24. Th. Zincke und R. Brune:
Über Schwefelderivate des o-Kresols.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. Januar 1911.)

Die Versuche, über welche hier kurz berichtet werden soll, schließen sich direkt an ältere Versuche über das 2.6-Brom-phenol-4-mercaptan an¹⁾; es kann vielfach auf das früher Gesagte hingewiesen werden.

Das Ausgangsmaterial unserer Untersuchung bildete das 3-Brom-1.2-kresol-5-sulfochlorid (I.), welches aus dem schon bekannten Kaliumsalz der entsprechenden Sulfosäure²⁾ dargestellt wurde. Durch Abspaltung von Salzsäure konnte es in ein Sulfochinon (II.) übergeführt werden, das sich aber nur in der polymeren Form isolieren ließ. Im Gegensatz zu dem früher von uns beschriebenen polymeren Sulfochinon³⁾ erwies es sich als ganz indifferent; wir haben es weder in einen Ester, noch in das Anilid überführen können. Die Ester lassen sich aber leicht direkt aus dem Sulfochlorid durch Einwirkung von Alkohol und konzentriertem Ammoniak darstellen, wobei als Zwischenprodukt fraglos das gelbe Sulfochinon entsteht⁴⁾ (vergl. experimentellen Teil).

Sehr leicht gelingt die Umwandlung des Sulfochlorids (I.) in das Mercaptan (III.), welches eingehender untersucht worden ist.

Oxydierende Mittel führen es in das Disulfid (IV.) über, mit Methyljodid entsteht in alkoholischer Lösung (+ 1 Mol. Alkali) das Methylsulfid (V.).

¹⁾ Zincke und Glahn, B. 40, 3039 [1907]. Die dort gebrauchte Art der Bezeichnung — Thiohydrochinon statt Phenol-4-mercaptan — ist hier verlassen worden, da sie leicht zu Mißverständnissen führt und bei den Homologen schwerer anwendbar ist. Auch Bezeichnungen, wie Thiophenetol und Thioanisol sollte man unterdrücken und durch Äthyl- und Methylphenylsulfid ersetzen. Unbedingt zurückzuweisen ist aber das Vorgehen von L. v. Szathmary, welcher die Verbindungen C₆H₄(OH)SH Oxythione nennt und die 1.3-Verbindung als Oxythioresorcin bezeichnet (B. 43, 2485 [1910]).

Th. Zincke.

²⁾ J. pr. [2] 38, 330.

³⁾ B. 41, 902 [1908].

⁴⁾ B. 41, 903 [1908].

Von allen bis jetzt untersuchten Methylsulfiden unterscheidet sich dieses Sulfid durch seine Empfindlichkeit gegen Wasser und gegen verdünntes Alkali. Mit Wasser in Berührung gebracht, erleidet es rasch Zersetzung; unter Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht ein amorpher, gelber Körper, dem vielleicht die Formel $C_{32}H_{32}BrS_4O_4$ zukommt, er würde dann aus 4 Mol. des Sulfids durch Abspaltung von 3 Mol. Bromwasserstoff entstanden sein. Ähnlich sind die Erscheinungen beim Behandeln mit verdünntem Alkali (vergl. den experimentellen Teil).

Im übrigen zeigt das Methylsulfid (V.) ein normales Verhalten; salpetrige Säure führt es in eine bromfreie Nitroverbindung (VI.) über; Salpetersäure spaltet Brom und SCH_3 ab, es entsteht das bekannte 3.5-Dinitro-*o*-kresol. Von Wasserstoffsuperoxyd wird es je nach den Bedingungen zum Sulfoxyd (VII.) oder zum Sulfon (VIII.) oxydiert.

