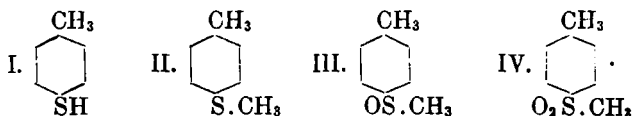


131. Th. Zincke und W. Frohneberg: Über *p*-Thiokresol.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

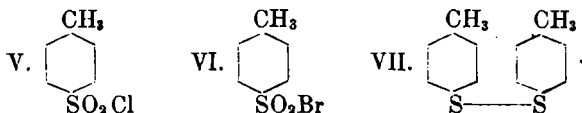
(Eingegangen am 15. März 1910.)

Das *p*-Thiokresol (I) ist bereits bekannt, ebenso sein Methyläther, das Methyl-*p*-tolyl-sulfid (II); beide Verbindungen sind aber noch wenig untersucht worden, so ist z. B. das Sulfid noch nicht in das Sulfoxyd (III) und das Sulfon (IV) übergeführt, während zahlreiche Sulfonderivate mit Hilfe von *p*-Toluol-sulfinssäure dargestellt worden sind<sup>1)</sup>.



Unsere Versuche betreffen wesentlich die Einwirkung von Chlor und von Brom auf das Mercaptan (I) und auf das Sulfid (II), sowie die Darstellung des Sulfoxyds (III) und des Sulfons (IV).

In Eisessiglösung geht das Thiokresol unter dem Einfluß von Chlor oder von Brom leicht in das Sulfochlorid (V) bzw. Sulfo-bromid (VI) über; als Zwischenprodukt entsteht das Disulfid (VII); Substitution findet nicht statt.



Die gleiche Umwandlung haben wir beim Dithiohydrochinon beobachtet und dort auch den Verlauf der Reaktion besprochen<sup>2)</sup>; augenscheinlich liegt hier eine Reaktion vor, welche für die aromatischen Mercaptane allgemein zutrifft<sup>3)</sup>. In anderer Weise verläuft die Einwirkung der Halogene, wenn Chlorkohlenstoff als Lösungsmittel dient; das zunächst sich bildende Disulfid (VII) wird nicht gespalten, sondern erleidet — bei Anwendung von Brom<sup>4)</sup> — einfach Substitution. Je nach den Bedingungen entsteht ein Di-

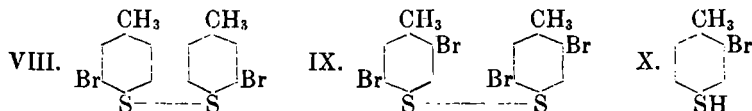
<sup>1)</sup> Otto, diese Berichte 18, 161 [1885] und 21, 655 [1888]. Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 258, 544 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2722 [1909].

<sup>3)</sup> Auch das Dithiodiphenol,  $\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SH}$ , läßt sich nach Versuchen von Hrn. Dahm auf diese Weise in das Disulfochlorid bzw. Bromid überführen.

<sup>4)</sup> Mit Chlor entstanden schmierige Produkte, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

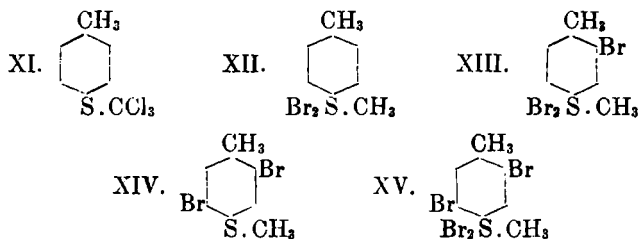
oder ein Tetrabromderivat denen die Formeln VIII und IX zukommen dürften (vergl. unten).



Durch Behandeln mit Schwefelalkali lassen sich diese Bromdisulfide leicht spalten und in gebromte Mercaptane überführen, ihre Reindarstellung ist aber nicht gelungen. Nur aus dem isomeren Dibromdisulfid (XXI) konnten wir das entsprechende Mercaptan (X) rein erhalten.

