

541. F. Beilstein u. A. Kurbatow: Ueber das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In der Hoffnung nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduciren, liessen wir alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken, erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern einen schwefelhaltigen Körper, gebildet durch Austausch von Chlor gegen Schwefel. Zwar giebt Jungfleisch ¹⁾ an, beim Behandeln von Chlordinitrobenzol (dargestellt durch Nitriren von Chlorbenzol) mit Zinn und Salzsäure entstehe ein bei 89° schmelzendes Chlornitroanilin, wir überzeugten uns aber, dass so nur Chlorphenylen-diamin $C_6H_3Cl(NH_2)_2$ gebildet wird, für das wir den Schmelzpunkt 86° beobachteten.

Versuche in anderen Reihen überzeugten uns, dass Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reducirend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen anderen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder gegen Schwefelwasserstoff ausgewechselt.

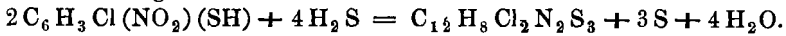
1) Chlordinitrobenzol, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, (Schmelzp. 50°). Beim Behandeln von Chlordinitrobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, Schwefelkalium oder am besten Kaliumsulfhydrat entsteht immer nur m-Dinitrophenylsulfid, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln; Schmelzp. 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig.

Als wir das Sulfid 6 Stunden lang mit 1½ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1.5) im Rohr auf 120° erhitzen, blieb viel Sulfid unangegriffen. Aus der Salpetersäure krystallisirte das Sulfon $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. Es bildet gelbliche Prismen, Schmelzp. 240 bis 241°. Fast unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Eisessig.

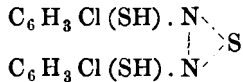
2) Nitro-p-dichlorbenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$, (Schmelzp. 54.5°) erzeugt mit alkoholischem Schwefelkalium Chlornitrophenylsulfid, $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$. Dasselbe krystallisirt aus conc. Essigsäure in dunkelgelben Nadeln, Schmelzp. 149—150°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Essigsäure. Chlornitrothiophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)(SH)$, erhält man beim Behandeln von Nitro-p-dichlorbenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Tafeln, Schmelzp. 212—213°. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Als wir Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak

¹⁾ Ann. chim. phys. (4) 15, 231.

übergossen und Schwefelwasserstoff einleiteten, schied sich wohl Schwefel ab, aber anstatt Chloramidothiophenol erhielten wir eine complicirte Schwefelverbindung $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$, gebildet nach der Gleichung:

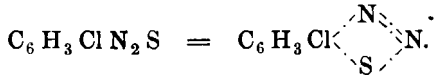


Der ausgeschiedene Körper wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Essigsäure (90 pCt.) umkrystallisirt. Er bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure, wenig in Alkohol, gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Er besitzt schwach basische Eigenschaften. Vielleicht kommt ihm die Constitution:



zu. Bekanntlich erhielt Arppe beim Reduciren von Dinitrobenzol mit Schwefelwasserstoff einen schwefelhaltigen Körper $C_{12}H_{16}N_4S_4O$, möglicherweise von analoger Structur.

Erwärmt man den Schwefelkörper mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.34), so tritt eine stürmische Reaction ein. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich Krystalle, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, grosse, farblose Nadeln bilden, mit dem Schmelzpunkt 103.5° . Die Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und entsprechen der Formel



Der Körper ist sehr beständig und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen.

3) Chlor-o-dinitrobenzol, $C_6H_3ClNO_2NO_2$, (Schmelzp. 38°) giebt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat Chlornitrothiophenol, $C_6H_3Cl(SH)NO_2$. Es krystallisirt aus Essigsäure in gelben Nadeln, Schmelzp. 171° . Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in Essigsäure, sehr schwer in Alkohol.

Mit alkoholischem Schwefelkalium konnte keine glatte Reaction erzielt werden.

4) Symmetrisches Nitro-m-dichlorbenzol, $C_6H_3ClNO_2Cl_2$, wird sehr lebhaft von alkoholischem Kaliumsulfhydrat angegriffen. Es scheidet sich Tetrachlorazoxybenzid ($C_6H_3Cl_2$) $_2N_2O$ aus, während symmetrisches Dichloranilin gelöst bleibt.

Tetrachlorazoxybenzid schmilzt bei $171-172^\circ$. Für das symmetrische Dichloranilin fanden wir den Schmelzpunkt $50-51^\circ$ und den Siedepunkt $259-260^\circ$ (i. D.) bei 740.6 mm.

St. Petersburg, Technologisches Institut.