

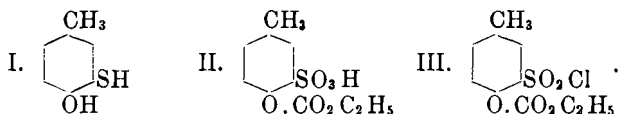
17. Th. Zincke und K. Arnold: Über 1.4-Kresol-3-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

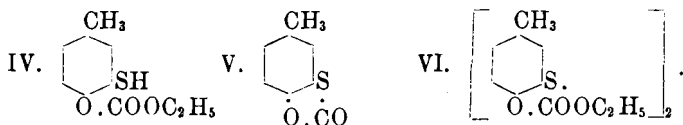
(Eingegangen am 6. November 1916.)

Über das 1.4-Kresol-3-mercaptan (I.) als solches liegen noch keine Versuche vor; man kennt es bis jetzt nur in Form von Bromderivaten¹⁾. Von diesen Derivaten verdient das Perbromid des 2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-methylsulfids dadurch ein besonderes Interesse, daß es unter Abspaltung von Bromwasserstoff in eine Verbindung übergeht, welche der Klasse der Pseudobromide angehört²⁾.

Die Darstellung des 1.4-Kresol-3-mercaptans (I.) bietet keine Schwierigkeiten; man geht von der Carbäthoxyverbindung der 1.4-Kresol-3-sulfonsäure (II.) aus, führt diese mit Phosphorpentachlorid in das zugehörige Sulfochlorid (III.) über und reduziert in geeigneter Weise mit Zinkstaub.

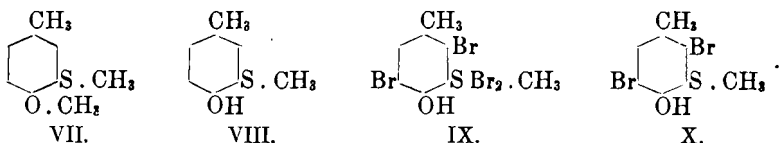


Die erwartete Verbindung, das Carbäthoxy-mercaptan (IV.), wurde hierbei aber nur in geringer Menge erhalten, das Hauptprodukt der Reduktion war immer der Kohlensäureester des Mercaptans (V), dessen Bildung ohne weiteres verständlich ist. Durch Verseifen mit Alkali wird aus ihm das Mercaptan (I.) dargestellt.



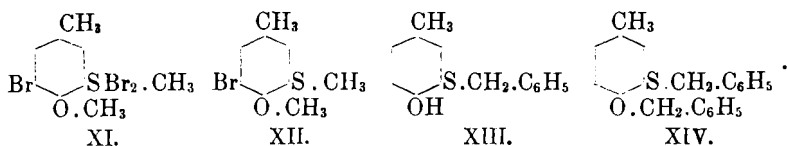
Das Carbäthoxy-mercaptan (IV.) oxydiert sich leicht und geht in das zugehörige Disulfid (VI.) über.

Das 1.4-Kresol-3-mercaptan kann mit Hilfe von Dimethylsulfat leicht in den Dimethyläther (VII.) und in den S-Methyläther (VIII.) (1.4-Kresol-3-methylsulfid) übergeführt werden.

¹⁾ Zincke und Kempf, B. 44, 413 [1911].²⁾ A. 381, 28 [1911].

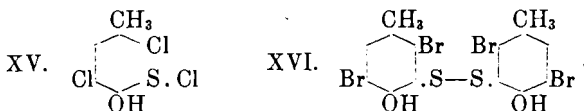
Beide Verbindungen reagieren energisch mit Brom unter Bildung von Substitutionsprodukten, die dann weiter in Perbromide übergehen. Das aus dem Methylsulfid (VIII.) entstehende Perbromid entspricht der Formel IX; es ist identisch mit der schon eingangs erwähnten, von Zincke und Kempf aus dem gebromten Mercaptan dargestellten Verbindung. Beim Behandeln mit Natriumbisulfit gibt es das schon beschriebene Dibromderivat (X.)¹⁾.