Brom wirkt gleichzeitig substituierend und addierend; es entsteht eine Tetrabromverbindung, die in 2 Modifikationen erhalten werden kann. Das addierte Brom spaltet sich leicht ab; es hinterbleibt ein Dibromderivat, das jedenfalls die beiden Bromatome in *para*-Stellung zu einander enthält (Formel IX); dem Additionsprodukt kommt dann Formel X zu:

Die Dibromverbindung (IX.) kann mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd leicht in das zugehörige Sulfon (XII.) übergeführt werden, während das Sulfoxyd (XI.) aus dem Brom-Additionsprodukt durch Einwirkung von Wasser entsteht. Die Umsetzung verläuft hier aber wenig glatt; es bilden sich viel alkal unlösliche Nebenprodukte.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Methylsulfid (V.) nicht; doch hat das Sulfoniumjodid (XIII.), genau wie in der Phenol-Reihe, aus dem Mercaptan dargestellt werden können¹⁾. In seinem Verhalten gleicht es der früher beschriebenen Phenolverbindung²⁾. Mit Silberhydroxyd gibt es in wäßriger Lösung einen indifferenten Körper,

¹⁾ Zincke und Glahn, B. 40, 3040 [1907].

²⁾ Ebenda.

welcher als Anhydrid aufgefaßt werden kann, dem man aber auch eine chinoido Konstitution zuschreiben darf (Formel XIV und XV). Mit Salpetersäure entsteht aus dem Sulfosäurejodid ein Nitroderivat, für welches die gleiche Auffassung geltend gemacht werden kann. Wir bevorzugen die Chinonformel und betrachten den Körper, in Übereinstimmung mit den früher geäußerten Ansichten, als ein Thioniumchinon (XVI.), obwohl eigentliche Chinonreaktionen bis jetzt fehlen.

Durch Säuren gehen die zuletzt erwähnten, als Chinone aufgefaßten Verbindungen wieder in Sulfoniumsalze über.

Experimenteller Teil.

3-Brom-1.2-kresol-5-sulfochlorid (Formel I).

150 g trocknes, feingepulvertes brom-*o*-kresolsulfosaures Kalium¹⁾ werden mit 100 g Phosphoroxychlorid gut gemischt und die Mischung in einem Kolben mit Rückflußkühler im Ölbad auf 150° erhitzt. Man erhält $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur, läßt erkalten und setzt der Reaktionsmasse in ausreichender Menge Eis zu; das nach längerem Stehen abgeschiedene Chlorid wird abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen aus heißem Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 80—85 % der berechneten. Weniger gut waren die Resultate bei Anwendung von Phosphorpentachlorid; es entstanden immer phosphorbaltige Nebenprodukte.

Das Sulfochlorid krystallisiert in farblosen, konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmp. 94°; in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Benzin ist es leicht löslich, in kaltem Wasser kaum löslich.

0.2305 g Sbst.: 0.2467 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 0.1612 g AgBr, AgCl. — 0.1579 g Sbst.: 0.1279 g BaSO₄.

C₇H₅BrClSO₂. Ber. C 29.42, H 2.12, Br 28.00, Cl 12.42, S 11.23.

Gef. » 29.19, » 2.24, » 27.93, » 12.38, » 11.12.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Farblose kleine Prismen vom Schmp. 131°.

¹⁾ Claus und Jackson, J. pr. [2] 38, 330.

0.2477 g Sbst.: 0.2510 g AgBr, AgCl, 0.1788 g BaSO₄.

C₉H₈BrClSO₄. Ber. Br 24.41, Cl 10.82, S 9.79.

Gef. » 24.46, » 10.84, » 9.91.

Das Bromkresolsulfochlorid löst sich farblos in Aceton; auf Zusatz von Kaliumacetat tritt intensive Gelbfärbung ein, die nach einiger Zeit unter Abscheidung eines weißen krystallinischen Niederschlags, eines Polychinons, verschwindet (vergl. unten). In methyl- oder äthylalkoholischer Lösung tritt dieselbe Gelbfärbung auf Zusatz von Ammoniak oder von Alkali ein. Die Lösung wird, unter Abscheidung von etwas weißem Polychinon, bald farblos; sie enthält den Methyl- bezw. den Äthylester der 3-Brom-1.2-kresol-5-sulfonsäure. Auf Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure scheiden sich die Ester ab; durch Umkrystallisieren aus Benzin können sie leicht gereinigt werden.