Eigenartig verschieden verhält sich das Methylsulfid (II) gegen die beiden Halogene Chlor und Brom; als Lösungsmittel diente hier Chlorkohlenstoff. Bei der Einwirkung von Chlor werden die Wasserstoffe des Methyls durch Chlor ersetzt, es entsteht eine Verbindung von der Formel XI; die Reaktion verläuft also genau in derselben Weise wie bei der Methylverbindung des Dithiohydrochinons<sup>1)</sup>, und auch hier scheint es sich um einen allgemein gültigen Vorgang zu handeln<sup>2)</sup>. Die Richtigkeit der Formel ergibt sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Anilin; man erhält, ganz in Übereinstimmung mit den Versuchen beim Dithiohydrochinon, Thiokresol und Triphenyl-guanidin.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Methylsulfid (II) wird dagegen die Methylgruppe nicht angegriffen; man erhält je nach den Bedingungen die Verbindung XII, XIII oder XIV.



Aus der Verbindung XIV kann dann leicht das Brom-Additionsprodukt XV dargestellt werden.

Diese Brom-Additionsprodukte verhalten sich ebenso wie das aus dem Methyläther des Dithiohydrochinons dargestellte Brom-

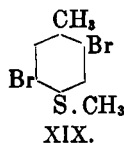
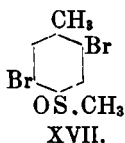
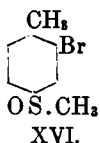
<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2725 [1909].

<sup>2)</sup> Als weiteres Beispiel mag das 1.4-Jodphenyl-methyl-sulfid angeführt werden, es geht in  $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \cdot \text{CCl}_3$  über. Auch die Bromverbindung (Formel XVIII) liefert ein Trichlorid.

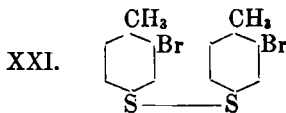
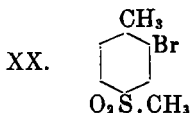
produkt<sup>1)</sup>, sie tauschen das addierte Brom leicht gegen Sauerstoff aus und gehen in Sulfoxyde (III, XVI, XVII) über. Das einfache Additionsprodukt (XII) zieht auch aus der Luft Wasser an und zerfließt. Umgekehrt können die Sulfoxyde durch Einwirkung von Bromwasserstoff wieder in die Brom-Additionsprodukte übergeführt werden.



Natriumbisulfit entzieht den Additionsprodukten sofort Brom, es entstehen die Sulfide: II, XVIII und XIX.



Durch Oxydation mit Salpetersäure oder auch mit Wasserstoff-superoxyd gehen diese Sulfide wieder in die Sulfoxyde bezw. in Sulfone über. Dargestellt sind so die Sulfoxyde: III, XVI, XVII, sowie die Sulfone IV und XX.



Läßt man endlich Brom ohne Lösungsmittel auf das Sulfid (II) einwirken, so findet Abspaltung der Methylgruppe statt, und man erhält ein Dibrom-disulfid, welches verschieden von dem oben erwähnten ist. Bei weiterer Bromierung in Chlorkohlenstofflösung geht es aber in dasselbe Tetrabromderivat (IX) über, wie dieses. Die Beziehungen beider Bromide werden dadurch klar gestellt; kommt dem aus dem Mercaptan erhaltenen die Formel VIII zu, so muß das aus dem Methylsulfid dargestellte der Formel XXI entsprechen und umgekehrt.

Dafür, daß dem aus dem Methylsulfid II erhaltenen Dibromderivat Formel XXI zukommt, können wir einen Beweis beibringen. Beide Dibrom-disulfide wurden in die Sulfochloride übergeführt und dabei aus dem Dibromdisulfid, welches durch Bromieren des Methylsulfids dargestellt worden war, ein Sulfochlorid erhalten, das augenscheinlich identisch ist mit dem Chlorid der *o*-Brom-toluol-sulfosäure<sup>2)</sup>; es enthält sonach Methyl und Brom in Orthostellung. Dieselbe Stellung müssen diese dann aber auch in dem aus dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2722 [1909].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 172, 207 [1874].

Sulfid erhaltenen Bromderivat einnehmen (XXI). (Im übrigen vergl. den experimentellen Teil.)

### Experimenteller Teil.

#### *p*-Thiokresol<sup>1)</sup> und Umwandlungsprodukte.

##### *p*-Toluol-sulfochlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ .

Man löst das *p*-Thiokresol in 5 Teilen Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor, läßt einige Zeit stehen und dunstet dann das Lösungsmittel ab, wobei das Sulfochlorid in dicken, weißen, blätterförmigen Krystallen vom Schmp.  $69^\circ$  zurückbleibt.

