

Fällen der irreversiblen Katalyse von ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen muß eine ähnliche Verschiebung der Doppelbindung als Zwischenprozeß, als zeitweiliges Umwandlungs-Stadium, das nicht isoliert werden kann, stattfinden. So gibt Methylen-cyclohexan⁶⁾ im Kontakt mit Palladium Methyl-cyclohexan und Toluol; diese Formen können aber nur nach vorheriger Verschiebung der Doppelbindung aus der Seitenkette in den Kern und nach Isomerisierung des Methylen-cyclohexans zu Methyl-cyclohexen entstehen. Dasselbe geschieht bei der irreversiblen Katalyse mit Limonen⁷⁾, Nopinen und Terpinolen⁸⁾.

Die beschriebene Verschiebung der Doppelbindung bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff unter dem Einfluß des Kontakts mit Palladium wurde im oben behandelten Fall zum ersten Mal beobachtet; wir werden die Versuche auf dem Gebiete der hier sich entrollenden Perspektiven fortsetzen.

Das Interesse und die Bedeutung unseres Versuches liegt in erster Linie darin, daß eine solche Verschiebung sich ohne hohen Druck und ohne irgendwelche die Entstehung von intermediären Additionsprodukten hervorruufenden Reagenzien durchführen läßt. Hierzu genügt vielmehr der Kontakt mit Palladium bei mäßigen Temperaturen.

296. Oliver Litvay, Eugen Riesz und Leo Landau: Über schwefel-haltige Chinon- und Hydrochinon-Derivate.

[Aus d. Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 24. Mai 1929.)

Bekanntlich leiten sich von schwefel-haltigen Benzochinon-Derivaten verschiedene wertvolle Farbstoffe ab, so z. B. die Reihe der Dibenzodithiazin-chinone. Letztere werden durch Schwefelung von Chinon-arylidien¹⁾ oder durch Kondensation von chlorierten Chinonen mit Amino-thiophenolen²⁾ erhalten, der Schwefel also entweder gleichzeitig mit Stickstoff oder erst nach letzterem in den Chinon-Ring eingeführt.

Die Einführung von zweiwertigem Schwefel allein in den Chinon- bzw. Hydrochinon-Ring wurde bisher nur durch Einwirkung von Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodankalium, Thiosulfat usw. auf Chinone oder chlorierte Chinone³⁾, ferner durch Einwirkung von Mercaptanen auf letztere⁴⁾ und schließlich durch Anlagerung von organischen Mercaptoverbindungen an Benzochinon⁵⁾ erreicht. Die angeführten Methoden leiden nun darunter, daß entweder keine einheitlichen, gut charakterisierten Verbindungen entstehen, oder, daß hierbei nur substituierte und keine freien Mercapto-Derivate erhalten werden⁶⁾.

⁶⁾ B. 57, 2058 [1924].

⁷⁾ B. 57, 2057 [1924].

⁸⁾ B. 62, 339 [1929].

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 263382 (C. 1913, II 1185); Dtsch. Reichs-Pat. 265195/6 (C. 1913, II 1441/2).

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 270885 (C. 1914, I 1042).

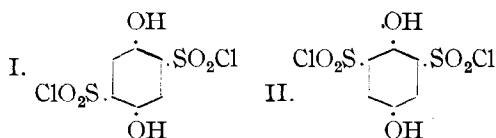
³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 167012 (C. 1906, I 798); Dtsch. Reichs-Pat. 175070 (C. 1906, II 1466); Dtsch. Reichs-Pat. 178940, 179225 (C. 1907, I 778).

⁴⁾ Sammis, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 1122.

⁵⁾ Troeger u. Eggert, Journ. prakt. Chem. [2] 53, 482 [1896]; Posner, A. 336, 85 [1904].

⁶⁾ vergl. auch Zincke u. Müller, B. 46, 1778 [1913].