Der Methylester bildet kleine farblose Tafeln vom Schmp. 141—142°, der Äthylester kleine derbe Nadeln vom Schmp. 113°. Auch mit Anilin tritt das Sulfochlorid leicht in Reaktion, das Anilid bildet kleine, bei 165—166° schmelzende Kryställchen¹⁾.

Polymeres 3-Brom-*p*-tolusulfochinon (Formel II).

Das Sulfochlorid wird in Aceton gelöst und so lange in kleinen Anteilen Kaliumacetat zugesetzt, als noch Gelbfärbung eintritt. Dann filtriert man und wäscht das ausgeschiedene Chinon mit Aceton und mit Wasser gut aus.

Das so dargestellte Chinon bildet ein weißes krystallinisches Pulver, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich, in heißem Nitrobenzol löst es sich und krystallisiert daraus beim Erkalten in kleinen farblosen Nadelchen. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel und verkohlt schließlich, ohne zu schmelzen.

0.1399 g Sbst. (nicht umkrystallisiert): 0.1031 g AgBr.

C₇H₅BrSO₃. Ber. S 32.10. Gef. S 31.36.

Im Gegensatz zu der entsprechenden Phenol-Verbindung²⁾ ist die *o*-Kresol-Verbindung ganz indifferent; es ist uns nicht gelungen, sie mit Anilin, Methyl- oder Äthylalkohol in Reaktion zu bringen.

3-Brom-1.2-kresol-5-mercaptan (Formel III).

50 g Zinkstaub werden mit 200 ccm Alkohol gut durchgerührt und in diese Mischung unter fortgesetztem Rühren nach und nach

¹⁾ Vergl. R. Brune, Dissertation, Marburg 1909.

²⁾ B. 41, 902 [1908].

50 g Sulfochlorid eingetragen, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über 35—40° hinausgeht. Ist alles eingetragen, so läßt man, ohne das Rühren zu unterbrechen, 150 ccm rohe Salzsäure langsam zufließen, rührt dann noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde und erhitzt schließlich unter langsamem Zufügen von etwas Salzsäure, bis der Zinkstaub fast ganz in Lösung gegangen ist. Dann wird das entstandene Mercaptan mit Wasserdampf überdestilliert. Die Ausbeute beträgt bis 80 % der berechneten.

Das Bromkresol-mercaptan krystallisiert aus Petroläther in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 51—52°; in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol ist es leicht löslich, etwas weniger in Benzin. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

0.3569 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 0.1607 g AgBr, 0.2028 g BaSO₄.

C₇H₇BrSO. Ber. C 38.34, H 3.22, Br 36.50, S 14.60.

Gef. » 38.57, » 2.93, » 36.55, » 14.88.

Alkali löst das Mercaptan ohne Veränderung; Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Bromwasser führen es in das Disulfid über.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine derbe Tafeln vom Schmp. 111—112°.

0.1669 g Sbst.: 0.1032 g AgBr, 0.1324 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁BrSO₃. Ber. Br 26.38, S 10.58.

Gef. » 26.31, » 10.89.

3-Brom-1.2-kresol-4-disulfid (Formel IV).

Das Bromkresolmercaptan wird in 7—8 Tln. Eisessig gelöst, eine konzentrierte Lösung von Eisenchlorid im Überschuß zugesetzt und dann noch kurze Zeit im Wasserbad erwärmt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse krystallisiert man aus heißem Benzin um.

Kleine, schwach gelbliche, dicke Tafeln, meist warzenförmig vereinigt. Schmp. 123—124°. Leicht löslich in Alkali, Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Eisessig.

0.1633 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₁₄H₁₂Br₂S₂O₂. Ber. C 38.52, H 2.77.

Gef. » 38.45, » 2.20.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Dicke, fast farblose Tafeln vom Schmp. 101—102°.

Dieselbe Acetylverbindung entsteht, wenn das Mercaptan mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erwärmt wird.

0.1788 g Sbst.: 0.1275 g AgBr, 0.1607 g BaSO₄.

C₁₈H₁₆Br₂S₂O₄. Ber. Br 30.74, S 12.33.

Gef. » 30.35, » 12.34.

3-Brom-1.2-kresol-5-methylsulfid (Formel V).