##### *p*-Toluol-sulfobromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Br}$ .

3 g *p*-Thiokresol werden in der fünffachen Menge Eisessig gelöst und allmählich mit 6 g Brom versetzt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man den Eisessig abdunsten, wobei das Bromid in schönen, durch Brom etwas gefärbten Krystallen zurückbleibt, die abgepreßt und aus wenig Benzin umkrystallisiert werden.

Farblose, flache Prismen vom Schmp.  $93\text{--}94^\circ$ . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1336 g Sbst.: 0.1068 g AgBr. — 0.1424 g Sbst.: 0.1416 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrSO}_2$ . Ber. Br 34.02, S 13.64.

Gef. » 34.02, » 13.67.

Durch Ammoniak geht das Bromid in das bereits bekannte Amid über, durch Reduktion entsteht *p*-Thiokresol.

##### *p*-Ditolyldisulfid (Formel VII).

12.5 g *p*-Thiokresol werden in 50 ccm Eisessig gelöst und kurze Zeit mit einem Überschuß von 40%-iger Eisenchloridlösung (50 g) aufgekocht. Das abgeschiedene Ditolyldisulfid wird erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften der bereits mehrfach beschriebenen Verbindung fanden wir den im Beilstein angegebenen entsprechend.

##### 3.3-Dibrom-*p*-ditolyldisulfid (Formel VIII).

5 g *p*-Thiokresol werden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, allmählich mit 10 g Brom versetzt und im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt; dann wird das Lösungsmittel abgedunstet, der Rückstand abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben von Bourgeois dargestellt. (Diese Berichte 28, 2319 [1895]).

Farblose, schimmernde Blättchen vom Schmp. 88°, unlöslich in Alkali, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff.

0.1438 g Sbst.: 0.2191 g CO<sub>2</sub>, 0.043 g H<sub>2</sub>O. — 0.1779 g Sbst.: 0.1645 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 41.57, H 2.99, Br 39.57.

Gef. » 41.56, » 3.34, » 39.35.

Einwirkung von Chlor. Man verfährt wie bei der Darstellung des Sulfochlorids aus dem *p*-Thiokresol. Das erhaltene Brom-*p*-toluolsulfochlorid krystallisiert in langen Nadeln und schmilzt bei 80°. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Benzin.

0.1548 g Sbst.: 0.1890 g Halogensilber, 0.1636 g AgCl, 0.1344 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrClSO<sub>2</sub>. Ber. Br 29.67, Cl 13.16, S 11.90.

Gef. » [29.48, » 13.05, » 11.92.

Mit dem bereits bekannten 2-Brom-*p*-toluolsulfochlorid ist der Körper nicht identisch. (Vergl. die folgende Verbindung.)

#### 2.2'-Dibrom-*p*-ditolyldisulfid (Formel XXI).

Diese mit der vorhergehenden isomeren Verbindung entsteht aus dem Toly-methyl-sulfid bei der Einwirkung von Brom ohne Lösungsmittel.

2 g Methylsulfid (II) werden im Einschmelzrohr unter guter Kühlung tropfenweise mit 9 g Brom versetzt, das Rohr zugeschmolzen und 4—5 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ölig, scheidet aber, mit Eisessig übergossen, nach mehreren Tagen einen farblosen krystallinischen Körper aus, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wird. Ausbeute 2 g.

Farblose, dicke Nadeln vom Schmp. 100°, in Äther, Aceton und Chloroform ziemlich löslich, weniger in Äthylalkohol und Eisessig.

0.1499 g Sbst.: 0.1402 g AgBr, 0.1721 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. Br 39.57, S 15.89.

Gef. » 39.80, » 15.76.

Mit alkoholischem Kaliumsulfid kann das Disulfid leicht in das gebromte Mercaptan übergeführt werden.

Einwirkung von Chlor. (Überführung in das 2-Brom-*p*-toluolsulfochlorid.) Dieser Versuch ist von Bedeutung, da er zu dem bereits bekannten 2-Brom-*p*-toluolsulfochlorid führt und so den Nachweis der Stellung des Bromatoms ermöglicht. Ganz stimmen unsere Beobachtungen allerdings nicht mit den vorhandenen Angaben überein, aber da der Unterschied nur gering ist, so glauben wir doch

die Identität dieses Brom-*p*-toluolsulfochlorids mit dem bereits bekannten annehmen zu dürfen.

