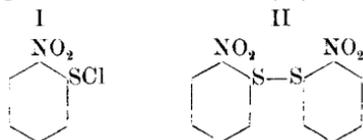


[Erste Mitteilung.]

Über *o*-Nitrophenylschwefelchlorid und Umwandlungsprodukte;

von *Th. Zincke* und *Fr. Farr*.

Das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid (I) läßt sich leicht aus dem entsprechenden Disulfid (II) darstellen, es ist

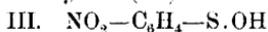


ein beständiger, nach vielen Richtungen hin reaktionsfähiger Körper. Einerseits gleicht es in seinem Verhalten den Säurechloriden, andererseits reagiert es mit *Phenolen* und verschiedenen *aromatischen Aminen* in ähnlicher Weise wie ein Diazoniumchlorid; es tritt Salzsäure aus und der Schwefel bindet sich an Kohlenstoff. Die entstehenden Verbindungen sind gut charakterisierte und beständige *Sulfide*, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, während die Verbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, bei der Einwirkung von Salzsäure das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid zurückbilden.

Beim Behandeln mit *Wasser* geht das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid in ein *Oxyd* über; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



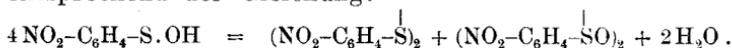
wahrscheinlich entsteht zunächst das *Hydroxyd* (III), welches dann mit einem zweiten Mol. Chlorid unter Bildung des *Oxydes* (IV) in Reaktion tritt.



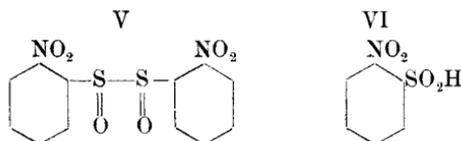
Der Vorgang ist umkehrbar, durch konz. Salzsäure kann das *Oxyd* wieder in das Chlorid (I) zurückverwandelt werden.

Alkali löst das *Oxyd* mit blauer Farbe, die entstehende Verbindung — wahrscheinlich ein *Alkalisalz* des *Hydroxyds* (III) — ist aber in wäßriger Lösung sehr unbeständig, es tritt rasch Entfärbung der Lösung ein; beständiger ist das Salz bei Gegenwart von Alkohol (vgl. den experimentellen Teil).

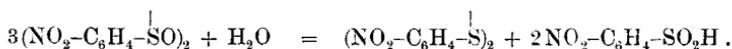
Die Zersetzung des *Hydroxyds* verläuft unter gleichzeitiger Bildung von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (V), entsprechend der Gleichung:



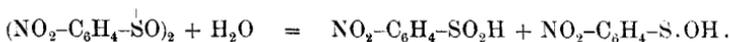
Auch bei der Einwirkung von Alkali auf das *Nitrophenylschwefelchlorid* (I) bildet sich unter vorübergehender Blaufärbung ein Gemisch von *Disulfid* (II) und *Disulfoxyd* (V), wobei als erstes Produkt wahrscheinlich wieder das *Hydroxyd* (III) entsteht.



Bei Überschuß von Alkali geht die Reaktion aber weiter; nebeneinander entstehen *Disulfid* (II) und *o-Nitrophenylsulfinsäure* (VI). Der Vorgang kann auch hier als ein Oxydations- und Reduktionsprozeß aufgefaßt werden gemäß der Gleichung:



Wahrscheinlicher ist es aber, daß eine hydrolytische Spaltung des *Disulfoxyds* stattfindet¹⁾, bei welcher neben der *Sulfinsäure* (VI) das Hydroxyd sich bildet:

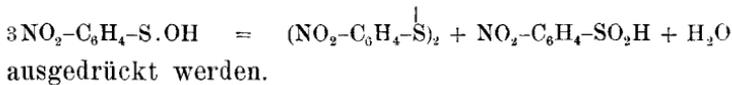


Das *Hydroxyd* setzt sich dann in *Disulfid* und *Disulfoxyd* um und letzteres reagiert von neuem mit dem Alkali.

Methyl- und Äthylalkohol wirken ebenfalls auf das Chlorid (I); geht die Einwirkung in der Kälte vor sich,

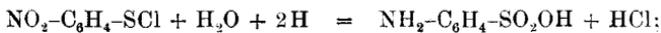
¹⁾ Vgl. Otto u. Rossing, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1235 (1886).

so entsteht ein Gemisch von *Disulfid* und *Disulfoxyd*: als Zwischenprodukt wird das *Hydroxyd* (III) anzunehmen sein. Läßt man die Einwirkung aber in der Hitze vor sich gehen, so bildet sich neben dem *Disulfid* die *Sulfinsäure* (VI). Das *Disulfoxyd* kann hierbei als Zwischenprodukt nicht entstehen, da es beim Kochen mit Methylalkohol unverändert bleibt; es wird sich um Oxydation und Reduktion des zunächst sich bildenden *Hydroxyds* handeln; der Vorgang kann durch die Gleichung:



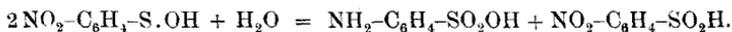
In ganz anderer, sehr komplizierter Weise verläuft die Reaktion, wenn das *Chlorid* (I) mit *verdünntem Methylalkohol* gekocht wird. Neben *Disulfid* und *Sulfinsäure* und vielleicht auch etwas *Disulfoxyd* und *Nitrobenzolsulfosäure* entsteht in leidlicher Ausbeute die schon lange bekannte *o*-*Amidobenzolsulfosäure*.¹⁾

Die empirische Gleichung für diese eigenartige Umwandlung ist eine recht einfache:



ihr Verlauf kann in folgender Weise gedeutet werden. Als erstes Produkt entsteht fraglos das *Hydroxyd* (III), dessen S.OH-Gruppe durch den Sauerstoff der Nitrogruppe in die SO₂OH-Gruppe übergeht, während gleichzeitig ein zweites Mol. des Hydroxyds mit Hilfe von Wasser die zur weiteren Reduktion erforderlichen Wasserstoffatome liefert und dabei selbst in die *Sulfinsäure* übergeht.

Die den Vorgang ausdrückende Gleichung würde dann lauten:



Die *Amidosulfosäure* und die *Sulfinsäure* sind in der Tat die Hauptprodukte der Reaktion; das *Disulfid* wird seine Entstehung einer Nebenreaktion verdanken und die kleine Menge *Nitrosulfosäure* ist durch weitere

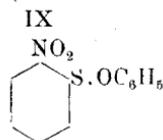
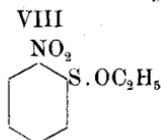
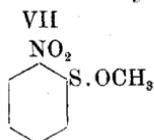
¹⁾ Limpricht und Berndsen, diese *Annalen* 177, 98 (1875).

Oxydation der Sulfosäure entstanden (vgl. im übrigen den experimentellen Teil).

Das *Disulfoxyd* (V) entsteht auch an Stelle des *Sulfons*: $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ bei der Einwirkung des Chlorids auf das *Silbersalz* der *Sulfinsäure* (VI). Das *Monosulfon* scheint demnach nicht beständig zu sein; es geht in das isomere *Disulfoxyd* über. Ähnliche Beobachtungen sind auch schon in anderen Reihen gemacht worden.

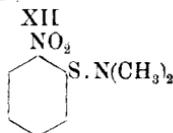
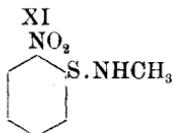
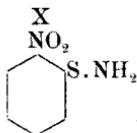
Das *Disulfoxyd* (V) zeigt das charakteristische Verhalten der *Sulfoxyde*, durch Bromwasserstoff kann es in das *Disulfid* (II) übergeführt werden; es entsteht zunächst ein *Perbromid*, welches aber leicht Brom abgibt und *Disulfid* liefert, während es andererseits durch Wasser wieder in *Disulfoxyd* (V) zurückverwandelt werden kann.