Der Dimethyläther (VII.) tauscht nur 1 Atom Wasserstoff gegen Brom aus und geht dann in das Perbromid über, dem Formel XI zukommen dürfte. Das addierte Brom läßt sich auch hier leicht abspalten und so das Monobromderivat (XII.) darstellen.



Leicht lassen sich auch die Wasserstoffatome der OH- und SH-Gruppe durch Benzyl ersetzen und so die durch Formel XIII und XIV ausgedrückten Verbindungen erhalten.

Aus den Benzyläthern hofften wir durch Einwirkung von Chlor Schwefelchloride des 1.4-Kresol-3-mercaptans, wie beispielsweise die Verbindung XV, darstellen zu können, ähnlich wie dieses bei dem *p,p'*-Diphenyldimercaptan gelungen ist²⁾.



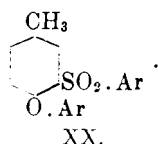
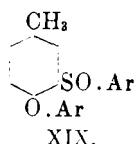
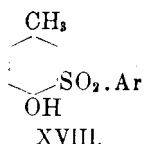
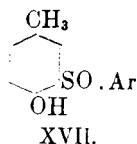
Beim Chlorieren in Chloroformlösung tritt auch Zersetzung der Äther ein, und es wird Benzalchlorid abgespalten, aber ein organisches Schwefelchlorid haben wir nicht isolieren können. Bei allen Versuchen wurde ein zähflüssiges, rötlichgelbes Öl erhalten. Beide Benzylverbindungen lieferten dasselbe Produkt, und auch das Mercaptan (I.) sowie das Carbäthoxydisulfid (VI.) gaben beim Chlorieren in Chloroformlösung die gleiche Substanz, von deren Untersuchung abgesehen wurde.

Glatzer verläuft die Einwirkung von Brom auf die beiden Benzyläther, doch konnte auch hier ein organisches Schwefelhalogenid nicht abgeschieden werden. Aus beiden Äthern entsteht unter Abspaltung der Benzylgruppen als Benzylbromid eine Verbindung,

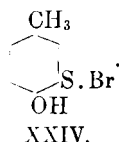
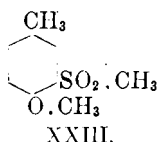
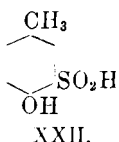
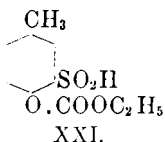
¹⁾ B. 44, 422 [1911]. ²⁾ Zincke und Dahm, B. 45, 3457 [1912].

die wir als ein gebromtes Disulfid ansehen und durch Formel XVI ausdrücken. Wahrscheinlich bildet sich bei diesen Reaktionen zunächst ein Schwefelbromid, welches unbeständig ist und sich in das Disulfid umwandelt¹⁾. Die gleiche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Brom auf das Mercaptan, ein Vorgang, der leicht verständlich ist.

Beide Benzyläther (XIII. und XIV.) lassen sich mit Wasserstoffsuperoxyd oxydieren und in die zugehörigen Sulfoxyde und Sulfone überführen (Formel XVII—XX Ar = CH₂.C₆H₅).



Weiter haben wir durch Reduktion des Carbäthoxysulfochlorids (III.) die Carbäthoxysulfinsäure (XXI.) und aus dieser durch Verseifen die 1.4-Kresol-3-sulfinsäure (XXII.) dargestellt. Der Dimethylester dieser Säure (XXIII.) ist identisch mit dem Sulfon, welches bei der Oxydation des 1.4-Methoxykresol-3-methylsulfids (VII.) entsteht.



Verschiedene Versuche, die beiden Sulfinsäuren durch Reduktion mit Bromwasserstoff in das 1.4-Kresol-3-schwefelbromid (XXIV.) bzw. in dessen Carbäthoxyderivat überzuführen, sind ohne Erfolg geblieben; die erhaltenen öligen Produkte zeigten nicht das Verhalten von Arylschwefelbromiden.

