

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. 130⁰¹⁾ und des Thioanisols²⁾ 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 Katalysator³⁾ 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. 142⁰. In der Litteratur sind bisher zwei Dioxydiphenylsulfide vom Schmp. 130⁰⁴⁾ und 150⁰ beschrieben. Nur die Constitution des bei 150⁰ schmelzenden Disulfids ist als *p*-Derivat erwiesen, und zwar durch Krafft und Schönherr⁵⁾, indem dieselben dieses Disulfid mit dem aus Thioanilin dargestellten identificirten.

¹⁾ 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].

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

³⁾ 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].

⁴⁾ 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.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 821 [1889].

Die Synthese der Isomeren wird noch längere Zeit in Anspruch nehmen, und so veröffentliche ich die für sich abgeschlossene Darstellung des *o-o*-Dioxydiphenylsulfids, um mir die ungestörte Weiterausdehnung der Versuche zu sichern. Da ich zu Beginn meiner Arbeit vergeblich bemüht war, nach den bisher bekannten Methoden von Ziegler und Bourgeois das *o-o*-Dioxydiphenylsulfid darzustellen, beabsichtige ich auch die Einwirkung von Aryljodiden auf Natriummercaptide zu einer allgemeinen Synthese der Arylsulfide auszuarbeiten. Mit Hilfe dieser wird es voraussichtlich in sehr zweckmässiger Weise gelingen, die durch Einwirkung von Schwefel und Chlorschwefel auf die verschiedensten Körperklassen erhaltenen Sulfide in ihrer Constitution zu erkennen.

Experimenteller Theil.

o-o-Dimethoxy-diphenylsulfid.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Thioguajakol wurde nach der Leuckart'schen Diazoreaction wie folgt erhalten: 50 g reines *o*-Anisidin wurden mit 95 ccm concentrirter Salzsäure, 300 ccm Wasser und 29 g Natriumnitrit auf bekannte Weise diazotirt. Die Diazoniumlösung wird hierauf in eine Lösung von 500 g xanthogensaurem Kalium in 400 ccm Wasser bei 85–90° in kleinen Portionen im Laufe einer Stunde eingetragen. Das nach dem Absitzen im Scheidetrichter getrennte, ölige Reactionsproduct wurde mit 350 ccm kaltem Alkohol extrahirt, der Rückstand in 350 ccm warmen Alkohol gelöst und mit je 100 g Kaliumhydroxyd gesondert durch 8-stündiges Erhitzen am Rückflusskühler verseift. Nach dem Ansäuern mit concentrirter Salzsäure wurde es unter Hinzufügung von Zinkstaub der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, dann das Destillat mit Aether ausgezogen und nochmals destillirt; so resultirten 29.5 g Mercaptan, welches bei 218–219° siedet, wie dieses von L. Gattermann¹⁾ bereits angegeben ist.

Das normale Reactionsproduct ist der im kalten Alkohol lösliche Theil und stellt den Xanthogensäureester des Thioguajacols vor. Der Rückstand wurde nach dem Waschen mit verdünntem Alkali und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle in farblosen Blättchen vom Schmp. 123° erhalten und zeigte die folgende Zusammensetzung:

0.1695 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.3658 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1726 g Subst.: 0.2656 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₃S₂ Ber. C 58.82, H 4.57, S 20.91.

Gef. » 58.92, » 4.75, » 21.18.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1147 [1899].

Bei einer quantitativ durchgeführten Verseifung lieferten 5 g der Verbindung 3.5 g Thioguajacol, und als zweites Spaltungsproduct konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden. Die Verbindung ist hiernach der Di-*o*-anisylester der symm. Dithiokohlensäure. Ein derartiges Reactionsproduct wurde bisher nur in einem Falle von Leuckart¹⁾ in geringen Mengen beobachtet.

Zur Darstellung des *o-o*-Dimethoxydiphenylsulfids wurden in einem kleinen Kölbchen 1.5 g Natriumdraht in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst und 7 g Thioguajacol hinzugefügt. Nachdem der Ueberschuss des Alkohols durch Erwärmen entfernt war, wurden 12 g *o*-Jodanisol, 0.2 g Naturkupfer »C« dazugegeben und 2½ Stunden auf 235–240° (Aussentemperatur) im Oelbade erwärmt. Das mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure gelöste Reactionsproduct, wurde unter Hinzufügung von Zinkstaub (zur Entfernung des *o-o*-Dimethoxydiphenyl-disulfids) der Dampfdistillation unterworfen. Der Destillationsrückstand, öfters mit Aether extrahirt, lieferte nach dem Abdestilliren und Umkrystallisiren aus Alkohol, am besten bei dessen Verdunstung, 9.2 g *o-o*-Dimethoxy-diphenylsulfid vom Schmp. 70°.

0.1702 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4260 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 0.1668 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₂S. Ber. C 68.29, H 5.69, S 13.01.