Leicht darstellbar sind mit Hilfe der Alkylate die *Ester* des *o-Nitrophenylschwefelhydroxyds*; untersucht haben wir den *Methyl-*, *Äthyl-* und *Phenylester* (VII bis IX).

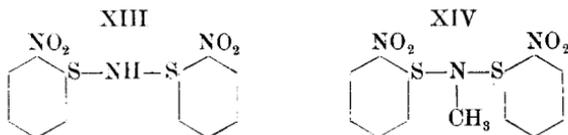


Im Gegensatz zu den *Sulfoxyden*, mit welchen sie isomer sind, werden sie durch Alkali zersetzt und lassen sich durch konz. Salzsäure wieder in *Chlorid* überführen. Der *Methylester* (VII) wird von Wasserstoffsperoxyd zu *Sulfinsäure* (VI) oxydiert, es findet also Anlagerung von 2OH und Abspaltung vom Methylalkohol statt, während wir Austritt von Wasser und Bildung des mit dem *Sulfon* isomeren Esters $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO.OCH}_3$ erwarteten.

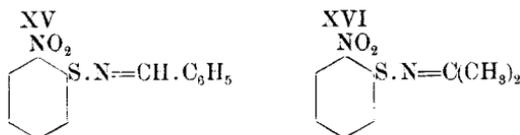
Gegen *Ammoniak*, *Methyl-* und *Dimethylamin* verhält sich das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* wie ein Säurechlorid, es entstehen die folgenden Verbindungen:



Das *Amin* (X) und das *Methylamin* (XI) spalten leicht Ammoniak bzw. Methylamin ab und gehen in die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen XIII und XIV über.

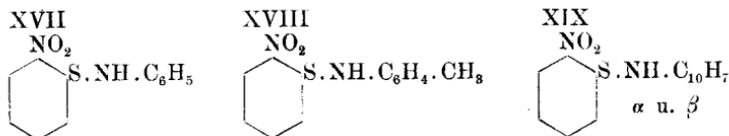


Die *Aminoverbindung* (X) reagiert mit *Aldehyden* und mit *Ketonen* in derselben Weise wie ein primäres Amin, verhält sich hier also nicht wie ein Säureamid. Dargestellt haben wir die Verbindungen:

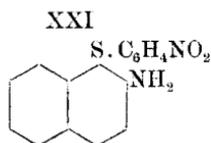
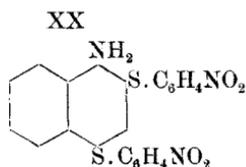


Konz. Salzsäure spaltet die Aminoverbindung unter Rückbildung des Chlorids, verdünnte Salzsäure führt Bildung des Imins (XIII) herbei; eine Diazoverbindung ließ sich nicht darstellen.

Von den *aromatischen Aminen* verhalten sich *Anilin* und *Toluidin* gegen das Schwefelchlorid genau wie Methylamin; es entstehen die Verbindungen XVII und XVIII, welche durch konz. Salzsäure wieder in das Chlorid zurückverwandelt werden können.

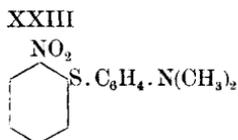
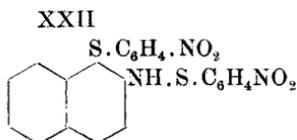


α - und β *Naphthylamin* reagieren dagegen, je nach den Bedingungen, verschieden. In ätherischer Lösung entstehen die dem Anilid entsprechenden Verbindungen (XIX), während, wenn die Einwirkung in Eisessiglösung stattfindet, beim α -*Naphthylamin* zwei Reste: $S.C_6H_4.NO_2$ in den Kern eintreten, beim β -*Naphthylamin* einer; es entstehen die Verbindungen XX und XXI.



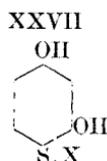
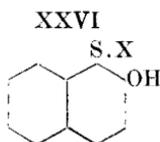
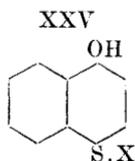
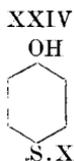
Hier gleicht das organische Schwefelchlorid in seinem Verhalten völlig dem Diazoniumchlorid.

In beiden Verbindungen läßt sich die vorhandene Aminogruppe acetylieren und diazotieren; bei der β -Verbindung (XXI) gelingt auch die Einführung einer weiteren Gruppe: $\text{S.C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, man erhält Verbindung XXII.



Mit tertiären aromatischen Aminen reagiert das organische Schwefelchlorid unter Bildung von *gemischten Sulfiden*, aus *Dimethylanilin* entsteht das der Formel XXIII entsprechende Sulfid.

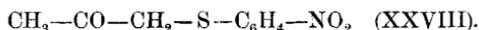
Auch mit *Phenolen* tritt das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* unter Abspaltung von Salzsäure in Reaktion, die OH-Gruppe bleibt aber intakt, das Chlorid greift direkt in den aromatischen Kern ein, es entstehen *Oxysulfide*. Untersucht sind die aus *Phenol*, aus α - und β -*Naphthol* und aus *Resorcin* sich bildenden Verbindungen XXIV bis XXVII: $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$.



Diese *Oxysulfide* zeigen ausgesprochenen Phenolcharakter, sie geben gut charakterisierte Alkalisalze, sowie *Acetylverbindungen*; das α -*Naphtholderivat* (XXV) kuppelt mit Diazoniumsalzen.

Leicht reagiert das *o-Nitrophenylschwefelchlorid* auch

mit Ketonen unter Abspaltung von Salzsäure, wir haben aber vorläufig nur die *Acetonylverbindung*:



näher untersucht; mit Zinnchlorür läßt sie sich leicht reduzieren, wahrscheinlich unter Ringschließung und Bildung einer viergliedrigen Seitenkette.

Mit Hilfe von Cyankalium kann das Schwefelchlorid in ein *Rhodanid*: $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{—SCN}$ übergeführt werden. Die entstehende Verbindung ist identisch mit der von Müller¹⁾ aus *o*-Nitranilin dargestellten.

Von Salpetersäure wird das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid leicht oxydiert; es entsteht das *Sulfochlorid* und die *Sulfosäure*, welche auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann.

Experimenteller Teil.

o-Nitrophenylschwefelchlorid,



Man verteilt *o,o'*-Dinitrodiphenyldisulfid²⁾ in der 5–6 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, leitet unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bis zur Sättigung Chlor ein und läßt unter häufigem Umschütteln 3–4 Stunden stehen.

Ein Teil des Disulfids geht mit goldgelber Farbe in Lösung und lange Nadeln des Chlorids scheiden sich aus; man rührt das Abgeschiedene gut durch, leitet wieder Chlor ein und läßt 10–12 Stunden stehen. Die

¹⁾ Zentralbl. 1906 [2] 1588.

²⁾ Das Disulfid wurde nach der Methode von Wohlfart [Journ. prakt. Chem. 66, 251 (1902)] dargestellt. Angewendet wurde ein 94 prozentiger Alkohol, der aber das Natriumsulfid bzw. das durch den Zusatz von Schwefel entstehende Natriumdisulfid nicht völlig löst, ein Teil bleibt als ölige Schicht am Boden des Gefäßes liegen. Durch starkes Schütteln läßt sich aber eine genügende Verteilung erreichen. Die Ausbeute betrug 70 Proz. der berechneten. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 195–197°; es kann ohne weitere Reinigung benutzt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 198–199°.

Umwandlung ist dann meistens eine vollständige, andernfalls wird nochmals kurze Zeit Chlor eingeleitet. Sobald alles Disulfid verschwunden ist, saugt man das ausgeschiedene Chlorid ab, läßt die Lösung abdunsten und krystallisiert den Rückstand nach dem Trocknen aus Benzin um. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. und mehr der berechneten.¹⁾

Das *o*-Nitrophenylschwefelchlorid bildet lange goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 75°; höher erhitzt, verpufft es heftig. In Benzol, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Benzin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Methyl- und Äthylalkohol; sie erfolgt hier auch schon beim Stehen der alkoholischen Lösungen in der Kälte, die Hauptprodukte der Zersetzung sind *Disulfid* und *Disulfoxyd*.

