

Ein charakteristisches Salz bildet der Benzalkörper mit Anilin: Man löst 1 g des Ersteren in 16 ccm heissem Essigester, fügt 1.4 g Anilin hinzu und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz in gelben, büschelförmig angeordneten Nadeln aus (1.2 g). Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1564 g Stbst.: 0.4238 g  $\text{CO}_2$ , 0.0789 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1970 g Stbst.: 7.8 ccm N (20.5°, 766 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 74.26, H 5.54, N 4.56.

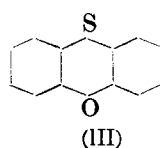
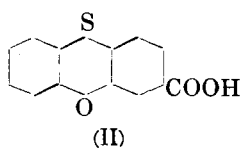
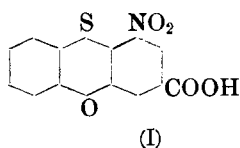
Gef. » 73.89, » 5.65, » 4.64.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 132°.

In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und daraus wird durch Säuren der freie Benzalkörper ausgefällt. Letzteren erhält man auch beim Verreiben des Salzes mit Mineralsäuren.

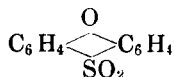
**197. F. Mauthner: Ueber das Phenoxthin und Naphtoxthin.**  
(Eingeg. am 19. März 1906; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> habe ich durch Condensation von Pikrylchlorid mit Monothio-brenzcatechin den ersten Vertreter der Phenoxthine, das 1.3-Dinitrophenoxthin, erhalten. Seitdem beschäftige ich mich mit der Darstellung der Muttersubstanz des Ringsystems, und zu diesem Zwecke wurde die 4-Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure<sup>2)</sup> mit Monothio-brenzcatechin zu der 4-Nitro-phenoxthin-2-carbonsäure condensirt (Formel I).



Dieselbe geht durch Reduction mittels Schwefelnatrium in die 4-Amido-phenoxthin-2-carbonsäure über, aus welcher auf dem Wege der Diazoreaction die Phenoxthin-2-carbonsäure (II) gewonnen wurde. Beim trocknen Erhitzen des Calciumsalzes der Phenoxthin 2-carbonsäure spaltet sich glatt Kohlensäure ab, und es entsteht das gesuchte Phenoxthin vom Schmp. 60—61°.

Bei der Oxydation mit Chromsäure verhält sich das Phenoxthin entsprechend, wie bei Derivaten desselben bereits festgestellt wurde; es geht in das

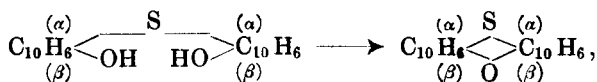


Phenoxthin-dioxyd über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1411 [1905].

<sup>2)</sup> N. Wossnessenky, Thèse, Grenoble 1905.

Das analoge Derivat der Naphtalinreihe, das Naphtoxthin, entsteht leicht aus dem  $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ -dinaphtylsulfid:



durch Wasserabspaltung mittels Phosphoroxychlorid. Durch diesen Ringschluss ist beim  $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ -dinaphtylsulfid die bisher ohne weiteren Beleg angenommene *o*-Stellung der Hydroxylgruppen zum Schwefelatom erwiesen, und obige Formel, wegen der Bevorzugung der Peristellung beim Substitutionseintritt, die wahrscheinlichste.

### Experimenteller Theil.

#### 4-Nitro-phenoxthin-2-carbonsäure.

Die zur Darstellung dieser Verbindung nöthige 4-Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure<sup>1)</sup> wurde durch zweistündiges Erhitzen von 20 g *p*-Chlorbenzoësäure mit 250 g concentrirter Schwefelsäure, 32 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) auf 135—140° erhalten und durch Ausgießen auf Eis isolirt. Ausbeute 26 g, Schmp. 159°. Zur Condensation wurden 2 g Mononatriumsalz des *o*-Dioxydiphenyldisulfids mit 20 g Natriumamalgam nach der früher angegebenen Weise<sup>2)</sup> reducirt, neutralisirt und dann mit einer Lösung von 3.6 g 4 Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure in 100 ccm Alkohol versetzt. Sofort wird eine Lösung von 1.7 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Alkohol unter kräftigem Schütteln hinzugefügt und die hierbei sich blutroth färbende Flüssigkeit noch 2 Stunden lang unter Rückflusskühlung am Wasserbade im Sieden gehalten. Dann wird rasch von ausgeschiedenem Kochsalz abgesaugt, und aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Natriumsalz der 4-Nitrophenoxthin-2-carbonsäure in dunkelrothen Nadeln aus. Nach dem Filtriren desselben wird es in Wasser aufgeschlämmt und mit Salzsäure zersetzt. Ausbeute 3.2 g. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig erhält man es in sehr schönen, orangerothen Nadeln, die bei 262° schmelzen.