In vorliegender Arbeit sollte zunächst eine neue Darstellungsweise für Hydrochinon-mercapto-Verbindungen durch Reduktion von Hydrochinon-sulfochloriden versucht werden. Ein Hydrochinon-disulfochlorid konnte bei entsprechender Wahl der Versuchs-Bedingungen in sehr guter Ausbeute durch Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Hydrochinon erhalten werden, im Gegensatz zu den Beobachtungen von J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg⁷⁾, die bei Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Hydrochinon keine Sulfochloride fassen konnten, sondern von wasser-unlöslichen Stoffen nur solche, deren Entstehung auf eine oxydierend-chlorierende bzw. chlorierende Wirkung der Chlor-sulfonsäure zurückzuführen ist. Was die Stellung der beiden Sulfochlorid-Gruppen im erhaltenen



Hydrochinon-disulfochlorid betrifft, kommen a priori nur die beiden Formulierungen I und II in Betracht, während *o*-Stellung der beiden Sulfochlorid-Gruppen aus strukturellen Gründen von

vorneherein abzulehnen ist.

Zur Konstitutions-Ermittlung des Hydrochinon-disulfochlorids sollte dasselbe zunächst durch Einwirkung von Phosphortri- bzw. -pentachlorid im Einschlußrohr in ein *symm.* bzw. *asymm.* Tetrachlor-benzol übergeführt werden⁸⁾. Es möge hier erwähnt werden, daß beim Umkrystallisieren des bei der Einwirkung der Chlor-sulfonsäure auf Hydrochinon entstehenden Rohproduktes stets nur ein einheitliches Disulfochlorid vom konstanten Schmp. 113–114° erhalten werden konnte. Es zeigte sich nun, daß bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr auf das umkrystallisierte Sulfochlorid vom Schmp. 113–114° bei verhältnismäßig gelinden Reaktions-Bedingungen kein Tetrachlor-benzol entstand, sondern sehr geringe Mengen eines infolge seiner überaus leichten Verseifbarkeit nicht faßlichen Produktes. Die Verfärbung der so erhaltenen wäßrigen Lösung wies beim Versetzen mit Eisenchlorid auf das Vorhandensein von Hydroxyl hin. Bei Anwendung energischerer Reaktions-Bedingungen konnte nur Hexachlor-benzol isoliert werden, während bei entsprechender Einwirkung von Thionylchlorid Chloranil entstand. Dieses Verhalten des Hydrochinon-disulfochlorids vom Schmp. 113–114° spricht dafür, daß ihm Formel II zukommt in Anlehnung an die Beobachtungen von Anschütz und Cürten⁹⁾, die angeben, daß eine zwischen zwei sauren Substituenten befindliche Hydroxyl-Gruppe sich nur äußerst schwer unter sehr energischen Reaktions-Bedingungen durch Chlor ersetzen läßt. Bei diesen ziemlich energischen Versuchs-Bedingungen tritt eben im konkreten Falle bereits die Bildung von Hexachlor-benzol ein.

Wurde dagegen das bei Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Hydrochinon entstehende Rohprodukt mit Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr in Reaktion gebracht, so konnte bei den Reaktions-Bedingungen, bei welchen aus dem umkrystallisierten Hydrochinon-disulfochlorid kein

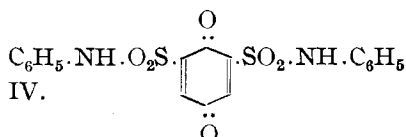
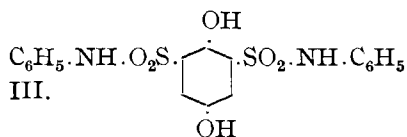
⁷⁾ Monatsh. Chem. **47**, 111, 115 [1926].

⁸⁾ vergl. E. Gebauer-Fülnegg u. H. Figdor, Monatsh. Chem. **48**, 629 [1927].

⁹⁾ A. **457**, 256–267 [1927]; C. **1927**, II 2179.

Tetrachlor-benzol erhalten wird, eine ganz geringe Menge von *symm.* Tetrachlor-benzol, Schmp. 137°, isoliert werden, welches durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Bei energischeren Versuchs-Bedingungen entstand ebenfalls Hexachlor-benzol bzw. Chloranil. Dieses Verhalten spricht für das Vorhandensein von ganz geringen Mengen Hydrochinon-disulfochlorid der Formel I im Rohprodukt, das der Hauptmenge nach allerdings aus dem der Formel II entsprechenden Disulfochlorid besteht¹⁰⁾. Beim Umkrystallisieren bleibt es aber infolge seiner geringen Menge in der Krystallisations-Mutterlauge zurück, so daß man reines Disulfochlorid der Formel II erhält.