Experimenteller Teil.

1.4-Carbäthoxykresol-3-sulfonsaures Kalium (Formel II).

Man löst 100 g 1.4-kresol-3-sulfonsaures Kalium²⁾ unter Zusatz von 25 g Ätzkali in 400 ccm Wasser und fügt unter Umschütteln 55 g chlorkohlensaures Äthyl zu. Die Umsetzung tritt bald ein, und die Carbäthoxyverbindung scheidet sich in Krystallen ab; man läßt unter häufigem Umschütteln noch einige Zeit stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Das Filtrat gibt beim Eindampfen eine weitere Krystallisation. Zur Reinigung wird aus verdünntem Alkohol (7 Tle. Alkohol, 3 Tle. Wasser) umkrystallisiert.

¹⁾ Vergl. Zincke und Farr, A. 391, 57 [1912].

²⁾ B. 44, 417 [1911].

Das 1.4-carbäthoxykresol-3-sulfonsaure Kalium krystallisiert in langen, farblosen Nadeln; in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, weniger in Wasser.

0.1962 g Sbst.: 0.1518 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SK}$. Ber. S 10.74. Gef. S 10.62.

1.4-Carbäthoxykresol-3-sulfochlorid (Formel III).

100 g rohes, lufttrocknes Kaliumsalz werden mit der gleichen Menge gepulvertem Phosphorpentachlorid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben gemischt; die Reaktion tritt rasch ein, Salzsäure entweicht, und die Masse wird flüssig. Man erhitzt noch 4—5 Stunden im Ölbad auf 130° und gießt das Reaktionsprodukt noch warm auf 1 kg Eis. Das ausgeschiedene Öl wird beim Umrühren bald fest; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 75—80 % der berechneten. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzin um.

Das Sulfochlorid bildet große, derbe, farblose Krystalle, es schmilzt bei 59° , löst sich leicht in Äther, weniger in Alkohol und in Benzin; es ist recht beständig.

0.1760 g Sbst. (bei 40° im Vakuum getrocknet): 0.0934 g Ag Cl. — 0.2238 g Sbst.: 0.1920 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S Cl}$. Ber. Cl 12.73, S 11.51.

Gef. » 13.12, » 11.78.

Mit Anilin reagiert das Sulfochlorid energisch, das entstehende Anilid krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei 126° schmelzenden Nadeln.

1.4-Kresol-3-mercaptancarbonat (Formel V).

Man übergießt in einem geräumigen Kolben 100 g Zinkstaub mit 400 ccm Alkohol und setzt unter fortwährendem Umschütteln und zeitweisem Kühlen allmählich 100 g Carbäthoxysulfochlorid in Mengen von etwa 5 g zu. Die Reaktion tritt unter Erwärmung rasch ein; sie darf nicht zu stürmisch werden. Ist alles eingetragen, so läßt man unter Umschütteln langsam in kleinen Mengen 300 ccm konzentrierte Salzsäure nachfließen und erhitzt dann $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad. Der Zinkstaub geht zum größten Teil in Lösung, und die Flüssigkeit wird klar; man filtriert, wäscht mit wenig heißem, verdünntem Alkohol nach und läßt erkalten. Das Carbonat scheidet sich in langen Nadeln ab, es wird abgesaugt und aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 70—80 % der berechneten.

Das 1.4-Kresol-3-mercaptancarbonat krystallisiert in langen, farblosen, spießartigen Krystallen vom Schmp. 83° ; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, in wäßrigem Alkali löst es sich nicht, mit alkoholischem tritt rasch Verseifung ein. Kleine Mengen lassen sich ohne Zersetzung destillieren.

0.2136 g Sbst.: 0.4518 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 0.2348 g BaSO₄.

C₉H₈O₂S. Ber. C 57.79, H 3.64, S 19.31.

Gef. » 57.69, » 3.62, » 19.40.

