

sprechend einer Ausbeute von 63.9%, Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.0894 g Subst.: 27.7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_6H_5N_3$. Ber. N 35.29. Gef. N 35.60.

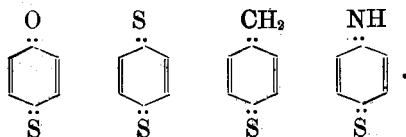
Die nähere Mitteilung der erhaltenen Ergebnisse erscheint soeben in Band IX (Neue Folge) der Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg; eine weitere Publikation wird in Kürze im Journal für praktische Chemie folgen.

421. Th. Zincke und W. Glahn: Über Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

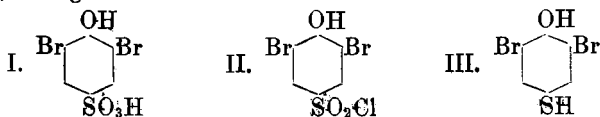
(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Die große Ähnlichkeit, welche viele Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zeigen, legt die Vermutung nahe, daß auch Chinone existieren, welche an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthalten, wie beispielsweise die folgenden:



Von diesen Verbindungen dürfte die erste am leichtesten zugänglich sein, doch haben unsere Versuche, sie darzustellen, noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; auch halogenhaltige Derivate konnten bis jetzt nicht dargestellt werden. Wir haben aber bei diesen Untersuchungen verschiedene Verbindungen erhalten, welche als Chinone aufgefaßt werden können.

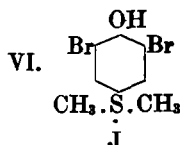
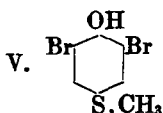
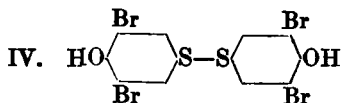
Als Ausgangsmaterial diente Dibrom-*p*-phenolsulfosäure (I), welche mit Hilfe des Chlorids (II) in das Dibrom-thiohydrochinon (III) übergeführt wurde.



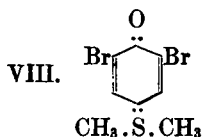
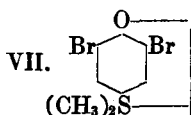
Die Einführung der Bromatome geschah, um das Hydroxyl gegen die Einwirkung des Phosphorpentachlorids zu schützen.

Aus dem Thiohydrochinon (III) hat sich das zugehörige Chinon bis jetzt nicht darstellen lassen; alle dahingehenden Versuche führten zum Disulfid (IV).

Mit Jodmethyl gibt das Thiohydrochinon je nach den Bedingungen das Sulfid (V) oder das Sulfoniumjodid (VI):



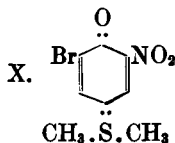
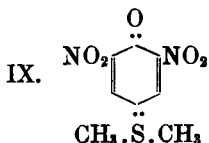
Es kann sich aber auch dieselbe eigenartige Anhydroverbindung bilden, welche aus dem Sulfoniumjodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd entsteht. Diese Anhydroverbindung reagiert in wäßriger Lösung nicht alkalisch, geht aber mit Säuren wieder in Sulfoniumsalz über. Zwei Formeln können für sie in Betracht gezogen werden; nach der einen (VII) ist sie ein inneres Anhydrid, nach der anderen (VIII) ein chinonartiger Körper mit vierwertigem Schwefel.



Äußerlich zeigt die Anhydroverbindung keinen Chinoncharakter, sie ist farblos; doch könnte ein polymeres Produkt vorliegen.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln dürfte zurzeit nicht möglich sein. Im Hinblick auf zwei andere Verbindungen, welche dem Anhydrid nahe stehen, aber intensiv gefärbt sind, halten wir vorläufig die Formel VIII für die wahrscheinlichste.