0,1762 g gaben 0,1258 AgCl und 0,2069 BaSO₄.

| | Ber. für C ₆ H ₄ NO ₂ SCI | Gef. |
|----|------------------------------------------------------------|-------|
| Cl | 18,71 | 18,60 |
| S | 16,92 | 17,00 |

Das *Chlorid* ist sehr reaktionsfähig, sein Chloratom kann leicht gegen verschiedene Reste oder Atomgruppen ausgetauscht werden; es reagiert mit Wasser, mit Alkylaten, mit Ammoniak und mit Aminen, mit Phenolen und mit Ketonen in verschiedener Weise. Alle diese Reaktionen sind in der Einleitung besprochen worden; die entstehenden Verbindungen beschreiben wir in den folgenden Blättern.

Einwirkung von Salpetersäure. Überführung in o-Nitrobenzolsulfochlorid und o-Nitrobenzolsulfosäure. Man löst 2 g *o*-Nitrophenylschwefelchlorid in 10 ccm heißem Eisessig und setzt 2 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zu; es tritt sofort Reaktion ein, welche durch kurzes Erhitzen

¹⁾ Beim Chlorieren in Eisessiglösung verhält sich das *o,o'*-Dinitrophenyldisulfid wie andere Disulfide; es geht in *o*-Nitrobenzolsulfochlorid über.

zu Ende geführt wird. Man läßt erkalten und setzt Wasser zu, das Sulfochlorid scheidet sich ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin erhält man es in glänzenden bei 69° schmelzenden Nadeln, in allen Eigenschaften mit dem auf bekanntem Wege dargestellten Chlorid übereinstimmend.¹⁾

Die gleichzeitig entstandene *Sulfosäure* hinterbleibt beim Eindampfen der sauren Mutterlauge als harte, schwach gelbliche Krystallmasse vom Schmelzpt. 83°; sie enthält, so dargestellt, 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser, sowie auch in Salzsäure sehr leicht löslich.

Einwirkung von Methyl- bzw. Äthylalkohol. Je nach den Bedingungen führt die Einwirkung der Alkohole zu *Disulfid* und *Disulfoxyd* oder zu *Disulfid* und *Sulfinsäure* oder auch zur *o*-*Amidosulfosäure*. Die betreffenden Vorgänge sind in der Einleitung besprochen worden, hier nur das Experimentelle.

Löst man das Chlorid in der Kälte in 10 Tln. Methyl- oder Äthylalkohol und läßt die klare Lösung stehen, so beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung eines Gemisches von *Disulfid* und *Disulfoxyd*, welche sich bei längerem Stehen beträchtlich vermehrt; die Reaktion geht nahezu zu Ende, als Nebenprodukt entsteht *Sulfinsäure*.

Wird das Chlorid mit Methylalkohol gekocht (1 Tl. u. 5 Tle.), so löst es sich nur zum Teil, der Rest schmilzt, bald aber beginnt Abscheidung krystallinischer Flocken und das Chlorid geht in Lösung. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, man filtriert heiß von dem Ausgeschiedenen ab und läßt erkalten. Das Ausgeschiedene (aus 2 g Chlorid 0,9 g) ist fast reines *Disulfid*; die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus *Sulfinsäure*, welche durch Lösen in heißem Wasser und Zusatz von Salzsäure leicht gereinigt werden kann.

¹⁾ Aus dem *Disulfid* entsteht das Chlorid durch Einwirkung von Chlor in essigsaurer Lösung. (Vgl. oben.)

Zur Überführung des *Chlorids* in *o-Amidobenzolsulfosäure* muß mit verdünntem Methylalkohol gekocht werden. Auf 5 g Chlorid wendet man 50 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser an, erhitzt 2 Stunden am umgekehrten Kühler zum Sieden und filtriert heiß. Der Rückstand (0,75 bis 0,8 g) ist *Disulfid*, beim Erkalten scheidet sich die *Amidosulfosäure* in kleinen Nadelchen ab (1,5 g), durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird sie gereinigt; die Säure stimmt in Eigenschaften und Verhalten mit der schon beschriebenen überein.

I. 0,1533 g gaben 0,2332 CO₂ und 0,0580 H₂O.

II. 0,1553 g „ 0,2112 BaSO₄.

| | Ber. für C ₆ H ₇ O ₃ NS | Gef. | |
|---|-------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | | I | II |
| C | 41,58 | 41,49 | — |
| H | 4,08 | 4,23 | — |
| S | 18,52 | — | 18,68 |

Das Filtrat enthält außer harzigen Nebenprodukten *Sulfinsäure* und eine kleine Menge *Nitrosulfosäure*. Man verdampft bis zur beginnenden Krystallisation, läßt erkalten, saugt das Ausgeschiedene scharf ab, zieht mit heißem Wasser aus und bringt die im Filtrat enthaltene *Sulfinsäure* durch Zusatz von konz. Salzsäure zur Abscheidung (0,8—0,9 g). Die in der letzten Rohlauge vorhandene Nitrosulfosäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes abgeschieden, konnte aber nicht scharf und sicher charakterisiert werden.

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in o-Nitrophenylrhodanat. Man löst 5 g Chlorid in 30—40 ccm Eisessig und setzt unter Kühlung 5 g feingepulvertes Cyankalium zu, erwärmt langsam bis zum Sieden und fällt nach dem Abkühlen mit Wasser. Zur Reinigung wird aus Benzol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit der von Müller aus *o-Nitranilin* dargestellten¹⁾, sie bildet

¹⁾ Zentralbl. 1906 [2], 1588.

glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 130°, vorsichtig erhitzt, sublimiert sie unzersetzt. Die Analyse ergab: 46,47 C, 2,43 H, 15,57 N und 17,76 S, während sich berechnen: 46,64 C, 2,24 H, 15,56 N und 17,80 S.

o-Nitrophenylschwefelbromid,



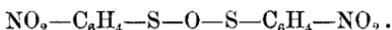
Man verteilt das Disulfid möglichst fein in der zehnfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, setzt Brom in geringem Überschuß hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln gut verschlossen stehen. Das Disulfid geht allmählich in Lösung, während sich das Bromid in langen Nadeln abscheidet. Ist alles Disulfid verschwunden, so läßt man abdunsten und krystallisiert aus heißem Benzin um.

Lange goldglänzende Nadeln vom Schmelzpt. 85°, in Löslichkeit und im Verhalten dem Chlorid gleichend.

0,1511 g gaben 0,1211 AgBr und 0,1506 BaSO₄.

| | Ber. für C ₆ H ₄ O ₂ NSBr | Gef. |
|----|------------------------------------------------------------|-------|
| Br | 34,17 | 34,10 |
| S | 13,70 | 13,69 |

o,o'-Dinitrophenylschwefeloxyd,



o-Nitroschwefelchlorid wird in feingepulvertem Zustand mit der 20fachen Menge Wasser unter Zusatz von ausreichend Glasperlen 4—5 Stunden ununterbrochen geschüttelt. Bei Anwendung von 5—10 g Chlorid ist die Umsetzung dann beendet, sie verläuft recht glatt. Die Lösung enthält außer Salzsäure keine nachweisbaren Verbindungen und der Rückstand ist chlorfrei. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert zunächst, um etwa entstandenes Disulfid zu entfernen, aus Benzol-Benzin um, dann aus reinem Benzol.

Das *Oxyd* bildet harte, aus zusammengewachsenen gelben Tafeln bestehende Krystalle, welche sich bei 92—93° intensiv schwarz färben, zusammenschmelzen und bei Anwendung etwas größerer Mengen fast un-

mittelbar darauf heftig unter Feuererscheinung verpuffen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt diese Erscheinung nicht ein, die schwarze Schmelze wird wieder fest und zeigt dann erst über 180° deutliche Schmelzerscheinungen.