50 g Mercaptan werden in 110 g einer 5-prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit Wasser allmählich 33 g Jodmethyl zugesetzt. Ist alles Jodmethyl eingetragen und die Reaktion beendet, so setzt man Wasser und überschüssige Salzsäure zu, nimmt das abgeschiedene Öl sofort mit Äther auf, schüttelt mit etwas Bisulfidlösung, trocknet mit Chlorcalcium, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im luftverdünnten Raum. Die Ausbeute betrug selten mehr als 50% der berechneten.

Das Methylsulfid bildet ein fast farbloses, nicht erstarrendes Öl, das unter 20—21 mm Druck bei 167—169° siedet; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. In Berührung mit Wasser, worin es unlöslich ist, wird es rasch verändert, ebenso von verdünntem Alkali (vergl. unten). Salpetersäure führt es in 3.5-Dinitro-*o*-kresol über, während mit salpetriger Säure 3-Nitro-*o*-kresol-5-methylsulfid (VI.) entsteht. Wasserstoff-superoxyd oxydiert zum Sulfoxyd (VII.) bzw. zum Sulfon (VIII.); Brom wirkt substituierend und addierend.

0.1818 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1819 g Sbst.: 0.1468 g AgBr, 0.1840 g BaSO₄.

C₈H₉BrSO. Ber. C 41.19, H 3.89, Br 34.30, S 13.75.

Gef. » 41.23, » 3.76, » 34.34, » 13.89.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose glänzende Tafeln von rhombischem Habitus, bei 53° schmelzend.

0.1607 g Sbst.: 0.1094 g AgBr, 0.1432 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁BrSO₂. Ber. Br 29.07, S 11.65.

Gef. » 28.97, » 12.23.

Verhalten gegen Wasser. Wird das Methylsulfid mit Wasser übergossen, so nimmt es auf der Oberfläche eine gelbliche Farbe an, und beim Schütteln geht es in eine schmierige gelbe Masse über, wobei reichlich Bromwasserstoff austritt. Fügt man jetzt starkes Alkali zu, so wird das unveränderte Sulfid größtenteils gelöst, und es hinterbleibt eine gelbe amorphe Masse. Zur Reinigung löst man in Eisessig, schüttelt mit Tierkohle und fällt mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure. Aus 10 g Methylsulfid, die mit 100 ccm Wasser eine Viertelstunde geschüttelt wurden, erhielten wir auf diese Weise

3.2 g gelbes Produkt. Läßt man die Einwirkung des Wassers länger andauern, so nimmt der Körper eine dunklere Farbe an, vielleicht infolge weiterer Kondensation.

Die so erhaltene Verbindung bildet ein gelbes amorphes Pulver; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, zeigt aber nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren. Beim Erhitzen sintert es zwischen 50° und 60° zusammen, nimmt eine rotbraune Farbe an und schmilzt gegen 90°; die erkaltete Schmelze bildet eine rotbraune glasige Masse.

Die Analysen haben Werte ergeben, die auf die Formel $C_{32}H_{33}BrS_4O_4$ schließen lassen; die Reaktion würde dann nach der Gleichung:

verlaufen sein.

0.2193 g Sbst.: 0.4566 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 0.0445 g AgBr, 0.2070 g $BaSO_4$. — 0.2346 g Sbst.: 0.0660 g AgBr, 0.3105 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{33}BrS_4O_4$. Ber. C 55.70, H 4.82, Br 11.57, S 18.60.

Gef. » 56.78, » 4.48, » 12.13, 11.97, » 18.21, 18.17.

Da an der Bromwasserstoff-Abspaltung jedenfalls die Hydroxylgruppen mit beteiligt sind, so könnte man der Verbindung die folgende Formel geben:

Tatsächlich scheint eine Hydroxylgruppe vorhanden zu sein, da der Körper noch Alkalilöslichkeit zeigt. Eine Aufspaltung durch Bromwasserstoff unter Rückbildung des Sulfids ist nicht gelungen, ebensowenig eine Schließung der Kette durch Abspaltung noch eines Mol. Bromwasserstoff. Wie es scheint, tritt bei weiterer Einwirkung von Wasser oder auch von verdünntem Alkali nur eine Vergrößerung der Kette ein. Die erhaltenen Produkte sind aber ausnahmslos wenig charakteristisch und nicht zu reinigen.

