärbte. Auch das bei der Reduktion des Phenoltrisulfochlorids entstehende, bisher nicht rein dargestellte Trimercaptophenol (III.) wurde durch sein Tetrabenzoyl- und Tripikrylderivat charakterisiert.



Im allgemeinen erwies sich das Trimercaptophenol noch viel oxydabler und zersetzlicher als das Dimercaptophenol, das seinerseits den Mercaptokresolen gegenüber eine größere Labilität aufwies.

Es wurden ferner die in vorliegender Arbeit dargestellten Mercaptophenole sowie die bereits früher erhaltenen Mercapto-

¹ Frühere Arbeiten siehe Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 213 und 50, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 213 und 137, 1928, S. 727.

² Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 727.

kresole auf ihre Brauchbarkeit als Beizmittel für Baumwolle (Ersatz des Katanols) beim Färben mit basischen Farbstoffen geprüft. Die Katanole entstehen durch Schwefelung von Phenolen³ und die wahrscheinlich vorhandenen Zusammenhänge zwischen geschwefelten Phenolen und Mercaptophenolen ließen die Anwendbarkeit der letzteren als Beizmittel möglich erscheinen. Die Versuche zeigten auch, daß die unter Anwendung von Katanolen bzw. Mercaptophenolen vorgenommenen Ausfärbungen betreffs Nuance und Echtheit eine ziemlich weitgehende Analogie aufwiesen.

Es wurde ferner versucht, in Anlehnung an die Methode von Th. Zincke⁴, welcher durch Chlorierung von 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid in Eisessiglösung *o*-Nitrobenzolsulfochlorid bereitet hatte — 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid konnte einer von uns bereits nach dieser Methode herstellen⁵ —, ganz allgemein Thiophenole, Disulfide und insbesondere Oxythiophenole durch Einwirkung von gasförmigem Chlor in Sulfochloride überzuführen. Hierbei erwies sich die Anwendung von konz. Salzsäure an Stelle von Eisessig vorteilhaft, u. zw. insbesondere bei der Herstellung von Oxybenzolsulfochloriden⁶ aus Oxythiophenolen. Nach dieser Methode wurde aus *p*-Mercaptotoluol *p*-Toluolsulfochlorid und ferner aus *o*- und *m*-Dimercaptokresol *o*- und *m*-Kresol-disulfochlorid erhalten.

Diese Methode der Sulfochloridherstellung aus Disulfiden bzw. Mercaptanen bietet nun möglicherweise einen Weg, der Konstitutionsaufklärung der Schwefelfarbstoffe näherzukommen. Letztere werden ja vielfach als Di- bzw. Polysulfide hochmolekularer schwefelhaltiger Ringsysteme aufgefaßt, die nicht in kristallisiertem Zustand vorliegen. Von kristallisierten Schwefelfarbstoffabkömmlingen sind bisher bloß die Bisulfitverbindung des Immedialreinblaus⁷, das von R. Gnehm und F. Kaufler⁸ aus letzterem Farbstoff durch Oxydation und Bromierung erhaltene Tetrabrommethylenviolett und schließlich ein von A. Binz und C. R ä t h⁹ durch Methylieren von reduziertem technischem Schwefelblau¹⁰ mit Diazomethan erhaltenes einheitliches Schwefelfarben-Leukoprodukt bekannt geworden.

Es war nun geplant, in den Schwefelfarbstoffen die Disulfidgruppen nach der früher erwähnten Methode in Sulfochlorid-

³ Holl. P. 7533, C. 1923, II. 337; D. R. P. 400.242, C. 1925, I. 1261; E. P. 215.012; F. P. 577.653, C. 1925, II. 771; Schw. P. 113.152, C. 1923, I. 119; Am. P. 1,690.640/1, 1928.

⁴ Ann. 394, 1912, S. 65.

⁵ E. Riesz, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 742.

⁶ Vgl. Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1928, 385.

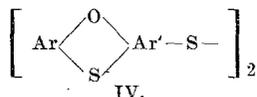
⁷ D. R. P. 135.952, 1901; Friedländer VI. 639; R. Gnehm, J. prakt. Chem. 69, 1904, S. 169.

