

82. Hans Lecher (gemeinsam mit Fritz Holschneider, Karl Köberle, Walter Speer und Paul Stöcklin): Phenyl-schwefelchlorid (II.)¹⁾.

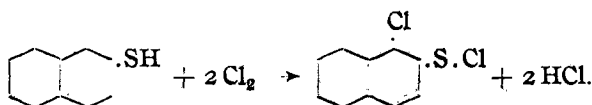
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. Januar 1925.)

I. Zur Darstellung des Phenyl-schwefelchlorids und einiger analoger Verbindungen.

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben Lecher und Holschneider Herstellung und Eigenschaften des Phenyl-schwefelchlorids, $C_6H_5 \cdot S \cdot Cl$, beschrieben. Die Darstellung durch Einwirkung von Thio-phenol auf Chlor in geringem Überschuß hat sich bei zahlreichen Versuchen durchaus bewährt²⁾; nur bei schlechter Kühlung und zu langer Einwirkung großer Chlormengen wurde in einigen wenigen Fällen ein kernchloriertes Phenyl-schwefelchlorid von höherem Siedepunkt erhalten. Man kann auch Diphenyl-disulfid durch Chlor zum Phenyl-schwefelchlorid aufspalten: $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 + Cl_2 \rightarrow 2 C_6H_5 \cdot S \cdot Cl$; aus den in unserer ersten Mitteilung erörterten Gründen ist aber diese Umsetzung heikler und liefert wesentlich schlechtere Ausbeuten.

Durch Einwirkung von Thio-*p*-kresol auf Chlor: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH + Cl_2 \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot Cl + HCl$ erhielten wir in glatter Reaktion das *p*-Tolyl-schwefelchlorid, welches dem Phenylderivat sehr ähnlich ist. Dagegen hat sich unser Verfahren in der Naphthalin-Reihe wegen der leichteren Substituierbarkeit des Kerns nicht bewährt; bringt man eine Lösung von Thio- β -naphthol zu überschüssigem Chlor, so erhält man hauptsächlich 1-Chlor-naphthalin-2-sulfensäurechlorid:



Hier haben Zincke und Eismayer³⁾ durch Einleiten von Chlor in die Mercaptan-Lösung, d. h. durch Einwirkung von Chlor auf das Disulfid¹⁾, das β -Naphthyl-schwefelchlorid, allerdings in ganz unreinem Zustand, erhalten.

Ersetzt man in den Reaktionen, welche uns zum Phenyl-schwefelchlorid geführt haben, Chlor durch Brom, so entsteht Phenyl-schwefelbromid:



denn aus der nach 1) erhaltenen Lösung erhielten wir durch Umsetzung mit Diäthylamin nach 2) in schlechter Ausbeute Benzol-[sulfensäure-diäthylamid]. Das Phenyl-schwefelbromid erwies sich als sehr zersetzlich; da seine Verwendung somit keine präparativen Vorteile bietet, haben wir auf die jedenfalls schwierige Isolierung verzichtet.

Übrigens ist auch das Phenyl-schwefelchlorid weniger beständig, als man auf Grund der einfachen und glatten Darstellung und Isolierung an-

¹⁾ I. Mitteilung: B. 57, 755 [1924].

²⁾ Es empfiehlt sich, das Chlorierungs-Gefäß vor Licht zu schützen.

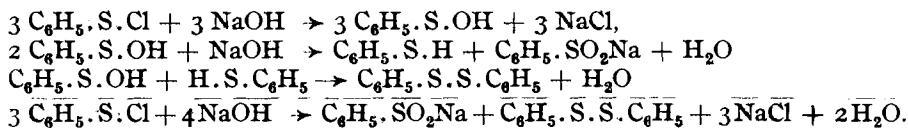
³⁾ B. 51, 751 [1918].

nehmen sollte. Destilliert man ein Präparat, welches einige Tage alt ist, so erhält man nicht mehr ganz die ursprüngliche Menge an reinem Produkt⁴⁾.

2. Umsetzungen des Phenyl- und *p*-Tolyl-schwefelchlorids.

Viele Reaktionen und Derivate von nitrierten und halogenierten Aryl-schwefelchloriden sind von Zincke⁵⁾ beschrieben worden. Die von uns erhaltene Stammsubstanz, das Phenyl-schwefelchlorid, unterscheidet sich von den Zinckeschen Chloriden durch geringere Festigkeit und größere Reaktionsfähigkeit der S-Cl-Bindung; sie erinnert wie in ihrer Farbe so auch bei manchen Umsetzungen an das Schwefeldichlorid, SCl₂.

Zunächst haben wir einige wichtigere Reaktionen von Zincke auf den Stammkörper übertragen. Die Hydrolyse durch wäßriges Alkali liefert auch hier Disulfid und sulfinsaures Salz. Jedenfalls erfolgt zuerst Bildung der Benzol-sulfensäure, die sich in alkalischem Medium zu benzol-sulfinsaurem Salz und Thio-phenol, welches auch in geringer Menge beobachtet wird, disproportioniert⁶⁾; durch Kondensation von Thio-phenol mit Benzol-sulfensäure entsteht dann Diphenyl-disulfid:



Die Umsetzung von Phenyl-schwefelchlorid mit Natriummethylat liefert in schlechter Ausbeute den Methylester der Benzol-sulfensäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + \text{NaOCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{OCH}_3 + \text{NaCl}$. Phenol gibt in wenig glatter Reaktion *p*-Oxy-diphenylsulfid, welches wir wie Hinsberg⁷⁾ in Form des Methyläthers isolierten: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Mit benzol-sulfinsaurem Silber setzt sich Phenyl-schwefelchlorid zum Diphenyl-disulfoxyd um: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Ag} + \text{Cl} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{AgCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{S}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Von den Zinckeschen Reaktionen der Aryl-schwefelchloride haben wir sonst nur noch die Einwirkung auf Ammoniak und Amine eingehender untersucht, da die entstehenden Amide der Benzol- und *p*-Toluol-sulfensäure z. T. große Bedeutung für die Radikalchemie besitzen⁸⁾. Die Umsetzung des Phenyl-schwefelchlorids mit Ammoniak führt hauptsächlich zum wichtigen Imid der Benzol-sulfensäure: $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + 3 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S})_2\text{NH} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$.

Das Amid haben wir auch unter günstigsten Bildungsbedingungen nicht beobachten können. Anilin liefert dagegen in glatter Reaktion das Phenylamid der Benzol-sulfensäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

⁴⁾ Bei mehrwöchigem Aufbewahren kann durch gebildeten Chlorwasserstoff Druck in den Gefäßen entstehen!

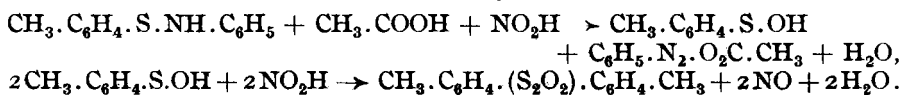
⁵⁾ Zusammenstellung der Literatur: B. 55, 1474—1475 [1922].

⁶⁾ vergl. Fromm und Wittmann, B. 41, 2269 [1908].

⁷⁾ B. 36, 107 [1903].

⁸⁾ vergl. die zweite der nachstehenden Abhandlungen („Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, IX“).

p-Tolyl-schwefelchlorid reagiert natürlich in analoger Weise. Diese Anilide werden in Eisessig-Lösung durch salpetrige Säure glatt in Diazoniumsalz und Disulfoxyd übergeführt:

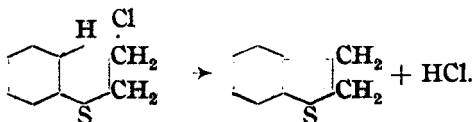


Weiterhin haben wir mit dem Phenyl- bzw. *p*-Tolyl-schwefelchlorid einige Reaktionen durchgeführt, die bei den übrigen Aryl-schwefelchloriden noch unbekannt waren.

So gibt Phenyl-magnesiumbromid mit Phenyl-schwefelchlorid Diphenylsulfid, mit *p*-Tolyl-schwefelchlorid Phenyl-*p*-tolyl-sulfid; z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} + \text{Cl} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{ClMgBr}$. Diese sauberen Reaktionen kommen auch als Darstellungsweisen für aromatische Thioäther in Betracht.

Während des großen Krieges wurde in verschiedenen Ländern durch Anlagerung von Schwefeldichlorid an Äthylen der Gaskampfstoff Bis- $[\omega$ -chlor-äthyl]-sulfid hergestellt: $2\text{H}_2\text{C}:\text{CH}_2 + \text{SCl}_2 \rightarrow \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Auch das Phenyl- und *p*-Tolyl-schwefelchlorid lagern sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an Äthylen an und geben Phenyl^{*)}- bzw. *p*-Tolyl- $[\omega$ -chlor-äthyl]-sulfid; z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{C}:\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. — Das *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid addiert sich erst bei 100° an Äthylen zum *o*-Nitrophenyl- $[\omega$ -chlor-äthyl]-sulfid: $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{C}:\text{CH}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Wir haben versucht, das $[\omega$ -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid durch eine intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion in 2,3-Dihydro-thionaphthen zu verwandeln:



Sowohl bei Verwendung von Aluminiumchlorid wie von Phosphorpentoxyd als Katalysator erhielten wir jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern unerfreuliche harzige Massen. Wir haben endlich auch Friedel-Craftssche Reaktionen mit Phenyl- und *p*-Tolyl-schwefelchlorid selbst versucht. Diese Versuche hatten kein befriedigendes Ergebnis; z. B. ließ sich die Kondensation zweier Moleküle Phenyl-schwefelchlorid zu Thianthren mit Aluminiumchlorid nicht erreichen; auch hier entstanden unerquickliche, amorphe Reaktionsprodukte.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Phenyl-schwefelchlorid aus Diphenyldisulfid und Chlor.

(Bearbeitet von Fritz Holschneider = Ho.)

In eine Lösung von 5 g Diphenyldisulfid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde ohne Kühlung ein langsamer Strom von trockenem Chlor geleitet, bis die Lösung deutlich nach Chlor roch (etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde.). Während der Reaktion färbte sich die Flüssigkeit dunkelorange; eine Temperatursteigerung wurde nicht beobachtet. Nach 1-stdg. Verweilen bei Zimmertemperatur wurden im Wasserstrahl-Vakuum über-

*) Steinkopf, Herold und Stöhr, B. 53, 1007 [1920].

schüssiges Chlor und Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Der Rückstand wurde unter 3 mm Druck fraktioniert. Zwischen 58 und 60° (korr.) gingen 4.05 g Phenyl-schwefelchlorid (61% d. Th.) über, dann folgte bei 76° ein Nachlauf (gegen 2 g) mit kernchlorierten Produkten.

p-Tolyl-schwefelchlorid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}\cdot\text{Cl}$ (Ho.).

Die Darstellung erfolgte aus Thio-*p*-kresol und Chlor genau in der gleichen Weise, wie sie früher¹⁰⁾ für Phenyl-schwefelchlorid beschrieben wurde. Das Chlorierungsgefäß ist vor Licht zu schützen! Ausbeute etwa 85% d. Th. Sdp._{2.5} 77.5–78.5° (korr.). Rote, wie Schwefeldichlorid riechende Flüssigkeit.

0.1900 g Sbst.: 0.1716 g AgCl. — 0.2182 g Sbst.: 0.3209 g BaSO₄.

C₇H₇ClS (158.59). Ber. Cl 22.36, S 20.22. Gef. Cl 22.34, S 20.20.

Einwirkung von Thio-β-naphthol auf Chlor (Ho.).

Durch 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff, die gut gerührt und mit Eis-Kochsalz gekühlt wurden, leiteten wir einen langsamen Chlorstrom und tropften eine Lösung von 2 g Thio-β-naphthol in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu. Nach 1-stdg. Verweilen bei Zimmertemperatur wurden Chlorwasserstoff, überschüssiges Chlor und Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum entfernt. Der Rückstand erstarrte zu orangegelben Krystallen und wurde aus Hexan umkrystallisiert. Das Produkt schmolz unscharf von 60–65°, nachdem schon etwa 10° tiefer Erweichen eingetreten war. Zincke und Eismayer³⁾ geben für β-Naphthyl-schwefelchlorid den Schmp. 50–60°, für 1-Chlor-naphthyl-2-schwefelchlorid den Schmp. 74–75° an.

0.1104 g Sbst.: 0.1372 g AgCl. — 0.1304 g Sbst.: 0.1608 g AgCl.

C₁₀H₇ClS. Ber. Cl 18.22. — C₁₀H₆Cl₂S. Ber. Cl 30.96. Gef. Cl 30.74, 30.50.

Unser Produkt war demnach unreines [Chlor-1-naphthyl-2]-schwefelchlorid.

Versuche über die Bildung von Phenyl-schwefelbromid (Ho.).

1. Aus dem Diäthylamid der Benzol-sulfensäure und Bromwasserstoff: In eine Lösung von 4 g dieses Amids in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Eis-Kochsalz-Kühlung trockner Bromwasserstoff eingeleitet, wobei sich Diäthylamin-Hydrobromid abschied. Im Vakuum wurden Tetrachlorkohlenstoff und überschüssiger Bromwasserstoff entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, das Aminsalz blieb ungelöst. Aus dem dunkelroten Extrakt wurde der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entfernt, wobei auch Brom abgegeben wurde. Der Rückstand enthielt hauptsächlich, Diphenyldisulfid.

2. Aus Thio-phenol und Brom: Zu einer Lösung von 4.3 g Brom in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff, welche gekühlt und gerührt wurde, tropfte eine Mischung von 3 g Thio-phenol mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Das überschüssige Brom wurde abgesaugt, ohne die tiefrote Lösung einzudampfen. Dann wurde so viel einer Mischung von Diäthylamin und Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, daß der Amin-Geruch blieb. Der entstandene Niederschlag von Diäthylamin-Hydrobromid wurde abfiltriert, das gelbe Filtrat im Vakuum von Tetrachlorkohlenstoff befreit, der Rückstand unter 5 mm Druck destilliert; zwischen 94 und 96° ging 1 g Diäthylamid der Benzol-sulfensäure über. Dampft man die nach 2) erhaltene Tetra-

¹⁰⁾ s. Fußnote 1.

chlorkohlenstoff-Lösung von Phenyl-schwefelbromid im Vakuum ein und versucht man dann, den Rückstand im Hochvakuum zu destillieren, so beobachtet man Zersetzung wie bei 1.

Wie die Umsetzung mit Diäthylamin beweist, wird also unter den Bedingungen unserer Phenyl-schwefelchlorid-Synthese auch Phenyl-schwefelbromid gebildet, aber nur etwa $\frac{1}{6}$ der Theorie. Eine Isolierung des Bromids durch Hochvakuum-Destillation ist wegen der viel größeren Zersetzlichkeit desselben nicht möglich.

Alkalische Hydrolyse des Phenyl-schwefelchlorids (Ho.).

5 g Phenyl-schwefelchlorid wurden unter Eiskühlung allmählich mit 100 ccm verd. Natronlauge versetzt. Die Mischung wurde noch 10 Stdn. geschüttelt. Das ausgeschiedene Diphenyldisulfid wurde ausgeäthert und aus Alkohol umkrystallisiert: 2.2 g, ber. 2.5 g. Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure sauer gemacht (Thio-phenol-Geruch!) und nochmals ausgeäthert; der Äther-Extrakt der sauren Flüssigkeit gab Benzol-sulfinsäure, nach Umkrystallisieren aus Wasser 1.5 g, ber. 1.6 g.

Benzol-sulfensäure-methylester, $C_6H_5 \cdot S \cdot OCH_3$ (Ho.).

Zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 0.8 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol tropfen 5 g Phenyl-schwefelchlorid. Es trat sofort Entfärbung ein, Kochsalz und Diphenyldisulfid schieden sich ab. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das Kochsalz abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand im Hochvakuum destilliert. 1.8 g Ester (36% d. Th.) gingen über, viel Diphenyldisulfid blieb zurück.

Benzol-sulfensäure-methylester ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₄ 88–89° (korr.); der Geruch erinnert an Thio-phenol.

0.1603 g Sbst.: 0.3533 g CO_2 , 0.0867 g H_2O . — 0.1257 g Sbst.: 0.2062 g $BaSO_4$, C_6H_5OS (140.13). Ber. C 59.94, H 5.75, S 22.89. Gef. C 60.11, H 6.05, S 22.53.

Umsetzung von Phenyl-schwefelchlorid mit Phenol (Ho.).

Lösungen von 5 g Phenyl-schwefelchlorid in 10 ccm und von 3.3 g Phenol in 10 ccm trockenem Äther wurden gemischt. Da keine Reaktion merklich war, wurde die Mischung $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung gekocht; unter Chlorwasserstoff-Entwicklung trat Entfärbung ein. Der Äther wurde abgesaugt, das verbliebene, nach Phenol riechende Öl mit verd. Natronlauge behandelt; 2.9 g Diphenyldisulfid blieben ungelöst. Die alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein rotes, nach Phenol riechendes Öl aus. Dieses Öl wurde in alkalischem Medium mit Dimethylsulfat methyliert und gab so 3.3 g einer dunkelgelben Flüssigkeit, die im Vakuum fraktioniert wurde. Dabei erhielten wir 2 g Anisol vom Sdp.₁₃ 52 bis 54° und 1.3 g *p*-Methoxy-diphenylsulfid vom Sdp.₁₁ 178–180°¹¹⁾.

0.1526 g Sbst.: 0.1657 g $BaSO_4$. — $C_{13}H_{12}OS$ (216.17). Ber. S 14.84. Gef. S 14.91.

Bei der Reaktion war also in schlechter Ausbeute *p*-Oxy-diphenylsulfid gebildet worden.

Umsetzung von Phenyl-schwefelchlorid mit benzol-sulfinsäurem Silber (Ho.).

Zu 2 g des getrockneten und fein gepulverten Silbersalzes¹²⁾ ließen wir eine Mischung von 1.1 g Phenyl-schwefelchlorid mit 5 ccm trockenem

¹¹⁾ Hinsberg, a. a. O.: Sdp.₁₂ 180–185°. ¹²⁾ Kalle, A. 119, 162 [1861].

Äther unter Kühlung tropfen. Es erfolgte sofort Entfärbung. Das gebildete Chlorsilber wurde abfiltriert, der Äther aus dem Filtrat abgesaugt. Es hinterblieben 2.05 g eines gelben Öls (ber. Ausbeute an Disulfoxyd 2 g). Das Öl wurde mit Disulfoxyd geimpft; trotzdem begann die Krystallisation erst nach einiger Zeit, erst nach einem Tage war die Hauptmenge erstarrt. Auf Ton wurden ölige Teile entfernt, die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert: 0.6 g reines Diphenyldisulfoxyd vom Schmp. 43.5–45°.

Umsetzungen mit Phenyl-magnesiumbromid.

(Bearbeitet von Paul Stöcklin = St.)

1. Phenyl-schwefelchlorid: Zu einer ätherischen Grignard-Lösung aus 13 g Brom-benzol (Überschuß) tropft man unter guter Kühlung eine Mischung von 8 g Phenyl-schwefelchlorid mit etwa 10 ccm Äther. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion kocht man noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad. Man zersetzt in üblicher Weise mit verd. Säure die überschüssige Grignard-Verbindung. Aus der Ätherschicht erhält man durch Destillation gegen 7 g (gegen 70% d. Th.) Diphenylsulfid vom Sdp.₁₂ 148.5–149.5° (unkorr.).

2. *p*-Tolyl-schwefelchlorid: Der analoge Versuch gab aus 8 g *p*-Tolyl-schwefelchlorid und Phenyl-magnesiumbromid aus 11.8 g (ber. 8 g) Brom-benzol 6.5 g (65% d. Th.) an Phenyl-*p*-tolyl-sulfid vom Sdp.₁₁ 163–163.5° (unkorr.), das auch durch Elementaranalyse identifiziert wurde.

Anlagerungen an Äthylen¹³⁾ (St.)

1. Phenyl-schwefelchlorid: Man leitet durch eine Lösung von 15 g Phenyl-schwefelchlorid in etwa 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß Äthylen, bis Entfärbung der ursprünglich roten Flüssigkeit erfolgt ist. Durch Vakuum-Destillation werden 17 g (ber. 17.9 g) rohes, durch wiederholte Destillation 14.6 g reines *o*-Chloräthyl-phenylsulfid, C₆H₅.S.CH₂.CH₂.Cl, gewonnen. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 122°.

0.1686 g Sbst.: 0.3431 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.2446 g Sbst.: 0.2047 g AgCl.

C₈H₇ClS (172.60). Ber. C 55.62, H 5.26, Cl 20.55. Gef. C 55.50, H 5.26, Cl 20.70.

2. *p*-Tolyl-schwefelchlorid: Umsetzung analog wie bei 1. Das *o*-Chloräthyl-*p*-tolyl-sulfid, CH₃.C₆H₄.S.CH₂.CH₂.Cl, ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₇ 139.5–140.5 (korrr.).

0.2404 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.1267 g H₂O.

C₉H₁₁ClS (186.62). Ber. C 57.87, H 5.94. Gef. C 57.67, H 5.90.

3. [*o*-Nitro-phenyl]-schwefelchlorid: Eine Lösung von 5 g dieses Chlorids in 50 ccm Äthylenbromid wurde 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt, während ein lebhafter Äthylen-Strom durchging. Die dunkle Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, wobei Verunreinigungen ungelöst blieben. Beim Verdunsten des Äthers erhielten wir 3.5 g [*o*-Chloräthyl]-[*o*-nitro-phenyl]-sulfid, O₂N.C₆H₄.S.CH₂.CH₂.Cl, in gelben,

¹³⁾ Die im Folgenden behandelten *o*-Chlor-äthyl-sulfide haben ähnliche Giftwirkung wie der bekannte „Gaskampfstoff“ Bis-[*o*-chlor-äthyl]-sulfid. Man vermeide besonders, diese Substanzen auf die Haut zu bringen; sollte dies gleichwohl geschehen sein, so wasche man die betreffende Hautstelle sofort mit Chlorkalkbrei. Alle benutzten Geräte werden zunächst in Chlorkalkbrei gelegt und erst später gereinigt.

schönen Krystallen vom Schmp. 50—52° (nach Umkrystallisieren, zuerst aus Petroläther, dann aus Äther). Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther; schwer löslich in Gasolin.

0.1744 g Sbst.: 10.4 ccm trockn. N (24°, 735 mm). — 0.1482 g Sbst.: 0.1548 g BaSO₄.
C₈H₈O₂NClS (217.60). Ber. N 6.44, S 14.75. Gef. N 6.63, S 14.35.

Dimethylamid der Benzol-sulfensäure, C₆H₅.S.N(CH₃)₂.

(Bearbeitet von Walter Speer = Sp.)

Eine Lösung von 5 g Phenyl-schwefelchlorid in 30 ccm absol. Äther wurde zu einer Lösung von Dimethylamin (aus 9 g Hydrochlorid) in 100 ccm trockenem Äther getropft; die Luft-Feuchtigkeit wurde ausgeschlossen, der Reaktionskolben mit Eis-Kochsalz gekühlt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Dimethylamin-Hydrochlorids wurden durch Vakuum-Destillation 4.9 g des Dimethylamids der Benzol-sulfensäure gewonnen; flüssig, Sdp.₃ 63.5—64° (korr.).

0.1736 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.1130 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 15.2 ccm trockn. N (18°, 744 mm).

C₈H₁₁NS (153.17). Ber. C 62.68, H 7.24, N 9.15. Gef. C 62.72, H 7.28, N 9.15.

Anilid der Benzol-sulfensäure, C₆H₅.S.NH.C₆H₅ (Sp.).

Eine Mischung von 5 g Phenyl-schwefelchlorid mit 35 ccm absol. Äther tropfte zu einer Lösung von 6.5 g Anilin in 70 ccm Äther. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilinsalzes wurde durch Eindampfen das Anilid erhalten und durch Umkrystallisieren aus Gasolin gereinigt. Farblose Krystalle vom Schmp. 53—55°, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0.1583 g Sbst.: 0.4155 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 10.0 ccm trockn. N (17°, 737 mm).

C₁₂H₁₁NS (201.17). Ber. C 71.58, H 5.51, N 6.96. Gef. C 71.58, H 5.68, N 7.24.

Anilid der *p*-Toluol-sulfensäure, CH₃.C₆H₄.S.NH.C₆H₅.

(Bearbeitet von Karl Köberle = Kö.)

Man läßt zu einer Lösung von 19.5 g Anilin (geringer Überschuß) in 100 ccm absol. Äther eine ätherische Lösung von 15 g *p*-Tolyl-schwefelchlorid unter Kühlung tropfen. Das ausgeschiedene Anilin-Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft. Das in berechneter Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde aus Gasolin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 80—81°, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1912 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.2660 g Sbst.: 15.39 ccm trockn. N (20°, 737 mm). — 0.1612 g Sbst.: 0.1782 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NS (215.18). Ber. C 72.50, H 6.09, S 14.90. Gef. C 72.50, H 6.23, S 15.18.

0.1674 g Sbst. gaben in 16.08 g Benzol (K = 51.2) eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.253°; 0.3633 g: 0.530°. Mol.-Gew. gef. 211, 218.

Zur Umsetzung mit salpetriger Säure wurden 0.5 g des Anilids in 5 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser blavioletten Lösung wurden zunächst 0.165 g Nitrit (1 Mol.) in 5 ccm Wasser gegeben, wobei Entfärbung eintrat; da Stickoxyde entwichen, wurden noch 0.2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugeführt. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und die Abscheidung ausgeäthert. Der Äther-Extrakt gab 0.35 g (ber. 0.33 g) *p*, *p'*-Ditolylidysulfoxyd, Schmp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol 75.5—77°.

Die wäßrige Schicht wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit soda-alkalischer R-Salz-Lösung gekuppelt: 1.2 g Azofarbstoff.

Imid der Benzol-sulfensäure, $(C_6H_5.S)_2NH$ (Sp., St.).

Man läßt eine 10-proz. Lösung von Phenyl-schwefelchlorid in trockenem Äther zu einer 3–4-mal so großen Äthermenge tropfen, welche zuvor mit trockenem Ammoniak gesättigt wurde und mit Eis-Kochsalz gekühlt wird. Zuerst tritt intensive Violettfärbung auf, nach Beendigung der Umsetzung ist die Lösung schwach gelb. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Salmiaks engt man die ätherische Lösung im Vakuum etappenweise ein und isoliert jedesmal das ausgeschiedene Imid. Die erste Portion pflegt rein und farblos zu sein, die später abgeschiedenen Krystallisationen enthalten zunehmende Mengen einer roten, noch nicht untersuchten Verunreinigung. Am besten reinigt man durch Ausfrieren aus Äther oder Toluol; in letzterem Falle darf aber beim Lösen nicht über 40° erwärmt werden. Die Ausbeute an reinem Produkt ist schlecht.

Farb- und geruchlose Krystalle, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ab 120° sintern und bei 126.5–128° (korr.) unter Ammoniak-Entwicklung zu einer violetten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Essigester, Äther, mäßig in Benzol, Toluol, sehr schwer in Gasolin.

0.1812 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1861 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 12.86 ccm trockn. N (23°, 742 mm). — 0.2245 g Sbst.: 0.4454 g BaSO₄.

$C_{12}H_{11}NS_2$ (233.24). Ber. C 61.74, H 4.75, N 6.01, S 27.50.
Gef. „ 61.41, 61.70, „ 4.82, 4.80, „ 6.28, „ 27.25.

In 13.964 g Benzol (K 51.2) gaben 0.1047 g Sbst. eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.183°; 0.2080 g: 0.349°. Mol.-Gew. gef. 210, 219.

Die Reaktion zwischen *p*-Tolyl-schwefelchlorid und Ammoniak (Kö.) in Äther verläuft ganz analog. Auch hier tritt zuerst Violettfärbung auf, selbst wenn man unter Luftausschluß in Ammoniak-Atmosphäre und bei –80° arbeitet! Im weiteren Reaktionsverlauf wird das Produkt orange, wenn die Temperatur nicht zu tief ist.

Da die Reinigung des Imids der *p*-Toluol-sulfensäure noch umständlicher ist als die des entsprechenden Benzolderivats, wurde auf die Reindarstellung verzichtet. Ein noch leicht rot gefärbtes Produkt schmolz bei 103° unt. Zers. und zeigte gleiche Reaktionen wie das Benzolderivat.