Von stärkeren Säuren wird die Einwirkung des Wassers erheblich beeinflusst, schwächere sind ohne besondere Wirkung: gegen *n*-Essigsäure verhält sich das Methylsulfid äußerlich wie gegen Wasser, mit *γ*-Salzsäure tritt dagegen die Einwirkung viel langsamer ein, und es bleibt viel Methylsulfid unverändert.

Verhalten gegen Alkali. Gegen verdünntes Alkali (normal oder schwächer) verhält sich das Methylsulfid wie gegen Wasser; es treten dieselben äußeren Erscheinungen ein, doch ist die Kondensation möglicherweise eine weitergehende. Stärkeres Alkali ($\frac{3}{4}$ -normal und stärker) löst das Sulfid farblos, und die Lösung bleibt auch beim

Verdünnen mit Wasser klar, sie enthält aber jedenfalls schon ein Kondensationsprodukt; auf Zusatz von Säure tritt milchige Trübung und Abscheidung gelber oder bräunlicher amorpher Substanzen ein.

3-Nitro-1.2-kresol-5-methylsulfid (Formel VI).

Das Bromkresolmethylsulfid wird in 10 Tln. Eisessig gelöst und Natriumnitrit in gesättigter Lösung allmählich so lange zugesetzt, bis starke Stickoxyd-Entwicklung eintritt. Man läßt noch einige Zeit stehen, fällt mit Wasser, reinigt durch Umlösen in Alkali und krystallisiert aus verdünnter Essigsäure. Ausbeute 80—85% der berechneten.

Die Nitroverbindung bildet schöne orangerote Nadeln vom Schmp. 78—79°; in Alkohol, Äther, Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Essigsäure. Die Alkalisalze sind tief orangerot gefärbt, in Wasser leicht löslich. Salpetersäure oxydiert zu 3.5-Dinitro-*o*-kresol.

0.1687 g Sbst.: 0.2982 g CO₂, 0.070 g H₂O. — 0.3070 g Sbst.: 16.5 ccm N (10°, 749 mm).

C₈H₉NSO₃. Ber. C 48.20, H 4.55, N 7.05.

Gef. » 48.21, » 4.64, » 7.28.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzend gelbe Nadeln vom Schmp. 70°.

3-Brom-1.2-kresol-5-methylsulfoxyd (Formel VII).

In essigsaurer Lösung durch Oxydation mit 3-proz. Wasserstoffsulphoxyd dargestellt. Das Methylsulfid wird in etwa 25 Tln. Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Wasserstoffsulphoxyd (auf 1 g Sulfid 5 ccm) versetzt. Eine eintretende Trübung wird durch Zusatz von etwas Eisessig beseitigt, die klare Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen, dann der Eisessig abgedunstet, das Sulfoxyd mit Wasser ausgefällt und nach dem Erstarren aus Benzol umkrystallisiert.

Gut ausgebildete, farblose Nadeln vom Schmp. 121°, leicht löslich in Eisessig, in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Benzin.

0.1670 g Sbst.: 0.1253 g AgBr, 0.1553 g BaSO₄.

C₈H₉BrSO₂. Ber. Br 32.22, S 12.92.

Gef. » 31.93, » 12.77.

In Alkali ist das Sulfoxyd ohne Veränderung löslich; mit Bromwasserstoff entsteht ein Perbromid, das aber nicht untersucht ist.

3-Brom-1.2-kresol-5-methylsulfon (Formel VIII).

In Eisessiglösung mit Perhydrol dargestellt. Man löst das Sulfid in Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu und läßt stehen. Das Sulfon scheidet sich zum Teil in schönen Krystallen ab, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt.

Dicke, farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Eisessig, weniger in Benzin. In Alkali ohne Veränderung löslich.

0.1558 g Sbst.: 0.1100 g AgBr, 0.1366 BaSO₃.

C₈H₇BrSO₃. Ber. Br 30.17, S 12.09.

Gef. » 30.05, » 12.04.