Man löst das 2,2'-Dibrom-*p*-ditolyldisulfid in Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor und dunstet das Lösungsmittel wieder ab. Es bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrt und bei 60° schmilzt. Nach den Angaben von M. Hayduck<sup>1)</sup> ist das 2-Brom-*p*-toluolsulfochlorid ebenfalls eine Flüssigkeit, die erst nach und nach erstarrt; der Schmelzpunkt soll aber bei 54° liegen.

#### 2,2',5,5'-Tetrabrom-*p*-ditolyldisulfid (Formel IX).

Entsteht, wenn viel Brom auf das *p*-Thiokresol einwirkt, läßt sich aber auch aus denbei den Dibrom-tolylmethylidisulfiden darstellen.

3 g *p*-Thiokresol, in 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden allmählich mit 10 g Brom versetzt und im Einschlußrohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels behandelt man das schmierige braune Produkt mit wenig Äther, saugt ab und krystallisiert mehrmals aus Benzol-Benzin um.

Das Tetrabrom-*p*-ditolyldisulfid krystallisiert in derben, farblosen, würfelförmigen Krystallen, die bei 169—170° schmelzen. In Äther und Eisessig löst es sich schwer, leichter in heißem Benzol; fast unlöslich ist es in Benzin, Alkohol und Aceton.

In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung aus den beiden Dibrom-ditolyldisulfiden. Auf 2 g Dibromid werden 2 g Brom angewandt.

I. 0.2192 g Sbst.: 0.2398 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1167 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

II. 0.1520 g Sbst.: 0.2026 g AgBr, 0.1279 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 29.89, H 1.79, Br 56.91, S 11.41.

Gef. » 29.84, » 1.96, » 56.81, 56.72, » 11.55.

Mit Schwefelalkali wird es in alkoholischer Lösung reduziert, doch ist die Reindarstellung des 2,5-Dibrom-*p*-thiokresols noch nicht gelungen.

#### 2-Brom-1,4-thiokresol (Formel X).

Aus dem entsprechenden Disulfid (XXI) durch Reduktion mit Kaliumsulfid dargestellt. Man löst die Dibromverbindung in Alkohol, setzt alkoholisches Kaliumsulfid zu, erwärmt kurze Zeit, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Methylalkohol um.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **172**, 207 [1874].

Kleine, warzenförmige Kryställchen vom Schmp. 40°; leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzin, weniger in Alkohol.

0.1245 g Sbst.: 0.1157 g AgBr, 0.1440 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BrS. Ber. Br 39.38, S 15.79.

Gef. » 39.54, » 15.88.

Durch Oxydation geht das Mercaptan leicht wieder in das Disulfid über.

*p-Tolyl-methyl-sulfid*<sup>1)</sup> und Umwandlungsprodukte.

1.4-Tolyl-methyl-sulfid-dibromid (Formel XII).

Man löst 2 g Methylsulfid in 5 ccm Eisessig und setzt unter guter Kühlung eine Lösung von 2.3 g Brom in 5 ccm Eisessig tropfenweise hinzu. Das Dibromid scheidet sich sofort in gelbroten Nadelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen werden.

In kaltem Äther und Benzin ist das Dibromid wenig löslich; leichter löst es sich in Chloroform und Benzol. Beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt heftige Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Es schmilzt unter Zersetzung bei 55—60°.

0.1763 g Sbst.: 0.2210 g AgBr, 0.1384 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1406 g Sbst. verbrauchten 9.11 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. Br 53.65, S 10.76.

Gef. » 53.35, 51.84, » 10.78.

Das Dibromid ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren spaltet es bald Bromwasserstoff ab; an der Luft zieht es begierig Wasser an und geht in ein Gemisch von Sulfoxyd und gebromtem Sulfoxyd über. Verdünnte Natronlauge verwandelt es glatt in das Sulfoxyd (III). Umgekehrt kann das Sulfoxyd durch Bromwasserstoff in das Dibromid übergeführt werden. (Vergl. die Einleitung und unten.)

2-Bromtolyl-1.4-methylsulfid-dibromid (Formel XIII).

Bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf das Methylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur.

2 g Tolyl-methyl-sulfid werden in 5 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 5 g Brom in 5 ccm Eisessig zufließen gelassen. Unter Erwärmung und schwacher Entwicklung von Bromwasserstoff scheidet sich rasch ein krystallinischer, roter Niederschlag aus, der sich aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisieren läßt. Man erhält schöne, lange, bräunlichrote Nadeln, die zwischen 90 und 95° unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> Nach Auwers dargestellt. Diese Berichte 42, 540 [1909]. Das Methylsulfid besitzt einen eigenartigen, sehr starken Geruch.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform; sie ist ziemlich beständig und läßt sich bei Luftabschluß gut aufbewahren.

Verdünnte Natronlauge oder auch Wasser führen sie in das gebromte Sulfoxyd (XVI) über, aus dem sie rückwärts wieder mit Bromwasserstoff dargestellt werden kann. Natriumbisulfid reduziert sie zu dem entsprechenden Bromtolyl-methyl-sulfid (XVIII).

0.1705 g Sbst.: 0.2549 g AgBr, 0.1035 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1728 g Sbst.: 0.2582 g AgBr, 0.1075 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1830 g Sbst. verbrauchten 9.64 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> S.	Ber. Br <sub>3</sub> 63.63,	S 8.50,	addiertes Br 42.42.
Gef. »	63.62, 63.59, »	8.33, 8.54,	» » 41.97.

#### 2.5-Dibrom-tolyl-1.4-methyl-sulfid-dibromid (Formel XV).

Aus dem unten beschriebenen Dibromtolyl-methyl-sulfid (XIV) dargestellt.

2 g der Dibromverbindung werden in 5 ccm Eisessig gelöst und allmählich 1.2 g Brom in 5 ccm Eisessig zugesetzt. Sofort fallen rote Nadeln aus, die unter Zersetzung zwischen 100 und 105° schmelzen. Sie sind löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

0.1475 g Sbst.: 0.2410 g AgBr, 0.0775 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1736 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung.

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> S.	Ber. Br <sub>4</sub> 70.15, S 7.03, addiertes Br 35.07.
Gef. »	69.53, » 7.21, » » 34.63.

Wasser oder verdünntes Alkali verwandeln das Dibromdibromid in das entsprechende Sulfoxyd, durch Natriumbisulfid wird das Dibrom-methylsulfid zurückgewonnen.

#### 2-Brom-tolyl-1.4-methylsulfid (Formel XVIII),

aus dem entsprechenden Dibrom-Additionsprodukt dargestellt. Man trägt 2-Brom-tolyl-methyl-sulfid-dibromid nach und nach in verdünnte Natriumbisulfidlösung ein, wobei die rote Farbe des Dibromids allmählich verschwindet und ein schwach gelblich gefärbtes Öl zurückbleibt, das mit Äther aufgenommen wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert man im Vakuum. Farbloses, fast geruchloses Öl unter 25 mm Druck bei 158° siedend.

0.1803 g Sbst.: 0.1547 g AgBr, 0.1972 g BaSO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> BrS.	Ber. Br 36.83, S 14.77.
Gef. »	36.52, » 15.01.

Durch Oxydation läßt es sich in das Sulfoxyd resp. Sulfon überführen. (Vergl. unten.) Chlor wirkt substituierend auf die SCH<sub>2</sub>-Gruppe ein, die in .SCCl<sub>3</sub> übergeht.



## 2.5-Dibromtolyl-1.4-methyl-sulfid (Formel XIV).

5 g Tolyl-methyl-sulfid werden im Einschmelzrohr in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und allmählich mit 12 g Brom versetzt, wobei sich das entsprechende Additionsprodukt abscheidet. Man läßt stehen, bis die Bromwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hat, schmilzt zu und erhitzt 4—5 Stunden auf 110°. Das Rohr wird vorsichtig geöffnet, das Lösungsmittel abgedunstet und nach dem Anrühren mit Eisessig mehrere Tage stehen gelassen. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, die abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Ausbeute 2 g. Die Dibromverbindung krystallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 86°. In Äther, Aceton und Chloroform ist sie leicht löslich, schwerer in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol.

0.1467 g Sbst.: 0.1858 g AgBr, 0.1163 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. Br 54.02, S 10.83.