0.1641 g Sbst. (bei 125° getr.): 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1653 g Sbst.: 6.8 ccm N (14°, 746 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1380 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 53.53, H 2.42, N 4.85, S 11.07.

Gef. » 54.11, » 2.64, » 4.75, » 11.25.

Der Körper ist leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aceton und Eisessig. In der Siedehitze nur wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Warme Natronlauge nimmt die Substanz schwer mit rotbrauner Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf.

<sup>1)</sup> C. L. Jackson und M. H. Ittner, Amer. chem. Journ. 19, 34.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Die 4-Nitro-phenoxthin-dioxyd-2-carbonsäure erhält man durch Oxydation einer Lösung von 2 g 4-Nitro-phenoxthin-2-carbonsäure in 100 ccm Eisessig mit 2 g Chromsäure. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler wird die Säure durch Wasserzusatz gefällt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 296—297°.

0.1612 g Sbst. (bei 125° getr.): 0.2887 g CO<sub>2</sub>, 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.2269 g Sbst.: 8.6 ccm N (11.5°, 746 mm). — 0.1540 g Sbst.: 0.1135 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>NS. Ber. C 48.59, H 2.49, N 4.36, S 10.00.

Gef. » 48.83, » 2.54, » 4.42, » 10.14.

Der Körper ist in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Benzol und Xylol nehmen denselben in der Wärme wenig auf. Die durch Oxydation der 4-Nitro-phenoxthin-2-carbonsäure mittels verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) gewonnene 4-Nitro-phenoxthinoxid-2-carbonsäure bildet, aus Alkohol krystallisirt, schwach gelbe Nadeln, die bei 251—252° schmelzen.

0.1763 g Sbst. (bei 125° getr.): 0.3311 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O. — 0.2288 g Sbst.: 9 ccm N (11°, 750 mm). — 0.1622 g Sbst.: 0.1265 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NS. Ber. C 51.14, H 2.29, N 4.59, S 10.49.

Gef. » 51.22, » 2.35, » 4.62, » 10.72.

Alkohol, Aether und Eisessig nehmen den Körper in der Wärme leicht auf. In Ligroin ist er unlöslich. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist beim Erwärmen violett; auf Wasserzusatz schlägt dieselbe in gelb über.

Vergleichsweise Versuche, die mit der, nach den Angaben des D. R.-P. No. 106510 von Kalle & Co. dargestellten 2-Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure durchgeführt wurden, zeigten, dass hier die Condensation mit Monothiobrenzcatechin in der ersten Phase stehen bleibt und ein weiterer Ringschluss zum Phenoxthinderivat nicht erzielt werden konnte. Zur Condensation wurden 2 g o-Dioxydiphenyldisulfid, 3.6 g 2-Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure und 0.7 g Natriumhydroxyd unter den obigen Versuchsbedingungen verwendet. Das Reactionsproduct isolirt man am besten durch Eingiessen der alkoholischen Flüssigkeit in Wasser und Aussalzen mittels Kochsalz (3.1 g). Das mit verdünnter Salzsäure behandelte Rohproduct lieferte nach der Krystallisation aus Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. 216—217°.

0.1620 g Sbst. (bei 125° getr.): 0.2754 g CO<sub>2</sub>, 0.0392 g H<sub>2</sub>O. — 0.1982 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 757 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.1300 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 46.42, H 2.38, N 8.33, S 9.52.

Gef. » 46.35, » 2.68, » 8.04, » 9.77.

Die 1-Oxy-3'.5'-dinitro-1'-diphenylsulfid-carbonsäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Benzol und Xylol nehmen sie

in der Wärme schwer auf. In Ligroïn ist sie unlöslich. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist hellgrün.

