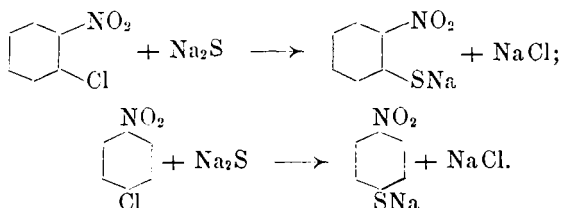


508. K. Brand: Über *o*-Azothioanisol und *o*-Thiodianisidin.
(I. Mitteilung über Thiophenole.)

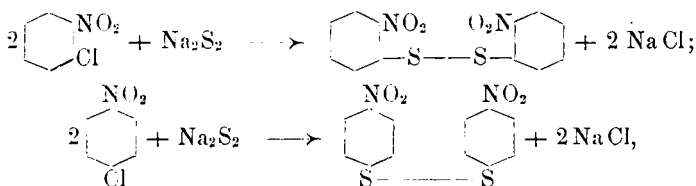
(Eingegangen am 2. August 1909.)

Das Verhalten der Nitro-thiophenoläther und ihrer Reduktionsprodukte ist noch nicht näher untersucht worden, obgleich die aromatischen Schwefelverbindungen durch ihre Beziehungen zu dem Thioindigo und den Schwefelfarbstoffen neuerdings in den Vordergrund des Interesses gerückt sind. Besonders einfache Azo-thiophenoläther sind meines Wissens bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden, wengleich ihre Kenntnis aus mehr als einem Grunde interessant ist. Seit längerer Zeit bin ich mit der Untersuchung der genannten Verbindungen beschäftigt, und im Folgenden teile ich einen Teil der bisher gewonnenen Ergebnisse mit.

Nitro-thiophenoläther sind durch Veräthern der Nitro-thiophenole mit Halogenalkylen, Alkylsulfaten oder den Alkalisalzen der sauren Alkylsulfate bequem zu gewinnen. *o*- und *p*-Nitro-thiophenole lassen sich nach dem zuerst von Willgerodt¹⁾, später von Blanksma²⁾ und auch von anderen angewandten Verfahren aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen und Alkalisulfid darstellen:



Da aber hierbei außer den entsprechenden Disulfiden auch noch andere Produkte³⁾ — je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger großer Menge — entstehen, so ging ich zur Darstellung der Nitro-thiophenole von den entsprechenden Disulfiden aus, welche sich nach der Methode von Blanksma⁴⁾,



¹⁾ Diese Berichte 18, 331 [1885]. ²⁾ Chem. Zentralbl. 1902, I, 417.

³⁾ Willgerodt, diese Berichte 18, 331 [1885]; Kehrman und Bauer, diese Berichte 29, 2362 [1896].

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1901, I, 1363.

in jeder beliebigen Menge mit fast quantitativer Ausbeute gewonnen lassen. Wie Leuckart¹⁾ fand, werden die Dinitro-diphenylsulfide von Zinkstaub in Eisessiglösung zu Nitro-thiophenolen reduziert. Für die Herstellung von Nitro-thiophenoläthern ist dieses Verfahren begreiflicherweise nicht praktisch. In einer für diesen Zweck geeigneteren Form — als Natriumsalze — erhält man die Nitro-thiophenole, wenn man die Dinitro-diphenylsulfide in Gegenwart von Natriumhydroxyd²⁾ in wäßriger oder besser in alkoholischer Suspension mit Natriumhydrosulfid, Natriumsulfid oder Natriumdisulfid behandelt:

1. $4 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} - \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + 2 \text{NaSH}$
 $+ 8 \text{NaOH} \longrightarrow 8 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Na} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}.$
2. $4 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} - \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}$
 $+ 6 \text{NaOH} \longrightarrow 8 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Na} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}.$
3. $3 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} - \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2$
 $+ 6 \text{NaOH} \longrightarrow 6 \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Na} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}.$

