

225. K. Brand und A. Wirsing: Über Thiophenole II: Über *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid und seine Derivate.

(Eingegangen am 4. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ gelegentlich einer Mitteilung über das *o,o'*-Azophenyl-methylsulfid eine bequeme Methode zur Herstellung von Nitro-arylmercaptanen²⁾ aus den entsprechenden Dinitro-diaryl-disulfiden durch Reduktion mit Hilfe von Schwefelalkalien beschrieben. Da bei diesem Verfahren³⁾ die Alkalisalze der Nitro-arylmercaptane erhalten werden, so leistet es besonders dann gute Dienste, wenn es sich darum handelt, Nitromercaptane mit Halogenalkylen, Halogenfettsäuren usw. umzusetzen.

Zur Herstellung des für unsere Untersuchung erforderlichen *p*-Nitrophenyl-methylsulfids (IV) gingen wir vom *p*-Chlor-nitrobenzol (I) aus, das nach den Angaben von Blankisma⁴⁾ unter Berücksichtigung der von Wohlfahrt⁵⁾ gemachten Erfahrungen mit Hilfe von Natriumdisulfid in *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfid (II)

1) K. Brand, B. **42**, 3463 ff. u. 3988 [1909]. In der folgenden Arbeit bedienen wir uns der von Zincke angewandten Bezeichnungweise für aromatische Schwefelverbindungen, B. **41**, 185 [1911].

2) S. a. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R.-P. 228 868.

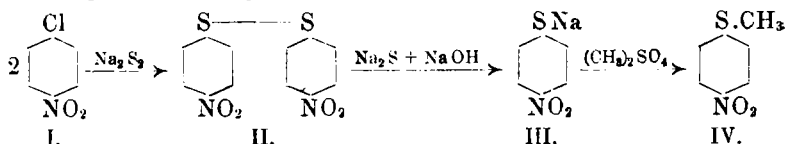
3) Das Verfahren ist in der Zwischenzeit von verschiedenen Seiten angewandt worden. Auch M. Claaß, B. **45**, 749, 754 [1912], hat sich desselben zur Herstellung der *o*-Nitro-thiophenyl-glykolsäure bzw. der Dinitro-thiophenyl-glykolsäure mit Erfolg bedient, ohne allerdings meine oben genannte Arbeit, in der die von ihm für die Herstellung des *o*-Nitrothiophenols angewandte Vorschrift beschrieben ist, zu zitieren. In einer darauffolgenden Arbeit, B. **45**, 1020 [1912], bezieht er sich bei der Herstellung des *o*-Nitrophenyl methylsulfids nur insofern auf meine Angaben, als er sagt: »nach Brand läßt sich *o*-Nitrothiophenol mit Dimethylsulfat glatt methylieren«. Der Vorzug der von mir gefundenen Darstellungsweise für Nitrothiophenoläther vor den früheren beruht aber nicht in erster Linie auf der Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel, sondern vielmehr auf der bequemen Art der Herstellung von Nitroarylmercaptanen. An diesem Reduktionsverfahren war außerdem auffallend, daß Schwefelalkalien die S—S-Gruppe leichter reduzieren als die Nitrogruppe. M. Claaß fand den Schmelzpunkt des *o*-Nitrophenyl-methylsulfids zu 58—60°. Ich habe schon in den Berichten **42**, 3988 [1909] meine frühere, durch einen Schreibfehler entstandene, unrichtige Angabe verbessert. *o*-Nitrophenyl-methylsulfid schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 64—65°, was mit den Befunden von F. Mayer, B. **42**, 3059 [1909], der 63—64° angibt, übereinstimmt.

Brand.

4) Blankisma, C. **1901**, I, 1363.

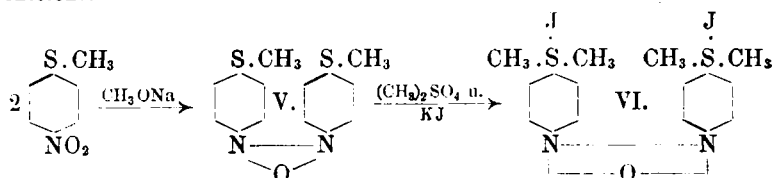
5) Wohlfahrt, J. pr. [2] **66**, 551 [1902].

verwandelt wurde. Dieses reduzierten wir in der früher angegebenen Weise mit Natriumsulfid und Natronlauge und methylierten das erhaltene *p*-Nitro-thiophenol-natrium (III) mit Dimethylsulfat:

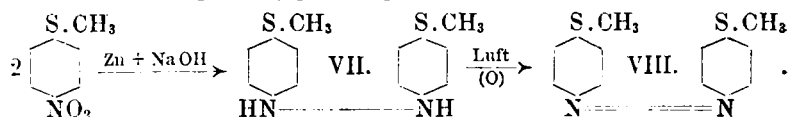


Beim Behandeln mit methylalkoholischem Natron geht *p*-Nitrophenyl-methylsulfid in *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid (V) über. Diese Verbindung hat insofern Interesse, als sie das schwefelhaltige Analogon des *p,p'*-Azoxy-anisols ist, welches beim Schmelzen die Erscheinung der flüssigen Krystalle zeigt. Beim *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid konnten wir Ähnliches nicht beobachten.