⁸ Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 2617 u. 3032.

⁹ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 309.

¹⁰ B. A. S. F.: D. R. P. 167013, 1905; Friedländer VIII. 752.

gruppen überzuführen, um dann aus den voraussichtlich entstehenden kristallisierten, wohldefinierten Sulfochloriden eventuell einen Schluß auf die Konstitution der ihnen zugrunde liegenden Schwefelfarbstoffe zu ziehen. Parallel mit diesen Versuchen sollte aber diese Methode auch auf chemisch wohldefinierte, den Schwefelfarbstoffen in ihrem Verhalten nahestehende Verbindungen angewendet werden. Bei einem ähnlichen Reaktionsverlauf könnten dann diese Verbindungen vielleicht als Schwefelfarbstoffmodelle angesprochen werden. Als den Schwefelfarbstoffen (allerdings den stickstoff-freien) nahestehend, können nun die in dieser und in der letzten Mitteilung¹¹ beschriebenen Phenoxthindisulfide (IV.) aufgefaßt werden, die auch in tinktorieller Beziehung einige Analogie mit den wirklichen Schwefelfarbstoffen aufweisen. Bei der Einwirkung von Chlor auf diese Phenoxthindisulfide wurde



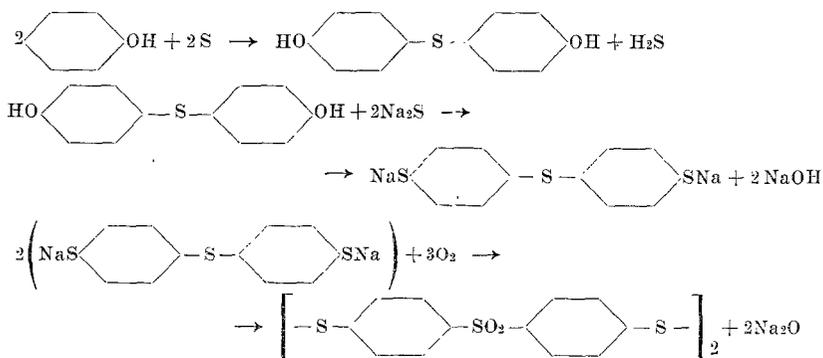
einerseits die Disulfidgruppe in die Sulfochloridgruppe umgewandelt, andererseits erfolgte oxydative Aufspaltung des Phenoxthinringes unter Chloraufnahme und es wurde Phenol- bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid erhalten. Gleichzeitig analog durchgeführte Chlorierungsversuche mit den nach dem D. R. P. 102.897 (Zusatzpatent zu D. R. P. 101.541)¹² aus *o*- bzw. *m*-Kresol durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze erhaltenen schwarzbraunen, wirklichen Schwefelfarbstoffen ergaben gleichfalls Disulfochloride, die sich mit den aus *o*- bzw. *m*-Kresol dargestellten als identisch erwiesen. Dieser Befund spricht dafür, daß tatsächlich Phenoxthindisulfide als Modelle von stickstoff-freien Schwefelfarbstoffen aufgefaßt werden können. Bei der Schwefelung der Kresole scheinen sich demnach zunächst je zwei Kerne unter Aufnahme von Schwefel zu Phenoxthinringen zu kondensieren. Weitere noch aufgenommene Atome Schwefel führen dann zur Bildung von Disulfidbrücken. Aus diesen an der S-S-Verknüpfung beteiligten Ringen dürften bei der chlorierenden Spaltung die Disulfochloride entstanden sein. Der hiebei vor sich gehende Reaktionsverlauf soll noch quantitativ verfolgt werden.

Merkwürdigerweise entsteht nun nach den Angaben des D. R. P. 102.897 aus Phenol bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze kein Schwefelfarbstoff, sondern eine Verbindung, die sich von der mit ihr behandelten Baumwollfaser gänzlich wegwaschen läßt. Dieses so stark abweichende chemische Verhalten des Phenolschwefelungsproduktes von den entsprechenden Kresolschwefelungsprodukten läßt nun auch auf eine von diesen verschiedene chemische Konstitution schließen. Es wäre zunächst naheliegend, anzunehmen, daß die Methylgruppe in den Kresolen

¹¹ l. c.