Die angewandten Reduktionsmittel gehen bei dieser Reaktion in Natriumthiosulfat über; dementsprechend erfordert ein Molekül Dinitro-diphenylsulfid nur wenig mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül NaSH bzw. Na_2S und $\frac{1}{3}$ Molekül Na_2S_2 zur Umwandlung in das Nitro-thiophenol. Daß Schwefelwasserstoff³⁾ aromatische Disulfide in Thiophenole überführt, ist schon öfter beobachtet worden, desgleichen auch, daß Kaliumsulfid⁴⁾ Diphenylsulfid zu Thiophenol reduziert. Hierbei geht aber Schwefelwasserstoff in Schwefel und Schwefelkalium in Kaliumdisulfid über, eine Bildung von Kaliumthiosulfat wurde im letzten Falle nicht beobachtet. Es ist jedenfalls auffallend, daß trotz einer so weitgehenden Oxydation des Schwefelnatriums bei der Reduktion der Dinitro-diphenylsulfide eine nennenswerte Veränderung der Nitrogruppen nicht beobachtet werden konnte, vorausgesetzt, daß die oben angegebene Menge des Reduktionsmittels⁵⁾ nicht überschritten wurde. In den Dinitro-diphenylsulfiden wird demnach die S-S-Gruppe viel leichter reduziert, als die Nitrogruppen. Die Dinitro-diphenylsulfide schließen sich also hinsichtlich ihres Verhaltens Reduktions-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 179 [1890].

²⁾ Alkoholisches Alkali wandelt für sich allein *p,p'*-Dinitrodiphenylsulfid in *p*-Nitrothiophenol und in die Verbindung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4$ um. Fromm, diese Berichte 41, 5226 [1908].

³⁾ z. B. A. W. von Hofmann, diese Berichte 12, 2364 [1879].

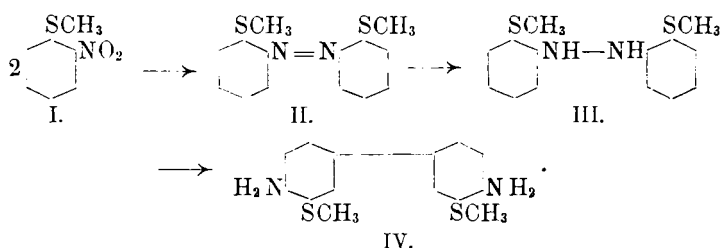
⁴⁾ Beilstein 2, 815.

⁵⁾ Wendet man entsprechend größere Mengen Schwefelalkali an, so werden auch die Nitrogruppen angegriffen. Über die hierbei entstehenden Produkte werde ich später berichten.

mitteln gegenüber den Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen an, in denen die Azoxy-, Azo- bzw. Hydrazogruppe ebenfalls leichter reduzierbar als die Nitrogruppen sind¹⁾.

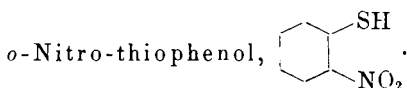
Aus dem so erhaltenen Nitro-thiophenolnatrium resultieren mit den entsprechenden Alkylierungsmitteln die Nitro-thiophenoläther, welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge oder auf elektrochemischem Wege nach Elbs in Azo-thiophenoläther übergehen. Mit Mineralsäuren bilden die Azo-thiophenoläther unbeständige Salze, die im Gegensatz zu den Salzen der Azo-phenoläther nicht rot, sondern prachtvoll blau gefärbt sind. Ihr Studium ist noch nicht abgeschlossen.

Bei weiterer Reduktion in alkalischer Lösung gehen die Azo-thiophenoläther in Hydrazo-thiophenoläther über. So erhält man aus dem *o*-Nitro-thioanisol das *o*-Azo-thioanisol und *o*-Hydrazo-thioanisol, welches letzteres beim Behandeln mit Salzsäure in das *o*-Thio-dianisidin übergeht:



o-Thio-dianisidin besitzt in färberischer Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie das *o*-Dianisidin. Seine Tetrazoverbindung vereinigt sich mit Phenolen und Aminen zu Farbstoffen, welche auf Baumwolle direkt ziehen.

Experimenteller Teil.



1 Mol.-Gew. fein pulverisiertes *o*-Dinitro-diphenyldisulfid²⁾ (30 g) wird mit etwa 100 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Hierzu gibt man allmählich eine wäßrige Lösung von etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol.-

¹⁾ Literatur vgl. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw. (F. Enke, Stuttgart) Seite 83.