Das Filtrat von der Darstellung des Carbonats enthält in geringer Menge das Carbäthoxykresol-mercaptan (Formel IV); auf Zusatz von Wasser scheidet es sich ölig ab, oxydiert sich aber leicht zum Disulfid (vergl. dieses).

1.4-Carbäthoxykresol-3-disulfid (Formel VI).

Das Disulfid scheidet sich aus dem Filtrat von der Darstellung des Carbonats krystallinisch ab, wenn dieses nach Zusatz von etwas Wasser längere Zeit an der Luft stehen bleibt; durch Umkrystallisieren aus Benzin wird es gereinigt.

Derbe Krystalle vom Schmp. 73°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin.

0.2040 g Sbst.: 0.2302 g BaSO₄.

C₂₀H₂₂O₆S₂. Ber. S 15.19. Gef. S 15.50.

In alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, geht das Disulfid in das oben beschriebene Kresol-mercaptan-carbonat über.

Eine einfache Verseifung des Carbäthoxydisulfids hat sich nicht erreichen lassen; die Reaktion geht weiter, es tritt Spaltung des Disulfids ein, und neben anderen, nicht definierbaren Produkten entsteht das Kresolmercaptan, welches durch die Dibenzoylverbindung sicher nachgewiesen wurde.

1.4-Kresol-3-mercaptan (Formel I).

Aus dem oben beschriebenen Carbonat durch Verseifen dargestellt. Man löst das Carbonat in 3 Tln. Alkohol, setzt 1 Tl. Ätznatron, gelöst in 3 Tln. Wasser, hinzu und erhitzt am Rückflußkühler, bis sich eine Probe auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr trübt. Der Alkohol wird verdampft, die Lösung etwas verdünnt, filtriert, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung trocknet man mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und reinigt das zurückbleibende Mercaptan durch Destillation in luftverdünntem Raume oder treibt es mit Wasserdampf über und nimmt es wieder mit Äther auf.

Das 1.4-Kresol-3-mercaptan bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch. Unter einem Druck von 18 mm siedet es bei 110—112°, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, in den organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht.

0.1454 g Sbst.: 0.2444 g BaSO₄.

C₇H₈OS. Ber. S 22.89. Gef. S 23.08.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Mercaptan mit gelber Farbe, die allmählich in blaugrün übergeht. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung entsteht ein gelbliches, zähflüssiges Öl, mit Eisenchlorid bilden sich eisenhaltige, amorphe Substanzen; ein Disulfid hat auf diese Weise nicht erhalten werden können, auch nicht durch Oxydation mit Ferricyanalkalium in alkalischer Lösung. Die Acetylverbindung ist flüssig.

Dibenzoylverbindung. Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 86°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0.1652 g Sbst.: 0.4396 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.2284 g Sbst.: 0.1530 g BaSO₄.

C₂₁H₁₆O₃S. Ber. C 72.37, H 4.63, S 9.21.

Gef. » 72.57, » 4.75, » 9.20.

1.4-Kresol-3-methylsulfid (Formel VIII).

7 g Mercaptan werden in 25 ccm 5-proz. methylalkoholischer Natriumlösung gelöst und unter Wasserkühlung 7 g Jodmethyl zugesetzt. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, setzt Wasser zu, verdampft den Alkohol, säuert mit Salzsäure an und zieht mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im luftverdünnten Raum destilliert.

Das Methylsulfid bildet ein farbloses Öl, welches unter 18 mm Druck bei 118—120° siedet; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, ebenso in Alkali.

0.2476 g Sbst.: 0.3702 g BaSO₄.

C₈H₁₀OS. Ber. S 20.80. Gef. S 20.53.

Einwirkung von Brom, Überführung in ein Perbromid (Formel IX). 2 g Methylsulfid werden in 10 ccm Chloroform gelöst und langsam unter Kühlung 3 ccm Brom, gelöst in 5 ccm Chloroform, zugesetzt. Es tritt starke Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und nach einiger Zeit scheidet sich das Perbromid in langen, schwarzvioletten Nadeln ab. Es ist identisch mit der von Zincke und Kempf beschriebenen Verbindung¹⁾.