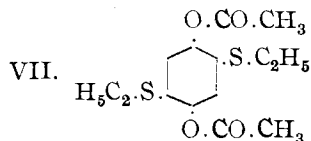
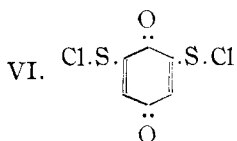
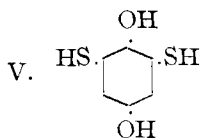
Zur Charakterisierung des Hydrochinon-disulfochlorids vom Schmp. 113—114° wurde es in Anilid übergeführt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. 116—120° darstellte. Man konnte unter diesen Krystallen einige größere farblose Krystalle feststellen, welche bei 170—171° schmolzen. Ein Misch-Schmelzpunkt zwischen genau gleichen Mengen beider Krystallsorten ergab keine Depression, sondern lag im Gegenteil bei 170—174° und ließ den Schluß zu, daß die beiden verschiedenen Verbindungen, die beide Anilid-Eigenschaften (Löslichkeit in Lauge, Ausfällbarkeit mit Säure) zeigten, keine isomeren Sulfanilide darstellen, sondern Hydrochinon-disulfanilid (III) vom Schmp. 170 bis 171° einerseits, Chinon-disulfanilid (IV) vom Schmp. 116—120° andererseits, die beim Vermengen ein höher schmelzendes Chinhydron vom Schmp. 170—174° ergeben.



Ganz analog verhalten sich ja Benzochinon (Schmp. 116°), Hydrochinon (Schmp. 169—170°) und Chinhydron (Schmp. 171°). Auch die rosa Farbe des bei 116—120° schmelzenden Produktes spricht dafür, daß es sich um ein Chinon-Derivat handelt, im Gegensatz zu dem farblosen, bei 170—171° schmelzenden Hydrochinon-Derivat. Das Zutreffen der Hypothese wurde dadurch bewiesen, daß das bei 116—120° schmelzende Produkt durch Erwärmen in Benzol-Benzin-Lösung unter Zugabe von Natriumhydrosulfit in das bei 170—171° schmelzende Produkt umgewandelt werden konnte. Das Chinon-disulfanilid war also unter Einwirkung von Na₂S₂O₄ zum Hydrochinon-disulfanilid reduziert worden. Andererseits ging dieser bei 170 bis 171° schmelzende Körper beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure wieder in die bei 116—120° schmelzende Substanz über (Reoxydation).

¹⁰⁾ A. Quilico (Gazz. chim. Ital. 57, 793—802 [1927]; C. 1928, I 1395) schreibt seiner bei der Einwirkung von Sulfamidsäure, NH₂·SO₃H, auf Hydrochinon entstehenden Disulfonsäure auf Grund der Überführung in *symm.* Tetrachlor-benzol ebenfalls die *symm.* Struktur zu, doch hatte er offenbar, wie auch schon E. Gebauer-Fülneegg u. E. Neumann (Monatsh. Chem. 50, 712 [1928]) annehmen, doch nur ein Gemisch der beiden isomeren, in Betracht kommenden Disulfonsäuren in Händen.

Das Hydrochinon-disulfochlorid vom Schmp. 113—114° wurde in ätherischer Lösung zu einem Dimercaptan (V) vom Schmp. 84° reduziert,



welches sehr oxydabel war und schon beim Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin in ein Produkt vom Schmp. 195° überging, das mit dem, nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 175070¹¹⁾ durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Hydrochinon und folgende Reduktion entstehenden Produkt vom Schmp. 192—196° identisch sein dürfte.

Durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf das Dimercapto-hydrochinon wurde ein Monopikryl-Derivat erhalten, in welchem infolge der oxydierenden Wirkung von Pikrylchlorid ein Mercaptan-Rest in die Disulfid-Gruppe übergegangen war. Das bei der Einwirkung von Lauge auf das Pikryl-Derivat entstehende Phenoxthin-Derivat konnte nicht rein dargestellt werden, doch wiesen seine Alkali-Löslichkeit, sowie der positive Ausfall der Eisenchlorid-Reaktion auf das Vorliegen einer freien Hydroxyl-Gruppe hin.