In Benzin, Äther und Alkohol ist das Oxyd schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton.

I. 0,1486 g gaben 0,2314 CO_2 und 0,0366 H_2O .

II. 0,1891 g „ 0,3078 CO_2 auf nassem Wege verbrannt.

III. 0,1541 g „ 0,2224 BaSO_4 .

| | Ber. für | | | Gef. | | |
|---|---------------------------------------------------------|-------|-------|------|-----|-------|
| | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$ | I | II | III | III | III |
| C | 44,41 | 42,47 | 44,39 | — | — | — |
| H | 2,49 | 2,76 | — | — | — | — |
| S | 19,78 | — | — | — | — | 19,83 |

Die eigenartige Schwärzung, an der das Oxyd leicht erkannt werden kann, tritt auch bei Gegenwart von Lösungsmitteln ein, so beim Kochen mit Toluol oder Tetrachloräthan. Aus Eisessig kann es dagegen umkrystallisiert werden, bei längerem Erhitzen tritt aber auch hier Bräunung und Zersetzung ein. Auch beim Kochen mit Äthylalkohol wird es weitgehend zersetzt, weniger energisch wirkt Methylalkohol ein.

Einwirkung von Salzsäure und von Phosphorpentachlorid.

Von konzentrierter wäßriger Salzsäure wird das Oxyd wieder in das Chlorid übergeführt, in der Kälte erfolgt die Umwandlung langsam und unvollkommen, im geschlossenen Rohr bei 100° verläuft sie rascher und fast quantitativ. Auch mit Phosphorpentachlorid tritt Rückbildung des Chlorids ein, man verreibt das Oxyd mit Pentachlorid und übergießt mit Äther, das Schwefelchlorid geht in Lösung und kann nach dem Abdunsten des Äthers leicht rein erhalten werden.

Einwirkung von Alkali und von Ammoniak.

Alkali sowie auch Ammoniak lösen das Oxyd mit tief blauer Farbe; beim Erwärmen oder auf Zusatz von Säure tritt Entfärbung ein, ebenso nach kurzem Stehen in der

Kälte. Viel haltbarer ist eine mit Hilfe von 25prozentigem Ammoniak hergestellte methyl- oder amyalkoholische Lösung. Die ammoniakalische Methylalkohollösung behält nach dem Filtrieren ihre tiefblaue Farbe etwa 15 Minuten lang, die Lösung in Amylalkohol 20—25 Minuten. Versetzt man die frisch bereitete methylalkoholische Lösung mit Bleiacetat, so scheiden sich blaue Flocken eines *Bleisalzes* aus, die nach dem Abfiltrieren sehr rasch farblos werden.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, sind wir der Meinung, daß es sich hier um *salzartige Verbindungen des Hydroxyds*: $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S.OH}$ handelt. Hiernach würde diesem ein saurer Charakter zukommen, während andererseits die leichte Rückverwandlung des *Oxyds* in das *Chlorid* für ein basisches Verhalten spricht.

Bei der Zersetzung der blauen alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen scheidet sich immer *Disulfid* aus, das Auftreten von *Disulfoxyd* haben wir nicht beobachten können: es entsteht jedenfalls bei dem Zerfall des *Hydroxyds*, geht dann aber weiter in *Disulfid* und *Sulfinsäure* (VI) über, welche in Lösung bleibt (vgl. die Einleitung). Die Abscheidung von *Disulfid* kann man sehr schön bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel beobachten. Löst man das Oxyd in Aceton und setzt konz. Ammoniak zu, so entsteht Grünfärbung, die aber rasch verschwindet, während sich feine Nadelchen von *Disulfid* (Schmelzp. 196—197^o) abscheiden.

Diese Umwandlung des *Oxyds* in *Disulfid* und *Sulfinsäure* tritt auch schon beim Übergießen mit Alkali oder Ammoniak ein, das Oxyd geht deshalb niemals vollständig in Lösung.

Ester des o-Nitrophenylschwefelhydroxyds.

Die Darstellung der Ester, welche mit den Sulfoxyden isomer sind, gelingt leicht durch Einwirkung des Chlorids auf die Alkylate oder Phenolate; konz. Salzsäure zersetzt die Ester unter Rückbildung des Chlorids.

Methylester,
 $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\cdot\text{OCH}_3$.

4 g Chlorid werden in 40 ccm Methylalkohol kalt gelöst und dann sofort unter Abkühlen und stetem Umschütteln allmählich 1 g fein gepulvertes Natriummethylat zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, Chlornatrium und etwas Disulfid scheiden sich aus. Man schüttelt noch so lange, bis der Niederschlag gleichmäßig aussieht, filtriert, fällt den Ester mit Wasser aus und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Hexan oder aus Methylalkohol.

Schöne, stark glänzende, citronengelbe Tafeln oder breite Nadeln vom Schmelzpt. 54^{01}); in Benzol, Äthylalkohol und Chloroform leicht löslich, weniger in Benzin und in Methylalkohol.

I. 0,1200 g gaben 0,2003 CO_2 und 0,0417 H_2O .

II. 0,1395 g „ 0,1756 BaSO_4 .

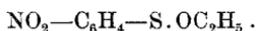
| | Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ | Gef. | |
|---|-------------------------------------------------------|-------|-------|
| | | I | II |
| C | 45,37 | 45,46 | — |
| H | 3,81 | 3,89 | — |
| S | 17,32 | — | 17,29 |

Der Ester ist leicht verseifbar, wobei sich *Disulfid* und *Disulfoxyd* bildet; wird er in ätherischer Lösung mit verdünntem Alkali geschüttelt, so färbt sich die wäßrige Schicht vorübergehend blau, in alkoholischer Lösung tritt Grünfärbung ein. Konz. Salzsäure wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° findet Rückbildung des Chlorids statt.

In Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, bildet sich neben wenig *Disulfoxyd* die freie *Sulfensäure* (VI), auch andere Oxydationsmittel wirken in ähnlicher Weise, eine einfache Addition von Sauerstoff war nicht zu erreichen, auch Brom wird nicht addiert (vgl. auch die Einleitung).

¹⁾ Das isomere Sulfoxyd schmilzt bei $101-102^\circ$ (Schick, Dissert. Freiburg 1906, gibt 100° an).

Äthylester.

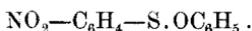


In derselben Weise wie der Methylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf das Chlorid in absolut alkoholischer Lösung dargestellt und aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert.

Stark glänzende, gelbe breite Nadeln vom Schmelzpunkt 26°, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol. In seinem Verhalten gleicht er dem Methylester.

| | | |
|----------------|----------------------------------------------------------|-------|
| 0,1558 g gaben | 0,1821 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₈ H ₉ O ₃ NS | Gef. |
| S | 16,10 | 16,06 |

Phenylester.



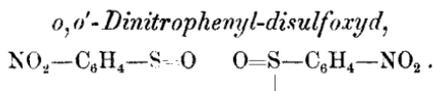
Man löst 5 g Chlorid in der zehnfachen Menge Äther, setzt nach und nach 3 g fein gepulvertes Natriumphenolat hinzu, schüttelt noch eine Stunde, filtriert und läßt den Äther verdunsten. Das Rohprodukt ist meistens etwas verharzt, durch Umkrystallisieren aus Hexan oder auch aus Alkohol wird es gereinigt.