¹² Friedländer V, 464, 449.

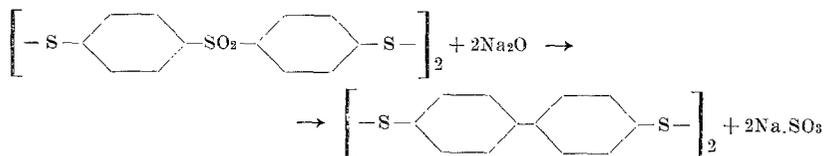
bei der Ringverkettung eine gewisse Rolle spielen, eventuell unter Bildung eines Tioxanthenringes. Die vorher besprochenen Ergebnisse der Chlorierung der Kresolschwefelfarbstoffe, wobei Kresoldisulfochloride mit intakter Methylgruppe, jedoch keine Diphenylmethanderivate entstanden, wiesen aber deutlich darauf hin, daß die aus den Kresolen gewonnenen Schwefelfarbstoffe Phenoxthinringe und keine das Kohlenstoffatom der Methylgruppe als Glied enthaltenden Ringe als Bausteine enthalten. Es ist daher nahelegend, der aus Phenol durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze entstehenden, von den Kresolfarbstoffen verschiedenen Verbindungen keine Phenoxthinstruktur zuzuschreiben, um so mehr, da auch das aus Dimercaptophenol synthetisch hergestellte Phenoxthindisulfid, wie bereits erwähnt, Schwefelfarbstoffeigenschaften aufwies. In Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen wurde auch bei der Chlorierung des Phenolschwefelungsproduktes kein Phenoldisulfochlorid erhalten. Es entstand vielmehr 4,4'-Diphenyldisulfochlorid, welches mit der aus Diphenyl mittels Chlorsulfonsäure erhaltenen Verbindung identifiziert werden konnte. Die Bildung eines Diphenylderivates aus Phenol bei der Schwefelung ist nicht so auffällig, wenn man berücksichtigt, daß L. Barth¹³ bzw. L. Barth und J. Schreder¹⁴ bereits vor langer Zeit bei der Einwirkung von schmelzenden Alkali auf Phenol neben anderen Verbindungen auch Abkömmlinge des Diphenyls erhielten. Ähnlich könnte also möglicherweise auch bei der Schmelze mit Schwefelalkali aus Phenol unter bestimmten Bedingungen ein Diphenylderivat entstehen. Aber auch falls bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze des Phenols zunächst nur eine Schwefelung erfolgt, könnte die Bildung eines geschwefelten Diphenylderivates vielleicht auf Grund des weiter unten angeführten Schemas erklärt werden, wobei auf die Versuche von R. Otto¹⁵, der bei der Einwirkung von schmelzenden Alkali auf Diphenylsulfon Diphenyl und schwefligsaures Kali fassen konnte, hingewiesen werden soll:



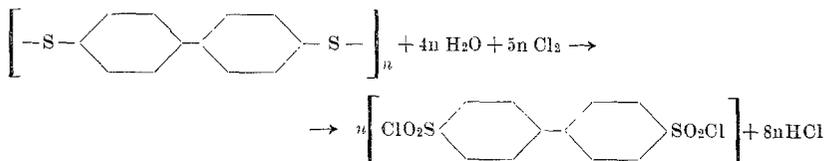
¹³ Ann. 156, 1873, S. 95.

¹⁴ Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 1332.

¹⁵ Ber. D. ch. G. 19, 1885, S. 2426.



Die Chlorierung der letzteren, vermutlich bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze erhaltenen Verbindung würde dann folgendermaßen verlaufen:



Der Reaktionsverlauf bei der Schwefel-Schwefelalkalischmelze scheint also aus bisher unbekanntem Gründen bei den Kresolen zu Phenoxthinbildung, beim Phenol zu Diphenylbildung zu führen.