Beim Einleiten von Chlor in die Chloroform-Lösung des Dimercapto-hydrochinons entstand ein Chinon-dischwefelchlorid (VI). Von Posner und Lipski¹²⁾ war durch Einwirkung von Äthylmercaptan und Kaliumpermanganat auf Benzochinon, Reduktion und Acetylierung ein Diäthylmercapto-diacetyl-hydrochinon (VII) hergestellt worden, von welchem das entsprechende Derivat des in vorliegender Arbeit dargestellten Mercaptans beim Zutreffen der Formel V für dasselbe verschieden sein müßte. Zur Herstellung eines Di-äthylmercapto-diacetyl-hydrochinons wurde Hydrochinon-disulfochlorid zunächst mit Acetylchlorid in ein Diacetyl-disulfochlorid übergeführt und dieses zum entsprechenden Dimercaptan reduziert, welches nach dem Acetylieren nicht das von Posner dargestellte Produkt lieferte.

Beschreibung der Versuche.

Durch Variation der Versuchs-Bedingungen gelang es, bei Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Hydrochinon Hydrochinon-disulfochlorid in guter Ausbeute und Reinheit zu erhalten.

Beim Eintragen von 20 g Hydrochinon in 400 g Chlor-sulfonsäure bei Zimmer-Temperatur trat überhaupt keine Reaktion ein, das Hydrochinon löste sich vielmehr in der Chlor-sulfonsäure auf und konnte aus dem Reaktionsgemisch durch Ausgießen in Wasser und Ausschütteln mit Äther quantitativ wiedergewonnen werden. Auch nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmer-Temperatur konnte bei dessen Zersetzung kein Sulfochlorid erhalten werden.

Zur Darstellung des Hydrochinon-disulfochlorids eignete sich folgende Methode am besten: 20 g Hydrochinon wurden in 400 g Chlor-sulfonsäure eingetragen und 3 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 250—300 ccm konz. HCl ausgegossen, wobei

¹¹⁾ C. 1906, II 1467.

¹²⁾ A. 336, 158 [1904].

sich unter heftiger HCl-Entwicklung eine grünbraune, klebrige Substanz abschied, die nach einiger Zeit zu einer harten Masse erstarrte (nach dem Abpressen und Trocknen 54 g Rohprodukt). Das Produkt ist ziemlich leicht löslich in Äther, schwerer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin. Nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurden kleine Nadeln vom konstanten Schmp. 113—114° erhalten.

0.1794 g Sbst. (im Vak. getrocknet): 0.1525 g CO₂, 0.0212 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 0.1353 g AgCl. — 0.1908 g Sbst. (im Vak. getrocknet): 0.2925 g BaSO₄.
C₆H₄O₆S₂Cl₂. Ber. C 23.45, H 1.31, S 20.89, Cl 23.09. Gef. C 23.18, H 1.32, S 21.05, Cl 22.94.

2 g des Hydrochinon-disulfochlorids vom Schmp. 113—114° wurden zwecks Chlorierung mit 10 g Phosphorpentachlorid 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Während beim Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser kein wasser-unlösliches Produkt gefaßt werden konnte; schieden sich beim Ausgießen in konz. HCl ganz geringe Mengen eines bräunlichen Körpers aus, der sich beim Behandeln mit Wasser sofort unter Verseifung auflöste; die so erhaltene wäßrige Lösung zeigte, mit FeCl₃ versetzt, eine Verfärbung. — 2 g reines Hydrochinon-disulfochlorid wurden mit 10 g Phosphorpentachlorid nun im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 140° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in Wasser ausgegossen, wobei sich eine unlösliche Verbindung abschied, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 226° zeigte und durch den Misch-Schmelzpunkt als Hexachlorbenzol erkannt wurde.

Bei der unter analogen Versuchs-Bedingungen vorgenommenen Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydrochinon-disulfochlorid wurde nach dem Ausgießen eine Verbindung gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig durch den Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt (290°) als Chloranil erkannt wurde.

Nun wurden 5 g des rohen Hydrochinon-disulfochlorids mit 25 g Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr 3 Stdn. auf ca. 100° erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser ausgegossen, wobei geringe Mengen einer unverseifbaren Substanz ungelöst blieben. Dieselbe wurde aus Petroläther umkrystallisiert, worauf ihr konstanter Schmelzpunkt bei 137° lag. Durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt konnte die Substanz mit *symm.* 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol identifiziert werden.