1.4-Methoxykresol-3-methylsulfid (Formel VII).

Man löst das Mercaptan in verdünntem Alkali und setzt unter Umschütteln nach und nach Dimethylsulfat in geringem Überschuß zu, wenn nötig auch noch Alkali. Das Schütteln wird noch einige Zeit fortgesetzt, das aus-

¹⁾ B. 44, 413 [1911].

geschiedene Sulfid mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im luftverdünnten Raum destilliert.

Die Dimethylverbindung bildet ein farbloses Öl, unter 39 mm Druck siedet es bei 145–150°, in Äther, Alkohol, Benzol ist es leicht löslich, in Alkali unlöslich.

0.1668 g Sbst.: 0.2256 g BaSO₄.

C₉H₁₂OS. Ber. S 19.07. Gef. S 18.57.

Überführung in das Sulfon (Formel XXIII). Man löst die Dimethylverbindung in 5 Tln. Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu, erwärmt auf dem Wasserbade und läßt dann einige Zeit in der Kälte stehen. Das Sulfon scheidet sich ab, es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung ist identisch mit dem Methylester der Sulfinsäure (vergl. unten).

5-Brom-1.4-methoxykresol-3-methylsulfidibromid (Formel XI).

5 g Methoxymethylsulfid werden in 50 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung langsam 10 ccm Brom gelöst in 20 ccm Chloroform, zugesetzt. Es tritt Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Perbromid in schönen Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit Chloroform nach und trocknet rasch im luftverdünnten Raum.

Dunkelrotbraune, glänzende Krystallnadeln, die sich beim Liegen an der Luft rasch zersetzen. Natriumbisulfid entzieht das addierte Brom; es entsteht ein Monobromderivat des Methoxykresol-methylsulfids (siehe unten). Im Gegensatz zu dem Perbromid des 2.5-Dibrom-1.4-kresolmethylsulfids hat es sich nicht in ein reaktionsfähiges Pseudobromid überführen lassen¹⁾.

0.1774 g Sbst.: 8.5 ccm ¹/₁₀-Natriumthiosulfat.

C₉H₁₁OSBr₃. Ber. Br₂ 39.2. Gef. Br₂ 38.13.

5-Brom-1.4-methoxykresol-3-methylsulfid (Formel XII).

Man schüttelt das Perbromid mit verdünnter Natriumbisulfidlösung, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um.

Farblose Nadeln vom Schmp. 63–64°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkali.

0.1598 g Sbst.: 0.1246 g AgBr, 0.1472 g BaSO₄.

C₉H₁₁OSBr. Ber. Br 32.24, S 12.95.

Gef. » 33.18, » 12.65.

¹⁾ Vergl. auch A. 381, 28 [1911].

2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-disulfid (Formel XVI).

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die beiden Benzyläther und auf das Mercaptan. Man löst die Äther in 8 Tln. Chloroform und setzt etwas mehr als die berechnete Menge Brom, gelöst in Chloroform, hinzu. Die Mischung bleibt einige Tage stehen, dann wird das Chloroform abgedunstet, das zurückbleibende Disulfid durch Abwaschen mit kaltem Benzin von dem gleichzeitig entstehenden Benzylbromid befreit und aus Benzol-Benzin oder aus Eisessig umkrystallisiert. Leichter gelingt die Darstellung aus dem Mercaptan; man verfährt in derselben Weise, setzt das Brom aber langsam zu und läßt dann längere Zeit in der Kälte stehen. Das Disulfid scheidet sich zum größten Teil aus, der Rest wird durch Abdunsten des Chloroforms gewonnen.

Das 2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-disulfid bildet derbe, gelbliche Krystalle vom Schmp. 174—175°, in Benzol und in Eisessig leicht löslich, weniger in Alkohol, Benzin und Chloroform. Alkali löst es ohne Veränderung.