Diese beiden chinonartigen Verbindungen entstehen bei der Behandlung des Sulfoniumjodids und des Anhydrids mit Salpetersäure; ersteres liefert eine Verbindung $C_6H_3BrN_2SO_3$, letzteres eine Verbindung $C_6H_3BrNSO_3$. Beide können Anhydride sein, lassen sich aber auch ungezwungen als Chinone auffassen, entsprechend den Formeln:

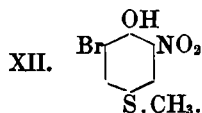
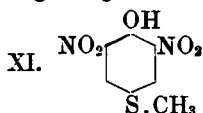


Wir bezeichnen sie vorläufig als Thioniumchinone zum Unterschied von den Thiochinonen, welche zweiwertigen Schwefel enthalten ¹⁾.

¹⁾ Bei der Fortsetzung dieser Versuche durch Hrn. Brune hat sich ergeben, daß auch das Sulfochlorid (Formel II) in chinoiden Verbindungen übergehen kann. Wird seine Lösung in Aceton mit Alkali oder mit Ammo-

Durch starke Säuren gehen beide Verbindungen in Sulfoniumsalze über, welche aber wenig beständig sind und sofort durch Wasser zersetzt werden. Die entsprechenden Thiohydrochinone haben wir aber nicht erhalten können, doch ist das noch kein Beweis gegen unsere Auffassung. Jedenfalls hat die Chinonformel ebensoviel Berechtigung wie die Anhydridformel.

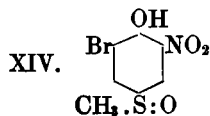
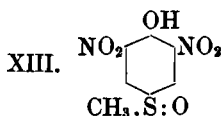
Merkwürdig ist die Umwandlung dieser Thioniumverbindungen ¹⁾ in die zugehörigen Sulfide



Namentlich die Dinitroverbindung (IX) ist leicht zersetzlich; beim Kochen mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff tritt Bildung des Sulfids ein. Beständiger ist das Bromnitroderivat (X), es zersetzt sich erst beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Man wird diese Reaktionen wohl so interpretieren müssen, daß man zunächst Addition von Wasser oder von Halogenwasserstoff annimmt und dann Abspaltung von Methylalkohol oder Halogenmethyl.

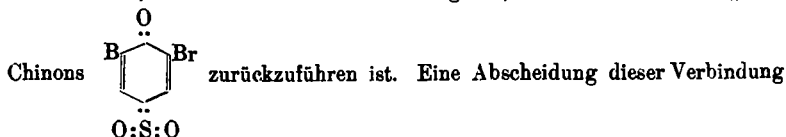
Beide Sulfide entsprechen natürlich dem Dibromsulfid, sind aber tief roth; das Bromnitrosulfid (XII) läßt sich auch aus dem Dibromsulfid mit Hülfe von Natriumnitrit gewinnen.

Durch gemäßigte Oxydation mit Salpetersäure kann sowohl das Dinitrosulfid als auch das Bromnitrosulfid in Sulfoxyd



übergeführt werden, während bei dem Dibromsulfid diese Umwandlung nicht gelungen ist.

niak versetzt, so tritt intensive Gelbfärbung ein, die wohl auf Bildung des



ist noch nicht gelungen, doch scheint ein Polymeres beständig zu sein. Mit alkoholischem Ammoniak gibt das Chlorid nicht das Amid, sondern den Ester, indem das als erstes Produkt entstehende Chinon Alkohol addiert, ganz nach Art der Methylenechinone.

Th. Zincke.

¹⁾ Auch die Dibromverbindung (VIII) gibt beim Kochen mit Wasser das Sulfid.

Experimenteller Teil.

2.6-Dibromphenol-4-sulfosäurechlorid (Formel II).

Das nach Senhofer¹⁾ dargestellte, gut getrocknete dibrom-*p*-phenol-sulfosaure Natrium (10 T.) wurde mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (je 9 T.) innig gemischt; die Reaktion trat sofort ein, sie wurde durch Erhitzen im Wasserbad zu Ende geführt, das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das abgeschiedene Chlorid nach dem Waschen und Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 60–70% der berechneten.

Das Sulfochlorid krystallisiert in farblosen Nadelchen vom Schmp. 127–128°, in Alkohol, Äther, Benzol ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzin. In Acetonlösung mit Alkali oder Ammoniak versetzt, liefert es eine intensiv gelbe Lösung, was auf Chinonbildung hindeutet (vergl. die Einleitung).

