ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIV. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers;

von *F. Beilstein.*

Vierte Abhandlung.

Zur Kenntnifs des Xylols.

I. Xylylsulfhydrat (Sulfoxenol) $C_8H_{10}S$;

von Dr. *H. Yssel de Schepper.*

Behandelt man das Chlorid der Benzolschwefelsäure $C_6H_5SO_2.Cl$ mit Zink und Schwefelsäure, so bildet sich bekanntlich, wie C. Vogt *) gezeigt hat, *Phenylsulfhydrat*, das richtiger als *Sulfophenol* **) aufgefasst werden muss. Unterwirft man das Chlorid der Xylolschwefelsäure einer gleichen Behandlung, so bildet sich, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, das homologe *Xylylsulfhydrat*, das richtiger als *Sulfoxenol* zu bezeichnen ist, wenn man das einstweilen noch unbekannte, dem Phenol homologe Glied $C_8H_{10}O$ mit dem Namen *Xenol* belegen will.

*) Diese Annalen CXIX, 142.

**) Zeitschr. f. Chem. 1865, 362.

Darstellung des xylolschwefelsauren Chlorides. — Die Versuche, das Chlorid durch Destillation des Calciumsalzes der Xylolschwefelsäure mit PCl_5 darzustellen, schlugen fehl, da sich das Chlorid bei der Destillation fast gänzlich zersetzte. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen. Xylol, durch fortgesetztes Fractioniren auf den constanten Siedepunkt 140° gebracht, wurde in starker Schwefelsäure vorsichtig gelöst. Da rauchende Schwefelsäure zu heftig einwirkt, wählt man am Besten die beim Abdestilliren der wasserfreien Schwefelsäure übrigbleibende Säure. Man trennt durch einen Scheidetrichter die gebildete Xylolschwefelsäure von dem indifferenten, nicht gelösten Kohlenwasserstoffen, verdünnt erstere mit Wasser und sättigt mit Kreide. Die Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, vom Gyps abfiltrirt, die Lösung mit Soda ausgefällt und die Lösung des Natriumsalzes zur Trockne verdampft. Man reibt dann in einer Reibschale gleiche Theile des völlig trockenen xylolschwefelsauren Natriums und PCl_5 in kleinen Portionen zusammen. Es tritt eine heftige Reaction ein, während welcher sich die Masse verflüssigt. Ist die Einwirkung beendet, so gießt man das Product allmählig in Wasser, wobei das Chlorid der Xylolschwefelsäure als ein gelbliches Oel zu Boden sinkt.

Darstellung des Sulfoxenols. — In einem geräumigen Kolben übergießt man Zink mit Schwefelsäure, und gießt, sobald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eingetreten ist, das gewaschene Chlorid der Xylolschwefelsäure hinzu. Der Kolben wird mit einer Kühlröhre versehen und mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 24 Stunden gießt man die erkaltete Flüssigkeit portionenweise in eine Retorte über, in welcher sich verdünnte Schwefelsäure und etwas Zink befinden, und destillirt das gebildete Sulfoxenol ab. Auf diese Weise wird eine totale Reduction des

Chlorids bewirkt, und außerdem, durch die fortwährende Wasserstoffentwicklung, ein ruhiges Kochen beim Destilliren. Das übergehende Oel wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und rectificirt. Fast die ganze Menge der Flüssigkeit geht bei 213^0 über; es ist reines *Sulfoxenol*.

- 1) 0,298 Grm. mit $PbCrO_4$ verbrannt gaben 0,7542 CO_2 und 0,1923 H_2O .
- 2) 0,2965 Grm. gaben ebenso 0,7552 CO_2 und 0,1989 H_2O .
- 3) 0,2415 Grm. mit Na_2CO_3 und $KClO_3$ erhitzt gaben 0,4013 $BaSO_4$.

	berechnet		gefunden		
			1)	2)	3)
C_8	96	69,5	69,0	69,5	—
H_{10}	10	7,3	7,2	7,4	—
S	32	23,2	—	—	22,8
	138	100,0.			