Gef. » 53.90, » 10.88.

Die vom Rohprodukt abfiltrierte Lauge enthält noch viel Dibromverbindung, die man durch Brom in das oben beschriebene Brom-Additionsprodukt überführen und so abscheiden kann. Durch Natriumbisulfit entsteht daraus wieder das Dibrom-methylsulfid. Die Gesamtausbeute ist eine gute. Durch Oxydation wird die Dibromverbindung in das Sulfoxyd und Sulfon übergeführt, doch ist nur das Oxyd näher untersucht worden.

## 1.4-Tolyl-trichlormethyl-sulfid (Formel XI).

5 g Tolylmethylsulfid werden in 15 ccm Eisessig gelöst und bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es tritt heftige Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Man läßt einige Zeit stehen, dunstet dann das Lösungsmittel ab und destilliert das zurückbleibende Öl im Vakuum.

Das Tolyl-trichlormethyl-sulfid bildet eine farblose, bei 23° schmelzende Krystallmasse; es siedet unter 15 mm Druck bei 150°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform.

0.1581 g Sbst.: 0.2788 g AgCl, 0.1525 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>SCl<sub>3</sub>. Ber. Cl 44.04, S 13.28.

Gef. » 43.60, » 13.24.

Einwirkung von Anilin. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Anilin tritt Spaltung in *p*-Thiokresol und Triphenyl-guanidin ein. Auf 1 g Trichlorverbindung wendet man 2 ccm Anilin an, entfernt den Überschuß des Anilins mit verdünnter Salzsäure und trennt

Thiokresol und Triphenylguanidin mit Alkali. Beide Verbindungen sind rein dargestellt worden; das Guanidinderivat schmilzt bei 143°

### 2-Bromtolyl-1.4-trichlormethyl-sulfid.

Wird aus dem Bromtolyl-methyl-sulfid in derselben Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung aus Tolylmethylsulfid und entspricht ihr vollkommen; die Reaktion verläuft aber nicht so glatt: in geringer Menge entsteht ein Nebenprodukt, das aber leicht entfernt werden kann.

Man läßt, wenn die Einwirkung des Chlors vollendet ist, den Eisessig abdunsten, preßt die Krystalle gut ab und kocht mit Benzin aus, worin das Nebenprodukt nicht löslich ist. Aus Chloroform krystallisiert dieses in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 112°. Untersucht ist die Verbindung noch nicht.

Das Bromtolyl-trichlormethyl-sulfid krystallisiert aus der Benzinlösung beim Abdunsten in dicken, sehr gut ausgebildeten Tafeln vom Schmp. 57°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (außer Wasser) ist es leicht löslich.

0.1977 g Sbst.: 0.3823 g Halogensilber, 0.3553 g AgCl, 0.1426 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>BrS. Ber. Cl 33.20, Br 24.95, S 10.00.

Gef. » 33.38, » 24.54, » 9.90.

Beim Erwärmen mit Anilin tritt Spaltung in das oben beschriebene 2-Brom-thiokresol und Triphenyl-guanidin ein.

### *Sulfoxyde und Sulfone.*

Tolyl-1.4-methyl-sulfoxyd (Formel III), dargestellt durch Oxydation des Tolyl-methyl-sulfids mit 30-proz. Wasserstoffsulfoxyd oder mit Salpetersäure (1.4 spez. Gewicht) und durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Tolyl-methyl-sulfid-dibromid (XII).

Zu einer Lösung von 2 g *p*-Tolyl-methyl-sulfid in 5 ccm Eisessig läßt man unter Erwärmen nach und nach 1.5 g 33-proz. Wasserstoffsulfoxyd zufließen. Nach Beendigung der heftig verlaufenden Reaktion verdünnt man mit Wasser und zieht das Sulfoxyd mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird über Calciumchlorid getrocknet, das Chloroform abdestilliert und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit durch Destillation im Vakuum gereinigt. Unter 38 mm Druck geht das Sulfoxyd bei 168° als schwach gelblich gefärbtes Öl über, das sofort zu einer farblosen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die zwischen 50° und 54° schmilzt.

Sehr leicht läßt sich das Sulfoxyd auch aus dem entsprechenden Dibromid darstellen. Man bringt das Dibrom-Additionsprodukt in

verdünntes Alkali, zieht das abgeschiedene, schwach gelblich gefärbte Öl mit Chloroform aus, trocknet und destilliert.

