

84. Hans Lecher, Karl Köberle und Paul Stöcklin: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, IX.: Über eine neue Klasse organischer Radikale.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. Januar 1925.)

Denkt man sich die Wasserstoffatome des Wasserstoffdisulfids durch zwei Phenylschwefel-Reste $C_6H_5.S-$ ersetzt, so erhält man das Diphenyltetrasulfid (I): $H.S.S.H \rightarrow C_6H_5.S.S.S.S.C_6H_5$ (I). In der voranstehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß diese Verbindung nicht in Radikale $C_6H_5.S.S...$ dissoziiert. Wir wollen nun den Einfluß der Gruppe $C_6H_5.S-$ auf die Tendenz des Stickstoffs zur Radikalbildung untersuchen. Wir denken uns die vier Wasserstoffatome des Hydrazins durch Phenylschwefel-Reste ersetzt und gelangen so zu dem Hydrazin-Derivat II: $H_2N-NH_2 \rightarrow (C_6H_5.S)_2N+N(S.C_6H_5)_2$ (II).

Dieses Hydrazin muß sich bilden bei Dehydrierung des Imids der Benzol-sulfensäure, $(C_6H_5.S)_2NH$, welches aus Phenylschwefelchlorid und Ammoniak erhalten wird¹⁾. Schüttelt man unter Lichtausschluß eine 1-proz. Lösung dieses Imids in absol. Äther oder Benzol mit Bleidioxid und trockenem Kaliumcarbonat²⁾, so erhält man eine intensiv violette Lösung. Für diese Lösung gilt nicht das Beersche Gesetz, da ihre Farbe bei axialer Durchsicht eines langen Rohres durch Verdünnen viel tiefer violett wird. Es liegt also ein Dissoziationsgleichgewicht vor, dessen kleinerer Partner violett gefärbt ist. Saugt man aus einer violetten ätherischen Lösung das Solvens bei tiefer Temperatur ab, so bleiben farblose Krystalle zurück, die sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wieder violett lösen. Diese Krystalle enthalten also zweifellos das gesuchte Hydrazin, welches in Lösung weitgehend in Radikale $(C_6H_5.S)_2N...$ mit zweiwertigem Stickstoff gespalten ist.

Aber Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem Imid, welches als Ausgangsmaterial diente, sind so, wie sie ein stark verunreinigtes Imid zeigen würde. In der farblosen Krystallmasse ist also erst wenig von dem Hydrazin enthalten. Man kann die Menge des dehydrierten Imids durch Titration mit verd. benzolischer Hydrazobenzol-Lösung³⁾ ermitteln (Umschlag violett \rightarrow gelb); auch ursprünglich nicht dissoziiertes Hydrazin wird mittitriert, da sich das Gleichgewicht rasch einstellt, wie aus dem Verdünnungsversuch zu ersehen war. Solche Titrations bestätigten, daß die Mengen des durch Bleidioxid dehydrierten Imids nur relativ gering sind; sie lagen zwischen 5 und 22%.

Leider ist das Radikal gegen Bleidioxid nicht indifferent. Schüttelt man zu lange oder auch kurz mit zu viel Bleidioxid, so wird das Radikal verändert. Man muß daher mit diesem Dehydrierungsmittel rasch arbeiten, wir schütteln meist nur eine oder wenige Minuten. In Benzol verläuft die Dehydrierung rascher als in Äther. Silberoxyd dehydriert das Imid nur sehr langsam, zerstört das Radikal momentan.

¹⁾ vergl. die Veröffentlichung „Phenylschwefelchlorid, II“ in diesem Heft!

²⁾ z. B. 0.2 g Imid; 0.6 g PbO_2 ; 0.6 g K_2CO_3 . — Der Zusatz von Kaliumcarbonat stabilisiert die säureempfindlichen Radikale dieser Klasse und ist wichtig; das sonst übliche Natriumsulfat hat sich in diesem Falle weniger bewährt.