Stark glänzende, citronengelbe Tafeln oder derbe Nadeln vom Schmelzpt. 72°: leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und in Benzin.

| | | | |
|-----|----------------|----------------------------|--------------------------|
| I. | 0,1593 g gaben | 0,3400 CO ₂ und | 0,0555 H ₂ O. |
| II. | 0,1468 g „ | 0,1400 BaSO ₄ . | |

| | | | |
|---|--------------------------------------------------|-------|-------|
| | Ber. für | Gef. | |
| | C ₁₂ H ₉ O ₃ NS | I | II |
| C | 58,26 | 58,21 | — |
| H | 3,67 | 3,90 | — |
| S | 12,98 | — | 13,10 |

Der Phenylester ist sehr leicht zersetzbar, schon beim Liegen an der Luft wird er nach einigen Tagen unter Schwarzfärbung flüssig und riecht dann stark nach Phenol; im Vakuum läßt er sich unverändert aufbewahren. Die isomere unten beschriebene Verbindung ist sehr beständig.



Das Disulfoxyd bildet sich neben dem Disulfid bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol, von Alkali, von Kalium- oder Natriumacetat und feuchtem Silberoxyd auf das Schwefelchlorid (über den Verlauf der Reaktion vgl. die Einleitung). Zur Darstellung übergießt man 5 g feingepulvertes Chlorid mit 50 ccm Wasser und setzt unter Umschütteln im Laufe von 10 Minuten 13,5 ccm $\frac{2}{1}$ n-Natronlauge zu, kocht einmal auf, filtriert das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser aus und trocknet.

Die Reinigung macht Schwierigkeiten; man entfernt zunächst mit etwas Äther ein in kleiner Menge entstehendes Nebenprodukt¹⁾ und trennt dann durch Ausziehen mit wenig warmem Alkohol das *Disulfoxyd* von der Hauptmenge des schwer löslichen *Disulfids*. Die weitere Trennung geschieht durch fraktionierte Krystallisation, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser; das *Disulfid* scheidet sich zuerst ab.

Auch mit Kalium- oder Natriumacetat läßt sich das *Disulfoxyd* darstellen. Das Chlorid wird in Eisessig gelöst und unter Kühlung nach und nach das Acetat im Überschuß zugesetzt, dann kurze Zeit gekocht, mit Wasser gefällt und wie oben gereinigt.

Sehr leicht kann das *Disulfoxyd* schließlich auch durch Einwirkung von o-Nitrophenylschwefelchlorid auf das Silbersalz der Sulfinsäure erhalten werden. Man läßt die Reaktion in warmem Äther vor sich gehen; Disulfid bildet sich nicht, die Reinigung bietet daher keine Schwierigkeiten.

Das *o,o'-Dinitrophenyl-disulfoxyd* bildet stark glänzende silberweiße Blättchen vom Schmelzpt. 142—143°;

¹⁾ Die Natur dieses Nebenproduktes hat sich nicht aufklären lassen, aus Benzin oder aus Methylalkohol krystallisierte es in citronengelben Blättchen vom Schmelzpt 120—123°.

in Benzol, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin und in Alkohol.

- I. 0,1463 g gaben 0,2285 CO₂ und 0,0345 H₂O.
 II. 0,1442 g „ 0,2006 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | C ₁₂ H ₈ O ₆ N ₂ S ₂ | I | II |
| C | 42,33 | 42,40 | — |
| H | 2,37 | 2,64 | — |
| S | 18,85 | — | 19,11 |

I aus Sulfinsäure dargestellt, II aus dem Chlorid.
 Molekulargewichtsbestimmung:

- 0,1473 g gaben in 17,6 Benzol 0,123° Depression.
 Ber. für C₁₂H₈O₆N₂S₂ 340,2. Gef. 346,8.

Mit Bromwasserstoff entsteht ein Perbromid, welches im Vakuum rasch Brom verliert und in das *Disulfid* übergeht; wird es aber sofort mit Wasser erwärmt, so entsteht wieder das *Disulfoxyd*. Jodwasserstoff reduziert leicht zum *Disulfid*. Beim Kochen mit Alkali tritt die in der Einleitung besprochene Umwandlung in *Disulfid* und *Sulfinsäure* ein.

o-Nitrophenylsulfinsäure,



Man verteilt 5 g fein gepulvertes Chlorid in 25 bis 30 ccm Wasser und fügt unter Umschütteln anfangs langsam, später schneller, 60 ccm ²/₁ n-Natronlauge zu, schüttelt dann noch eine halbe Stunde, filtriert vom entstehenden Disulfid ab und schüttelt nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure einigemal mit Äther aus. Der Äther wird verdunstet, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und dann zur Abscheidung der Sulfinsäure konz. Salzsäure zugesetzt.

Auch aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid kann die Sulfinsäure durch Behandeln mit der berechneten Menge Natriumsulfit erhalten werden. Man löst das Sulfit in wenig Wasser und läßt es zunächst längere Zeit in der Kälte einwirken, später auf dem Wasserbade, wobei man

die Lösung durch Zusatz von Alkali immer alkalisch hält. Ist alles Sulfochlorid in Lösung gegangen, so wird mit Salzsäure stark angesäuert, die Sulfinsäure mit Äther ausgeschüttelt und wie oben gereinigt.

Die *Sulfinsäure* bildet glänzende, fast weiße Nadeln vom Schmelzpt. 124° ; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, auch Wasser löst sie ziemlich leicht, Zusatz von Salzsäure drückt die Löslichkeit herab.

| | | |
|----------------|----------------------------------------------------------|-------|
| 0,1564 g gaben | 0,1995 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₆ H ₅ O ₄ NS | Gef. |
| S | 17,14 | 17,12 |

Methylester. Aus dem durch Fällung leicht darstellbaren Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende farblose Blättchen oder Spieße vom Schmelzpt. 106° , in Eisessig und in Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol.

| | | |
|----------------|----------------------------------------------------------|-------|
| 0,1490 g gaben | 0,1777 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₇ H ₇ O ₄ NS | Gef. |
| S | 15,94 | 16,01 |

Der *Ester* ist identisch mit dem durch Oxydation aus dem entsprechenden Sulfid dargestellten *Sulfon*, wie wir durch direkten Vergleich festgestellt haben.¹⁾

Einwirkung von Ammoniak und von Methylaminen auf das Chlorid.

Die eintretenden Reaktionen sind im allgemeinen Teil besprochen worden. Hier folgen die experimentellen Daten. Zur Unterscheidung von den *Sulfiden* sind die Verbindungen als Schwefelaminderivate bezeichnet worden.

o-Nitrophenylschwefelamin,



Man löst das Chlorid in der 5—6fachen Menge Äther oder Chloroform und leitet unter Kühlung so lange

¹⁾ Schick (Dissert. Freiburg 1906) gibt den Schmelzpunkt zu 102° an; wir fanden 107° .

trocknes Ammoniak ein, bis die Lösung stark danach riecht. Dann wird vom Salmiak abfiltriert, die Lösung verdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Das *Amin* bildet feine, gelbe, glänzende Nadeln oder ein goldgelbes krystallinisches Pulver. Es schmilzt unter Rotfärbung bei 124—125°, wird bei weiterem Erhitzen braunschwarz und zersetzt sich bei 170° unter Gasentwicklung. In Benzol und Chloroform ist es sehr leicht löslich, weniger leicht in Äther und Alkohol, schwer in Benzin.

