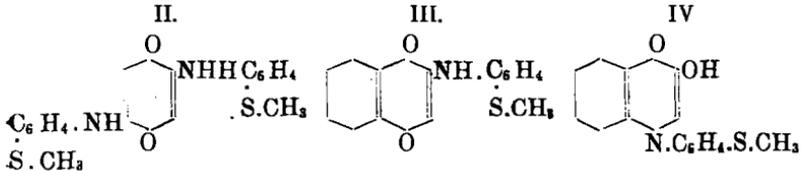


## 529. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1,4-Amino-thiophenol. II.

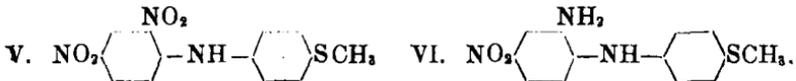
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 17. November 1910.)

Unsere weiteren Versuche<sup>1)</sup> beziehen sich auf das 1,4-Amino-phenyl-methyl-sulfid: I.  $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\cdot\text{CH}_3$ , welches wir nach verschiedenen Richtungen hin untersucht haben. Es hat sich dabei eine große Übereinstimmung des Sulfids mit dem Anilin ergeben; bei vielen Reaktionen macht sich das Vorhandensein der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe kaum bemerkbar. So reagiert das Aminosulfid (I.) mit Chinonen unter Bildung von Verbindungen, die sich von den korrespondierenden Anilinderivaten nur durch die intensivere Farbe bezw. durch Farbreaktionen unterscheiden. Dargestellt haben wir die Benzochinon-, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Naphthochinon-Verbindung, welche den folgenden Formeln entsprechen:

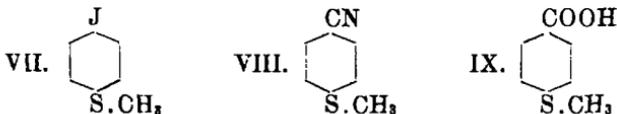


Auch mit Dinitro-chlorbenzol tritt das Aminosulfid (I.) leicht in Reaktion unter Bildung eines Diphenylaminderivats (V.), das durch partielle Reduktion in ein *o*-Phenylenderivat (VI.) übergeführt werden kann.



Beide Verbindungen gleichen durchaus den mit Hilfe von Anilin dargestellten; die Verbindung VI läßt sich durch salpetrige Säure in ein Azimidoderivat umwandeln, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

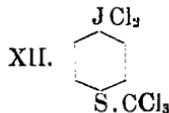
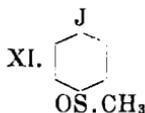
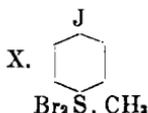
Ebenso bietet die Diazotierung des Aminosulfids (I.) keine Schwierigkeiten; das Diazoniumsalz ist sehr reaktionsfähig, es kann in bekannter Weise in das Jodid (VII.) und in das Cyanid (VIII.) übergeführt werden, aus welch' letzterem dann die Säure (IX.) dargestellt wurde.



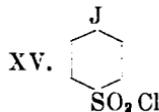
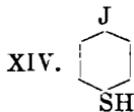
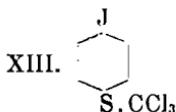
<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: Diese Berichte **42**, 3362 [1909].

Auch die Diazoamidoverbindung ist leicht zugänglich; wenig glatt verläuft dagegen die Reaktion beim Verkochen des Diazoniumsalzes. (Vergl. den experimentellen Teil.)

Näher untersucht haben wir die Jodverbindung (VII.); sie addiert leicht Brom unter Bildung eines Dibromids (X.), welches durch Wasser in das Sulfoxyd (XI) übergeht. Dasselbe Sulfoxyd entsteht bei der Oxydation des Jodids mit Salpetersäure; durch Bromwasserstoff wird es in das Dibromid (X.) umgewandelt.



Eigenartig ist das Verhalten des Jodids gegen Chlor; bei Ausschluß von Feuchtigkeit werden 2 Atome Chlor addiert und gleichzeitig tritt Substitution in der Methylgruppe ein; es entsteht eine Pentachlorverbindung, welche der Formel XII entspricht. Das addierte Chlor kann leicht entzogen werden; man erhält die Verbindung XIII, welche beim Erhitzen mit Anilin 1.4-Jod-thiophenol XIV und Triphenylguanidin gibt.