Dimethylsulfat führt *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid in das methylschwefelsaure Sulfonium-Salz (analog VI) über, aus dem mit Jodkalium das *p,p'*-Azoxyphenyl-dimethyl-sulfoniumjodid (VI) entsteht:



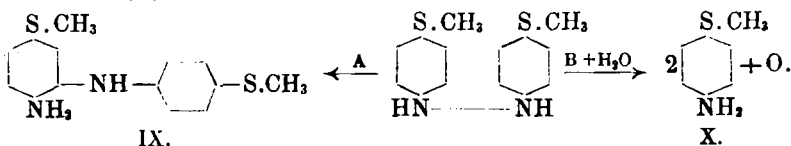
Zur Herstellung des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids (VIII) reduzierten wir das *p*-Nitrophenyl-methylsulfid mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung zum *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid (VII) und oxydierten dieses mit Luft in alkoholisch-alkalischer Lösung zum *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid (VIII):



Wir hatten gehofft, beim Behandeln des *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfids mit konzentrierter Salzsäure infolge von »Semidin-Umlagerung« zu einer Verbindung der Formel IX zu gelangen. Diese Erwartung wurde nicht erfüllt. Das aus *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid gewonnene basische Produkt erwies sich als das bereits bekannte *p*-Aminophenyl-methylsulfid¹⁾ (X). In der Hauptsache

¹⁾ Th. Zincke und P. Jörg, B. 42, 3362 [1909]; B. 44, 614 [1911]; s. a. O. Hinsberg, B. 39, 2427 [1906].

verläuft also die Einwirkung der Salzsäure auf *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid nicht in der durch den Pfeil A, sondern in der durch Pfeil B angegebenen Richtung:



Der bei dieser Reaktion verfügbar werdende Sauerstoff dient zur Bildung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid und anderen Oxydationsprodukten.

p,p'-Hydrazophenyl-methylsulfid verhält sich in dieser Hinsicht genau so wie das ihm analoge *p,p'*-Hydrazophenetol. Denn nach Jacobson und Fr. Meyer¹⁾ geht *p,p'*-Azophenetol bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure fast ausschließlich in *p*-Phenetidin über.

Wie der eine²⁾ von uns schon in der ersten Mitteilung berichtete, lösen sich die Azophenyl-thioäther in starken Säuren unter Bildung intensiv blau gefärbter Salze, während die Azophenoläther, wie z. B. *o*- und *p*-Azo-anisol und -phenetol mit starken Säuren intensiv rot gefärbte Lösungen geben. Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wirkt also auch hier bathochrom³⁾.

Es gelang uns, das schwefelsaure und trichlor-essigsäure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Form metallisch glänzender, grün-blauer Nadeln zu erhalten. Das chlorwasserstoffsäure Salz scheidet sich zwar beim Einleiten trockner Salzsäure in eine Lösung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Chloroform in prachtvoll metallglänzenden blauen Nadeln ab, aber diese verlieren schon beim Absaugen den Chlorwasserstoff. Mit Mercurichlorid, Ferrichlorid und Stannichlorid vereinigt sich chlorwasserstoffsäures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid zu prachtvoll krystallisierenden Doppelsalzen, die ebenfalls in fester Form erhalten werden konnten. Von Wasser werden alle genannten Salze in ihre Komponenten gespalten.

Das schwefelsaure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid hat die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, $2\text{H}_2\text{SO}_4$, das trichloressigsäure Salz entspricht der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, $2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$.

¹⁾ P. Jacobson und Fr. Meyer, A. 287, 219–220; s. a. A. 369, 1–40.

²⁾ Brand, B. 42, 3463 [1909].

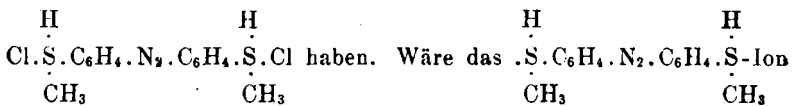
³⁾ H. Ley, die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen, S. 4. u. 5. Die genaue optische Untersuchung soll später ausgeführt werden.

Es fragt sich nun, welche Konstitution diesen Salzen zukommt und worauf die Farbenänderung von rot nach blau bei der Salz- bildung zurückzuführen ist.

Trichloressigsäures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid erwies sich in Trichloressigsäure, in der natürlich das Salz, wie schon die blaue Farbe der Lösung zeigt, nicht gespalten ist, als monomolekular. Da das salzsaure und schwefelsäure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid die gleiche Farbe haben wie das trichloressigsäure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid, so dürften auch sie monomolekular sein. Die mit der Salz- bildung des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids in Erscheinung tretende intensive Blaufärbung kann also ihren Grund nicht in einer mit der Salz- bildung verknüpften Polymerisation haben¹⁾.

Den auf Zusatz von Säuren zu *p*-Aminoazobenzol-Lösungen er- folgenden Farbumschlag führte man früher lediglich auf die Salz- bildung zurück²⁾, d. h. auf die Bildung des Ions $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_3$. Daß diese Auffassung nicht richtig ist, konnte Vorländer³⁾ beweisen. Würde die intensiv violettrote Farbe der sauren *p*-Aminoazobenzol- Lösungen den in diesen enthaltenen $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_3$ -Ionen zu- kommen, so sollten auch die letzteren konstitutiv analog gebauten $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3$ -Ionen eine ähnlich intensive Farbe besitzen. Dies ist aber nach Vorländer nicht der Fall.