3.6-Dibrom-1.2-kresol-5-methylsulfid-perbromid (Formel X).

Tritt in zwei Modifikationen auf: in orangeroten derben Tafeln und in braunvioletten, feinen, weichen Nadeln, die ineinander übergeführt werden können. Beide Formen verlieren leicht Brom.

Die orangerote Modifikation stellt man am besten in Eisessiglösung dar. 5 ccm Methylsulfid werden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung eine Mischung von 3 ccm Brom mit 5 ccm Eisessig langsam zugesetzt. Beim Stehen scheidet sich das Perbromid in derben Krystallen ab, die aus Chloroform unter Zusatz von etwas Brom umkrystallisiert werden können; die ausgeschiedenen dicken Tafeln sind meist granatrot gefärbt.

Die braunviolette Form wird in Chloroform dargestellt; man wendet etwas mehr Brom an und kühlt auch nicht ab. Es tritt keine Abscheidung ein; man muß etwas abdunsten lassen, wobei die Nadeln sich ausscheiden.

Aus der orangeroten Modifikation kann man die braunviolette erhalten, wenn man sie in Chloroform unter Zusatz von wenig Brom löst, mit den Nadeln einimpft und abdunsten läßt. Umgekehrt geht die braunviolette Form in die orangerote bei längerer Berührung mit dieser über.

Da beide Formen leicht Brom verlieren, so sind die Analysen nicht sehr genau ausgefallen.

I. Orangerote Tafeln. 0.1993 g Sbst.: 0.3001 g AgBr, 0.1018 g BaSO₄.
— 0.3604 g Sbst.: 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

II. Braunviolette Nadeln. 0.5396 g Sbst.: 21.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

C₈H₆Br₄SO. Ber. Br₄ 67.77, S 6.79, Br₂ 33.88.

Gef. » 66.07, » 7.23, » I. 32.92, II. 31.70.

In chemischer Beziehung verhalten sich beide Formen gleich: das addierte Brom kann leicht entzogen werden. In Berührung mit Wasser tritt Zersetzung ein, ebenso mit Alkali, wobei neben dem Sulfoxyd in erheblicher Menge alkaliunlösliche amorphe Körper entstehen.

3.6-Dibrom-1.2-kresol-5-methylsulfid (Formel IX).

Das eben beschriebene Perbromid wird in Äther gelöst, die Lösung mit Natriumdisulfid geschüttelt, der Äther verdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert.

Die Dibromverbindung krystallisiert aus heißem Benzin in farblosen Nadeln, die sich beim Stehen in der Lösung in gut ausgebildete rhombische Tafeln umwandeln. Schmp. $111-112^{\circ}$, in Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther ziemlich leicht löslich, weniger in Benzin. In Alkali löst sich das Dibromid im Gegensatz zu der Monobromverbindung (vergl. oben) ohne merkbare Veränderung; ebenso ist es gegen Wasser beständig.

0.1570 g Sbst.: 0.1893 g AgBr, 0.1217 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO. Ber. Br 51.25, S 10.27.

Gef. » 51.31, » 10.64.

3.6-Dibrom-1.2-kresol-5-methylsulfoxyd (Formel XI).

Aus dem Perbromid durch Einwirkung von Wasser dargestellt. Man löst das Perbromid in warmem Eisessig, setzt nach und nach unter Umschütteln das gleiche Volum heißes Wasser zu, läßt erkalten, und fällt nun durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die entstandenen harzigen Nebenprodukte aus; nach längerem Stehen gießt man ab, fällt das Sulfoxyd mit Wasser völlig aus und krystallisiert aus Benzol um.

Dicke, farblose Nadeln vom Schmp. 168° ; leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in der Kälte, schwerer löslich in Benzin. Alkali löst ohne Veränderung, mit Bromwasserstoff entsteht wieder das Perbromid.

0.1870 g Sbst.: 0.2145 g AgBr, 0.1327 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO₂. Ber. Br 48.74, S 9.77.

Gef. » 48.81, » 9.74.

3.6-Dibrom-1.2-kresol-5-methylsulfon (Formel XII).