Schließt man dagegen die Feuchtigkeit nicht völlig aus, so erhält man das schon von Longmuir<sup>1)</sup> beschriebene Jodbenzol-sulfochlorid (XV.).

Die bei der Jodverbindung beobachtete Umwandlung der Gruppe S.CH<sub>3</sub> in S.CCl<sub>2</sub> steht nicht vereinzelt da; Zincke und Frohneberg<sup>2)</sup> haben bei anderen Methylsulfiden ähnliche Beobachtungen gemacht.

Es handelt sich hier jedenfalls um eine allgemein gültige Reaktion, welche von anderen noch vorhandenen Substituenten nicht beeinflusst wird<sup>3)</sup>; zusammen mit der Spaltung durch Anilin kann sie zur Um-

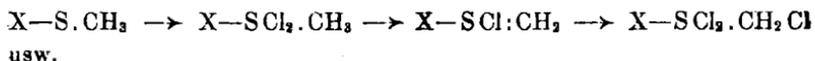
<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: diese Berichte **42**, 3362 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 2735 [1909]; **43**, 845 [1910].

<sup>3)</sup> Leicht geht auch das 1.4-Nitrophenyl-methyl-sulfid in eine dreifach gechlorte Verbindung: NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.CCl<sub>2</sub> über, welche in weißlichen Nadeln vom Schmp. 94° krystallisiert. Beim Erhitzen gibt sie Triphenylguanidin und *p*-Nitro-thiophenol, das sich leicht zum Disulfid oxydiert. Die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigt das Acetylamino-phenyl-methyl-sulfid; beim Chlorieren tritt ein Atom Chlor in die Phenylgruppe, und S.CH<sub>2</sub> geht in S.CCl<sub>2</sub> über. Die Verbindung: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.S.CCl<sub>2</sub> kry-

wandlung von aromatischen Methylsulfiden in Mercaptandienen.

Was den Verlauf der Chlor-Einwirkung angeht, so kann von einer einfachen Substitution wohl nicht die Rede sein; es wird sich vielmehr zunächst Chlor an das Schwefelatom anlagern, dann Salzsäure abspalten, wieder Chlor addieren und sich dieser Prozeß so lange wiederholen, bis  $S \cdot CH_3$  in  $S \cdot CCl_3$  übergegangen ist, entsprechend den folgenden Formeln:



### Experimenteller Teil.

#### *Einwirkung von 1.2-Aminophenyl-methyl-sulfid auf Chinone.*

Die betreffenden Chinone werden in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit der Aminoverbindung gekocht; die Reaktion tritt rasch ein, und beim Erkalten scheiden sich die Sulfmethyl-anilide aus.

#### Benzochinon-Derivat (Formel II).

Braunes, schwach grünstichiges Pulver, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, merklich in heißem Tetrachloräthan, aus dem es sich als feinkrystallinisches Pulver abscheidet. In konzentrierter Schwefelsäure mit tief blaugrüner Farbe löslich, während das nicht substituierte Dianilido-chinon sich fuchsinrot löst.

0.1348 g Sbst.: 0.1598 g  $BaSO_4$

$C_{20}H_{18}N_2S_2O_2$ . Ber. S 16.77. Gef. S 16.28.

#### $\alpha$ -Naphthochinon-Derivat (Formel III).

Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote, schön metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 164—165°, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. In Alkali ist es unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol tritt aber Lösung mit tief violetter Farbe ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls mit tief violetter Farbe, während die entsprechende Anilin-Verbindung sich kirschrot löst. Beim Kochen mit

stallisiert aus Benzol-Benzin in weißen Blättchen vom Schmp. 136°, und ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin. (Ber. C 33.86, H 2.21, S 10.05, Cl 44.46. Gef. C 33.66, H 2.49, S 10.24, Cl 44.52.) Anilin zersetzt die Verbindung beim Erhitzen unter Bildung von Triphenyl-guanidin und Acetylamino-chlor-thiophenol:  $C_2H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl \cdot SH$ , das sich aber leicht oxydiert und nur in Form seines Disulfids nachgewiesen werden konnte. Weißes, lockeres Pulver (aus Alkohol) vom Schmp. 181°. (Ber. S 15.98, Cl 17.67. Gef. S 15.79, Cl 17.78.)