Auch beim *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid kann die durch Säuren hervorgerufene intensive Blaufärbung ihren Grund nicht lediglich in der Salz- bildung, etwa in der Bildung des Sulfoniumsalzes der Formel



blau gefärbt, so sollte man eine gleiche Färbung auch bei dem ihm konstitutiv gleichen Ion $(CH_3)_2S.C_6H_4.N_2.C_6H_4.S(CH_3)_2$ erwarten.

Die Sulfoniumverbindungen der Formel $(CH_3)_2\overset{X}{\text{S}}.C_6H_4.N_2.C_6H_4.\overset{X}{\text{S}}(CH_3)_2$,

wo X das Anion Cl, Br, J, $SO_2(OCH_3)O$ sein kann, sind im festen Zustande ähnlich gefärbt wie das *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid, nämlich gelbrot, und auch ihre Lösungen sehen gelbrot aus.

Die Salz- bildung allein vermag also keine Erklärung für die in- tensive blaue Farbe der sauren *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid-Lösungen

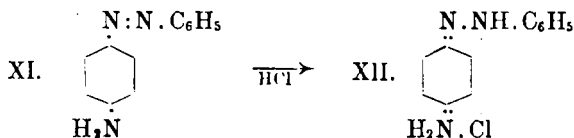
¹⁾ s. Hantzsch, B. 42, 2129 ff. [1909].

²⁾ F. Henrich, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, S. 192 ff.; H. Ley, l. c. S. 166.

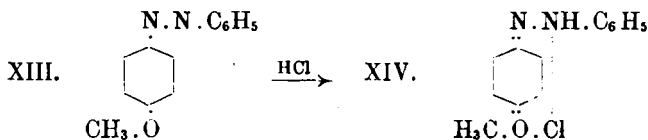
³⁾ Vorländer, B. 36, 1485 [1903]; A. 320, 116; Vorländer, A. Logothetis, A. J. Perold, A. 345, 303—314.

zu geben. Auch auf die Beteiligung der Azogruppe an der Salz-
bildung, etwa im Sinne der Formel $[\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{N}_2, \text{HCl}$, kann der
Farbenumschlag nicht zurückzuführen sein, denn nach Hantzsch¹⁾
sind die »Azosalze« der Azoverbindungen höchstens dunkelgelb gefärbt.

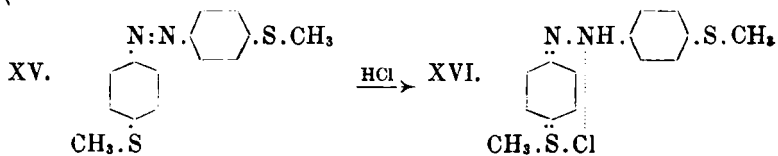
Auf Grund seiner umfangreichen chemischen und optischen Unter-
suchungen kommt Hantzsch¹⁾ zu dem Schluß, daß der von Säuren
hervorgerufene Farbenumschlag der *p*-Amino-azobenzol-Lösungen von
gelb nach violettrot eine Folge der mit der Salzbildung verknüpften
Konstitutionsänderung des Amino-azobenzols ist:



Aus dem »azoiden« *p*-Amino-azobenzol (XI) wird auf Zusatz von
Salzsäure »chinoides« *p*-Amino-azobenzol-Chlorhydrat (XII). Genau so
liegen nach Hantzsch auch die Verhältnisse beim *p*-Methoxy-azo-
benzol. Hier ist die Farbenänderung bei der Salzbildung auf den
Übergang des Azophenoläthers (XIII) in ein chinoides Oxoniumsalz
(XIV) zurückzuführen:

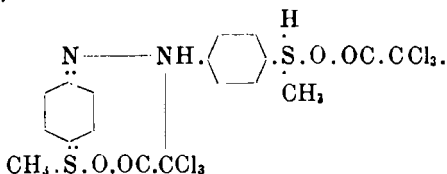


In Anlehnung an das eben Gesagte läßt sich auch beim *p,p'*-Azo-
phenyl-methylsulfid der auf Zusatz von Säuren erfolgende Farben-
wechsel mit einer infolge Bildung eines chinoiden Sulfoniumsalzes
(XVI) stattfindenden Konstitutionsänderung des *p,p'*-Azophenyl-methyl-
sulfid-Moleküls (XV) erklären:



¹⁾ A. Hantzsch und Hilscher, B. 41, 1171 [1908]; Hantzsch, B. 41, 1187 [1908]: Hier findet man auch die ältere Literatur über diesen Gegenstand; Hantzsch, B. 42, 2129 [1909]; 41, 2435 [1908]; s. a. Joh. Thiele, B. 36, 965 [1903]; J. T. Hewitt, B. 41, 1986 [1908]: Hier sind auch die übrigen Arbeiten Hewitts und seiner Mitarbeiter angeführt; vergl. Hewitt und Mitarbeiter, C. 1907, II, 1076—1078; 1909, II, 978 und 1222.

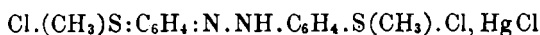
Trichloressigsäures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid hat die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, $2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$, es enthält also 1 Mol. Trichloressigsäure mehr, als zu der obiger Formel entsprechenden Salzbildung erforderlich ist¹⁾. Dies ist aber für die vorliegende Frage ohne grundsätzliche Bedeutung. Würde sich das zweite Mol. Trichloressigsäure wirklich an der Salzbildung beteiligen, so hätte dies lediglich zur Folge, daß die Formel XVI folgendermaßen modifiziert werden müßte:



Bei der Salzbildung würde also die eine $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe in eine chinoide, die andere in eine normale Sulfoniumsalz-Gruppe verwandelt werden. Nach dem oben Gesagten würde aber die zweite Gruppe ohne Einfluß auf den Farbenwechsel sein.