0.1437 g Sbst.: 0.2117 g Halogensilber (2 Ag Br, Ag Cl).

$C_6H_3Br_2SO_3Cl$. Ber. Br 45.69, Cl 10.13.

Gef. » 45.37, » 10.07.

2.6-Dibromthiohydrochinon (Formel III).

Aus dem Sulfochlorid durch Reduktion in alkoholischer Lösung dargestellt²⁾. Man löst das Sulfochlorid in der 5–6fachen Menge absoluten Alkohols, setzt überschüssiges metallisches Zink hinzu (50% mehr als berechnet), erwärmt am Rückflußkühler und läßt die entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure tropfenweise sehr langsam zufließen. Ist alles Zink gelöst, so wird das Mercaptan mit Wasserdampf übergetrieben und aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 50–55% der berechneten, sie sinkt, wenn man die Salzsäure zu rasch zufließen läßt; es wird dann in größerer Menge die Sulfosäure regeneriert.

Das 2.6-Dibromthiohydrochinon krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 82°; in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Benzin. Von Alkali wird es leicht aufgenommen. Eine Überführung in das zugehörige Thiochinon ist bis jetzt nicht gelungen; Salpetersäure oxydiert es zu Pikrinsäure, Eisenchlorid zu dem unten beschriebenen Disulfid.

0.1528 g Sbst.: 0.1421 g CO_2 , 0.0224 g H_2O . — 0.1712 g Sbst.: 0.228 g AgBr. — 0.1905 g Sbst.: 0.1566 g $BaSO_4$.

$C_6H_4Br_2SO$. Ber. C 25.35, H 1.41, Br 36.31, S 11.29.

Gef. » 25.36, » 1.64, » 36.67, » 11.29.

¹⁾ Ann. d. Chem. **156**, 103.

²⁾ Läßt man die Reduktion nach den Angaben von Bourgeois (diese Berichte **28**, 2319 [1895]) unter Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure vor sich gehen, so wird sämtliches Brom eliminiert, und man erhält Thiohydrochinon.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kurze weiße Nadeln vom Schmp. 137—138°, in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Benzin schwerer löslich, in Alkali unlöslich.

Tetrabrom-4.4-diphenoldisulfid (Formel IV).

Entsteht bei der Oxydation des eben beschriebenen Thiohydrochinons in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol-Benzin um.

Schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 152—153°, in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich. Alkali löst es leicht.

0.2169 g Sbst.: 0.2005 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.2161 g AgBr.

C₁₂H₆Br₄S₂O₂. Ber. C 25.44, H 1.07, Br 56.51.
Gef. » 25.21, » 1.22, » 56.63.

2.6-Dibromphenol-4-methylsulfid (Formel V).

14 g Dibromthiohydrochinon werden in 20 g Methylalkohol und 23 g einer 5prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol gelöst (1 Atom Natrium auf 1 Mol. Thiohydrochinon) und dann unter Kühlung mit Wasser 7.5 g Jodmethyl zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein; man läßt kurze Zeit stehen, erwärmt auf dem Wasserbad, um das überschüssige Jodmethyl zu vertreiben und verdünnt mit viel Wasser. Das Sulfid scheidet sich ölig aus, wird aber bald fest; zum Umkrystallisieren dient Petroläther. Die Ausbeute beträgt 90% der berechneten. Leicht kann es auch aus dem Sulfoniumjodid durch Erhitzen gewonnen werden.

Das Sulfid krystallisiert in weißen, konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmp. 47—48°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ist es leicht löslich; auch Alkali löst es leicht.

0.2149 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 0.1559 g AgBr.

C₇H₆Br₂SO. Ber. C 28.19, H 2.03, Br 53.66.
Gef. » 28.16, » 1.95, » 53.85.