²⁾ *o*-Dinitrodiphenyldisulfid wurde nach den Angaben von Blanksma, Chem. Zentralbl. 1901, I, 1363, hergestellt. Vgl. hierzu auch Wohlfahrt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 551 [1902].

Gew. NaSH (erhalten aus 2.2—2.5 g NaOH und H₂S) und 2 Mol.-Gew. NaOH (8 g). Nach kurzer Zeit geht das gesamte *o*-Dinitro-diphenyl-disulfid mit braungelber Farbe in Lösung. Aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsflüssigkeit kann man mit Salzsäure das *o*-Nitrothiophenol abscheiden.

Dieselben Resultate erhält man, wenn man an Stelle von NaSH $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Na₂S (12 g Na₂S + 9 H₂O) oder $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew. Na₂S₂ (8 g Na₂S + 9 H₂O und 1.1 g S) anwendet. Auch Natriumpolysulfid kann mit Erfolg angewandt werden.

o-Nitro-thioanisol (Formel I).

Die in der eben angegebenen Weise erhaltene Lösung von *o*-Nitrothiophenolnatrium kann man auf verschiedene Arten auf Nitrothioanisol verarbeiten.

a) Man fügt zu der Reaktionsflüssigkeit 2 Mol.-Gew. (32 g) methylschwefelsaures Kalium in wenig Wasser gelöst und erhitzt noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem man nun den Alkohol abgetrieben hat, fügt man zum Rückstande Wasser und kühlt ab. Das bräunliche Öl erstarrt sehr bald. Es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

b) Rascher und in besserer Ausbeute erhält man das *o*-Nitrothioanisol, wenn man die Lösung von *o*-Nitrothiophenolnatrium mit etwa der 10-fachen Menge kaltem Wasser verdünnt und diese Mischung nach dem Filtrieren unter Zugabe von wenig Natronlauge mit Dimethylsulfat in der bekannten Weise methyliert. Das *o*-Nitrothioanisol scheidet sich direkt krystallin ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Alkohol erhält man das *o*-Nitrothioanisol in schön gelben Nadeln vom Schmp. 85—87°.

C₇H₇NSO₂. Ber. C 49.7, H 4.14.

Gef. » 49.4, » 4.30.

In warmem Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig ist *o*-Nitrothioanisol leicht löslich. Weniger in kaltem und verdünntem Alkohol. Im Gegensatz zum *p*-Nitrothioanisol, welches kaum gefärbt ist, hat das *o*-Nitrothioanisol eine satte citronengelbe Farbe. Dieselbe Farbenverschiedenheit zwischen *o*- und *p*-Verbindung tritt auch bei den anderen Nitrothiophenoläthern, den Nitrothiophenetolen, den Benzylnitrothiophenolen usw. auf.

o-Azo-thioanisol (Formel II).

a) Elektrochemische Darstellung. Zur Herstellung des *o*-Azothioanisols wandte ich die bekannte Elbssche Methode an. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 17 g *o*-Nitrothioanisol, 10 g Natriumacetat, 25 ccm Wasser und 150 ccm Alkohol. Kathode war ein Nickeldrahtnetz, Anode ein Bleiblech. Bei 6—8 Volt Spannung betrug die Stromdichte 5—10 Ampere für 1 qdm. Während der Elektrolyse hält man die Flüssigkeit im Sieden und unterbricht den Strom, wenn etwa 10% Strom mehr, als für

die Azostufe erforderlich, eingeleitet worden ist. Beim Abkühlen scheidet sich das *o*-Azothioanisol fast vollständig aus. Ein beträchtlicher Teil desselben ist schon während der Elektrolyse ausgefallen. Die Ausbeute an dem schon recht reinen Rohprodukt ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, Essigester oder Benzol erhält man es rein vom Schmp. 156—158°.

$C_{14}H_{14}N_2S_2$. Ber. C 61.3, H 5.1.