I. 0.1984 g Sbst.: 0.2500 g AgBr, 0.1568 g BaSO₄. — II. 0.1978 g Sbst. 0.2498 g AgBr. — III. 0.1728 g Sbst.: 0.1352 g BaSO₄. (I. aus Benzyläther: II. und III. aus Mercaptan dargestellt.)

C₁₄H₁₀O₂Br₂S₂. Ber. Br 53.83, S 10.80.

Gef. » I. 53.62, II. 53.74, » I. 10.85, II. 10.74.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine bei 153° schmelzende Nadeln.

0.1462 g Sbst.: 0.1612 g AgBr, 0.1030 g BaSO₄.

C₁₈H₁₄O₄Br₂S₂. Ber. Br 47.15, S 9.46.

Gef. » 46.92, » 9.67.

Benzyläther des 1.4-Kresol-3-mercaptans (Formel XIII und XIV).

Beide Benzyläther bilden sich neben einander, wenn das Mercaptan in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid geschüttelt wird. Der Dibenzyläther (XIV.) scheidet sich als dickflüssiges, bald erstarrendes Öl ab, er wird aus Alkohol umkrystallisiert. Der Monobenzyläther, das 1.4-Kresol-3-benzylsulfid (XIII.) bleibt in Lösung, er wird mit Salzsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

Der Dibenzyläther krystallisiert in farblosen, bei 85° schmelzenden Nadeln; er ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem.

0.2024 g Sbst.: 0.1500 g BaSO₄.

C₂₁H₂₀OS. Ber. S 10.02. Gef. S 10.18.

Durch Wasserstoffsuperoxyd läßt sich der Dibenzyläther in das entsprechende Sulfoxyd bzw. Sulfon überführen. In Chloroform-

lösung mit Brom behandelt, tritt Abspaltung beider Benzylgruppen ein, es entsteht das oben beschriebene 2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-disulfid.

Der Monobenzyläther (1.4-Kresol-3-benzylsulfid) bildet ein wasserhelles, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl; unter 21 mm Druck siedet er bei 190—192°.

0.2058 g Sbst.: 0.2202 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄OS. Ber. S 13.94. Gef. S 14.69.

Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zum Sulfoxyd bezw. zum Sulfon, Brom führt Abspaltung der Benzylgruppe unter Bildung von 2.5-Dibrom-1.4-kresol-3-disulfid herbei (vergl. oben).

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 63°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

0.1864 g Sbst.: 0.1626 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₂S. Ber. S 11.78. Gef. S 11.98.

1.4-Kresol-3-benzylsulfoxyd (Formel XVII).

Man löst 2 g Kresolbenzylsulfid in 5 ccm Eisessig, setzt 3 ccm Perhydrol zu und läßt stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Sulfoxyd ab, es wird abfiltriert und aus Benzin umkrystallisiert. Die Eisessiglauge enthält meistens etwas Sulfon, das durch Wasser abgeschieden werden kann.

Das Sulfoxyd krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 84°, in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. Alkali löst es ohne Veränderung.

0.1646 g Sbst.: 0.1582 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₂S. Ber. S 13.03. Gef. S 13.20.

1.4-Kresol-3-benzylsulfon (Formel XVIII).

2 g Kresolbenzylsulfid werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 4—5 ccm Perhydrol zugesetzt. Die Mischung wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann längere Zeit stehen gelassen, ein Teil des Sulfons scheidet sich aus, der Rest wird mit Wasser ausgefällt und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Das Sulfon krystallisiert in derben Prismen vom Schmp. 146°, in Benzol, Alkohol und heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin. In Alkali löst es sich ohne Veränderung.

0.1682 g Sbst.: 0.1484 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 12.23. Gef. S 12.11.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, farblose Blättchen vom Schmp. 128°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1686 g Sbst.: 0.1312 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₄S. Ber. S 10.54. Gef. S 10.68.