In ähnlicher Weise liegen auch die Verhältnisse beim schwefelsauren *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid.

Für *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid - Chlorhydrat-Quecksilberchlorid kommt eine der beiden Formeln:



und



in Betracht.

Mit Ferrichlorid bildet das salzsaure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid zwei verschiedene Doppelsalze. Das eine hat die Zusammensetzung $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{S} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, Fe Cl_3 . Es krystallisiert in grünen, metallisch glänzenden Blättchen und entsteht beim Versetzen einer Lösung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Eisessig mit Ferrichlorid. Das zweite bildet sich, wenn man zu der Lösung des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids in Eisessig Ferrichlorid und Salzsäure gibt. Es scheidet sich in blau-violetten Nadelchen mit grünem Metallschimmer ab. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



¹⁾ Auch *p*-Oxyazobenzol nimmt 2 Mol. trockne Salzsäure auf, wie A. Korczyński (B. 41, 4379 [1908]) fand. Aus Äther fällt dagegen nach Hantzsch (B. 42, 2134 [1909]) beim Einleiten von Bromwasserstoff das Monohydrobromid aus.

²⁾ K. A. Hofmann und K. Ott erhielten zwei unseren analoge Ferrichlorid-Doppelsalze des Tribenzyl-sulfoniumchlorids: $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{S Cl}$, Fe Cl_3 und $[(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{S Cl}]_2, \text{Fe Cl}_3$ (B. 40, 4930 [1907]).

Auch mit Stannichlorid bildet *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid zwei verschiedene Doppelsalze. Wir haben bisher nur das eine untersucht. Es entspricht der Formel: $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)\text{S} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3, \text{Sn Cl}_4$.

Experimenteller Teil.

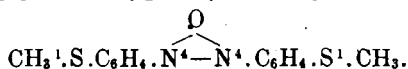
p,p'-Di-[nitro-phenyl]-disulfid, $\text{O}_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}^1 \cdot \text{S}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2^4$.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte in der von Blanksma¹⁾ angegebenen Weise unter Berücksichtigung der von Wohlfahrt²⁾ beschriebenen Beobachtungen. Den Angaben der beiden Autoren über die Eigenschaften des *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfids ist noch zuzufügen, daß die Kristalle des *p,p'*-Dinitro-diphenyldisulfids beim Erhitzen auf 139–140° im Schmelzpunktsröhrchen herumgeschleudert werden und dann glatt bei 181° schmelzen. Wahrscheinlich tritt bei 139–140° ein Zerfall der Kristalle in kleinere Aggregate ein.

p-Nitrophenyl-methylsulfid, $\text{O}_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3^1$.

Zur Herstellung der zuerst von Blanksma³⁾, später auch von F. Mayer⁴⁾ erhaltenen Verbindung verfahren wir in derselben Weise, wie Brand⁵⁾ bei der Darstellung der entsprechenden *o*-Verbindung. Wir fanden den Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyl-methylsulfids entsprechend den Angaben von Mayer zu 71–72°.

p,p'-Azoxyphenyl-methylsulfid,



Zu einer siedenden Lösung von 10 g metallischem Natrium in 100 ccm Methylalkohol wurden 15 g *p*-Nitrophenyl-methylsulfid gegeben. Unter Braunfärbung der Flüssigkeit geht letzteres in Lösung. Nach kurzem Sieden scheidet die Reaktionsflüssigkeit einen krystallinen Niederschlag ab, von dem nach dreistündigem Sieden abfiltriert wurde. Aus dem heißen Filtrat schieden sich beim Abkühlen kleine, gelbe Nadeln ab. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand — ein Gemisch von Ameisensäurem Natrium und *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid — wurde durch Waschen mit Wasser vom Ameisensäurem Natrium befreit und zusammen mit den aus dem obigen Filtrat abgeschiedenen Kristallen aus heißem Eisessig umkristallisiert. Das *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid wurde so in hellgelben Nadeln vom Schmp. 135–136° erhalten.

¹⁾ Blanksma, C. 1901, I, 1363.

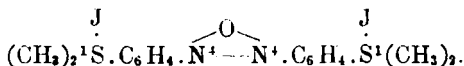
²⁾ Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 551 [1902]. ³⁾ Blanksma, R. 20, 400.

⁴⁾ F. Mayer, B. 42, 3050 [1909]. ⁵⁾ Brand, B. 42, 3464 [1909].

$C_{14}H_{14}N_2OS_2$. Ber. C 57.9, H 4.38, S 22.07.
Gef. » 57.8, » 5.14, » 22.3.

In heißem Eisessig ist *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid leicht, in kaltem dagegen weniger löslich. Auf Zusatz von Salzsäure darf sich die Lösung in Eisessig höchstens gelb-bräunlich färben¹⁾. Sind Spuren des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids zugegen, so wird die Lösung auf Zusatz von Salzsäure intensiv blau gefärbt. Auch in heißem Alkohol ist *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid relativ leicht löslich, weniger dagegen in kaltem.

p,p'-Azoxyphenyl-dimethylsulfoniumjodid,



1 g *p,p'*-Azoxyphenyl-methylsulfid wurde mit einem Überschuß von Dimethylsulfat auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erwärmt und dann das Reaktionsprodukt zur Beseitigung des überschüssigen Dimethylsulfats mehrmals mit Methylalkohol und Wasser versetzt und eingedampft. Schließlich wurde der Rückstand in etwa 20–30 ccm Wasser aufgenommen und die filtrierte Flüssigkeit mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium — das Mehrfache der berechneten Menge — versetzt. Sofort schied sich das Sulfoniumjodid in langen, hellgelben Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurden sie zur Analyse verwandt.