Gef. » 61.1, » 4.7.

o-Azothioanisol ist in heißem Benzol und Essigester mäßig, in heißem Alkohol, kaltem Benzol und Essigester aber nur wenig löslich. Schwer löst es sich in kaltem Alkohol. Seine Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure intensiv blau. Leitet man in eine Lösung des *o*-Azothioanisols in Chloroform trocknen Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich blaue Krystalle aus, die an der Luft sehr rasch Chlorwasserstoff verlieren und sich rot färben. Auf diese Verbindungen werde ich später zurückkommen. Mit Dimethylsulfat reagiert *o*-Azothioanisol unter Bildung der entsprechenden Sulfoniumverbindung, über die noch berichtet werden wird.

b) Auf chemischem Wege erhält man *o*-Azothioanisol aus dem *o*-Hydrazothioanisol, dessen Darstellung gleich beschrieben werden wird. Man oxydiert die siedende Lösung des *o*-Hydrazothioanisols in Alkohol entweder durch Einleiten von Luft oder aber mit Hilfe von Quecksilberoxyd.

o-Hydrazo-thioanisol (Formel III).

Da das *o*-Azothioanisol wegen seiner geringen Löslichkeit in heißem Alkohol bei der elektrochemischen Reduktion des *o*-Nitrothioanisols schon während der Elektrolyse ausfällt, so ist dessen Weiterreduktion zum *o*-Hydrazothioanisol auf elektrochemischem Wege nicht zweckmäßig. Man kann aber das auf elektrochemischem Wege erhaltene *o*-Azothioanisol sehr leicht mit Hilfe von NaSH oder $NH_4.SH$ nach folgender Vorschrift in *o*-Hydrazothioanisol verwandeln:

Zu 5 g fein zerriebenem *o*-Azothioanisol fügt man 50 ccm Essigester und 100 ccm Alkohol und erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden. Man setzt nun so viel NaSH- oder $NH_4.SH$ -Lösung zu, daß die Lösung farblos wird und das gesamte *o*-Azothioanisol in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des Essigesters scheidet sich das *o*-Hydrazothioanisol, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, in farblosen Krystallen aus.

Bequemer stellt man das *o*-Hydrazothioanisol folgendermaßen her: Eine Lösung von 17 g *o*-Nitrothioanisol in 200 ccm Alkohol wird zum Sieden erhitzt und unter fortgesetztem Turbinieren allmählich mit ca. 25 g Zinkstaub und 10—15 g Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Die anfangs gelbe Lösung wird erst rot und dann

farblos. Einige Tropfen Natriumbisulfitleauge der Reaktionsflüssigkeit gegen Ende der Reduktion zugefügt, beschleunigen das Farbloswerden ungemein. Man filtriert heiß und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Aus den Filtraten scheidet sich beim Erkalten das *o*-Hydrazothioanisol ab. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von einer Spur Zinkstaub umkrystallisiert, erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmp. 104°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist *o*-Hydrazothioanisol leicht löslich. Auffallend ist seine relativ große Luftbeständigkeit. Die rein alkoholische Lösung oxydiert sich mit Luft sehr langsam, etwas rascher erfolgt die Oxydation in alkalisch-alkoholischer Lösung, wobei *o*-Azothioanisol vom Schmp. 156—158° entsteht.

o-Thio-dianisidin (Formel IV).

Man trägt fein pulverisiertes *o*-Hydrazothioanisol in kleinen Portionen in die zehnfache Menge 30-prozentiger Salzsäure ein und überläßt die Mischung sich selbst. Nach einigen Stunden verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Das Filtrat scheidet namentlich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure feine Nadeln von salzsaurem Thiodianisidin ab. Beim Behandeln desselben mit Ammoniak gewinnt man die freie Base, welche aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 110—112° krystallisiert. Aus Benzol erhält man *o*-Thiodianisidin in derben, stark lichtbrechenden Krystallen.

$C_{14}H_{16}N_2S_2$. Ber. C 60.87, H 5.8.
Gef. » 61.10, » 5.9.

o-Thiodianisidin färbt sich an der Luft und am Licht bald blaugrün. Sein salzsaures Salz hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot 2HCl$ und schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Seine Tetrazoverbindung gibt mit Salicylsäure einen auf Baumwolle direkt mit orange-gelbem, mit H-Säure einen mit blauem Ton ziehenden Farbstoff.

Das Diacetyl-thiodianisidin ist in heißem Alkohol schwer, leichter in heißem Eisessig löslich und stellt farblose, bald sich bläuende Nadeln vom Schmp. 245—247° dar.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.