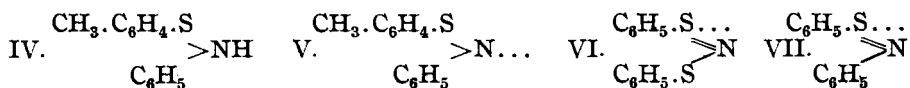
³⁾ vergl. St. Goldschmidt, A. 437, 194 [1924].

Das von Zincke und Farr⁴⁾ dargestellte Imid der *o*-Nitro-benzol-sulfensäure (III) zeigt ein analoges Verhalten: III. $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S})_2\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow (\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S})_2\text{N}\dots$ Hier wird die Untersuchung kompliziert durch die Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials⁵⁾. Schüttelt man die heiß gesättigte Chloroform⁶⁾-Lösung kurz mit Bleidioxid und Kaliumcarbonat und kühlt schnell ab, so erhält man eine rotviolette, in dünner Schicht gelbgrüne Lösung⁷⁾, die beim Aufkochen ihre Farbe sehr stark vertieft und bei raschem Abkühlen wieder den ursprünglichen Farbton annimmt. Eine bei 30° gesättigte Nitrobenzol-Lösung des Imids liefert in einer Minute eine noch viel intensiver gefärbte Flüssigkeit. Diese gehorcht ebenfalls nicht dem Beerschen Gesetz⁸⁾, sie wird durch Stickoxyd und Triphenyl-methyl entfärbt⁹⁾. Die Nitrogruppe im Molekül des Imids und des aufgezwungenen Lösungsmittels erschwert hier eine exakte Bestimmung, wie viel Imid dehydriert ist. Die Verhältnisse scheinen aber ähnlich zu liegen wie bei der Stammsubstanz. Denn Hexahydro-toluol fällt aus der violetten Nitrobenzol-Lösung hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial.

Will man diese Hydrazine isolieren und genauer untersuchen, so muß man ein Mittel finden, welches die zugehörigen Imide rascher als Bleidioxid dehydriert und die Radikale nicht angreift. An dieser Aufgabe wird derzeit gearbeitet. Es ist beabsichtigt, nicht nur diese Radikale der Form $(\text{R}\cdot\text{S})_2\text{N}\dots$, sondern auch den Typus $(\text{R}\cdot\text{S})_2\text{N}:\text{O}$ zu untersuchen.

Als theoretisch bemerkenswert sei heute schon hervorgehoben, daß sich bei unseren Radikalen weder eine Doppelbindung noch ein aromatischer Rest in unmittelbarer Nachbarschaft des radikal-bildenden Stickstoffs befindet.

Lösungen des Anilids der *p*-Toluol-sulfensäure (IV)¹⁰⁾ in Äther oder Benzol werden beim Schütteln mit Bleidioxid rot. Wir lassen heute noch die Frage offen, ob es sich hier ebenfalls um Radikale (V) handelt. Wir behalten auch das Problem im Auge, ob die neuen Radikale in einer tautomeren Form mit dreiwertigem Schwefel (VI, VII) reagieren können.



⁴⁾ A. 391, 57 [1912].

⁵⁾ In Nitrobenzol bei 25° rund 0.5%, in Chloroform 0.2%, in den meisten anderen Lösungsmitteln noch schlechter löslich.

⁶⁾ Das Chloroform muß rein, besonders frei von Alkohol sein.

⁷⁾ Die Lösung darf nicht rot sein!

⁸⁾ Der Einfluß der Farbe des Verdünnungsmittels Nitrobenzol wurde beim colorimetrischen Vergleich natürlich durch ein Kompensationsrohr mit Nitrobenzol ausgeschaltet.

⁹⁾ Die Radikal-Lösung wird ferner sofort entfärbt durch Chlorwasserstoff, Phenol, Hydrazobenzol; etwas langsamer durch Thio-*p*-kresol, Alkohol, Eisessig; Hydrochinon entfärbt sofort, Chinon entfärbt leider auch, wenngleich langsamer, so daß eine Titration mit Hydrochinon nicht möglich ist.

¹⁰⁾ s. Fußnote 1.