$C_{16}H_{20}N_2S_2J_2O$. Ber. J 44.17. Gef. J 43.5, 44.2.

In heißem Wasser ist *p,p'*-Azoxyphenyl-dimethylsulfoniumjodid leicht, in kaltem dagegen mäßig löslich. Bei Anwesenheit einer hohen Jod-Ionen-Konzentration nimmt die Löslichkeit des Sulfoniumjodids ganz beträchtlich ab. Fügt man daher zu einer gesättigten Lösung des Sulfoniumjodids in kaltem Wasser eine konzentrierte Jodkaliumlösung, so scheidet sich sofort eine reichliche Menge des Sulfoniumjodids in langen Nadeln ab. *p,p'*-Azoxyphenyl-dimethylsulfoniumjodid schmilzt unscharf bei 130–132° unter Zersetzung.

¹⁾ Auch *p*-Amino-azoxybenzol und *p,p'*-Azoxyanisol geben mit Salzsäure keine intensiven Färbungen. *p*-Amino-azoxybenzol-Chlorhydrat bildet nach den Angaben von Schmid, s. Beilstein 4, 1337, silberglänzende Blättchen. Über den Nachweis von *p,p'*-Azoanisol im *p,p'*-Azoxyanisol auf Grund des verschiedenen Verhaltens beider gegen Salzsäure s. R. Schenk und E. Eichwald, B. 36, 3873 [1903]. Man kann dieses Verhalten der genannten Azoxyverbindungen als Stütze für die chinoide Formel der Salze der entsprechenden Azoverbindungen heranziehen. Bei den Azoxyverbindungen ist der Übergang in die chinoide Form sicher sehr erschwert und hätte außerdem tiefgreifende chemische Veränderungen zur Folge. Selbstverständlich spielt hier aber auch der im Verhältnis zur Azogruppe viel schwächere chromophore Charakter der Azoxygruppe eine wesentliche Rolle.

p,p'-Hydrazophenyl-methylsulfid,
 $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$.

Zu einer siedenden Lösung von 17 g *p*-Nitrophenyl-methylsulfid in 300 ccm Alkohol wurden nach und nach unter kräftigem Rühren oder besser Schütteln 25 g Zinkstaub und 15 g Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, gegeben. Im Verlaufe der Reaktion wurde die anfangs gelbe Lösung rot und schließlich farblos. Nach dem Versetzen mit etwas Ammoniumsulfid-Lösung wurde die Reaktionsflüssigkeit in kaltes Wasser filtriert. Das *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid schied sich hierbei in schwach gelb gefärbten, fast farblosen Krystallen ab, die rein genug waren, um für die meisten Zwecke Verwendung finden zu können.

Für die Analyse wurde reines *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid aus der entsprechenden reinen Azoverbindung durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung gewonnen. Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit geschah in der eben beschriebenen Weise. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden erst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurden sie analysiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 60.87, H 5.8.
 Gef. » 60.56, » 6.59.

In Benzol löst sich *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid außerordentlich leicht, schwer hingegen in Petroläther. Aus einer Mischung von Benzol und Petroläther kann man es umkrystallisieren und in farblosen Krystallen gewinnen. Es schmilzt bei 104°. Die alkoholische Lösung des *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfids scheidet beim Einleiten von Luft in Gegenwart von etwas Alkali das bei 177—178° schmelzende *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid ab.

Einwirkung von Salzsäure auf *p,p'*-Hydrazophenyl-
 methylsulfid.

2 Tle. rohes Hydrazophenyl-methylsulfid wurden mit 15 Tln. konzentrierter Salzsäure unter ständigem Umrühren und Ersatz der verdampfenden Salzsäure auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Die mit Wasser verdünnte, blau gefärbte Reaktionsmasse wurde aufgeköcht — event. unter Zusatz von etwas Tierkohle — und von dem ungelösten Rückstand abfiltriert. Dieser wurde nochmals mit Wasser ausgeköcht und beide Filtrate mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich schwach blau gefärbte, lange Nadeln ab. Sie wurden abgesaugt und nochmals unter Zusatz von etwas Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. So wurden sie rein weiß erhalten. Bei 215—220° zersetzen sie sich.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NS, HCl}$. Ber. Cl 20.19. Gef. Cl 19.97.

Das Salz ist, wie sich bei weiterer Untersuchung ergab, mit dem zuerst von Zincke und Jörg¹⁾ beschriebenen *p*-Aminophenyl-methylsulfid-Chlorhydrat identisch.

Zur Herstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und der Ätherauszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Bei etwa 15 mm Druck und 140–143° ging das *p*-Aminophenyl-methylsulfid als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über. An der Luft färbte es sich aber sehr rasch braun. Es zeigte also alle von Zincke und P. Jörg für das *p*-Aminophenyl-methylsulfid (s. o.) angegebenen Eigenschaften.

C_7H_9NS . Ber. S 23.09. Gef. S 22.4.

Zur weiteren Identifizierung verwandelten wir einen Teil des *p*-Aminophenyl-methylsulfids durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Acetylprodukt. Das aus heißem Wasser umkrystallisierte, in Form farbloser, glänzender Nadeln oder Blättchen erhaltene *p*-Acetaminophenyl-methylsulfid schmolz entsprechend den Angaben von Hinsberg²⁾ und von Zincke und Jörg³⁾ bei 128°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

$C_9H_{11}ONS$. Ber. S 17.69. Gef. S 18.04.

Molekulargewichts-Bestimmung. Angew. Sbst.: 0.1857 g, Sdp.-Erh.: 0.115°. — Angew. Sbst.: 0.4575 g, Sdp.-Erh.: 0.33°. — Benzol: 19.8 g.

$C_9H_{11}ONS$. Ber. M 181. Gef. M 212, 182.

Man kann das *p*-Acetaminophenyl-methylsulfid auch durch Behandeln der wäßrigen Lösung des salzsauren *p*-Aminophenyl-methylsulfids mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten.

Eine zum Vergleich nach Zincke und Jörg hergestellte Probe von *p*-Acetaminophenyl-methylsulfid erwies sich als mit unserem aus dem *p,p'*-Hydrazophenyl-methylsulfid erhaltenen identisch (Mischprobe).

p,p'-Azophenyl-methylsulfid,
 $CH_3^1.S.C_6H_4.N^4.N^4.C_6H_4.S^1.CH_3$.

Zur Herstellung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid wurde *p*-Nitrophenyl-methylsulfid in der oben angegebenen Weise mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert. In die siedende, vom ungelösten Zinkstaub usw. abfiltrierte farblose Hydrazophenyl-methylsulfid-Lösung wurde unter ständigem Erwärmen einige Stunden lang Luft geleitet. Hierbei schied sich der größte Teil des gebildeten *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids in

¹⁾ Th. Zincke und P. Jörg, B. 42, 3368 [1909].

²⁾ O. Hinsberg, B. 39, 2427 [1906].

³⁾ Th. Zincke und P. Jörg, B. 42, 3362 [1909]; 44, 614 [1911].

gelbroten Blättchen aus, die abgesaugt und mit Alkohol und wenig Wasser gewaschen wurden. *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid kann sowohl aus Eisessig, Benzol als auch aus Essigester umkrystallisiert werden. Namentlich aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel scheidet es sich in schön ausgebildeten Krystallen ab. *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid löst sich leicht in heißem Eisessig, Benzol, Toluol, Essigester, etwas schwerer in heißem Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Aceton. Schwer löslich ist es in Äther, Methylalkohol und Petroläther. Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen schon in der Kälte reichliche Mengen des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids auf. Es schmilzt bei 177—178° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

$C_{14}H_{14}N_2S_2$. Ber. C 61.31, H 5.11, S 23.35.
Gef. » 61.7, » 5.51, » 23.45.

Mit konzentrierten Mineralsäuren und starken organischen Säuren, z. B. mit Di- und Trichloressigsäure, gibt *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid tief blaue Lösungen. Diese Färbung gestattet den Nachweis von Spuren der Verbindung. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Chloroform scheiden sich prachtvoll metallglänzende, blaue Nadeln des salzsauren *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids ab. Sie verlieren aber schon beim Absaugen ihren Chlorwasserstoff.

Schwefelsaures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid,
 $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot (CH_2)S : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3, H_2SO_4$.

Man löst *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in möglichst wenig heißem Eisessig und fügt zu dieser Lösung die entsprechende Menge konzentrierte Schwefelsäure. Beim Abkühlen der heißen Lösung scheiden sich prachtvoll metallisch glänzende, grüne Nadeln aus der tiefblauen Lösung ab. Man saugt sie rasch ab und wäscht sie mit trockenem Chloroform nach. Sie wurden nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure analysiert. Das Salz wurde zu diesem Zwecke rasch abgewogen — es zieht an der Luft Feuchtigkeit an — und mit Wasser aufgeköcht, wobei es vollständig in seine Komponenten gespalten wurde. Die Schwefelsäure wurde nun mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge titriert. Durch eine besondere Bestimmung der Schwefelsäure überzeugten wir uns, daß die erhaltenen Resultate von anhaftendem Eisessig nicht beeinflusst waren.

$C_{14}H_{14}N_2S_2, 2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 40.2. Gef. H_2SO_4 38.2, 38.4.

Wenn man berücksichtigt, daß wir das Salz nicht umkrystallisieren konnten, und daß es sehr rasch an der Luft Wasser anzieht, dürften die gefundenen Werte für den vorliegenden Fall genügend sein, um so mehr, als bei Annahme eines Mols H_2SO_4 auf ein Mol Azophenyl-methylsulfid beträchtlich weniger Schwefelsäure hätte gefunden werden müssen.

Trichlor-essigsäures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid,
 $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)\text{S} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3, \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$.

2 g *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid wurden in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst und hierzu eine heiße Lösung von 2 g Trichloressigsäure in wenig Chloroform gegeben. Beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung schied sich das trichloressigsäure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Nadeln mit prachtvoll grünem Metallglanz ab, die schön krystallisiertem Fuchsin ähneln. Sie wurden abgesaugt, mit trockenem Chloroform gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse wurde genau so ausgeführt wie beim schwefelsauren Salze.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_2, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$.

Ber. $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ 54.4. Gef. $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ 53.7, 53.8.

Von Wasser und feuchter Luft wird das Salz sehr rasch zersetzt, deshalb muß seine Herstellung in einem von Wasserdämpfen freien Raume vorgenommen werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 168°.

Wir haben versucht, das Molekulargewicht des Salzes in Phenol und anderen Lösungsmitteln zu ermitteln. Aber schon die gelbrote Lösung des Salzes in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln zeigte uns, daß ein Zerfall des trichloressigsäuren Salzes in seine Komponenten eingetreten war. Wir wandten deshalb schließlich als Lösungsmittel Trichloressigsäure, in der natürlich diese Übelstände wegfielen, an. Da wir die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Trichlor-essigsäure in der uns zugänglichen Literatur nicht finden konnten, so haben wir sie an der von uns benutzten reinen Kahlbaumschen Trichloressigsäure ad hoc bestimmt, ohne damit einer genauen Ermittlung dieser Größe mit einer präziseren Einrichtung, als sie uns zur Verfügung stand, vorgreifen zu wollen. Von mehreren Versuchsreihen, die fast dieselben Resultate ergaben, sei eine mitgeteilt:

Trichloressigsäure: 44.93 g, Naphthalin: 0.2915 g, Depression 0.62°. — Naphthalin: 0.56 g, Depression: 1.16°.

G: 122.3, 119.1. Mittelwert: 120.7.

Molekulargewichts-Bestimmung des trichloressigsäuren Azophenyl-methylsulfids:

I. Trichloressigsäure: 37.1 g, Sbst.: 0.1955 g, Depression: 0.14°. — Sbst.: 0.4305 g, Depression: 0.29°. — Sbst.: 0.6453 g, Depression: 0.45°.

II. Trichloressigsäure: 50.16 g, Sbst.: 0.2515 g, Depression: 0.12°.

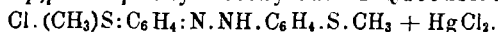
Der Berechnung wurde G = 121 zugrunde gelegt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_2, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. Ber. M 601. Gef. M 451, 485, 464, 505.

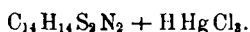
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_2, \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. Ber. M 437.

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Molekulargewichte für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_2, \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ besser als für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{N}_2, 2\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß das zweite Mol Trichloressigsäure nur lose an *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid gebunden ist, wie es die Formel unter der Überschrift zum Ausdruck bringt. Wichtig für die vorliegende Untersuchung ist, daß das trichlor-essigsäure *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Trichlor-essigsäure sicher monomolekular ist.

Salzsaures *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid-Quecksilberchlorid.



Zu einer heißen Lösung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in 40 ccm Eisessig wurden 4 g Mercurichlorid gegeben und die Flüssigkeit nochmals aufgekocht. Die siedende Lösung wurde filtriert und das Filter mit 20 ccm heißem Eisessig nachgespült. Das Filtrat wurde noch mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und nochmals aufgekocht. Es schieden sich schön indigoblaue Krystalle ab, die nach dem Absaugen auf Ton abgepreßt und analysiert wurden.

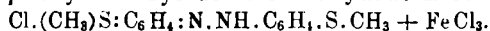


Ber. Hg Cl₂ 46.6, HCl 6.27, C₁₄H₁₄N₂S₂ 47.13.

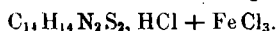
Gef. » 46.48, 46.45, » 6.8, 6.16, » 46.9.

Von Wasser wird das Doppelsalz in seine Bestandteile zerlegt.

p,p'-Azophenyl-methylsulfid-chlorhydrat-Eisenchlorid.



1 g *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid wurden in 40 ccm heißem Eisessig gelöst und hierzu eine Lösung von 3.5 g Ferrichlorid in wenig Eisessig gegeben. Nach dem Aufkochen der Mischung wurde filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat prachtvoll grüne, metallisch glänzende Krystallblättchen ab. Sie wurden abgesaugt und nach dem Abpressen auf Ton im Exsiccator getrocknet. Ohne Zersetzung läßt sich das Salz nicht umkrystallisieren.

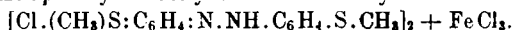


Ber. Cl 29.24, Fe 11.86, C₁₄H₁₄N₂S₂ 58.05.

Gef. » 30.41, 29.81, 29.83, » 11.91, 12.29, 12.62, » 57.02.

Von Wasser wird das Salz sofort in seine Komponenten gespalten.

Di-*p,p'*-Azophenyl-methylsulfid-chlorhydrat-Eisenchlorid.



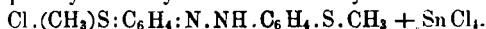
1 g *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid wurde in 40 ccm heißem Eisessig gelöst und hierzu eine Lösung von 3.5 g Eisenchlorid und 10 ccm konzentrierter Salzsäure in wenig Eisessig gegeben. Beim Abkühlen schied sich das Doppelsalz in blauvioletten Nadelchen ab, die grünen Metallschimmer zeigten. Es wurde abgesaugt und nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsiccator direkt analysiert.

(C₁₄H₁₄N₂S₂HCl)₂ + FeCl₃. Ber. Fe 7.16, Cl 22.07.

Gef. » 8.22, 7.93, 7.24, » 22.49, 21.7, 22.02.

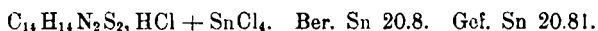
Von Wasser wird das Salz in seine Bestandteile zerlegt.

p,p'-Azophenyl-methylsulfid-chlorhydrat-Zinnchlorid.