Alkali tritt langsam Zersetzung unter Bildung von Oxy-naphthochinon ein.

0.1526 g Sbst : 0.1204 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. S 10.86. Gef. S 10.83.

*β*-Naphthochinon-Derivat (Formel IV).

Zur Reinigung löst man in siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Alkali und versetzt die heiße Lösung mit Eisessig. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in braunroten, prachtvoll goldglänzenden Blättchen und Nadeln vom Schmp. 242—243° ab. In Alkohol ist sie schwer löslich, leichter löst sie sich in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit tief braunvioletter Farbe, während die entsprechende Anilin-Verbindung eine schwach bräunliche Lösung gibt. Gegen Alkali verhält sich die schwefelhaltige Verbindung genau wie das Anilid; in verdünntem Alkali löst sie sich mit braunroter Farbe. Bei Anwendung von konzentriertem Alkali scheiden sich die Alkalisalze als tief braunrote, amorphe Massen aus. Gegen Eisessig ist die Schwefelverbindung viel beständiger als das Anilid<sup>1)</sup>; selbst bei längerem Erhitzen mit Eisessig auf 120—130° bleibt ein Teil unverändert, und es entsteht nur in geringer Menge das oben beschriebene *α*-Naphthochinon-Derivat. Auch die Überführung in Oxy-*α*-naphthochinon gelingt hier weniger leicht wie bei dem Anilid<sup>2)</sup>: man muß längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzen, um eine Spaltung zu erzielen.

0.1332 g Sbst.: 0.1042 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. S 10.86. Gef. S 10.82.

*Einwirkung von 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid auf Dinitro-chlor-benzol.*

4-[*o*, *p*-Dinitranilino-]phenyl-methyl-sulfid (Formel V).

Man kocht molekulare Mengen von Dinitrochlorbenzol, Aminophenyl-methyl-sulfid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Schön dunkel orangerote Nadeln oder dicke Blätter vom Schmp. 141°, in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich löslich. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt.

0.1375 g Sbst.: 0.1051 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. S 10.50. Gef. S 10.50.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1494 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1496 [1881]; 15, 280 [1882]; 14, 1664 [1881].

4-[*o*-Amino-*p*-nitranilino-]phenyl-methyl-sulfid  
(Formel VI).

15 g Dinitroverbindung werden fein gepulvert, mit 80 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und dann unter anhaltendem Umschütteln und ohne das Sieden zu unterbrechen, eine Lösung von 21 g krystallisiertem Natriumsulfid in der gleichen Menge Wasser rasch zugesetzt. Man läßt jetzt erkalten, setzt das doppelte Volumen Wasser zu, saugt das Ausgeschiedene nach einiger Zeit ab, wäscht erst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und krystallisiert aus heißem Alkohol um.

Dunkel braunrote Nadeln oder auch Blättchen, die dunkel violetten Metallglanz zeigen. Schmp. 128°. In Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief blaugrüner Farbe; mit Salpetersäure (1.4 g) entsteht eine bräunliche Lösung, die durch Wasser schmutzig weiß gefällt wird.

0.1359 g Sbst.: 0.1151 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 11.65. Gef. S 11.63.

*Diazoniumsalz und Umwandlungen.*

Das Diazoniumchlorid wurde aus dem salzsauren Amino-phenyl-methyl-sulfid in gebräuchlicher Weise dargestellt.

Die erhaltene Diazolösung gibt mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol in alkalischer Lösung tief rote Farbstoffe; beim Erhitzen zersetzt sie sich rasch unter Abscheidung brauner harziger Produkte; in kleiner Menge entsteht jedenfalls auch Oxyphenyl-methyl-sulfid. Sehr leicht gelingt der Ersatz der Diazogruppe durch Cyan und durch Halogen. Leicht läßt sich auch in bekannter Weise die zugehörige Diazoamidoverbindung:



darstellen; aus Benzin krystallisiert sie in schwach bräunlichen Nadeln vom Schmp. 99°.