Von Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) wird das Dibromsulfid zu Pikrinsäure oxydiert; ein Sulfoxyd konnte nicht erhalten werden, auch nicht, als die Oxydation in Eisessiglösung vorgenommen wurde. Natriumnitrit führt in essigsaurer Lösung keine Oxydation herbei, es entsteht unter Austausch von Brom gegen die Nitrogruppe das unten beschriebene Nitrobromsulfid. Mit Jodmethyl reagiert das Dibromsulfid auch bei erhöhter Temperatur nicht oder doch nur sehr langsam; eine Überführung in das Sulfoniumjodid ist nicht gelungen.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Derbe, weiße Krystallschuppen vom Schmp. 99°, in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, schwer in Benzin, unlöslich in Alkali.

0.2277 g Sbst.: 0.2517 g AgBr, 0.1548 g BaSO₄.

C₉H₅Br₂SO₃. Ber. Br 47.03, S 9.43.

Gef. » 47.04, » 9.33.

2.6-Nitrobromphenol-4-methylsulfid (Formel XII).

Man löst 1 Teil Dibromphenolmethylsulfid in 20 Teile kaltem Eisessig und setzt unter Umrühren langsam etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumnitrit in wäßriger Lösung (1/2-normal) hinzu. Anfangs entsteht eine violette Färbung, die aber bald in dunkelrot und zuletzt in hellroth übergeht. Gegen Ende der Reaktion werden Stickoxyde frei, was auf eine Nebenreaktion hindeutet. Ist alles Nitrit eingetragen, so verdünnt man die Lösung mit dem halben Volum Wasser und rührt, bis die gelbe, milchige Trübung in rote Nadelchen übergegangen ist, läßt noch einige Zeit stehen und krystallisiert das Ausgeschiedene aus 3—4 Teilen Eisessig um. Durch Zusatz von mehr Wasser läßt sich aus der ersten Lösung noch etwas Nitroderivat gewinnen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis 80% der berechneten. Auch mit Amylnitrit kann die Verbindung aus dem Dibromsulfid dargestellt werden, die Reaktion verläuft aber weniger glatt. Sie entsteht auch aus dem unten beschriebenen Thoniumderivat beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure.

Das Nitrobromphenolmethylsulfid krystallisiert in derben, roten Nadeln vom Schmp. 108°; in Alkohol, heißem Eisessig, Benzol und heißem Benzin ist es ziemlich leicht löslich. Alkali, Soda und Ammoniak lösen es ohne Veränderung mit roter Farbe. Salpetersäure oxydiert zum Sulfoxyd; Eisenchlorid und salpetrige Säure sind ohne Einwirkung, ebenso Jodmethyl.

0.1652 g Sbst.: 0.1973 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.2006 g Sbst.: 0.1434 g AgBr, 0.1822 g BaSO₄.

C₇H₅BrSNO₂. Ber. C 31.81, H 2.29, Br 30.28, S 12.14

Gef. » 32.57, » 2.80, » 30.42, » 12.47.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Dunkelgelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 109—110°, in Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Alkali unlöslich.

0.2186 g Sbst.: 0.1344 g AgBr, 0.1663 g BaSO₄.

C₉H₅BrSNO₄. Ber. Br 26.12, S 10.47.

Gef. » 26.16, » 10.16.

2.6-Nitrobromphenol-4-methylsulfoxyd (Formel XIV).

Fein gepulvertes Nitrobromphenolmethylsulfid wird mit 3 Teilen Eisessig übergossen und in der Kälte 1.5 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gew.)

hinzugefügt; beim Umrühren tritt unter Gelbfärbung allmählich Lösung ein. Man gießt in Wasser, läßt längere Zeit stehen und krystallisiert die abgeschiedene Verbindung aus heißem Wasser um.

Das Nitrobromsulfoxyd bildet harte, gelbe Nadeln vom Schmp. 147—148°, in Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich; auch von heißem Wasser wird es leicht gelöst. Alkali löst ohne Veränderung; beim Kochen mit wäßriger Jodwasserstoffsäure wird das Sulfid zurückgebildet.

0.1605 g Sbst.: 0.1783 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₇H₆BrSNO₄. Ber. C 29.99, H 2.16.

Gef. » 30.30, » 2.76.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 106—107°.

2.6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumjodid (Formel VI).