5 g Rohprodukt wurden nun mit 25 g Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Das Produkt wurde hierauf in Wasser ausgegossen, wobei sich Hexachlorbenzol und Chloranil abschieden, die auf Grund ihrer Löslichkeits-Verhältnisse von einander getrennt und auf Grund ihrer erwähnten Schmelzpunkte identifiziert werden konnten.

Eine ätherische Lösung von Hydrochinon-disulfochlorid vom Schmp. 113—114° wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin versetzt und hierauf $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt, wobei Anilin-Chlorhydrat ausfiel. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit verd. Salzsäure unter Erwärmen digeriert, worauf sich nach langsamem Abkühlen bräunliche Krystallblättchen abschieden. Dieselben lösten sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton und Äther, schwerer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzin und Petroläther. Aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, zeigten die rosa gefärbten Blättchen den Schmp. 116—120°. Man konnte

jedoch zwischen diesen auch einige größere, farblose Krystalle feststellen, die den Schmp. $170-171^{\circ}$ zeigten. Beide Substanzen gaben bei der Analyse auf ein Disulfanilid stimmende Werte.

0.1780 g Sbst. (Schmp. $170-171^{\circ}$): 0.3333 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1345 g Sbst.: 8 ccm N (21° , 748 mm).

0.1684 g Sbst. (Schmp. $116-120^{\circ}$): 0.3162 g CO_2 , 0.0537 g H_2O . — 0.1587 g Sbst.: 9.6 ccm N (20° , 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 51.39, H 3.84, N 6.67.

Gef. (Sbst. Schmp. $170-171^{\circ}$): C 51.07, H 3.97, N 6.80.

(Sbst. Schmp. $116-120^{\circ}$): „ 51.21, „ 3.57, „ 6.92.

Es wurde nun ein Misch-Schmp. zwischen genau gleichen Teilen des bei $116-120^{\circ}$ und des bei $170-171^{\circ}$ schmelzenden Disulfanilids gemacht, der keine Depression zeigte, sondern bei $170-174^{\circ}$ lag. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß es sich nicht um 2 isomere Hydrochinon-disulfanilide handelt, vielmehr um Chinon- bzw. Hydrochinon-disulfanilid, die beim Vermengen und Zusammenschmelzen dann ein höher schmelzendes Chinhydron bilden. Die früher angeführten Analysen stehen natürlich auch mit der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Formel eines Chinon-disulfanilides in Übereinstimmung. Es wurde weiter, in Analogie zu den Schmelzpunkten von Hydrochinon (Schmp. $169-170^{\circ}$) und Chinon (Schmp. 116°), angenommen, daß das niedriger, bei $116-120^{\circ}$ schmelzende Produkt das Chinon-disulfanilid sei und dasselbe auch zum Hydrochinon-Derivat zu reduzieren versucht.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 51.64, H 3.37, N 6.70. Gef. C 51.21, H 3.57, N 6.92.

0.5 g Substanz vom Schmp. $116-120^{\circ}$ wurden in einem Gemisch von 160 ccm Benzol und 40 ccm Benzin (Fraktion $70-120^{\circ}$) unter Zugabe von $\frac{1}{2}$ g Natriumhydrosulfit 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde vom Ungelösten abfiltriert und erkalten gelassen, worauf sich alsbald farblose Krystalle vom Schmp. $170-171^{\circ}$ abschieden, die mit der bei $116-120^{\circ}$ schmelzbaren Substanz wieder einen Misch-Schmp. von $170-174^{\circ}$ lieferten. Mit den früher erwähnten, durch Auslese erhaltenen Krystallen vom Schmp. $170-171^{\circ}$ erwiesen sie sich identisch; sie stellen offenbar das Hydrochinon-disulfanilid dar. Beim neuerlichen Umkrystallisieren dieser bei $170-171^{\circ}$ schmelzenden Verbindung aus verd. Eisessig wurden dagegen wieder rosa gefärbte Kryställchen vom Schmp. $116-120^{\circ}$ erhalten, die sich mit der früher erwähnten, bei $116-120^{\circ}$ schmelzenden Substanz als identisch erwiesen. Das Hydrochinon-disulfanilid reoxydiert sich offenbar beim Umkrystallisieren aus Essigsäure zum Chinon-disulfidanilid.