1.4-Benzylkresol-3-benzylsulfoxyd (Formel XIX).

3 g des Dibenzyläthers werden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Abkühlen 3 ccm Perhydrol zugesetzt. Die Mischung bleibt 24 Stunden stehen, dann wird mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Sulfoxyd aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert.

Farblose, feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 106–107°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger leicht in Benzin, unlöslich in Alkali.

0.1726 g Sbst.: 0.1200 g BaSO₄.

C₂₁H₂₀O₂S. Ber. S 9.53. Gef. S 9.52.

1.4-Benzylkresol-3-benzylsulfon (Formel XX).

Man löst 2 g Dibenzyläther in 10 ccm Eisessig, setzt 5 ccm Perhydrol hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade; beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Sulfons ab, der Rest wird durch Wasser abgeschieden. Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um.

Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 138°, ziemlich löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzin, in Alkali unlöslich.

0.1338 g Sbst.: 0.0890 g BaSO₄.

C₂₁H₂₀O₃S. Ber. S 9.13. Gef. S 9.10.

1.4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure (Formel XXI).

Eine Mischung von 10 g Carbäthoxysulfochlorid mit 6.7 g Natriumbicarbonat wird unter Umrühren in eine Lösung von 11 g krystallisiertem Natriumsulfid in 50 ccm Wasser eingetragen. Es tritt schwache Erwärmung ein, und das Sulfochlorid geht in Lösung. Ist alles gelöst, so filtriert man, kühlt das Filtrat mit Eiswasser und übersättigt mit mäßig konzentrierter Salzsäure; die Sulfinsäure fällt krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt, da ein Teil der Carbäthoxysulfinsäure verseift wird, in der Regel nur 55–60 % der berechneten; durch Ausäthern kann man die entstandene Sulfinsäure leicht gewinnen. Zur Reinigung wird die Carbäthoxysulfinsäure in Äther gelöst, filtriert, der Äther abgedunstet und der Rückstand aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Die 1.4-Carbäthoxykresol-3-sulfinsäure krystallisiert in derben, anscheinend monoklinen Prismen vom Schmp. 102°. Wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, tritt Zersetzung ein. In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist die Säure leicht löslich, weniger leicht löst sie sich in Benzin. Mit Alkali tritt schon in der Kälte rasch Verseifung ein.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig entstehen ölige Produkte; die Darstellung des zugehörigen Schwefelbromids auf diesem Wege gelang nicht.

0.1648 g Sbst.: 0.1564 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 13.13. Gef. S 13.03.

Methylester. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende Prismen vom Schmp. 121° , leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

0.1716 g Sbst.: 0.1558 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Ber. S 12.42. Gef. S 12.47.

1.4-Kresol-3-sulfinsäure (Formel XXII).

Entsteht neben der Carbäthoxysulfinsäure und kann aus dieser leicht durch Verseifung dargestellt werden; durch Ausschütteln wird sie der angesäuerten Flüssigkeit entzogen.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die Sulfinsäure als farbloses Öl, das im Exsiccator krystallinisch erstarrt; an der Luft zieht die Säure rasch Feuchtigkeit an und zerfließt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Sulfinsäure mit tiefblauer Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung einen rotbraunen Niederschlag. Mit Bromwasserstoff-Eisessig entstehen ölige, wenig charakteristische Produkte; das gesuchte 1.4-Kresol-3-schwefelbromid scheint sich nicht zu bilden.

Der Dimethylester (Formel XXIII) läßt sich in bekannter Weise leicht mit Dimethylsulfat darstellen. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol-Benzin oder aus verdünntem Alkohol um.

Farblose, feine, lange Nadeln vom Schmp. 88° , leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Benzin und in heißem Wasser.

0.1658 g Sbst.: 0.1922 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 16.02. Gef. S 15.92.

Der Dimethylester ist identisch mit dem Sulfon, welches bei der Oxydation des Methoxy-kresol-methylsulfids mit Perhydrol entsteht. (Vergl. oben.)