Die Überführung des Thiohydrochinons in das Sulfoniumjodid erfordert die Anwendung von 2 Mol. Alkali und höherer Temperatur; anderenfalls entstehen sehr leicht ölige Nebenprodukte¹⁾ oder auch — in der Kälte — das unten beschriebene Anhydrid.

Man löst 10 g Dibromthiohydrochinon in 20 g Wasser und 3 g Ätznatron, setzt 40 g Methylalkohol zu und erhitzt zum Sieden. In diese Lösung läßt man, ohne das Kochen zu unterbrechen, eine Mischung von 12.5 g Jodmethyl mit 20 g Methylalkohol langsam zutropfen und erhitzt noch kurze Zeit zur Vollendung der Reaktion. Dann wird das überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methylalkohols abgedunstet und erkalten gelassen; scheidet sich hierbei etwas von dem öligen Körper ab, so wird davon abgegossen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das Sulfoniumjodid scheidet sich jetzt ab, es wird abgesaugt und das Filtrat bis zur Abscheidung einer zweiten Krystallisation abgedampft. Zur Reinigung krystallisiert man das meist blaugefärbte Jodid aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumbisulfid um. Die Ausbeute wechselt, kann aber bis zu 90% der berechneten betragen.

Das Sulfoniumjodid krystallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche etwas über 100° unter Abspaltung von Jodmethyl schmelzen und in das oben beschriebene Sulfid übergehen. In Alkohol und in heißem Wasser ist das Jodid leicht löslich.

Alkali wirkt in wäßriger Lösung kaum auf das Jodid ein, in methylalkoholischer Lösung tritt dagegen Bildung des Anhydrids (Formel VII oder VIII) ein; Silberhydroxyd zersetzt das Jodid leicht

¹⁾ Eine Reinigung dieser Produkte ist nicht gelungen.

(vergl. unten). Konzentrierte Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) oxydiert es zu der unten beschriebenen chinoiden Verbindung.

0.1550 g Subst.: 0.1238 g CO₂, 0.0327 g H₂O.

C₈H₅Br₂OSJ. Ber. C 21.82, H 2.06.

Gef. » 21.68, » 2.36.

2.6-Dibromphenol-4-dimethylsulfoniumchlorid.

Aus dem Jodid durch Einwirkung von Chlorsilber in wäßriger Lösung dargestellt; die Einwirkung vollzieht sich langsam, man muß deshalb erhitzen.

Das Chlorid bildet wie das Jodid weiße, seidenglänzende Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet es sich aus und kann so leicht gereinigt werden. Bei etwa 160° spaltet es Chlormethyl ab und geht in das Sulfid über. Gegen Alkali und gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Jodid. Kaliumchromat bewirkt Ausscheidung des gelben, schwer löslichen Chromats; mit Platinchlorid entsteht das braungelbe Platindoppelsalz.

0.1409 g Subst.: 0.1418 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1791 g Subst.: 0.0723 g AgCl.

C₈H₅Br₂OSCl. Ber. C 27.55, H 2.60, Cl 10.18.

Gef. » 27.45, » 2.80, » 9.98.

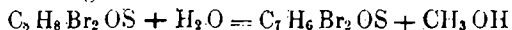
Anhydro-2.6-dibromphenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd.

2.6-Dibrom-1.4-dimethylthioniumchinon.

(Formel VII oder VIII.)

Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Leicht erhält man sie aus dem Jodid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Silberoxyd. Sie entsteht auch, wenn das Jodid in methylalkoholischer Lösung mit konzentrierter Alkalilauge (33%) versetzt wird. Aus dem Dibromthiohydrochinon erhält man sie, wenn dieses in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Alkali und überschüssigem Jodmethyl in der Kälte zusammengebracht wird. Auf 10 g Thiohydrochinon wurden 2.8 g Ätznatron, 40 g Methylalkohol und 25 g Jodmethyl angewendet und das Gemisch zur Abscheidung der Anhydroverbindung einige Tage stehen gelassen.