10 g des Hydrochinon-disulfochlorids vom Schmp. $113-114^{\circ}$ wurden in Äther gelöst und mit überschüssigem Zink und 160 ccm 10-proz. Salzsäure unter Rühren und Rückfluß erwärmt; die Reaktion ging ziemlich energisch vor sich, und die ursprünglich gelbe ätherische Lösung wurde nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Rühren farblos. Nach Beendigung der Reaktion wurde in die Lösung unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. hindurch CO_2 -Gas eingeleitet, um eine eventuelle Oxydation des Produktes zu verhindern. Die warme Lösung wurde hierauf vom Zinkschlamm getrennt, die mit Wasser gewaschene ätherische Schicht mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther größtenteils abdestilliert und der Rückstand in einer Vakuum-Birne bei 30° unter vermindertem Druck getrocknet. Hierbei schied sich ein hellgelbes, ziemlich reines Produkt in

Schuppen aus, das in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Beim Erhitzen zersetzt sich das Produkt unter Braunfärbung bei $83-84^{\circ}$. Bei Umkrystallisierungs-Versuchen aus einem Benzol-Benzin-Gemisch schied sich ein dunkelgelber Körper aus, der einen konstanten Zersetzungspunkt von $195-196^{\circ}$ zeigte.

Das bei $83-84^{\circ}$ schmelzende Produkt war in Lauge mit dunkelgrüner Farbe löslich, seine alkohol. Lösung ergab, mit FeCl_3 versetzt, eine violette Farbreaktion, was für die Anwesenheit von Hydroxylgruppen spricht, und auch die Analysenwerte stimmten auf ein Dimercapto-hydrochinon.

0.1728 g Sbst.: 0.2590 g CO_2 , 0.0549 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 0.2319 g CO_2 , 0.0495 g H_2O . — 0.1742 g Sbst.: 0.4710 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. C 41.33, H 3.47, S 36.82.
Gef. „ 40.88, 41.09, „ 3.56, 3.60, „ 37.13.

4 g Hydrochinon-dimercaptan wurden in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, wobei sich ein gelblich-grüner, flockiger Niederschlag ausschied, der nach dem Waschen mit Alkohol zur Konstanz getrocknet wurde. Die Analysen stimmten auf ein Bleisalz des Dimercapto-hydrochinons.

0.1794 g Sbst.: 0.1225 g CO_2 , 0.0175 g H_2O . — 0.1514 g Sbst.: 0.1197 g PbSO_4 . — 0.1646 g Sbst.: 0.1305 g PbSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_2\text{Pb}$. Ber. C 18.98, H 1.06, Pb 54.62.
Gef. „ 18.62, „ 1.09, „ 54.02, 54.17.

5 g Hydrochinon-dimercaptan wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Pikrylchlorid in alkohol. Lösung versetzt, wobei sofort ein Farbumschlag nach dunkelrot eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde durch einige Stunden erwärmt, hierauf ein Teil des Alkohols abdestilliert und das Reaktionsprodukt schließlich mit viel Wasser gefällt. Die Substanz löste sich in der Hitze leicht in Äther und Benzol, fiel jedoch beim Erkalten amorph aus. Aus Eisessig-Lösung kann sie durch Wasser-Zusatz ausgefällt werden. Aus einem Benzol-Benzin-Gemisch (5:1) ergaben sich bräunliche Blättchen vom konstanten Zers.-Pkt. $162-165^{\circ}$. Die Analysen wiesen auf das Vorliegen eines Pikrylmercapto-hydrochinon-disulfids, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{S}]_2$, hin.

0.1302 g Sbst.: 0.1770 g CO_2 , 0.0195 g H_2O . — 0.1414 g Sbst.: 13.10 ccm N (19° , 776 mm). — 0.1427 g Sbst.: 0.1687 g BaSO_4 .

$[\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2]$. Ber. C 37.48, H 1.57, N 10.94, S 16.69.
Gef. „ 37.08, „ 1.68, „ 10.63, „ 16.24.