Es sind einerseits weitere Versuche in der Reihe der stickstoff-freien Schwefelfarbstoffe geplant, andererseits soll die angeführte Chlorierungsmethode auch auf die stickstoffhaltigen Schwefelfarbstoffe, deren Bausteine wohl Thiazin- und Phenazinringe sein dürften, angewendet werden.

Versuchsteil.

I. Di- und Trimercaptophenol und Derivate.

Bearbeitet von Alexander Nadel, zum Teil auch von Robert Braun und Paul Pollak.

Zu einer Lösung von 10 g Phenoldisulfochlorid (F. P. 89°) in 100 cm³ Äther wurde ein 20%iger Überschuß an Zink zugesetzt und unter gutem Umrühren die entsprechende Menge Salzsäure (1:1) zutropfen gelassen. Die nach beendeter Reaktion (ca. 1 Stunde) abgetrennte, mit Wasser gewaschene, ätherische Schicht zeigte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf Zusatz von Bleiazetat eine reichliche Abscheidung von Bleimercaptid. Da beim Stehen über Nacht die klare, gelbgefärbte, ätherische Lösung infolge Ausscheidung von Disulfid trübe wurde, erwies es sich als zweckmäßig, die ätherische Lösung nach dem Trocknen sofort im Vakuum einzudampfen und die zurückbleibende, mit Öl durchsetzte, gelblich gefärbte Masse — das freie Dimercaptophenol (I) — durch verschiedene Derivate zu charakterisieren.

Wurden 2 g des rohen Dimercaptophenols in 50 cm³ 2 n. Kalilauge gelöst, klar filtriert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt und 6 Stunden lang geschüttelt, so schied sich ein öliges, bald zu einem Kristallbrei erstarrendes Produkt aus, das mehrmals mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Die in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme lösliche Substanz zeigte, aus Benzin umkristallisiert, den konstanten F. P. von 96°. Die Analysen der über

Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein Tribenzoyl-dimercaptophenol von der Formel $C_{27}H_{18}O_4S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1351 g Substanz gaben: 0·3421 g CO_2 , 0·0499 g H_2O

0·1403 g „ „ 0·3520 g CO_2 , 0·0475 g H_2O

0·1271 g „ „ 0·1275 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{27}H_{18}O_4S_2$: C 68·90, H 3·86, S 13·64 %.

Gef.: C 69·06, 68·42; H 4·13, 3·79; S 13·78 %.

Wurde die Lösung von 2 g des rohen Dimercaptophenols in 40 cm^3 Alkohol mit einer Lösung von 3·6 g Pikrylchlorid in Alkohol vereinigt und 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, so fielen nach dem Erkalten orangefarbige Nadeln aus, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren und, aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten F. P. von 155° zeigten. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für ein Di(pikryl-mercapto)-phenol von der Formel $C_{18}H_8O_{13}N_6S_2$ berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1079 g Substanz gaben: 0·1462 g CO_2 , 0·0149 g H_2O

0·1365 g „ „ 0·1843 g CO_2 , 0·0170 g H_2O

0·1163 g „ „ 0·0952 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_8O_{13}N_6S_2$: C 37·23, H 1·39, S 11·06 %.

Gef.: C 36·95, 36·82; H 1·55, 1·39; S 11·24 %.

Wurde die Lösung von 2 g des Pikrylderivates in 80 cm^3 Alkohol mit einer alkoholischen Lösung der doppeltmolaren Menge Ätzkali versetzt und hierauf mehrere Stunden lang erwärmt, so schied sich aus der dunkelrot gewordenen Lösung allmählich ein roter Niederschlag ab. Der nach dem Erkalten abfiltrierte, in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Niederschlag ergab nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig feine Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzten. Die Substanz gab — was auf das Vorhandensein einer Disulfidgruppe schließen ließ — beim Versetzen mit Schwefelnatrium eine Lösung, welche Baumwollgarn in schwach braunroten Tönen echt anzufärben vermochte. Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{10}O_{10}N_4S_4$ eines Disulfids des 6-Mercapto-2,4-dinitro-dibenzophenoxthins (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1061 g Substanz gaben: 0·1736 g CO_2 , 0·0155 g H_2O

0·1409 g „ „ 10·10 cm^3 N (14°, 754 mm)

0·1502 g „ „ 0·2189 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_{10}O_{10}N_4S_4$: C 44·83, H 1·57, N 8·72, S 19·97 %.

Gef.: C 44·62, H 1·64, N 8·46, S 20·02 %.

Wurde eine konzentrierte alkalische Lösung von Dimercaptophenol mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt, schwach erwärmt und hierauf einige Zeit lang geschüttelt, so schied sich ein weißgefärbtes Produkt aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen darstellte, die sich bei 77—90° veränderten und bei ca. 200° vollständig schmolzen. Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel $(C_8H_9OS_2)_2$ eines Di-(methoxy-methylmercapto)-phenyldisulfids berechneten in Übereinstimmung standen.

4·980 mg Substanz gaben: 9·513 mg CO₂, 2·035 mg H₂O
 4·874 mg „ „ 9·357 mg CO₂, 2·169 mg H₂O.
 Ber. für (C₆H₉OS₂)₂: C 51·83, H 4·90%.
 Gef.: C 52·10, 52·36; H 4·57, 4·98%.

Ein Di-(methylmercapto)-anisol war also bei der Methylierung des Dimercaptophenols nicht gefaßt worden. Diese Verbindung war bereits vor längerer Zeit (1920) im hiesigen Laboratorium aus dem durch Reduktion des Anisoldisulfochlorids erhaltenen Dimercaptoanisol¹⁶ durch Alkylieren mit Dimethylsulfat bereitet worden. (F. P. 33—33^o, aus Alkohol, leicht löslich in Äther und Essigäther.)

0·1805 g Substanz gaben: 0·3574 g CO₂, 0·1021 g H₂O
 0·1832 g „ „ 0·3602 g CO₂, 0·0939 g H₂O.
 Ber. für C₆H₃OCH₃(SCH₃)₂: C 53·93, H 6·04%.
 Gef.: C 54·00, 53·62; H 6·33, 5·74%.

Das Dimercaptoanisol wurde bereits seinerzeit durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert:

Di-(acetylmercapto)-anisol (F. P. 62^o, aus Alkohol):

0·1823 g Substanz gaben: 0·3450 g CO₂, 0·0822 g H₂O
 0·1950 g „ „ 0·3692 g CO₂, 0·0818 g H₂O.
 Ber. für C₆H₃OCH₃(SCOC₂H₅)₂: C 51·51, H 4·72%.
 Gef.: C 51·61, 51·64; H 5·05, 4·69%.

Di-(carbäthoxymercapto)-anisol (F. P. 30—32^o, aus Benzol):

0·1958 g Substanz gaben: 0·3514 g CO₂, 0·0820 g H₂O.
 Ber. für C₆H₃OCH₃(SCOO₂C₂H₅)₂: C 49·32, H 5·10%.
 Gef.: C 48·95, H 4·69%.

Di-(carboxymethylmercapto)-anisol (F. P. 142—144^o, aus Wasser, leicht löslich in Essigäther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig):

0·1822 g Substanz gaben: 0·2954 g BaSO₄.
 Ber. für C₆H₃OCH₃(SCH₂COOH)₂: S 22·15%.
 Gef.: S 22·27%.

Di-(pikrylmercapto)-anisol (F. P. 190—194^o, aus Benzol):

0·1919 g Substanz gaben: 0·2716 g CO₂, 0·0338 g H₂O
 0·1790 g „ „ 21·75 cm³ N₂ (19^o, 751 mm).
 Ber. für C₆H₃OCH₃[SC₆H₂(NO₂)₃]₂: C 38·37, H 1·70, N 14·14%.
 Gef.: C 38·60, H 1·97, N 14·04%.

10 g Phenoltrisulfochlorid (F. P. 193^o) wurden in ca. 100 cm³ Äther gelöst und analog wie das Phenoldisulfochlorid mit Zink und Salzsäure reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Schichte abgetrennt, von Ungelöstem filtriert, mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und sofort im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bildete ein gelbbraunes, halbflüssiges Produkt — das Trimercaptophenol (III) —, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Ana-

¹⁶ Vgl. E. Gebauer-Fülnegg und F. Meißner, Monatsh. Chem. 50 1928, S. 57, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 137, 1928, S. 533.

log wie das Dimercaptophenol benzoyliert, lieferte es zunächst ein halbfestes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten F. P. von 132° aufwies. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz lieferten Werte, welche mit den für die Formel $C_{34}H_{22}O_5S_3$ eines Tetra benzoyltrimercaptophenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1211 g Substanz gaben: 0·2981 g CO_2 , 0·0423 g H_2O
 0·0969 g „ „ 0·2379 g CO_2 , 0·0304 g H_2O
 0·1321 g „ „ 0·1542 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_5S_3$: C 67·28, H 3·66, S 15·87 %.
 Gef.: C 67·14, 66·96; H 3·91, 3·51; S 16·03 %.

Die von vorhandenen Oxydationsprodukten und Verunreinigungen abfiltrierte Lösung von 2 g rohem Trimercaptophenol in 50 cm^3 Alkohol gab, mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrylchlorid erhitzt, beim nachherigen Erkalten rötliche Kristalle, die, aus Eisessig umkristallisiert, beim Erhitzen zwischen 150° und 160° ohne zu schmelzen verpufften. Die Analysen der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{24}H_9O_{19}N_9S_3$ eines Tri-(pikrylmercapto)-phenols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1104 g Substanz gaben: 0·1404 g CO_2 , 0·0133 g H_2O
 0·1207 g „ „ 0·1537 g CO_2 , 0·0137 g H_2O
 4·801 mg „ „ 0·627 cm^3 N (20°, 750 mm)
 0·0910 g „ „ 0·0799 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_9O_{19}N_9S_3$: C 34·98, H 1·10, N 15·31, S 11·69 %.
 Gef.: C 34·68, 34·73; H 1·35, 1·27; N 15·02; S 12·06 %.

Behufs Durchführung eines Beizversuches wurden 0·3 g des rohen Dimercaptophenols in der berechneten Menge Alkali gelöst (in Alkalikarbonat löste sich die Substanz in Gegensatz zum Katanol schlecht), filtriert und mit Wasser auf 200 cm^3 verdünnt. Mit dieser Lösung wurden 5 g Baumwollgarn 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Spülen wurde mit 3% „Brillantgrün, krist.“ in kurzer Flotte bei 60—70° eine Stunde lang gefärbt, wobei eine schöne grüne Färbung auftrat, die nach dem Spülen und Trocknen durch 2 Minuten langes Kochen mit 1% iger Kaliseifenlösung weder in der Intensität noch in der Nuance eine wesentliche Änderung erfuhr. Der erzielte Farbton war dem unter Anwendung von Katanol *W* bei einem Vergleichsversuche erhaltenen analog. Versuche mit Trimercaptophenol, Dimercapto-*o*-kresol ergaben ähnliche Resultate. Dimercapto-*m*-kresol erwies sich als weniger geeignet. Versuche mit normalen mehrwertigen Phenolen sowie Thiophenolen verliefen negativ.

II. Chlorierung von aromatischen Mercaptoverbindungen, Phenoxthindisulfiden und Schwefel-farbstoffen.

Bearbeitet von Alexander Nadel.

In eine beim Versetzen einer filtrierten alkalischen Lösung von 3 g *p*-Mercaptotoluol (F. P. 43°) mit ca. 80 cm^3

konz. Salzsäure erhaltene Suspension des Mercaptans wurde Chlorgas eingeleitet. Es bildeten sich unmittelbar nach Beginn des Einleitens an der Oberfläche der Flüssigkeit rote Öltröpfchen, die allmählich zu Boden gingen und erstarrten, wobei ihre Farbe in reinstes Weiß übergang. Der kristallinische Niederschlag wurde von der klar gewordenen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser nachgewaschen. Er zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den konstanten F. P. von 69° und konnte durch F. P. sowie durch Mischschmelzpunkt mit *p*-Toluolsulfochlorid identifiziert werden.