Gef. » 68.21, » 5.98, » 13.16.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das Sulfid farblose Blättchen vom Schmp. 73° und siedet unzersetzt unter 10 mm Druck bei 252–253°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol, unlöslich dagegen in Petroläther. Mit Wasserdämpfen ist es sehr schwer flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Das *o-o*-Dimethoxy-diphenylsulfon erhält man leicht durch Lösen von 1 g des Sulfids in 50 ccm Eisessig und portionenweises Eintragen von 1 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit. Nach einer Stunde ist die Oxydation beendet, worauf mit Bisulfit entfärbt und durch Wasserzusatz das Sulfon gefällt wird. Ausbeute 0.8 g. Aus Benzol krystallisirt, bildet es farblose Nadeln, die bei 157–158° schmelzen.

0.1671 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.3705 g CO₂, 0.0778 g H₂O — 0.1860 g Sbst.: 0.1581 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₄S. Ber. C 60.43, H 5.03, S 11.51.

Gef. » 60.44, » 5.11, » 11.69.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme. Benzol und Xylol nehmen sie in der Siedehitze schwer auf.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 190.

In Petroläther und Ligroin ist das Sulfon unlöslich. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist beim Erwärmen blau und verschwindet auf Wasserzusatz.

o-o-Dioxy-diphenylsulfid.

Zur Verseifung des *o-o*-Dimethoxydiphenylsulfids löst man 7 g in 50 ccm Xylol, fügt 25 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt 2 Stunden lang am Rückflusskühler. Das Aluminiumchlorid geht hierbei unter Bildung einer Doppelverbindung mit dem Sulfid in Lösung. Nach beendeter Reaction wird es auf Eis gegossen, mit viel concentrirter Salzsäure versetzt, einige Zeit am Wasserbade erwärmt und noch heiss im Scheidetrichter von der Xylollösung getrennt. Letztere lässt beim Erkalten das *o-o* Dioxydiphenylsulfid grösstentheils auskrystallisiren, die letzten Antheile werden durch Versetzen der eingeeengten Mutterlauge mit Petroläther gewonnen. Zur weiteren Reinigung wird das Sulfid in verdünntem Alkali gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

0.1660 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.4021 g CO₂, 0.0720 g H₂O. —
0.1304 g Sbst.: 0.1412 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₂S Ber. C 66.05, H 4.58, S 14.67.
Gef. » 66.02, » 4.82, » 14.90.

Die Substanz bildet, aus Benzol krystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 142°. Diese sind leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. In der Siedehitze lösen Wasser, Benzol und Xylol das Sulfid ziemlich gut. Es ist unlöslich in Petroläther und Ligroin. Englische Schwefelsäure löst es beim Erwärmen mit hellgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung entfärbt. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in wässriger Lösung eine grüne Farbenreaction.

Das Diacetyl-*o-o*-dioxy-diphenylsulfid stellt man zweckmässig durch Lösen von 3 g Dioxydiphenylsulfid in 20 ccm Eisessig und Erwärmen mit 4 g Acetylchlorid dar, indem man das Gemisch 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das durch Ausgieessen auf Eis gefällte Acetylderivat wird aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 2.8 g.

0.1786 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4172 g CO₂, 0.0772 g H₂O. —
0.1842 g Sbst.: 0.1410 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S. Ber. C 63.57, H 4.63, S 10.59.
Gef. » 63.66, » 4.80, » 10.53.

Das Diacetylderivat bildet farblose Nadeln, die bei 95–96° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

o-o-Dioxy-diphenylsulfon.

Fügt man zu einer Lösung von 1 g des Diacetyldioxydiphenylsulfids in 40 ccm Eisessig in der Kälte nach und nach eine concentrirte wässrige Auflösung von 0.4 g Kaliumpermanganat hinzu, so ist in 1 Stunde die Oxydation zum Sulfon beendet. Man giesst die Flüssigkeit in Eiswasser und entfärbt den geringen Ueberschuss des Permanganats mit Bisulfit. Ausbeute 0.8 g. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Sulfid in farblosen Nadeln, die bei 147—148° unscharf unter Abspaltung der Acetylgruppe schmelzen.

0.1643 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3456 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 0.1086 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₆S. Ber. C 57.46, H 4.20, S 9.58.

Gef. » 57.33, » 4.46, » 9.73.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Sie wird schwerer aufgenommen von Benzol und ist unlöslich in Petroläther. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen mit blauer Farbe.

Uebergiesst man 3 g des Acetylderivates mit wenig Wasser und fügt einige Tropfen concentrirter Natronlauge hinzu, so tritt nach kurzem Erwärmen vollständige Lösung ein. Das durch verdünnte Salzsäure wieder gefällte Dioxysulfon wird aus Benzol umkrystallisirt. Ausbeute 2.2 g.

0.1629 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3447 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 0.1614 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₄S. Ber. 57.70, H 4.00, S 12.80.

Gef. 57.70, » 4.29, » 12.89.

Das *o-o*-Dioxydiphenylsulfid bildet farblose Nadeln, die bei 164—165° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer dagegen in Benzol. In Petroläther ist das Sulfid unlöslich. Mit Eisenchlorid wird die wässrige Lösung roth gefärbt. Englische Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin, I. Chemisches Institut der Universität.