1.4-Cyanphenyl-methyl-sulfid (Formel VIII).

Nach der Sandmeyerschen Methode dargestellt und durch Übertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Weiße Blättchen vom Schmp. 64°, in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1397 g Sbst.: 0.2189 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. S 21.49. Gef. S 21.52.

## 1.4-Sulfmethyl-benzoesäure (Formel IX).

Aus dem Nitril durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. 33-prozentiger Kalilauge) dargestellt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 192°, leicht löslich in Alkohol und in Aceton, weniger in Eisessig und in Äther, schwer löslich in Wasser.

0.1629 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1407 g Sbst.: 0.1927 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 57.10, H 4.80, S 19.07.

Gef. » 56.87, » 4.88, » 18.81.

## 1.4-Jodphenyl-methyl-sulfid (Formel VII).

Aus der Diazoverbindung mit Hilfe von Jodkalium in guter Ausbeute dargestellt. Zur Reinigung treibt man mit Wasserdämpfen über und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Weißer Blättchen vom Schmp. 38°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0.2758 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.2307 g Sbst.: 0.2147 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1662 g Sbst.: 0.1548 g AgJ.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SJ. Ber. C 33.61, H 2.82, S 12.83, J 50.75.

Gef. » 33.59, » 3.02, » 12.78, » 50.32.

Brom führt die Jodverbindung in ein Dibromid über, Salpetersäure oxydiert zum Sulfoxyd, Jodmethyl ist auch bei höherer Temperatur ohne Einwirkung; auch mit Magnesium konnte das Jodid in keiner Weise in Reaktion gebracht werden.

Dibromid (Formel X). Das Jodid wird in 5 Teilen Chloroform gelöst, die Lösung stark abgekühlt und in eine ebenfalls gekühlte Lösung von 1 Teil Brom in 2 Teilen Chloroform eingetragen. Das Dibromid scheidet sich in glänzenden, dunkelgranatroten Nadeln aus; es spaltet leicht Brom ab und geht wieder in das Jodid über, mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Sulfoxyd und Bromwasserstoff, eine Reaktion, die unkehrbar ist (vergl. unten).

0.4930 g Sbst., kurze Zeit im Vakuum getrocknet: 23.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfat.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SJ, Br<sub>2</sub>. Ber. Br 39.02. Gef. Br 38.29.

## 1.4-Jodphenyl-methyl-sulfoxyd (Formel XI).

Bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das oben beschriebene Dibromid, wird aber besser durch Oxydation des Jodids mit Salpetersäure dargestellt. Man trägt die Jodverbindung in kleinen Mengen in die 3—4-fache Menge Salpetersäure (1.5 spez. Gew.) unter

Abkühlen ein, läßt etwa 5 Minuten stehen, gießt auf Eis und kristallisiert das ausgeschiedene Sulfoxyd aus Benzin um.

Weißer Nadelchen vom Schmp. 112°, in Wasser und in Benzin in der Hitze ziemlich löslich, weniger in der Kälte, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther.

0.2831 g Sbst.: 0.3273 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1867 g Sbst.: 0.1665 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>JSO. Ber. C 31.58, H 2.65, S 12.05.

Gef. » 31.53, » 2.72, » 12.24.

Von Bromwasserstoff wird das Sulfoxyd in das oben beschriebene Dibromid übergeführt; man löst in 5 Teilen Chloroform, kühlt stark ab und leitet trocknen Bromwasserstoff ein; das Dibromid scheidet sich rasch in feinen Kryställchen ab.

#### *Einwirkung von Chlor auf Jodphenyl-methyl-sulfid.*

##### Jodidchlorid (Formel XII).

Das Jodphenyl-methyl-sulfid wird in 5 Teilen trocknen Chloroforms gelöst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam Chlor eingeleitet; es entwickelt sich bald Chlorwasserstoff, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Chlorids; man läßt die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit 10—12 Stunden stehen, saugt das abgeschiedene Chlorid ab und trocknet rasch im Vakuum.