Sulfoxenol ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, von unangenehmem, lange haftendem Geruche. Siedet unzersetzt und ganz constant bei 213^0 . Spec. Gew. = 1,036 bei 13^0 . Löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Seine Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung :

Durch Behandeln des Phenylsulphydrates mit verdünnter Salpetersäure erhielt Vogt das krystallisirte *Phenylbisulfid*, $(C_6H_5)_2S_2$. Bei gleicher Behandlung des Sulfoxenols wurde nur ein Oel erhalten, das auch entstand, als eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Sulfoxenols an der Luft stehen gelassen wurde. — *Brom* wirkt auf Sulfoxenol unter Wärmeentwicklung ein, krystallisirte Producte konnten aber nicht abgeschieden werden. — Beim Erhitzen mit *Jodäthyl* auf 120^0 entwickelte sich beim Oeffnen der Röhre Schwefelwasserstoffgas. — *Phosphorsuperchlorid* wirkt auf Sulfoxenol heftig ein. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, es entweicht aber nur wenig Salzsäure. Beim Destilliren des Gemenges scheint das Thermometer einen Augenblick bei 77^0 stehen

zu bleiben; dann steigt die Temperatur rasch auf 265°. Die bei etwa 77° übergehende Flüssigkeit erhitzt sich mit Wasser und scheidet einige gelbe Oeltropfen ab. Die von dem Oele durch ein nasses Filter getrennte wässrige Flüssigkeit giebt mit Sublimat einen weissen Niederschlag, der sich bald schwärzt. Das bei etwa 265° übergehende Oel ist chlorfrei und erhitzt sich nicht mit Wasser. — Mit den Oxyden der schweren Metalle verbindet sich das Sulfoxenol leicht.

Salze des Sulfoxenols. — *Sulfoxenol-Quecksilber*, (C₈H₉S)₂Hg. — Quecksilberoxyd wirkt heftig auf Sulfoxenol ein. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet blendend-weiße, seideglänzende Krystallschuppen, die sich beim Liegen am Licht etwas gelblich färben.

0,2448 Grm. mit PbCrO₄ verbrannt gaben 0,3617 CO₂ und 0,0866 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₆	192	40,5	40,3
H ₁₈	18	3,8	3,9
S ₂	64	42,2	—
Hg	200	13,5	—
	474	100,0.	

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Sulfoxenols mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen seideglänzende Schuppen bildet. Wahrscheinlich ist dieser Niederschlag (C₈H₉S)₂Hg + HgCl₂.

Sulfoxenol-Blei, (C₈H₉S)₂Pb. — Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Sulfoxenol und Bleizucker scheidet sich ein schön gelblich gefärbter Niederschlag ab.

0,2329 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt und dann mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft gaben 0,1457 PbSO₄.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₆ H ₁₈ S ₂	274	57,0	—
Pb .	207	43,0	42,7
	481	100,0.	

In gleicher Weise wird die Silber- oder Kupferverbindung als hellgelber Niederschlag erhalten, der beim Trocknen seine Farbe ändert.

Natrium löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Sulfoxenol. Man erhält einen weissen Körper C_8H_9NaS , welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden kann. Ein Versuch, Kohlensäure an Sulfoxenol anzulagern, schlug fehl. Natrium wurde unter fortwährendem Zuströmen trockener Kohlensäure in Sulfoxenol gelöst. Es bildete sich aber nur C_8H_9NaS .

II. Chlorxylol, Chlortolyl und Derivate;

von Dr. A. Vollrath.

Die in diesen Annalen CXXXIX, 331 mitgetheilten Versuche über das Verhalten des Toluols gegen Chlor, liessen es wünschenswerth erscheinen, das Xylol einer gleichen Behandlung zu unterwerfen. Auch hier stellte sich die interessante Thatsache heraus, daß sich zwei Isomere C_8H_9Cl bilden, je nachdem man Chlor in der Siedehitze, oder bei Gegenwart von Jod auf Xylol wirken läßt.

1. Chlortolyl, $C_8H_9\begin{cases} CH_3 \\ CH_2Cl \end{cases}$.

In zum Sieden erhitztes Xylol wird trockenes Chlorgas eingeleitet, und sobald die erforderliche Menge eingewirkt hat, reinigt man das entstandene Chlortolyl durch Fractioniren. Man gewinnt so sehr bald ein vollkommen reines und constant bei 193° siedendes Product.

0,3125 Grm. gaben 0,3160 AgCl.