I. 0,1531 g gaben 22,1 cem Stickgas bei 15° u. 738 mm Druck.

II. 0,1420 g „ 0,1960 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|---------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ S | I | II |
| N | 16,47 | 16,61 | — |
| S | 18,85 | — | 18,96 |

In seinem Verhalten gleicht das organische Schwefelamin den primären aromatischen Aminen; es gibt eine Acetylverbindung und reagiert mit Benzaldehyd und mit Aceton unter Wasserabspaltung. In eine Diazoverbindung läßt es sich nicht überführen, augenscheinlich entsteht sofort das Hydroxyd, welches sich dann in *Disulfid* und *Disulfoxyd* umsetzt. Auch die Einführung von Methyl gelingt nicht, beim Erhitzen mit Jodmethyl bildet sich *Disulfid* und *Ammoniumjodid*. Konz. Salzsäure spaltet das *Amin* unter Rückbildung des Chlorids, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder auch verdünnter Essigsäure entsteht das unten beschriebene *Imin*. Gegen Alkali ist es recht beständig, mit konzentrierter Salpetersäure (1,5) verpufft es unter Feuererscheinung.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Kleine, derbe, citronengelbe Krystalle, welche bei 173—175° sich schwarz färben und bei 179° scharf schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Benzin.

| | | |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| 0,1425 g gaben | 0,1566 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₈ H ₉ O ₃ NH ₂ | Gef. |
| S | 15,12 | 15,10 |

Einwirkung von Benzaldehyd. Verbindung: NO₂—C₆H₄—S—N=CH.C₆H₅. Man löst 3 g Amin in 50 ccm Alkohol, setzt 2 g Benzaldehyd zu und kocht kurze Zeit. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in langen, goldgelben, stark glänzenden Nadeln ab; sie schmilzt bei 159°, ist in Benzol und Eisessig leicht löslich, viel weniger in Alkohol.

| | | |
|----------------|----------------------------|-------|
| 0,1288 g gaben | 0,1420 BaSO ₄ . | |
| | Ber. | Gef. |
| S | 12,42 | 12,46 |

Einwirkung von Aceton. Verbindung: NO₂—C₆H₄—S—N=C(CH₃)₂. Das Amin wird mit der 15 fachen Menge Aceton 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, das Aceton abdunsten gelassen, der Rückstand in heißem Benzin aufgelöst, kalt vom unveränderten Amin abfiltriert und nach dem Verdunsten des Benzins aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Feine, gelbe, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 86°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

| | | |
|----------------|----------------------------|-------|
| 0,1491 g gaben | 0,1667 BaSO ₄ . | |
| | Ber. | Gef. |
| S | 15,26 | 15,36 |

o'-Dinitrophenylschwefelimin,



Das Imin läßt sich aus dem Amin durch Kochen mit verdünntem Eisessig leicht darstellen; auch durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf das Chlorid kann es erhalten werden. Man schüttelt das Chlorid mit 4—5 Tln. 10 prozentigen Ammoniak 15—20 Minuten lang, wobei starke Erwärmung eintritt. Das entstandene Produkt enthält immer Amin, man zieht es mit Äther aus und krystallisiert aus heißem Eisessig um.

Das *Imin* wird meist als krystallisiertes citronengelbes Pulver erhalten, seltener in Form feiner Nadelchen; es schmilzt unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 217°, rasch erhitzt verpufft es unter Feuererscheinung. In Eisessig ist es schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Von Alkali wird es kaum angegriffen.

I. 0,1725 g gaben 20 ccm Stickgas bei 20° u. 751 mm Druck.

II. 0,1500 g „ 0,2176 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | C ₁₂ H ₆ O ₄ N ₃ S ₂ | I | II |
| N | 13,00 | 13,08 | — |
| S | 19,85 | — | 19,93 |

o-Nitrophenylschwefelmethylamin,



2 g Chlorid werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 4 ccm einer 30 prozentigen Lösung von Methylamin kurze Zeit geschüttelt. Man trennt die beiden Schichten, läßt den Äther verdunsten und krystallisiert den anfangs öligen, aber bald fest werdenden Rückstand aus Methylalkohol um.

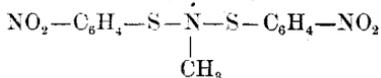
Intensiv gelbe, stark glänzende Nadelchen vom Schmelzpt. 36°, in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, weniger in Methylalkohol und in Benzin.

0,1444 g gaben 0,1832 BaSO₄.

| | Ber. für C ₇ H ₆ O ₂ N ₂ S | Gef. |
|---|------------------------------------------------------------------------|-------|
| S | 17,42 | 17,43 |

Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht die Methylaminoverbindung in das entsprechende *Imin* über.

o, o'-Dinitrophenylschwefelmethylimin,



Das Methylimin kann aus der Methylaminoverbindung dargestellt werden (vgl. oben). Leichter erhält man es durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Chlorids

mit der berechneten Menge einer Methylaminlösung. Zur Reinigung wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert.

Glänzende, gelbe Kryställchen, bei 204—205° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzend. In Eisessig, Benzol und Äther schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich.

| | | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 0,1443 g gaben | 0,2011 BaSO ₄ | |
| | Ber. für C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N ₃ S ₂ | Gef. |
| S | 19,02 | 19,15 |

o-Nitrophenylschwefeldimethylamin,



Man löst 2 g Chlorid in 20 ccm Äther und setzt unter Kühlung 3 ccm 30 procentiges Dimethylamin hinzu, läßt den Äther verdunsten, löst den Rückstand in kaltem Benzin, filtriert, läßt abdunsten und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Goldgelbe, stark glänzende Blätter oder Nadeln vom Schmelzp. 63°, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, etwas weniger in Methylalkohol und Benzin.

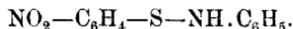
| | | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| 0,1476 g gaben | 0,1744 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₂ N ₂ S | Gef. |
| S | 16,18 | 16,23 |

Von konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung unter Rückbildung des Chlorids zersetzt.

Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Chlorid.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, lassen sich hier zwei verschiedene Reihen von Verbindungen erhalten; das Schwefelatom des Chlorids kann sowohl in die Aminogruppe als auch in den aromatischen Kern eingreifen. Verbindungen der ersteren Art entstehen mit *Anilin* und *Toluidin*, sie entsprechen den mit den aliphatischen Aminen erhaltenen Derivaten. Verbindungen der zweiten Art haben sich mit α - und β -*Naphthylamin* darstellen lassen, es sind wirkliche *Sulfide*. Das β -*Naphthylamin* liefert auch eine gemischte Verbindung, die *tertiären aromatischen Amine* geben nur *Sulfide*.

o-Nitrophenylschwefelanilid,



Man löst 5 g Chlorid in 40—50 ccm Äther und setzt langsam und unter guter Kühlung 5 g Anilin zu. Die Reaktion tritt sofort ein und salzsaures Anilin scheidet sich aus; es wird abfiltriert, der Äther verdunsten gelassen und das Reaktionsprodukt, welches nur langsam erstarrt, aus Benzin umkrystallisiert.

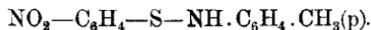
Das *Anilid* bildet stark glänzende, ziegelrote, derbe, zu Krusten vereinigte Krystalle vom Schmelzpt. 94°. In Alkohol, Äther, Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Benzin.

- I. 0,1791 g gaben 0,3852 CO₂ und 0,0696 H₂O.
 II. 0,1747 g „ 17,64 ccm Stickgas bei 21° u. 729 mm Druck.
 III. 0,1827 g „ 0,1751 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | | |
|---|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂ S | I | II | III |
| C | 58,50 | 58,65 | — | — |
| H | 4,10 | 4,06 | — | — |
| N | 11,38 | — | 11,26 | — |
| S | 13,03 | — | — | 13,16 |

Von konzentrierter Salzsäure wird das *Anilid* schon in der Kälte unter Rückbildung des *Chlorids* gespalten. Konz. Schwefelsäure löst es mit tief grüner Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grüner Niederschlag aus. Mit Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) tritt zunächst grüne Färbung ein, dann löst es sich mit tief blauer Farbe auf, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in ein tiefes Rot übergeht. Wasser scheidet aus dieser Lösung einen roten Niederschlag ab. Ähnliche Farbumschläge treten beim Behandeln mit Wasserstoff-superoxyd ein.

o-Nitrophenylschwefel-*p*-toluidid,



Die Toluidinverbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie die Anilinverbindung. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig oder aus Benzin um.

Goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 133°, in Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzin.

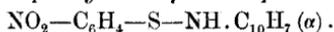
I. 0,1577 g gaben 0,3474 CO₂ und 0,0654 H₂O.