Das Jodidchlorid bildet blaßgelbe Nadeln; es ist nicht sehr beständig und verliert leicht Chlor. In eine Jodosoverbindung hat es sich nicht überführen lassen, Natronlauge entzieht einfach das addierte Chlor unter Bildung von Hypochlorit und dem unten beschriebenen Trichlormethyl-sulfid.

0.3711 g Sbst.: 17.25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat. — 0.4674 g Sbst. einer anderen Darstellung: 21.75 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>SJCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>. Ber. 16.72. Gef. 16.48, 16.50.

##### 1.4-Jodphenyl-trichlormethyl-sulfid (Formel XIII).

Aus dem oben beschriebenen Jodidchlorid durch Abspaltung von Chlor dargestellt. Man löst das Jodidchlorid in Chloroform, übersättigt mit einer Jodkaliumlösung und setzt unter gutem Durchschütteln bis zur Entfärbung Thiosulfatlösung zu. Die Chloroformlösung wird dann abdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert.

Farblose, spießige Nadeln vom Schmp. 103°, leicht flüchtig und von schwachem, eigenartigem Geruch. Im Äthylalkohol schwer löslich, in Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich.

0.2482 g Sbst.: 0.2166 g CO<sub>2</sub>, 0.0269 g H<sub>2</sub>O. — 0.1882 g Sbst.: 0.1276 g BaSO<sub>4</sub>, 0.3541 g Halogensilber, daraus 0.3064 g AgCl.

$C_7H_4SJCl_3$ . Ber. C 23.78, H 1.14, S 9.07, J 35.90, Cl 30.10.

Gef. » 23.80, » 1.21, » 9.31, » 35.18, » 30.43.

Anilin zersetzt in der Wärme die Verbindung, es entsteht Triphenyl-guanidin und Jodphenyl-mercaptan.

#### 1.4-Jodphenyl-mercaptan (Formel XIV).

Die Trichlorverbindung wird in kleinen Mengen in nahezu siedendes Anilin eingetragen, noch kurze Zeit gekocht, das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand mit verdünntem Alkali erwärmt, wobei Triphenyl-guanidin ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird angesäuert und das ausgeschiedene Mercaptan aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Weiß, perlmutterglänzende Schuppen vom Schmp.  $85^\circ$ , in Wasser kaum löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1658 g Sbst.: 0.1661 g AgJ, 0.1667 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_5SJ$ . Ber. J 53.76, S 13.59.

Gef. » 54.13, » 13.81.

#### 1.4-Jodbenzol-sulfochlorid (Formel XV).

Jodphenyl-methyl-sulfid wurde in 10 Teilen Chloroform gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und dann lose verschlossen längere Zeit stehen gelassen. Das anfangs ausgeschiedene Jodidchlorid geht langsam in Lösung und ist schließlich ganz zersetzt. Man schüttelt mit Jodkaliumlösung, entfärbt mit Thiosulfat, läßt das Chloroform abdunsten und krystallisiert aus Benzol um.

Das Chlorid krystallisiert in dicken, weißen Blättern vom Schmp.  $84^\circ$ , es ist identisch mit dem von Lenz<sup>1)</sup> und von Longmuir<sup>2)</sup> aus *p*-Jodbenzol-sulfosäure dargestellten Chlorid.

0.1238 g Sbst.: 0.0970 g  $BaSO_4$ , 0.1557 g AgCl, AgJ.

$C_6H_4JSO_2Cl$ . Ber. Cl 11.72, J 41.95.

Gef. » 11.79, » 42.19.

Anilid. Durch Einwirkung von Anilin auf das Sulfochlorid in der Wärme dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Weiß, asbestartige Masse vom Schmp.  $143^\circ$ , leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Benzin.

0.1772 g Sbst.: 0.1180 g  $BaSO_4$ , 0.1172 g AgJ.

$C_{12}H_{10}NJSO_2$ . Ber. S 8.93, J 35.33.

Gef. » 9.14, » 35.74.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1135 [1877].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 92 [1895].