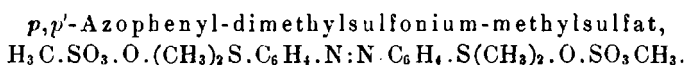
1 g *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid wurde mit 80 ccm Eisessig und einigen ccm Zinntetrachlorid aufgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich grüne, metallisch glänzende Blättchen ab, die nach dem Absaugen auf Ton

abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurden. Wir führten von diesem Salze nur die Zinnbestimmung aus, indem wir es mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr erhitzen und SnO_2 zur Wägung brachten:

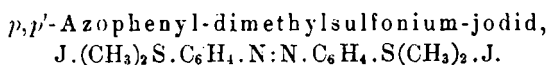
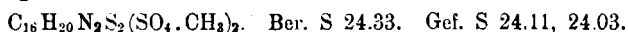


Wir werden auf dieses Salz später noch einmal zurückkommen. Setzt man zu der Lösung von *p,p'*-Azophenyl-methylsulfid in Eisessig Zinnchlorid und konzentrierte Salzsäure, so erhält man ein Salz von anderem Aussehen als das eben beschriebene. Hierüber werden wir später Mitteilung machen.

Auch *p,p'*-Azophenyl-äthylsulfid bildet mit Mineralsäuren Salze bzw. mit Metallchloriden und Salzsäure Doppelsalze, mit deren Untersuchung wir zurzeit beschäftigt sind, sie scheinen aber noch viel weniger beständig zu sein als die des *p,p'*-Azophenyl-methylsulfids.



Fein pulverisiertes Azophenyl-methylsulfid wurde mit einem Überschuß von Dimethylsulfat auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die anfangs blaue Farbe der Reaktionsmasse in rot übergegangen war und sich eine Probe in Wasser vollständig auflöste. Durch wiederholtes Übergießen mit Methylalkohol und Verdampfen desselben wurde das Reaktionsprodukt von dem unveränderten Dimethylsulfat befreit. Beim Verreiben mit Methylalkohol und Äther wird die Sulfoniumverbindung schließlich krystallin. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton erhält man sie beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in derben, roten Krystallen. In Wasser ist das Sulfoniummethylsulfat sehr leicht löslich, die Lösungen sehen gelb bis orangerot aus. Erhitzt, beginnt es sich bei 170° zu zersetzen und verkohlt bei $185-190^\circ$.



p,p'-Azophenyl-methylsulfid wurde genau so wie bei dem eben beschriebenen Versuche mit Dimethylsulfat behandelt. Nach Beseitigung des überschüssigen Dimethylsulfats wurde aber die Reaktionsmasse in Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Beim Versetzen des Filtrats mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung schieden sich feine, gelbbraune Nadeln des Sulfoniumjodids ab. Sie wurden aus heißem — aber nicht kochendem — Wasser umkrystallisiert und so von gelbroter Farbe erhalten.



In heißem Alkohol löst sich das Sulfoniumjodid mäßig, in kaltem Alkohol sehr schwer. Beim Erhitzen spaltet es Methyljodid ab und

schmilzt dann bei 174—175°; Azophenyl-methylsulfid schmilzt bei 177—178°.

p,p'-Azophenyl-dimethylsulfonium-bromid,
 $\text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}$.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte in derselben Weise wie die des Jodids. Das Sulfoniumbromid ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das Jodid. Es wurde deshalb aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol umkrystallisiert und so in gelbbraunen Nadeln erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 34.48. Gef. Br 34.47, 34.51.

Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol sind gelb bis orange gefärbt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wird es erst graugrün, dann aber bei 140° wieder gelbrot und schmilzt bei etwa 174°.

Das entsprechende Sulfoniumchlorid ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. Es wurde deshalb nur in Lösungen erhalten. Diese sind ebenfalls gelb bis orange gefärbt.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Landesuniversität.

226. Oskar Baudisch und Erwin Mayer: Lichtchemische Vorlesungsversuche von pflanzenphysiologischem Interesse. (III. Lichtchemische Mitteilung.)¹⁾

(Eingegangen am 25. Mai 1912.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß durch lichtchemische Versuche mit Nitraten und Nitriten die Schimpersche Anschauung³⁾, daß die Nitrat-Assimilation ein lichtchemischer Prozeß ist, wieder größere Bedeutung erlangt hat. Ich habe ferner auf Grund unserer lichtchemischen Beobachtungen bezüglich der Bildung von Nitroso-methylalkohol, Formhydroxamsäure und Nitromethan aus Gemischen von Formaldehyd (bezw. Methylalkohol) und Kaliumnitrat eine neue Hypothese über die Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in grünen Pflanzen aufgestellt, die den Charakter einer Arbeitshypothese trägt⁴⁾. Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben sich nun einige lichtchemische Reaktionen ergeben, die sich dadurch auszeichnen, daß sie in wenigen Sekunden und Minuten durch Farbenreaktionen deutlich sichtbar gemacht werden können und sich deshalb als Vorlesungsversuche außerordentlich gut eignen.

¹⁾ II. lichtchem. Mitteilung: Berichte der Sitzung der Schweiz. Naturforschergesellschaft in Solothurn. 1911.

²⁾ B. 44, 1009 [1911].

³⁾ Bot. Ztg. 46; Flora 73 [1890].

⁴⁾ Zentralbl. f. Bakt., Parasit. u. Infekt. 32, 511 [1912].