II. 0,1572 g „ 0,1423 BaSO₄.

| | Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ S | Gef. | |
|---|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | | I | II |
| C | 59,96 | 60,06 | — |
| H | 4,65 | 4,64 | — |
| S | 12,33 | — | 12,43 |

In seinem Verhalten stimmt das *p*-Toluidid mit dem *Anilid* überein.

o-Nitrophenylschwefel- α -naphthalidid,



Die Darstellung bietet insofern Schwierigkeit, als das Reaktionsprodukt leicht verschmiert. Man muß von reinen Materialien ausgehen, gut kühlen und etwas weniger α -Naphthylamin anwenden als sich berechnet.

Das Chlorid wird in der 8—10fachen Menge Chloroform gelöst, gut gekühlt und das α -Naphthylamin unter Umschütteln zugesetzt (auf 1 Tl. Chlorid 1,3 Amin). Der nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wird im Vakuum nach kurzer Zeit fest. Man löst dann in kaltem Chloroform, filtriert und überschichtet mit Benzin, die sich ausscheidenden Nadeln werden dann nochmals in dieser Weise behandelt.

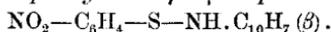
Lange, breite, ziegelrote Nadeln vom Schmelzpt. 129°, in Chloroform, Alkohol, Eisessig leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0,1436 g gaben 0,1124 BaSO₄.

| S | Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ S | Gef. |
|---|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| | | 10,75 |
| | 10,83 | |

Konz. Salzsäure spaltet die Verbindung leicht unter Rückbildung des Chlorids.

o-Nitrophenylschwefel- β -naphthalidid,



Man löst das Chlorid in Äther und setzt unter Kühlen mit Wasser die berechnete Menge β -Naphthyl-

amin (2 Mol.) hinzu, dunstet den Äther ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Glänzende, derbe, ziegelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 188° , in Alkohol und Äther schwer löslich, leicht in Eisessig und Benzol.

I. 0,2275 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 18° u. 729 mm Druck.

II. 0,1551 g „ 0,1232 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|-----------------------------------------------------------------|------|-------|
| | C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ S | I | II |
| N | 9,46 | 9,60 | — |
| S | 10,83 | — | 10,91 |

Gegen konz. Salzsäure ist die Verbindung beständiger wie das α -Derivat; in der Kälte tritt nur langsam Einwirkung ein, rasch vollzieht sich die Spaltung beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann man das Chlorid in Chloroform aufnehmen und so leicht rein darstellen.

2,4-Di-o-nitrophenyl- α -aminonaphthyldisulfid,

$2,4(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ (α). (Formel XX).

Man löst 4 g *o*-Nitrophenylschwefelchlorid in 15 ccm Eisessig, setzt 1,5 g α -Naphthylamin zu, kocht 5—10 Minuten lang, verdünnt mit 3 ccm Wasser und läßt erkalten. Das Ausgeschiedene wird abfiltriert, mit 6 bis 10 ccm Eisessig ausgezogen und dann aus siedendem Eisessig oder Benzol umkrystallisiert.

Braunrotes, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 194° , in Alkohol und in Äther schwer löslich, leichter, namentlich in der Hitze, in Eisessig und Benzol.

0,1601 g gaben 0,1669 BaSO₄.

| | Ber. für C ₂₂ H ₁₅ O ₄ N ₃ S ₂ | Gef. |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| S | 14,28 | 14,32 |

Die Verbindung bildet mit Salzsäure ein gelbes Salz, das aber sehr zersetzlich ist. In Eisessiglösung läßt es sich diazotieren. Die Diazolösung gibt mit β -Naphthol einen dunkelroten Farbstoff.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Glänzende, hellgelbe Kryställchen vom Schmelzpt. 214—215°, in Chloroform und Benzol schwer löslich, leichter in Eisessig.

| | | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 0,1509 g gaben | 0,1455 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₂₄ H ₁₇ O ₅ N ₃ S ₂ | Gef. |
| S | 13,05 | 13,25 |

Alle Versuche, die Gruppe NO₂C₆H₄.S auch in den Aminrest einzuführen, hatten keinen Erfolg.

α-o-Nitrophenyl-β-aminonaphthylsulfid,



2 g Chlorid werden in 15—20 ccm Eisessig gelöst, 2,5 g β-Naphthylamin zugesetzt und etwa 5 Minuten gekocht. Es scheidet sich zunächst ein braunroter Niederschlag ab, der aber bald in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz des Aminosulfids aus; man zersetzt durch Kochen mit Alkohol und Ammoniak und reinigt die freie Base durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Auch aus der isomeren *Aminoschwefelverbindung* (vgl. oben) kann das Sulfid erhalten werden, wenn man es mit der molekularen Menge Chlorid in Eisessiglösung kocht; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Amminosulfids aus. Als Zwischenprodukt entsteht hier die unten beschriebene Doppelverbindung. (Vgl. auch die Einleitung.)

Das *Aminosulfid* bildet glänzende, rotbraune, derbe Krystalle vom Schmelzpt. 183—184; in Alkohol und Äther ist es schwer löslich, leichter in Eisessig, Benzol und Chloroform.

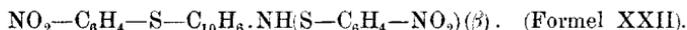
| | | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| 0,1371 g gaben | 0,1080 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ S | Gef. |
| S | 10,83 | 10,82 |

Das *salzsaure Salz* bildet gelblich-weiße Nadelchen; welche beim Liegen an der Luft Salzsäure verlieren,

beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder auch Eisessig tritt Spaltung ein. Bei Gegenwart von Salzsäure läßt sich das Salz diazotieren, das entstandene Diazosalz kuppelt mit β -Naphthol unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat in bekannter Weise dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmelzpt. 183—184°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

o-Nitrophenylschwefelverbindung des Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfids,



2 g *o*-Nitrophenyl- β -aminonaphthylsulfid und 0,6 g *o*-Nitrophenylschwefelchlorid (2 Mol. und 1 Mol.) werden mit 20 ccm Benzol gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich das oben beschriebene Salz des Aminosulfids aus, man filtriert, läßt das Benzol abdunsten, reibt den Rückstand mit etwas Äther an und krystallisiert schließlich aus Benzol-Benzin um.

Gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpt. 186 bis 187°, in Benzol, Eisessig, Chloroform leicht löslich, in Benzin und Äther schwer löslich.

0,1474 g gaben 0,1538 BaSO₄.

| | Ber. für C ₂₂ H ₁₅ O ₄ N ₃ S ₂ | Gef. |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| S | 14,27 | 14,33 |

In Eisessiglösung läßt sich die Verbindung durch konz. Salzsäure leicht spalten; es scheidet sich das salzsaure Salz des Aminosulfids ab, während Nitrophenylschwefelchlorid in Lösung bleibt.

o-Nitrophenyl-*p*-dimethylaminophenylsulfid,



o-Nitrophenylschwefelchlorid wird in 10—12 Tln. Äther gelöst, 1,5 Tl. Dimethylanilin zugefügt und kurze Zeit am umgekehrten Kühler gekocht. Beim Stehen

scheidet sich ein Teil des entstandenen Sulfids aus; man läßt den Äther verdunsten, rührt den Rückstand mit Alkohol an, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Derbe, dunkelrote, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188°, leicht löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther.

I. 0,1518 g gaben 0,3413 CO₂ und 0,0677 H₂O.

II. 0,1424 g „ 0,1227 BaSO₄.

| | Ber. für | Gef. | |
|---|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₂ S | I | II |
| C | 61,27 | 61,34 | — |
| H | 5,15 | 4,99 | — |
| S | 11,70 | — | 11,83 |

Das *Sulfid* hat basische Eigenschaften, es verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Das *salzsaure Salz* erhält man durch Lösen des Sulfids in warmer konz. Salzsäure, es scheidet sich beim Erkalten in kanariengelben Nadeln ab. Von Alkohol und Wasser wird es zersetzt, ebenso beim Erhitzen.