In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Sulfoxyd sehr leicht löslich. An der Luft zerfließt es. Mit Quecksilberchlorid erhält man ein weißes, krystallinisches Doppelsalz, das in Wasser schwer löslich ist.

Die Analyse bot Schwierigkeiten. Alle Verbrennungen ergaben zu wenig Kohlenstoff; auch die Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gelang nicht, es blieb immer Substanz unverbrannt. Mit Natriumsuperoxyd dagegen konnte die Bestimmung leicht ausgeführt werden.

0.2171 g Sbst.: 0.4456 g CO<sub>2</sub>, 0.1247 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 0.2367 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SO. Ber. C 62.29, H 6.53, S 20.80.

Gef. » 55.98, » 6.42, » 20.52.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Wird das Sulfoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, so geht es sofort in das oben beschriebene Dibromid über. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 55—60°.

0.1595 g Sbst. verbrauchten 10.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. Br 53.65. Gef. Br 51.89.

## 2-Bromtolyl-1.4-methyl-sulfoxyd (Formel XVI),

aus dem entsprechenden Brom-dibromid (XIII) dargestellt. Das Dibromid wird in verdünnte Natronlauge eingetragen, wobei sich allmählich ein farbloses Öl bildet, das mit Chloroform ausgezogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Das Sulfoxyd bildet ein fast farbloses Öl, es siedet unter 30 mm Druck bei 198—200°. In Wasser ist es wenig löslich. Mit Quecksilberchlorid gibt es ein krystallinisches, weißes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz.

0.1752 g Sbst.: 0.1400 g AgBr, 0.1800 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrSO. Ber. Br 34.31, S 13.75.

Gef. » 34.01, » 14.10.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Das Sulfoxyd wird in Chloroform gelöst und in die Lösung ein Strom trocknen Bromwasserstoffgases eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es scheidet sich ein in schönen, langen, roten Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 90—95° aus, identisch mit dem oben beschriebenen Bromtolyl-methyl-sulfid-dibromid.

0.1820 g Sbst. verbrauchten 9.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>S. Ber. addiertes Br 42.42. Gef. addiertes Br 41.96.

## 2.5-Dibromtolyl-1.4-methyl-sulfoxyd (Formel XVII).

Aus dem entsprechenden Dibromid (XV) durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge dargestellt. Der Körper ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzin, leicht löslich in Benzol und Aceton. Aus Benzol-Benzin krystallisiert er in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 128°.

0.1250 g Sbst.: 0.1510 g AgBr, 0.0944 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>SO. Ber. Br 51.25, S 10.28.

Gef. » 51.40, » 10.37.

Mit Quecksilberchlorid erhält man, wie mit allen bis jetzt von uns untersuchten Sulfoxyden, ein charakteristisches, farbloses Doppelsalz.

Tolyl-1.4-methyl-sulfon <sup>1)</sup> (Formel IV).

Die Sulfone dieser Reihe haben sich nur durch Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsulfoxyd darstellen lassen. In der Wärme tritt die Reaktion sofort ein, in der Kälte verläuft sie langsam.

Zu einer warmen Lösung von 2 g Tolyl-methyl-sulfid in 5 ccm Eisessig gibt man nach und nach 5 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsulfoxyd. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, wobei sich das Sulfon krystallinisch ausscheidet. Der Eisessig wird verdunstet, der Rückstand abgesaugt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Das Sulfon bildet farblose, breite Blätter und Tafeln, die bei 89° schmelzen. In Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich, etwas schwerer in Benzin und in Äther.

0.1004 g Sbst.: 0.1368 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 18.84. Gef. S 18.71.

## 2-Bromtolyl-1.4-methyl-sulfon (Formel XX).

Nach der oben beschriebenen Methode aus Bromtolyl-methyl-sulfid (XVI) dargestellt.

Farblose, dicke, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 101°. In Äther, Benzol, Aceton leicht löslich, weniger löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer in Benzin.

0.1455 g Sbst.: 0.1110 g AgBr, 0.1359 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrSO<sub>2</sub>. Ber. Br 32.10, S 12.87.

Gef. » 32.17, » 12.83.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 161 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 511 [1889].