Die Anhydroverbindung krystallisiert aus heißem Wasser in derben, sich fettig anfühlenden, weißen Plättchen vom Schmp. 251—252° (unter Zersetzung). In Alkohol ist sie schwer löslich, weit leichter löst sie sich in Eisessig und in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert nicht alkalisch. Bei längerem Kochen mit Wasser geht es in das oben beschriebene Sulfid über, eine Reaktion, welche durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Salzsäure und Jodwasserstoff führen in das Chlorid bzw. Jodid über, mit Chromsäure entsteht das Chromat.

0.1497 g Sbst.: 0.1672 g CO_2 , 0.0387 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 0.2070 g AgBr. — 0.1739 g Sbst.: 0.2102 g AgBr, 0.1366 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{OS}$. Ber. C 30.77, H 2.58, Br 51.25, S 10.28.

Gef. » 30.46, » 2.89, » 51.54, 51.43, » 10.78.

Anhydro-2.6-dinitrophenol-4-dimethylsulfoniumhydroxyd. 2.6-Dinitro-1.4-dimethylthioniumchinon (Formel IX).

Man trägt das Sulfoniumjodid oder -chlorid in die 4-fache Menge Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) ein und erhitzt, wobei unter starker Gasentwicklung Braunfärbung eintritt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Stickoxydentwicklung nachläßt und die Farbe heller geworden ist. Dann dampft man auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und setzt Wasser zu, das Oxydationsprodukt scheidet sich in gelben Krystallen aus, die Mutterlauge wird wieder eingedampft und nochmals mit Wasser versetzt; Zusatz von etwas Alkali begünstigt die Abscheidung. Zur Reinigung löst man in heißer verdünnter Salzsäure und setzt Wasser zu. Die Ausbeute beträgt 70—80% der berechneten.

Das Thioniumchinon krystallisiert in glänzenden, an Bleijodid erinnernden Blättchen von bitterem Geschmack; es schmilzt unter Zersetzung bei 263—264°. In konzentrierten Mineralsäuren ist es unter Salzbildung leicht löslich; schwer löslich ist es in Wasser, Eisessig und in Alkohol; unlöslich in Alkali.

0.1296 g Sbst.: 0.1862 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1522 g Sbst.: 0.1488 g BaSO_4 . — 0.1370 g Sbst.: 13.7 ccm N (9°, 752 mm).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{SN}_2\text{O}_5$. Ber. C 39.31, H 3.30, S 13.13, N 11.50.

Gef. » 39.18, » 3.57, » 13.35, » 11.88.

Bei längerem Kochen mit Wasser und mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff) geht die Thioniumverbindung in das Dinitrosulfid über (vergl. die Einleitung).

Mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin trat keine Reaktion ein; eigentliche Chinonreaktionen fehlen also noch.

Salze. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz lassen sich in alkoholischer oder in Eisessiglösung darstellen; sie sind farblos, werden aber durch Wasser sofort zersetzt. Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_8\text{H}_8\text{SN}_2\text{O}_5)_2\text{PtCl}_6$, bildet einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag. (Ber. Pt 21.74. Gef. Pt 21.76.)

Anhydro-2.6-bromnitrophenol-4-dimethylsulfonium- hydroxyd. 2.6-Bromnitro-1.4-dimethylthioniumchinon (Formel X).

Die oben beschriebene Dibromanhydroverbindung wird in 10 Teilen heißem Eisessig gelöst und 1.5 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) zugesetzt. Die

Lösung färbt sich sofort dunkelgelb, sie wird kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, 20 Teile Wasser zugesetzt und nahezu mit Alkali neutralisiert. Das Oxydationsprodukt scheidet sich fast vollständig aus, durch Lösen in heißer, verdünnter Salzsäure, Kochen mit etwas Tierkohle und Fällern mit Ammoniak wird es gereinigt. Ausbeute 70—75 %.

Seidenglanzende, gelbe Nadelchen, bei 270—271° unter Zersetzung schmelzend. Leicht löslich in konzentrierter Salzsäure unter Salzbildung, schwer löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig, unlöslich in Alkali.

0.2326 g Sbst.: 0.1558 g AgBr, 0.2012 g BaSO₄. — 0.1853 g Sbst.: 8.8 ccm N (16.5°, 752 mm).