#### 4-Amido-phenoxthin-2-carbonsäure.

Zur Reduction wurden 4 g Nitro-phenoxthin-carbonsäure in eine Lösung von 30 g Schwefelnatrium in 60 ccm 50-procentigem Alkohol eingetragen und 2 Stunden am Rückflussekühler erwärmt. Die Reduktionsflüssigkeit wird hierauf in 100 ccm Wasser gegossen und mit 100 g Natriumacetat versetzt, wobei sich das Natriumsalz der Amido-carbonsäure (3.6 g) ausscheidet. Nach dem Absaugen (Leinwand) wird sie in wenig heissem Wasser gelöst. Um geringe Mengen eines rothgefärbten Nebenproductes zu entfernen, filtrirt man und versetzt mit dem doppelten Volumen Alkohol. Die mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze angesäuerte Lösung lässt beim Erkalten die Amidosäure fast vollständig ausscheiden. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in farblosen Nadeln, die bei 250° unscharf unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

0.1407 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.3126 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O. — 0.1942 g Subst.: 9.4 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1308 g Subst. 0.1206 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 60.23, H 3.47, N 5.40, S 12.74.

Gef. » 60.58, » 3.70, » 5.52, » 12.69.

Die Amidosäure hat sehr schwach basische Eigenschaften, und ihre Salze werden durch Kochen mit Wasser vollständig dissociirt. Sie ist in verdünnten Alkalien in der Wärme leicht löslich. Von Alkohol und Eisessig wird sie leicht aufgenommen, schwer dagegen von siedendem Wasser. Englische Schwefelsäure löst farblos auf.

Die Acetyl-4-Amido-phenoxthin-2-carbonsäure erhält man leicht durch 1-stündiges Erhitzen von 2 g des Natriumsalzes der Amidosäure, in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 4 g Acetylchlorid und Ausgiessen der Flüssigkeit auf Eis. Ausbeute 1.8 g. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Acetylproduct farblose Nadeln, die bei 294—295° unter Zersetzung schmelzen.

0.1620 g Subst. (bei 125° getrocknet): 0.3587 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Subst.: 6.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1160 g Subst.: 0.0904 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 60.00, H 3.65, N 4.65, S 10.62.

Gef. » 60.33, » 3.75, » 4.78, » 10.72.

Die Substanz löst sich gut in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus in Nadeln aus. Eisessig und Benzol lösen das Acetylderivat gut, Ligroïn nur in der Siedehitze. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit gelber Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

## Phenoxthin-2-carbonsäure.

Da das Amidophenoxthin sich in normaler Weise nur unvollständig diazotiren lässt, so arbeitet man zweckmässig mit der alkoholischen Lösung des Sulfates und wendet Amylnitrit an. Die Umwandlung der Diazoniumverbindung in die Phenoxthin-carbonsäure erfolgt sehr gut beim Erwärmen der Lösung bei Gegenwart von Kupferoxydul.

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 3 g Amidophenoxthin-carbonsäure in 180 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure werden 2 g Amylnitrit auf einmal hinzugefügt und bei derselben Temperatur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit, die hierbei das Diazoniumsulfat zum Theil in rothen Krystallen ausfallen lässt, wird mit 3 g Kupferoxydul zunächst in der Kälte versetzt und schliesslich 1 Stunde unter Rückflusskühlung am Wasserbade erwärmt. Nach beendigter Reaction wird die erkaltete Lösung vom Kupferoxydul abfiltrirt, bis auf ein kleines Volumen der Alkohol abgedampft und mit Wasser das Kupfersalz der Carbonsäure gefällt. Dasselbe, durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zersetzt und abgesaugt, lieferte 2.5 g der Phenoxthin-2-carbonsäure. Das Rohproduct schmilzt bei 220°, und sein Schmelzpunkt steigt nach der Krystallisation aus Xylol und Eisessig auf 223°.

0.1777 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.4150 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 0.1260 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 63.93, H 3.27, S 13.11.

Gef. » 63.64, » 3.32, » 13.01.

Die Phenoxthin-2-carbonsäure krystallisirt in farblosen Nadeln und ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Ligroin löst nur Spuren. Benzol und Xylol lösen in der Siedehitze schwer, während Eisessig, Alkohol und Aether die Substanz leichter aufnehmen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

## Phenoxthin.

Versuche, die eine Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen der Phenoxthin-carbonsäure für sich oder im Vacuum bezweckten, führten wegen der grossen Beständigkeit derselben nicht zum Ziel. Indessen gelingt eine glatte Ueberführung des Calciumsalzes der Phenoxthin-carbonsäure durch trockne Destillation.

Zu diesem Zwecke wurden je 2 g der scharf getrockneten Phenoxthin-carbonsäure mit dem gleichen Gewicht an reinem Calciumoxyd innig gemischt und in einem kleinen Fractionirkölbchen rasch erhitzt. Es destillirt ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches

bald erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle reines Phenoxthin (1.4 g), Schmp. 60—61°, liefert.

0.1600 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4220 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O. — 0.1644 g Sbst.: 0.1934 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. C 72.00, H 4.00, S 16.00.

Gef. » 71.87, » 4.18, » 16.18.

Das Phenoxthin krystallisirt aus Alkohol, bei dessen freiwilligem Verdunsten, in centimeterlangen, farblosen Nadeln. Es besitzt einen sehr angenehmen, an Geraniol erinnernden Geruch und ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst es in der Kälte mit prachtvoller, violetter Farbe, welche beim Erwärmen rasch missfarbig wird; auf Zusatz von Wasser bleibt die Säure klar unter Bildung einer Sulfosäure. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung schwer flüchtig. Von concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) wird sie heftig angegriffen.

#### Phenoxthin-dioxyd.

Zur Oxydation des Phenoxthins wurden 0.5 g in 25 ccm Eisessig gelöst und 0.7 g Chromsäure in 10 ccm 90-proc. Essigsäure nach und nach hinzugefügt. Durch einstündiges Erhitzen am Rückflusskühler ist die Reaction beendet, und die Oxydationsflüssigkeit wird noch in der Wärme mit Wasser versetzt. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich lange Nadeln (0.1 g) des Phenoxthindioxyds aus, der Rest wurde durch Ausäthern der Flüssigkeit gewonnen (0.2 g). Aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, bildet es farblose Nadeln, die bei 140—141° schmelzen.

0.1644 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3734 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1621 g Sbst.: 0.1636 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 62.06, H 3.44, S 13.79.

Gef. » 61.92, » 3.74, » 13.88.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sie ist ganz unlöslich in Ligroin und Petroläther. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit blauer Farbe aufgenommen, welche auf Wasserzusatz verschwindet, wobei die Lösung sich trübt.

#### Naphtoxthin.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige β-Dioxy-α-dinaphtylsulfid<sup>1)</sup> wird bequem durch Einwirkung von Schwefel auf

<sup>1)</sup> G. Tassinari, Gazz. chim. Ital. 17, 83, 90 [1887]; 19, 349 [1889]; S. Onufrowitz, diese Berichte 21, 3559 [1888]; 23, 3356 [1890]; R. Henriques, diese Berichte 27, 3002 [1894]; F. Ullmann und E. Buhler, Zeitschr. für Farben- u. Textil-Ind. 4, 521 [1905]; Dahl & Co., D. R.-P. No. 35788.

$\beta$ -Naphthol bei Gegenwart von Bleiglätte gewonnen. Die Ueberführung in Naphtoxthin erfolgt glatt durch Behandeln mittels Phosphoroxychlorid in einem indifferenten Lösungsmittel.

10 g Dioxy-dinaphtylsulfid wurden in 150 g Xylol in der Wärme gelöst und in ein auf 110° vorgewärmtes Oelbad eingesetzt. Auf einmal fügt man 10 g Phosphoroxychlorid vorsichtig hinzu und erwärmt bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung (ca. 4 Stdn.) bei derselben Temperatur. Dann macht man die Flüssigkeit stark alkalisch und bläst alle flüchtigen Körper mit Wasserdampf ab. Als Rückstand hinterbleibt in kleinen Klümpchen das Naphtoxthin (9.2 g), die Lösung enthält wenig unverändertes Ausgangsmaterial gelöst. Nach der Filtration wird das Product mit warmem, verdünntem Alkali digerirt und durch mehrmalige Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Es bildet so kleine, gelbe, zu Warzen zusammengewachsene Nadeln, die bei 165–166° schmelzen.

0.1902 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.5564 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.1394 g Sbst.: 0.1112 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 80.00, H 4.00, S 10.66.