2 g *o*- bzw. *m*-Dimercaptokresol (F. P. 51° bzw. 69°)¹⁷ wurden in analoger Weise mit Chlorgas behandelt, wobei *o*- bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid (F. P. 85–86° bzw. 84–89°) gefaßt werden konnten, die auch durch F. P. und Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Je 2 g des Disulfids des 2,4-Dinitro-dibenzophenoxthin-6-mercaptans bzw. des 2,4-Dinitro-7-methyl-dibenzophenoxthin-6-mercaptans¹⁸ wurden in analoger Weise chloriert und hiebei Phenoldisulfochlorid bzw. *m*-Kresoldisulfochlorid erhalten (F. P. und Mischschmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Benzin 89° bzw. 84–89°).

Ein dem im D. R. P. 102.897 beschriebenen schwarzen Schwefelfarbstoffe analoges Produkt wurde nach der Vorschrift des Patentes durch Schmelzen von 200 g Schwefelnatrium, 50 g Schwefel und 50 g *o*-Kresol (statt des im angeführten Patente angegebenen Rohkresols) dargestellt und durch wiederholtes Auflösen in Schwefelnatrium und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Auf Baumwollgarn konnte damit eine echte, den Angaben des Patentes im wesentlichen entsprechende Ausfärbung erhalten werden.

2 g dieses Farbstoffes wurden, in möglichst wenig Schwefelalkali gelöst, mit 80 cm³ Salzsäure versetzt und die auf diese Weise erhaltene feine Suspension einige Stunden lang der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, wobei die Flüssigkeit eine immer lichtere Farbe annahm und sich ein bräunlicher Niederschlag absetzte, der keine Schwefelfarbstoffeigenschaften mehr besaß. Derselbe wurde nach dem Trocknen zunächst aus Benzol, dann aus Benzin umkristallisiert, wobei *o*-Kresoldisulfochlorid (F. P. und Mischschmelzpunkt 85–86°) erhalten wurde.

Auf analoge Weise wurde auch der durch Schwefel-Schwefelalkalischmelze aus *m*-Kresol bereitete Farbstoff in salzsaurer Suspension chloriert, wobei *m*-Kresoldisulfochlorid (F. P. und Mischschmelzpunkt 84–89°) gefaßt werden konnte.

2 g des nach dem D. R. P. 102.897 aus Phenol mittels Schwefel-Schwefelalkali hergestellten Produktes, das sich von der mit ihm behandelten Faser wegwaschen ließ, wurden genau so wie in den vorangehenden Versuchen in salzsaurer Suspension einige Stun-

¹⁷ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 253, 255, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 729, 731.

¹⁸ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 732.

den lang chloriert. Nach Beendigung des Chloreinleitens wurde eine grauweiße Substanz als Bodensatz erhalten, die, zunächst aus Benzol, dann aus Eisessig umkristallisiert, den konstanten F. P. 203° aufwies¹⁹. Die Analysenwerte der über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz standen mit den für ein Diphenyldisulfochlorid berechneten in Übereinstimmung.

4·729 mg Substanz gaben: 7·132 mg CO₂, 1·066 mg H₂O

0·0945 g " " 0·1272 g BaSO₄

6·096 mg " " 4·880 mg AgCl.

Ber. für C₁₂H₈O₄S₂Cl₂: C 41·01, H 2·30, S 18·27, Cl 20·20 %.

Gef. C 41·13, H 2·52, S 18·49, Cl 19·80 %.

Der Mischschmelzpunkt mit einem im hiesigen Institute²⁰ hergestellten 4,4'-Diphenyldisulfochlorid ergab keine Depression. Auch das in üblicher Weise hergestellte Anilid konnte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem im hiesigen Laboratorium bereits früher dargestellten 4,4'-Diphenyldisulfanilid (F. P. 234°) identifiziert werden.

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

¹⁹ Gabriel und Deutsch, Ber. D. ch. G. 13, 1880, S. 390.

²⁰ Diss. Ilse 1927.