In essigsaurer Lösung mit Perhydrol dargestellt. Man löst die Dibromverbindung in Eisessig, setzt in der Kälte überschüssiges Perhydrol zu und läßt stehen, wobei sich ein Teil des Sulfons in farblosen Krystallen abscheidet, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 169° , bisweilen in rhombische Tafeln übergehend. In Alkohol, Benzol, Eisessig in der Kälte ziemlich schwer löslich, leichter in der Hitze. Alkali löst ohne Veränderung.

0.1947 g Sbst.: 0.2121 g AgBr, 0.1366 g BaSO₄.

C₈H₈Br₂SO₃. Ber. Br 46.48, S 9.31.

Gef. » 46.36, » 9.28.

3-Brom-1.2-kresol-5-dimethylsulfoniumjodid (Formel XIII).

Die Darstellung der Sulfoniumverbindung gelingt nur bei Gegenwart von überschüssigem Kali, andernfalls entsteht wesentlich das Sulfid, welches seinerseits gegen Jodmethyl ziemlich indifferent ist.

10 g Mercaptan werden in 50 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge gelöst, 10 ccm Methylalkohol zugefügt, die Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt und eine Mischung von 10 ccm Jodmethyl und 20 ccm Methylalkohol tropfenweise zufließen gelassen. Man kocht dann noch kurze Zeit, säuert mit verdünnter Salzsäure an und verdünnt mit Wasser. Das Sulfoniumjodid scheidet sich in weißen, filzartigen Nadeln ab; es ist durch ein öliges Nebenprodukt — im wesentlichen wohl aus dem Methylsulfid stammend — verunreinigt. Zur Reinigung wird das Jodid in heißem Wasser gelöst, von den öligen Produkten abfiltriert, das Filtrat mit Tierkohle gekocht, wieder filtriert und nach Zusatz von etwas Natriumbisulfidlösung erkalten gelassen. Ausbeute 55—60% der berechneten.

Das Sulfoniumjodid krystallisiert in seideglänzenden langen Nadeln, welche bei 114° unter Zersetzung in Jodmethyl und Methylsulfid (V) schmelzen. In heißem Wasser und in heißem Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in der Kälte.

0.1797 g Sbst.: 0.2021 g AgBr, AgJ, 0.1138 g BaSO₄.

C₉H₁₂BrJSO. Ber. Br 21.32, J 33.83, S 8.55.

Gef. » 21.27, » 33.75, » 8.69.

Von wäßrigem Alkali wird das Sulfoniumjodid kaum angegriffen, feuchtes Silberoxyd führt es in die unten beschriebene Anhydroverbindung über; beim Erhitzen mit Salpetersäure geht es in einen gelben chinoiden Körper über (vergl. unten).

3-Brom-1.2-kresol-5-sulfoniumchlorid.

Die wäßrige Lösung des Sulfoniumjodids wird mit überschüssigem Chlorsilber so lange erwärmt, bis sich kein Jod mehr in der Flüssigkeit nachweisen läßt; dann wird filtriert und bis zur Krystallisation eingedampft.

Das Sulfoniumchlorid krystallisiert in dünnen, weißen Nadeln, welche bei 151° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich, leicht auch in Alkohol. Gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Jodid.

0.1702 g Sbst.: 0.2348 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.1826 g Sbst.: 0.0941 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrClSO}$. Ber. C 38.08, H 4.26, Cl 12.50.

Gef. » 37.62, » 4.43, » 12.74.

Platindoppelsalz. Durch Fällung dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Glänzende, bräunlich-gelbe Nadeln.

0.1813 g Sbst.: 0.0363 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrSO})_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 19.95. Gef. Pt 20.03.

Anhydro-3-Brom-1.2-kresol-5-dimethylsulfonium-hydroxyd (Formel XIV) oder 3-Brom-1.2-kresol-5-dimethylthioniumchinon (Formel XV).

Das Sulfoniumjodid wird in wäßriger Lösung so lange mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd erwärmt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, dann das Jodsilber abfiltriert und die Lösung eingedampft, wobei sich Silberoxyd ausscheidet, das durch Filtrieren entfernt wird. Schließlich trocknet man im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure vollständig ein, löst in absolutem Alkohol, schüttelt mit etwas Tierkohle und setzt Äther zu, bis schwache Trübung eintritt. Beim Stehen scheidet sich dann die Verbindung in farblosen, derben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus.