Einwirkung von Phenolen auf das Chlorid.

Mit Phenolen reagiert das Chlorid weniger energisch wie mit Aminen, die Einwirkung geht langsamer vor sich, vollzieht sich aber doch bei gewöhnlicher Temperatur; die OH-Gruppe wird nicht angegriffen, der Schwefel bindet sich an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes. Die Reaktion kann mit der Einwirkung von Diazochloriden auf Phenole verglichen werden.

o,p'-Nitrooxydiphenylsulfid,

$o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{-S-C}_6\text{H}_4(\text{OH})(p)$.

4 g Chlorid werden in der 10 fachen Menge Äther gelöst und 2 g Phenol zugesetzt. Die Lösung bleibt 24 Stunden stehen, dann läßt man den Äther abdunsten, rührt den halbflüssigen, phenolhaltigen Rückstand mit wenig Benzol an, saugt ab, wäscht mit Benzin nach und krystallisiert aus Eisessig um.

Hellgelbe, kleine Krystalle, bei 130—131° unter Rotfärbung schmelzend. In Eisessig, Benzol und Chloroform ziemlich löslich, weniger in Alkohol, Äther und Benzin.

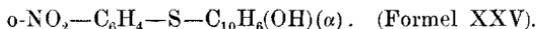
| | | | | | |
|----------|-------|--------|-----------------------------------------------------------|--|-------|
| 0,1810 g | gaben | 0,1719 | BaSO ₄ . | | |
| | | | Ber. für C ₁₂ H ₉ O ₃ NS | | Gef. |
| S | | 12,98 | | | 13,05 |

In verdünntem Alkali ist das Nitrooxysulfid mit dunkelroter Farbe leicht löslich, durch konz. Alkali werden die betreffenden Salze ausgeschieden. Das *Kaliumsalz* bildet metallisch glänzende, rotbraune Nadelchen, durch Wasser wird es zersetzt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Glänzende, gelbe, derbe Nadeln vom Schmelzp. 81—82°, in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Benzin schwer löslich, in Alkali unlöslich.

| | | | | | |
|----------|-------|--------|------------------------------------------------------------|--|-------|
| 0,1425 g | gaben | 0,1338 | BaSO ₄ . | | |
| | | | Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ NS | | Gef. |
| S | | 11,09 | | | 11,18 |

o-Nitrophenyl- α -naphtholsulfid,



6 g Chlorid und 4,6 g α -Naphthol werden in 50 ccm Äther gelöst, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen, dann abgedunstet, der Rückstand mit etwas Benzol angerieben, abgesaugt und schließlich aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Kleine, ziegelrote Krystalle vom Schmelzp. 186°, in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich.

| | | | | | |
|----------|-------|--------|------------------------------------------------------------|--|-------|
| 0,1431 g | gaben | 0,1127 | BaSO ₄ . | | |
| | | | Ber. für C ₁₈ H ₁₁ O ₃ NS | | Gef. |
| S | | 10,79 | | | 10,82 |

Verdünntes Alkali löst mit dunkelroter Farbe. Die alkalische Lösung kuppelt mit Diazoniumchloriden unter Bildung roter Farbstoffe.

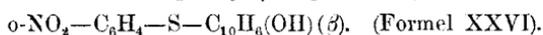
Das *Kaliumsalz* bildet metallisch glänzende, rotbraune Blättchen, die beim Trocknen über Chlorcalcium

tief braunrot, fast schwarz werden. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Stark glänzende, gelbe derbe Nadeln vom Schmelzp. 125—126°, in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich.

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------------|------|
| 0,1528 g gaben | 0,1057 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O ₄ NS | Gef. |
| S | 9,46 | 9,50 |

o-Nitrophenyl-β-naphtholsulfid,



6 g Chlorid und 4,6 g β-Naphthol werden in 50 ccm Äther gelöst und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Ein Teil des entstandenen Sulfides scheidet sich krystallinisch ab, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen, das unveränderte Naphthol durch Ausziehen mit heißem Wasser entfernt und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Schöne, stark glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 179—180°, in Alkohol und Äther ist es schwer löslich, leichter löst es sich in heißem Eisessig und in Benzol.

| | | | |
|-----|----------------|----------------------------|----------------------------|
| I. | 0,1823 g gaben | 0,4312 CO ₂ und | 0,0611 H ₂ O. |
| II. | 0,1862 g | „ | 0,1477 BaSO ₄ . |

| | | | |
|---|---------------------------------------------------|-------|-------|
| | Ber. für | Gef. | |
| | C ₁₈ H ₁₁ O ₃ NS | I | II |
| C | 64,61 | 64,51 | — |
| H | 3,73 | 3,75 | — |
| S | 10,79 | — | 10,89 |

Die Lösung in verdünntem Alkali kuppelt nicht mit Diazosalzen.

Kaliumsalz. Metallisch glänzende, rotbraune Blättchen, welche beim Trocknen tief braunrot werden, beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Stark glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 101°, in warmem Eisessig und warmem Benzol leicht löslich, weniger in der Kälte, in Benzin schwer löslich.

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------------|------|
| 0,1808 g gaben | 0,1251 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₁₃ H ₁₃ O ₄ NS | Gef. |
| S | 9,46 | 9,50 |

o, o', p'-Nitrodioxydiphenylsulfid,



5,7 g Chlorid und 3,3 g Resorcin werden in 50 ccm Ather gelöst, der Ather nach 24 Stunden abdunsten gelassen und der Rückstand nach dem Abpressen aus Alkohol oder aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

Derbe, gelbe, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 150—151°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich schwer in Benzol; leicht löslich in verdünntem Alkal mit rotbrauner Farbe.

| | | |
|----------------|-----------------------------------------------------------|-------|
| 0,1585 g gaben | 0,1424 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₁₃ H ₉ O ₄ NS | Gef. |
| S | 12,19 | 12,36 |

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzpt. 102—103°, leicht löslich in Eisessig und in Alkohol.

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------------|------|
| 0,1228 g gaben | 0,0830 BaSO ₄ . | |
| | Ber. für C ₁₆ H ₁₃ O ₆ NS | Gef. |
| S | 9,24 | 9,29 |

o-Nitrophenylacetonysulfid,



Das Chlorid wird mit der 10 fachen Menge Aceton 2 Stunden am Rückfluß gekocht und dann vorsichtig heißes Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder

Benzin unter Zusatz von etwas Tierkohle wird es gereinigt.

Glänzende, hellgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 81° , leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, schwerer löslich in Alkohol und in Benzin.

I. 0,1515 g gaben 0,2848 CO_2 und 0,0580 H_2O .

II. 0,1619 g „ 0,1811 BaSO_4 .

| | Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$ | Gef. | |
|---|-------------------------------------------------------|-------|-------|
| | | I | II |
| C | 51,15 | 51,26 | — |
| H | 4,30 | 4,28 | — |
| S | 15,19 | — | 15,38 |

In konz. Schwefelsäure löst sich das *Acetonylsulfid* mit orangeroter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich wieder unverändert ab; von konz. Salzsäure wird es nicht zersetzt.

Abbau des Chinolins und des Isochinolins durch Reduktion;

von *Hermann Emde*.

[X. Mitteilung¹⁾ über Kohlenstoffdoppel- und
Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1912)

Chinolin und Isochinolin werden durch Zinn und Salzsäure oder durch Natrium und Alkohol zu Tetrahydrochinolin (I) und Tetrahydroisochinolin (II) reduziert;

¹⁾ IX. Mitteilung: Arch. Pharm. **249**, 371 (1911). Die Ergebnisse der neun vorhergehenden Mitteilungen sind zusammengefaßt in den Vhdlg. deutscher Naturforscher und Ärzte, 82. Vers. zu Königsberg 1910, II, 50.