Gef. » 79.75, » 4.10, » 10.98.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Alkohol und Eisessig nehmen in der Wärme reichliche Mengen auf. In Ligroin und Petroläther ist derselbe unlöslich. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist beim Erwärmen violett, und die Lösung entfärbt sich auf Wasserzusatz. Das Naphtoxthin ist zum Unterschiede vom Phenoxthin geruchlos.

#### Naphtoxthin-oxyd.

2 g Naphtoxthin werden in 100 g Eisessig gelöst und unter zweistündigem Erwärmen am Rückflusskühler mit 1 g Chromsäure in 20 ccm 80-proc. Essigsäure portionenweise versetzt. Man giesst darauf in viel Wasser, lässt längere Zeit absitzen, saugt ab und reinigt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Xylol (1.2 g). Das Naphtoxthin-oxyd bildet rothgelbe Nadeln, die bei 220° unscharf, unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

0.1758 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.4862 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O. — 0.1717 g Sbst.: 0.4777 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 0.1286 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 75.94, H 3.79, S 10.12.

Gef. » 75.59, 75.82, » 3.93, 3.87, » 10.28.

Analyse II rührt von einer anderen Darstellung her, bei welcher 1.5 g Chromsäure zur Oxydation der obigen Substanzmenge verwendet wurden.

Die Verbindung ist schwer löslich im warmen Xylol und wird von Eisessig leichter aufgenommen. In Alkohol, Aether und Ligroin ist dieselbe unlöslich. Englische Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere die Ueberführung des *o*-Dioxydiphenylsulfids in Phenoxthin verfolgt.

Berlin, I. chem. Institut der Universität.

# 198. F. Mauthner: Zur Kenntniss des *o-o*-Dioxy-diphenylsulfids.

(Eingegangen am 19. März 1906.)

Die Unklarheit, welche über die Constitution des Dioxydiphenylsulfids vom Schmp. 130<sup>0</sup><sup>1)</sup> und des Thioanisols<sup>2)</sup> herrscht, veranlasste mich, nach eindeutig verlaufenden synthetischen Methoden zu suchen, welche die Darstellung der drei symmetrischen Dioxydiphenylsulfide und die Constitutionsermittlung des bereits bekannten Disulfides und Thioanisols gestatteten.

Für die zunächst ausgeführte Darstellung des *o-o* Dioxydiphenylsulfids wurde das Thioguajacol in Form seines Natriumsalzes mit *o*-Jodanisol bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator<sup>3)</sup> zu dem *o-o*-Dimethoxydiphenylsulfid (*o*-Thioanisol) condensirt, und dieses lieferte bei der Entalkylierung mittelst Aluminiumchlorid das bisher noch unbekannte *o-o*-Dioxydiphenylsulfid vom Schmp. 142<sup>0</sup>. In der Litteratur sind bisher zwei Dioxydiphenylsulfide vom Schmp. 130<sup>0</sup><sup>4)</sup> und 150<sup>0</sup> beschrieben. Nur die Constitution des bei 150<sup>0</sup> schmelzenden Disulfids ist als *p*-Derivat erwiesen, und zwar durch Krafft und Schönherr<sup>5)</sup>, indem dieselben dieses Disulfid mit dem aus Thioanilin dargestellten identificirten.

<sup>1)</sup> G. Tassinari, Gaz. chim. Ital. 17, 83, 90 [1887]; 19, 343 [1889]; 20, 362 [1890]; 22, I, 504 [1882]; 23, I, 194 [1893]; A. Purgotti, Gaz. chim. Ital. 22, II, 641 [1892].

<sup>2)</sup> F. Loth und A. Michaelis, diese Berichte 27, 2540 [1894].

<sup>3)</sup> F. Ullmann, diese Berichte 36, 2383 [1903]; 37, 853 [1904]; F. Ullmann und P. Sponagel, diese Berichte 38, 2211 [1905]; I. Goldberg, diese Berichte 37, 4526 [1904].

<sup>4)</sup> In M. M. Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen ist irrthümlicherweise das von G. Tassinari durch Entbromen des bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf *p*-Bromphenol entstehenden Dibromdioxydiphenylsulfids dargestellte Dioxydiphenylsulfid als *o*-Biderivat aufgenommen, obwohl schon derselbe Forscher (Gaz. chim. Ital. 23, I, 194) in diesem das *m* Derivat vermuthete.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 22, 821 [1889].