Die Anhydroverbindung ist in Wasser und in Alkali sehr leicht löslich; die wäßrige Lösung zeigt kaum wahrnehmbare alkalische Reaktion. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung gegen 170° dunkel und schmilzt dann bei 185 — 187° zu einem dunklen Öl, das nicht wieder erstarrt.

0.1547 g Sbst.: 0.2463 g CO_2 , 0.0595 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrSO}$. Ber. C 43.71, H 4.49.

Gef. » 43.42, » 4.30.

Mit Salzsäure und mit Jodwasserstoff verbindet sich die Anhydroverbindung sehr leicht schon in der Kälte; es entstehen die vorhin beschriebenen Salze: das Sulfoniumchlorid und das Sulfoniumjodid.

Anhydro-3-nitro-1.2-kresol-5-dimethylsulfonium-hydroxyd oder 3-Nitro-1.2-kresol-5-dimethylthioniumchinon (Formel XVI).

Man verteilt 5 g Sulfoniumjodid in 25 ccm Salpetersäure von 1.15 spez. Gewicht, kocht einmal auf und läßt dann erkalten. Das

ausgeschiedene, viel freies Jod enthaltende, ölige Produkt wird in $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge eingetragen und damit gut durchgearbeitet. Das Jod löst sich, und nach einiger Zeit ist das Öl zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt, die man absaugt, in heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure löst, mit Ammoniak ausfällt und dann nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 65—80 % der berechneten Menge.

Das Nitro-thioniumchinon krystallisiert in schönen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln von bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 245—246° zu einer dunkelroten, nicht erstarrenden Flüssigkeit. In heißem Wasser ist es ziemlich löslich, weit weniger in kaltem; auch in Alkohol und in Aceton löst es sich schwer. Von Alkali wird es es nicht aufgenommen.

0.1852 g Subst.: 0.3432 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1932 g Subst.: 0.2114 g BaSO₄.

C₉H₁₁NSO₃. Ber. C 50.66, H 5.21, S 15.04.

Gef. » 50.44, » 4.81, » 15.03.

Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkali zersetzt sich die Thioniumverbindung unter Bildung des oben beschriebenen Nitrokresolmethylsulfids; die gleiche Zersetzung tritt ein, wenn längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren gekocht wird. In beiden Fällen handelt es sich um einen hydrolytischen Prozeß.

Salze. Die Thioniumverbindung verbindet sich mit Säuren, wie Salpetersäure und Salzsäure, leicht zu Salzen, die den Sulfoniumsalzen entsprechen; sie werden aber leicht hydrolytisch gespalten.

Das Nitrat bildet dicke, gelbe Säulen, bei 150—151° unter Zersetzung schmelzend. Man erhält es durch Lösen der Thioniumverbindung in 5—6 Thl. warmer Salpetersäure (1.15 spez. Gewicht); beim Erkalten krystallisiert es aus. In wenig Wasser ist es ohne Zersetzung löslich, beim Verdünnen nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an.

0.1520 g Subst.: 13.3 ccm N (16°, 750 mm).

C₉H₁₂N₂SO₆. Ber. N 10.17. Gef. N 10.05.

Das Chlorid, durch Lösen der Thioniumverbindung in $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und Abdampfen im luftverdünnten Raum dargestellt, bildet schwach gelbe, derbe Platten; es schmilzt bei 99—100° unter Zersetzung und Rotfärbung. Die Analyse hat zu wenig Chlor ergeben, augenscheinlich verliert das Salz leicht Salzsäure.

0.1285 g Subst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.0654 g AgCl.

C₉H₁₂ClNSO₃. Ber. Cl 14.20. Gef. Cl 12.58.

Das Platindoppelsalz ist beständiger; aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser krystallisiert es in derben gelben Nadeln.

0.2064 g Subst.: 0.0479 g Pt.

(C₉H₁₂NSO₃)₂PtCl₆. Ber. Pt 23.30. Gef. Pt 23.21.