Beim Behandeln des Pikrylderivates in alkoholischer Lösung mit Lauge nach der Methode von Mauthner¹³⁾ wurde zwar auch ein Farbumschlag konstatiert, es schied sich jedoch kein alkali-unlösliches Phenoxthin-Derivat aus. Erst beim Ansäuern fiel ein rötlichbraunes Produkt, wahrscheinlich das Phenoxthin, aus, das offenbar eine Hydroxylgruppe enthält und daher alkali-löslich ist.

5 g des Hydrochinon-mercaptans wurden in 70 ccm Chloroform gelöst und unter Rühren und Erwärmen auf 30° ein trockner Chlor-Strom eingeleitet. Die ursprünglich gelbe Lösung nahm hierbei eine immer rötlichere Färbung an. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Chlorieren wurde das Chloroform im Vakuum verdampft. Als Rückstand blieben rotbraune Blättchen zurück, die nach dem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff bräunliche Kryställchen

¹³⁾ Mauthner, B. 38, 1441 [1905], 39, 1340 [1906].

vom konstanten Schmp. 97—99° bildeten. Eine alkohol. Lösung ergab mit FeCl_3 keine Farbreaktion, was darauf hinweist, daß keine Hydroxylgruppen mehr vorhanden sind. Die Analyse deutet auf das Vorliegen eines Benzo-chinon-dischwefelchlorids hin.

0.1776 g Sbst.: 0.1919 g CO_2 , 0.0139 g H_2O . — 0.1514 g Sbst.: 0.2974 g BaSO_4 , 0.1783 g AgCl .

$\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 29.87, H 0.84, S 26.61, Cl 29.42. Gef. C 29.47, H 0.88, S 26.98, Cl 29.13.

5 g Hydrochinon-disulfochlorid wurden mit einem Überschuß von Acetylchlorid versetzt und 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich eine ziemlich lebhaft HCl-Entwicklung bemerkbar machte. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf abgekühlt und in viel Wasser eingetragen. Der ausfallende, weiße, flockige Niederschlag wurde aus Benzin umkrystallisiert und zeigte hierauf den konstanten Schmelzpunkt von 139 bis 142°. Die Analyse ergab Werte, die mit der Formel eines Diacetyl-hydrochinon-disulfochlorides in Übereinstimmung standen.

0.1467 g Sbst.: 0.1640 g CO_2 , 0.0284 g H_2O . — 0.1856 g Sbst.: 0.1346 g AgCl , 0.2185 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 30.68, H 2.06, Cl 18.13, S 16.40. Gef. C 30.49, H 2.17, Cl 17.94, S 16.17.

5 g Diacetyl-disulfochlorid wurde in alkohol. Lösung mit einem Überschuß an Zink und Salzsäure unter Rühren und Erwärmen in Reaktion gebracht. Nach Beendigung derselben wurde zunächst vom überschüssigen Zink abfiltriert, hierauf der Alkohol abdestilliert, wobei sich ein hellgelber, pulveriger Niederschlag abschied (Zersetzung beim Erhitzen über 120°). Die Verbindung ergab beim Versetzen mit einer alkohol. Lösung von Bleiacetat ein Bleisalz, dagegen zeigte sich beim Versetzen mit FeCl_3 keine Farbreaktion. Die Analysen wiesen auf ein Dimercapto-diacetyl-hydrochinon hin.

0.1461 g Sbst.: 0.2469 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1703 g Sbst.: 0.3102 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 46.47, H 3.90, S 24.84. Gef. C 46.09, H 4.02, S 25.02.

Das Dimercapto-diacetyl-hydrochinon wurde in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Diäthylsulfat bei Zimmer-Temperatur einige Zeit geschüttelt und stehen gelassen. Nach einer Weile schied sich ein weißlicher Niederschlag in geringen Mengen ab, der sich bei Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser nicht vermehrte. Schon das abgesaugte Rohprodukt zeigte einen um ca. 40° höher liegenden Schmp. als das Di-äthylmercapto-diacetyl-hydrochinon Posners (Schmp. 133—134°)¹⁴⁾, mit welchem es daher nicht identisch sein kann. Eine genauere Untersuchung des im vorliegenden Versuche erhaltenen Produktes konnte bisher nicht durchgeführt werden.

¹⁴⁾ A. 336, 158 [1904].