C₈H₅BrSNO₃. Ber. Br 28.75, S 11.53, N 5.05.

Gef. » 28.51, » 11.87, » 5.46.

Das Bromnitrothioniumchinon ist beständiger wie die entsprechende Dinitroverbindung; beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Bromwasserstoffsäure tritt keine Zersetzung ein, wohl aber beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, in glatter Reaktion entsteht das oben beschriebene Nitrobromsulfid (Formel XII). Auch die Salze sind beständiger, sie werden durch Wasser weniger leicht zersetzt. Das Platindoppelsalz, (C₈H₅BrSNO₃)₂PtCl₆, bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. (Ber. Pt 20.17. Gef. Pt 20.07.)

2.6-Dinitrophenol-4-methylsulfid (Formel XI).

Dinitrodimethylthioniumchinon wird mit 10 Teilen 25-proz. Bromwasserstoffsäure gekocht; es tritt rasch Rotfärbung ein. Das Sulfid scheidet sich ab und nach 15—20 Minuten ist die Zersetzung beendet. Man läßt erkalten und krystallisiert aus Benzin oder verdünntem Alkohol um.

Lange, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 104—105°; in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, weniger leicht in Benzin, in Wasser schwer löslich. Alkali und Ammoniak lösen ohne Veränderung mit roter Farbe.

0.1458 g Sbst.: 0.1957 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1662 g Sbst.: 0.1714 g BaSO₄. — 0.1076 g Sbst.: 11.2 ccm N (9°, 739.5 mm).

C₇H₅SN₂O₅. Ber. C 36.49, H 2.66, S 13.93, N 12.20.

Gef. » 36.61, » 3.00, » 14.16, » 12.20.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 129—130°, in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich.

0.1337 g Sbst.: 0.1926 g CO₂, 0.0381 g H₂O.

C₉H₅SN₂O₆. Ber. C 39.68, H 2.96.

Gef. » 39.29, » 3.19.

2.6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd (Formel XIII).

Das Dinitrosulfid wird in 5 Teilen Eisessig gelöst, 0.2–0.3 Teile Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zugesetzt und gelinde erwärmt. Die Oxydation tritt sofort ein und ist rasch beendet, man fällt mit Wasser aus und kristallisiert aus heißem Wasser um.

Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 150°, in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser leicht löslich. Alkali löst ohne Veränderung; beim Kochen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure wird das Sulfid zurückgebildet.

0.1561 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 15.5 ccm N (13°, 752 mm).

C₇H₆N₂SO₆. Ber. C 34.12, H 2.46, N 11.41.

Gef. » 34.07, » 2.88, » 11.85.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Derbe, gelbe Nadeln, unter Zersetzung bei 137° schmelzend, in Alkohol, Eisessig, Benzol ziemlich löslich, weniger in Benzin.

0.1869 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₉H₈SN₂O₇. Ber. S 11.13. Gef. S 11.15.

422. N. Zelinsky und J. Gutt: Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

[Aus d. Laboratorium f. Organische u. Analytische Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In der Hoffnung, aus Trimethylenbromid nach der bekannten Methode mittels Magnesium und Kohlensäure Glutarsäure synthetisieren zu können, haben wir 10.1 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) gut fraktioniertes Trimethylenbromid in 3–4 Volumen absolutem Äther gelöst und in die Lösung unter Abkühlung allmählich 18 g ($\frac{3}{4}$ At.) Magnesiumpulver hineingebracht. Nach jedesmaligem Eintragen tritt eine stürmische Reaktion mit Gasentwicklung ein. Das Gas wurde gesammelt (ca. 5 l) und erwies sich als Trimethylen (die Bildung von Trimethylen bei dieser Reaktion ist schon früher von Grignard beobachtet worden), dem aber eine nicht unbeträchtliche Menge Propylen beigemischt war. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Eine große Menge Magnesium blieb unverbraucht. Nach darauffolgendem Einleiten von trockenem Kohlensäuregas wurde das Reaktionsprodukt in üblicher Weise mit Wasser zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit