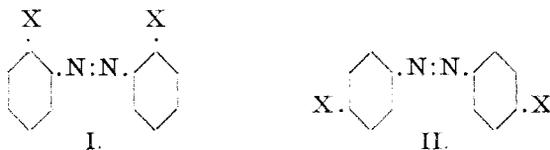


58. K. Brand und Hermann W. Leyerzapf: Über 3.3'-Azo-phenyl-methylsulfid und andere Abkömmlinge des 3-Nitro-phenyl-methylsulfids (XIII. Mitteil. über Thiophenole¹⁾).

[Aus d. Pharmazent.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]
(Eingegangen am 11. Januar 1937.)

Vor längerer Zeit²⁾ wurden 2.2'- und 4.4'-Azo-phenyl-methylsulfid (I u. II; X = S.CH₃) beschrieben; beide Azo-thiophenoläther sind leicht aus den entsprechenden, bequem zugänglichen Nitro-phenyl-methylsulfiden³⁾ auf chemischem oder elektrochemischem Wege zu erhalten. Während die salzartigen Verbindungen von 2.2'- und 4.4'-Azo-anisol (I u. II; X = O.CH₃) satt rote Lösungen geben, haben die Lösungen von salzartigen Verbindungen der beiden Azo-thiophenoläther (I u. II; X = S.CH₃) satt blaue Farbe. Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel wirkt also auch hier stark bathochrom⁴⁾.



Um die Farbe der salzartigen Verbindungen des 3.3'-Azo-phenyl-methylsulfids (XII) kennen zu lernen, wurde diese bisher noch unbekannte Verbindung dargestellt. Der bei Bereitung von 2.2'- und 4.4'-Azo-phenyl-methylsulfid (I u. II; X = S.CH₃) eingeschlagene, vom 2- bzw. 4-Nitro-chlorbenzol ausgehende Weg war hier verschlossen³⁾. Deshalb wurde 3-Nitranilin (III) über sein Diazoniumchlorid (IV) in 3-Nitro-rhodanbenzol (V) übergeführt, wozu wir zunächst das von A. Korczynski, W. Mrozinski und W. Vielau⁵⁾ angegebene Verfahren benutzten. Bei der Umsetzung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (IV) mit Kobalt(II)-chlorid und Kaliumrhodanid unter Eiskühlung schied sich eine dunkelgrüne, aus kleinen Krystallaggregaten bestehende Verbindung ab, die sich schon bei niedriger Temperatur unter Stickstoff-Entwicklung zersetzte, deren Zusammensetzung bisher aber noch nicht ermittelt werden konnte⁶⁾. Die Verbindung lieferte zwar 3-Nitro-rhodanbenzol (V), aber trotz Anwendung der verschiedensten Versuchsbedingungen betrug die Ausbeute nie mehr als etwa 5%. Auch die Umsetzung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumrhodanid in Gegenwart von Kupferpulver hatte kein besseres Ergebnis.

Dagegen lieferte das von Herm. A. Müller⁷⁾ zur Herstellung von 2- und 4- und von Fr. Fichter und Rudolf Schonlau⁸⁾ bereits zur

¹⁾ XII. Mitteil. s. Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 199—213 [1928].

²⁾ K. Brand, B. **42**, 3463 [1909]; K. Brand u. A. Wirsing, B. **45**, 1757 [1912]; B. **46**, 820 [1913]; K. Brand u. P. Grobel, B. **56**, 2563 [1923].

³⁾ s. die folgende XIV. Mitteil.

⁴⁾ vergl. K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1—40 [1924].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 182 [1920] (C. **1920** III, 505); Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 283—290 [1921] (C. **1921** III, 590).

⁶⁾ Beim Versuche, den Schwefelgehalt der Verbindung nach Carius zu bestimmen, wurde das Einschlußrohr bei 160—250° zertrümmert.

⁷⁾ Ztschr. f. Farbenindustrie **5**, 357 [1906].

⁸⁾ B. **48**, 1150 ff. [1915]; s. auch Fr. Fichter u. Th. Beck, B. **44**, 3636 [1911].

Dioxans, entstanden unter dem Einfluß von Alkali, herrührte¹⁵⁾. Unschwer war dagegen das 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid (X) durch Reduktion von 3-Nitro-phenylmethylsulfid (VIII) mit Natriummethylat in methylalkohol. Lösung zu gewinnen. Es krystallisierte in hellgelben Nadelchen, deren Lösung in Eisessig auf Zusatz von rauchender Salzsäure, konz. Schwefelsäure oder 70-proz. Überchlorsäure keine braunviolette Halochromie zeigte, im Gegensatz zu der Lösung des auf elektrochemischem Wege gewonnenen, Spuren von 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII) enthaltenden 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfids (X).

Beim Kochen einer alkohol. Lösung der Azoxy-Verbindung X mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorcalcium entstand eine farblose Lösung von 3.3'-Hydrazo-phenylmethylsulfid (XI), aus der, ohne vorherige Abtrennung der Hydrazo-Verbindung, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII) in orangefarbenen Nadeln erhalten wurde. Seine Lösung in Eisessig zeigte auf Zusatz von rauchender Salzsäure, konz. Schwefelsäure oder 70-proz. Überchlorsäure satt braunviolette Halochromie, und aus seiner Lösung in Chloroform konnte mit 70-proz. Überchlorsäure das Perchlorat XIII, das wie das 2.2'-Azo-phenylmethylsulfid-Perchlorat¹⁶⁾ ein Mol. Überchlorsäure enthält, in schwarzen, violett schimmernden Krystallen erhalten werden. Sowohl die halochromen Lösungen als auch das feste Perchlorat des 3.3'-Azo-phenylmethylsulfids waren gegen Wasser sehr unbeständig.

Während vom 2.2'- und 4.4'-Azo-phenylmethylsulfid (I u. II; $X = S \cdot CH_3$)¹⁷⁾ mit Quecksilber(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid sowie Zinn(IV)-chlorid und Chlorwasserstoff gut krystallisierte Komplexsalze in fester Form isoliert werden konnten, gelang dies beim 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII) bisher noch nicht. Die sich beim Mischen der Komponenten gelegentlich bildenden tief farbigen Krystalle zersetzten sich entweder schon beim Absaugen oder aber beim Aufbewahren im Exsiccator.

Sowohl 3.3'-Azoxy- (X) als auch 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII) lagerten Dimethylsulfat¹⁸⁾ unter Bildung von 3.3'-Azoxy- (analog XIV; $X = CH_3 \cdot SO_4^-$) und 3.3'-Azo-phenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat (XIV; $X = CH_3 \cdot SO_4^-$) an, die sich mit Jodkalium zu den entsprechenden, leicht Methyljodid abspaltenden Sulfoniumjodiden (analog XIV; $X = J$) umsetzen ließen.

Beim Eingießen der durch Reduktion von 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid (X) mit Zinkstaub und Chlorcalcium erhaltenen, farblosen, alkohol. Lösung von 3.3'-Hydrazo-phenylmethylsulfid (XI) in Salzsäure entstand 2.2'-Dimethylmercapto-benzidin (XV), über das wir in der uns zugänglichen Literatur keine Angaben fanden.

Das durch Reduktion von 3-Nitro-phenylmethylsulfid (VIII) mit Eisen und Salzsäure in Gegenwart von etwas Kupfer(II)-chlorid erhaltene, bereits

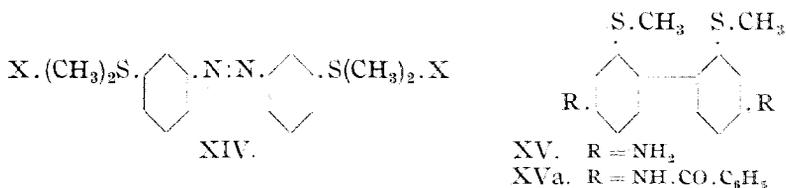
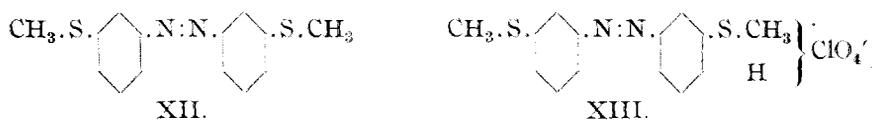
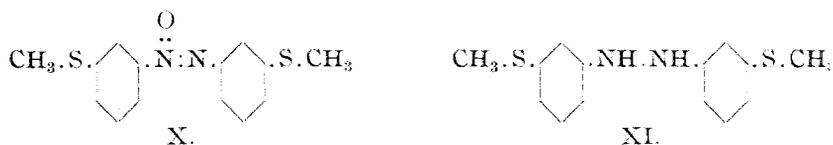
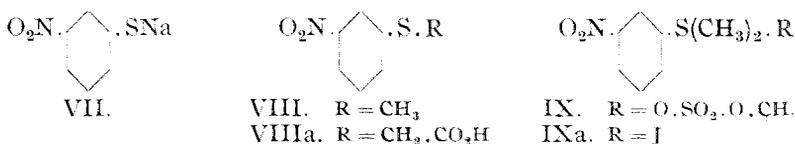
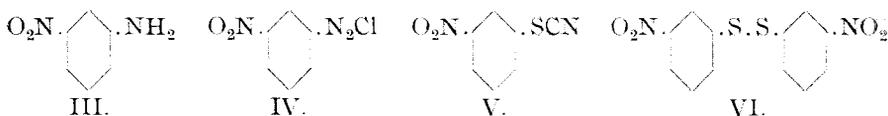
¹⁵⁾ Bei kathodischen Reduktionen in mineral-sauren Lösungen hat sich Dioxan als Lösungsmittel gut bewährt. Dora Krücke, Dissertat. Marburg 1932.

¹⁶⁾ K. Brand u. P. Grobel, B. **56**, 2563 [1923].

¹⁷⁾ s. Anm. 2. Die blaue Komplexverbindung von 2.2'-Azo-phenylmethylsulfid mit Quecksilber(II)-chlorid-Chlorwasserstoff zerfiel ebenfalls schon beim Absaugen, s. Anm. 16.

¹⁸⁾ Die Anlagerung von Diäthylsulfat an die Azo-Verbindung XII gelang bisher nicht.

von Th. Zincke und Joh. Müller¹⁹⁾ gewonnene 3-Amino-phenylmethylsulfid (analog VIII) konnte mit Nitrosobenzol²⁰⁾ zum 3-Methylmercapto-azo-benzol (XVI) vereinigt werden, dessen Lösung in Eisessig auf Zusatz von konz. Schwefelsäure und 70-proz. Überchlorsäure bräunlich rote Halochromie zeigte.



Beschreibung der Versuche.

3-Nitro-rhodanbenzol (V).

In Anlehnung an die Vorschriften von Herm. A. Müller⁷⁾ und von F. Fichter und R. Schonlau⁸⁾ wurde die heiße Lösung von 69 g (0.5 Mol) 3-Nitranilin in 200 ccm rauchender Salzsäure und 100 ccm Wasser unter kräftigem Umrühren auf Eis gegossen, mit 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert und tropfenweise innerhalb von etwa 3 Stdn. zu einem kräftig gerührten, auf -10° abgekühlten wäßr. Brei von 100—150 g (1—2 Mol) Kaliumrhodanid und Kupfer(I)-rhodanid (aus 120 g Kupfervitriol.

¹⁹⁾ B. 46, 783 [1913].

²⁰⁾ s. A. v. Baeyer, B. 7, 1638 [1874].

225 g Eisenvitriol und 55 g Kaliumrhodanid) gegeben. Das trotz der niedrigen Temperatur lebhaft Stickstoff entwickelnde Gemisch schied bei mehrstdg. Stehen eine Blausäure abgebende, feinkörnige, graugrüne Masse ab, die mit 1 l Äther ausgezogen wurde. Der braune Äther-Auszug wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, zur Entfernung von ausgeschiedenem Metallhydroxyd koliert, nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Im Äther-Rückstand befand sich das rohe 3-Nitro-rhodanbenzol als braunes, bei Raumtemperatur bald zu einem Filz brauner Nadeln erstarrendes Öl. Ausbeute: je nach dem Arbeitsgange 30—53%. Bei der Destillation (11—13 mm, 170—173°²¹⁾ lieferte das Rohprodukt etwa 70% seines Gewichtes an reinem 3-Nitro-rhodanbenzol; der im Kolben zurückgebliebene Rest zersetzte sich bei weiterer Destillation stürmisch.

Einfacher und besser wurde das rohe 3-Nitro-rhodanbenzol durch erschöpfendes Ausziehen der in der eben beschriebenen Weise aus 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Kalium-Kupfer(I)-rhodanid erhaltenen graugrünen Masse mit kaltem Benzol im Perkolator und Trocknen des Benzol-auszugs mit Natriumsulfat gewonnen. Der Benzol-Rückstand wurde im Vak. destilliert oder aus Äthanol umkrystallisiert. Schwach gelbe, aus Petroläther farblose Nadeln, die in Übereinstimmung mit F. Fichter und R. Schonlau⁸⁾ sowie Fr. Challenger und A. T. Peters²²⁾ bei 56° schmolzen.

0.1994, 0.1894 g Sbst.: 0.2599, 0.2436 g BaSO₄.

C₇H₄O₂N₂S. Ber. S 17.8. Gef. S 17.9, 17.7.

3-Nitro-rhodanbenzol löst sich leicht in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther und sehr schwer in Wasser.

3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid (VI)^{9), 10)}.

a) Beim Erwärmen von 1.8 g (0.01 Mol) 3-Nitro-rhodanbenzol mit 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge entstand nach einiger Zeit eine dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbes 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid abschied. Es schmolz nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Äthanol bei 82—84°.

b) Die unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene schwach gelbe Lösung von 18 g (0.1 Mol) 3-Nitro-rhodanbenzol in Äthanol färbte sich beim Sättigen mit Ammoniak rotbraun und schied nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff beim Erkalten gelbe rhombische Krystallblättchen von 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid ab. Schmp. (aus Äthanol) 84°.

c) Beim Einleiten von Ammoniak-Gas in die Aufschlammung von 100 g fein zerriebenem 3-Nitro-rhodanbenzol in 250 ccm Äthanol entstand im Verlaufe von etwa 1/2 Stde. unter Selbsterwärmung eine klare, rotbraune Lösung, aus der sich beim Abkühlen 3.3'-Dinitro-diphenyldisulfid in gelben rhombischen Blättchen abschied. Ausbeute: 70%. Aus Äthanol krystallisierte das Disulfid VI in gelben rhombischen Blättchen oder in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 84°.

0.1463 g Sbst.: 0.223 g BaSO₄.

C₁₂H₈O₄N₂S₂. Ber. S 20.8. Gef. S 20.9.

²¹⁾ F. Fichter u. R. Schonlau: Sdp.₁₅ 180°.

²²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1364—1375 (C. 1928 II, 749).

Die von dem rohen Disulfid VI abgesaugte Mutterlauge wurde von der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation befreit und dann mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Es hinterblieb eine schwarze, schmierige, widerlich riechende Masse, die mit Alkohol ausgezogen wurde; der dunkle Auszug wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde abermals mit Alkohol ausgezogen und in gleicher Weise weiter behandelt. Nun hinterblieb ein gelblicher krystalliner Rückstand, der eigenartig nach Urin roch und auch bei mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht vollkommen trocken wurde. Er schied auf Zusatz von verd. Salpetersäure Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol nahezu farblos wurden und bei 212° (Guanidinnitrat, Schmp. 214°)²¹⁾ schmolzen. Sie wurden in das Pikrat übergeführt und dieses analysiert.

3.293, 1.945 mg Sbst.: 0.784 ccm N (21°, 758 mm), 0.470 ccm N (21.5°, 757 mm).
C₇H₈O₂N₆. Ber. N 29.2. Gef. N 27.6, 27.9.

3-Nitro-phenylmethylsulfid (VIII).

Die auf dem Wasserbade erwärmte Aufschlammung von 30 g (0.1 Mol) feingepulvertem 3,3'-Dinitro-diphenyldisulfid in 100 ccm Äthanol wurde nach und nach mit einer konz. wäbr. Lösung von 12 g (0.05 Mol) Natriumsulfid (Na₂S + 9 H₂O) und 8 g (0.2 Mol) Natriumhydroxyd versetzt. Die sich sofort tief braunrot färbende Lösung geriet in lebhaftes Sieden, und nach etwa 1/2 Stde. war das Disulfid vollkommen gelöst²²⁾. Die mit der 6-fachen Menge kaltem Wasser verdünnte 3-Nitro-thiophenolnatrium-Lösung wurde mit überschüss. Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt; durch entspr. Zugabe von Natronlauge wurde dauernd alkalisch gehalten. Bei niedriger Temperatur schied sich das 3-Nitro-phenylmethylsulfid in schwefelgelben Krystallen, bei Raumtemperatur als gelbliches Öl ab. Es wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und vom Äther befreit. Das 3-Nitro-phenylmethylsulfid erstarrte beim Abkühlen zu gelben, bei 14.5° schmelzenden Nadeln. Ausbeute: fast quantitativ.

0.2096 g Sbst.: 0.2918 g BaSO₄.
C₇H₇O₂NS. Ber. S 19.00. Gef. S 19.1.

3-Nitro-phenylmethylsulfid löst sich leicht in Äthanol, Methanol und in Äther. In reinem Zustande bildet es ein gelbbraunes, nicht unangenehm riechendes, in unreinem Zustande aber ein braunrotes, widerlich riechendes Öl.

Dimethyl-3-nitro-phenyl-sulfonium-methylsulfat (IX).

5 g 3-Nitro-phenylmethylsulfid und 10 g Dimethylsulfat wurden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 20 Minuten schieden sich Krystalle ab, die aber nach 1 Stde. wieder in Lösung gegangen waren. Nachdem die von Dunkelbraun in Hellgrau umgeschlagene Reaktionsmasse 30 Stdn. sich selbst überlassen und noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde der nun dunkelgraue Sirup zur Abscheidung der Sulfonium-Verbindung zunächst mit Methanol und dann vorsichtig mit Äther versetzt. Aus heißem Methanol krystallisierte die

²¹⁾ Aus einer Probe der Lösung wurde beim Ansäuern 3-Nitro-phenylmercaptan als braunes Öl abgeschieden, s. Anm. 10.

Sulfonium-Verbindung IX in farblosen, bei 140—141° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser, siedendem Methanol, Äthanol und Eisessig, weniger in kaltem Methanol, Äthanol und Eisessig und schwer in Äther, Chloroform, Aceton und Essigester lösten.

0.1318 g Sbst.: 0.2085 g BaSO₄.

C₉H₁₈O₆NS₂. Ber. S 21.7. Gef. S 21.7.

Aus der konz. wäßr. Lösung der Sulfonium-Verbindung IX schied sich auf Zusatz von gesättigter Pikrinsäure das von J. W. Baker und W. G. Moffitt¹⁴⁾ beschriebene Dimethyl-3-nitro-phenylsulfoniumpikrat in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den angegebenen Schmp. 163° zeigten.

Dimethyl-3-nitro-phenyl-sulfoniumjodid (IXa).

Die Lösung von 1 g der eben beschriebenen Sulfonium-Verbindung IX in wenig Methanol schied auf Zusatz von konz. Jodkalium-Lösung im Überschuß gelbe Nadeln des Sulfoniumjodids ab, die nach Waschen mit kaltem Wasser im Vakuumexsiccator über Nacht getrocknet wurden. Schmp. 93°.

0.1875, 0.1194 g Sbst.: 0.1414, 0.0897 g AgJ. — 0.1194 g Sbst.: 0.0938 g BaSO₄.

C₈H₁₆O₂NJS. Ber. J 40.8. S 10.3.

Gef. „ 40.8, 40.6, „ 10.8.

Das Jodid zersetzte sich bei mehrwöchigem Aufbewahren unter Bildung eines gelben Öls.

3-Nitrophenyl-thioglykolsäure (VIIIa).

Die aus 3 g fein gepulvertem 3,3'-Dinitro-diphenyldisulfid, 10 ccm Äthanol, 1.4 g Natriumsulfid und 0.8 g Natriumhydroxyd in der oben angegebenen Weise erhaltene rotbraune Lösung von 3-Nitro-phenylmercaptan-natrium wurde nach und nach mit einer Lösung von 1.2 g Soda und 2 g Monochlor-essigsäure in 10 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Sie nahm bald hellgelbe Farbe an. Aus der abgekühlten, mit verd. Schwefelsäure kongosauer gemachten Flüssigkeit setzte sich ein dichter Filz hellgelber Nadelchen ab, die nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Äthanol bei 136° schmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

3.543, 4.098 mg Sbst.: 3.820, 4.430 mg BaSO₄.

C₈H₇O₄NS. Ber. S 15. Gef. S 14.8, 14.9.

Bei kurzem Kochen mit Natronlauge wurde die 3-Nitro-phenylthioglykolsäure im Gegensatz zu ihrem 2-Isomeren²⁴⁾ nicht verändert. Die Säure ist leicht löslich in kaltem Essigester sowie in siedendem Chloroform, Eisessig und Ameisensäure, mäßig löslich in kaltem Methanol, Äthanol, Chloroform, Ameisensäure sowie in siedendem Benzol und schwer löslich in kaltem Benzol sowie in kaltem und in siedendem Petroläther.

3,3'-Azoxy-phenylmethylsulfid (X).

a) Elektrochemische Darstellung:

Bad: s. K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, Halle/S. 1911, S. 95 ff. Das Bad stand während der

²⁴⁾ M. Claab, B. 45, 749 [1912].

Elektrolyse auf einem mäßig siedenden Wasserbade. Anode: S-förmig gebogenes Bleiblech, Kathode: Nickeldrahtnetz von 200 qcm einseitiger Oberfläche. Anodenflüssigkeit: kalt gesättigte Sodalösung. Kathodenflüssigkeit: 8 g (0.05 Mol) 3-Nitro-phenylmethylsulfid, 5 g kryst. Natriumacetat, 20 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol. Kl.-Spannung: anfangs 6.5, dann 5 V; Stromstärke: 8 A; Stromdichte: 4 A/100 qcm. Strommenge: ber. für Azoxy-phenylmethylsulfid = 241 A/Min.; angewandt = 345 A/Min.

Zunächst ging kein Wasserstoff unverbraucht weg; nach 120 A/Min. zeigte die Kathodenflüssigkeit eine nach 240 A/Min. wieder verschwindende Trübung, und nach 320 A/Min. setzte lebhafte Wasserstoff-Entwicklung ein, die auch anhielt, als die Stromdichte auf 2.5 A/100 qcm herabgesetzt wurde. Nach Beendigung der Elektrolyse war der Boden des Becherglases mit einem roten Öl bedeckt; es erstarrte nach Abgießen der Flüssigkeit, die beim Erkalten gelbe Nadeln abschied, zu einem orangegelben Krystallkuchen. Dieser wurde zusammen mit den orangegelben Nadeln aus Äthanol und aus Eisessig fraktioniert umkrystallisiert, wobei hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 64—66° und orangefarbene Nadeln vom Schmp. 98° erhalten wurden. Erstere bestanden aus 3,3'-Azoxy-phenylmethylsulfid (X), das aber Spuren von 3,3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII) enthielt, denn seine Lösung in Eisessig gab im Gegensatz zu reinem 3,3'-Azoxy-phenylmethylsulfid mit rauchender Salzsäure oder mit konz. Schwefelsäure schwache, aber doch deutliche, braunviolette Halochromie. Eine vollkommene Reinigung des auf elektrochemischem Wege erhaltenen 3,3'-Azoxy-phenylmethylsulfids gelang bisher nicht.

Die bei 98° schmelzenden orangefarbenen Nadeln waren nicht ganz reines 3,3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII), denn dieses schmilzt in reinem Zustande bei 103—104°.

0.1033, 0.0833 g Sbst.: 0.1714, 0.1433 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₂S₂. Ber. S 23.4. Gef. S 22.8, 23.6.

b) Chemische Darstellung.

Die siedende Lösung von 6 g Natrium in 50 ccm wasserfreiem Methanol wurde mit 8 g (0.05 Mol) in wenig Methanol gelöstem 3-Nitro-phenylmethylsulfid versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die zunächst intensiv braun gefärbte Flüssigkeit schied nach einiger Zeit an den kälteren Kolbenteilen gelbe Nadelchen und nach 2—3-stdg. Kochen beim Abkühlen einen festen Krystallkuchen ab. Er wurde mit viel Wasser gewaschen und in heißem Äthanol oder Eisessig gelöst. Die bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzten Lösungen lieferten beim Erkalten verfilzte gelbe Nadelchen von 3,3'-Azoxy-phenylmethylsulfid (X), Schmp. 65—66°. Rohausbeute fast quantitativ.

0.0960, 0.1127 g Sbst.: 0.1580, 0.1856 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄ON₂S₂. Ber. S 22.1. Gef. S 22.6, 22.6.

Die Azoxy-Verbindung X löst sich bei Raumtemperatur leicht in Essigester, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, weniger in Eisessig und schwer in Methanol, Äthanol sowie in Petroläther. Leicht ist sie in siedendem Methanol, Äthanol und Eisessig löslich.

3.3'-Azoxy-phenyl-dimethylsulfoniumpikrat

(analog XIV; X = O.C₆H₂(NO₂)₃).

1.45 g (0.005 Mol) feingepulvertes 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid und 2 g Dimethylsulfat lieferten beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine zuerst goldgelbe, dann grau bis bräunlich werdende Flüssigkeit, die sich nach 2-tägigem Erhitzen in Wasser klar löste. Nach Zerstörung des überschüss. Dimethylsulfats durch mehrmaliges Abdampfen mit Methanol und Wasser wurde in 100 ccm Methanol aufgenommen und die erhaltene abgekühlte Lösung vorsichtig mit Äther versetzt. Im Kältebade schied sich ein weißer Krystallbrei aus, der bei Raumtemperatur wieder in Lösung ging. Deshalb wurde die Lösung vom Äther befreit und mit wäbr. gesättigter Pikrinsäure-Lösung versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der mit kaltem und heißem Wasser gewaschen wurde. Das Pikrat krystallisierte aus siedendem Methanol oder Eisessig in kleinen gelben Krystallen vom Schmp. 175—176°.

0.1384 g Sbst.: 0.0822 g BaSO₄.C₂₈H₂₄O₁₅N₄S₂. Ber. S 8.3. Gef. S 8.2.

Das Pikrat löst sich schwer in kaltem Essigester, Dioxan, Xylol, Aceton, Eisessig, Äthanol und Methanol, besser in siedendem Äthanol und Methanol und leicht in siedendem Eisessig.

3.3'-Azoxy-phenyl-dimethylsulfoniumjodid

(analog XIV; X = J).

Die in der eben beschriebenen Weise erhaltene Lösung von 3.3'-Azoxy-phenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat wurde mit wäbr. Jodkalium im Überschuß versetzt. Sofort fielen kleine Nadelchen des Sulfoniumjodids aus, die wegen ihrer geringen Beständigkeit schon nach 2-stdg. Trocknen im Vakuumexsiccator analysiert wurden.

0.1212, 0.1269 g Sbst.: 0.0990, 0.1033 g AgJ, 0.0988, 0.1067 g BaSO₄.C₁₆H₂₀ON₂J₂S₂. Ber. J 44.2, S 11.2.

Gef. „ 44.2, 44.0, „ 11.2, 11.6.

Das Sulfoniumjodid löst sich in Methanol, Äthanol und in Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte schwer. Aus der siedenden Lösung des Sulfoniumjodids in Methanol schied sich beim Erkalten infolge Abspaltung von Methyljodid 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid ab.

3.3'-Azo-phenylmethylsulfid (XII).

Die mit einer Lösung von 14 g Chlorcalcium in wenig Wasser versetzte siedende Lösung von 5 g 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid in 120 ccm Äthanol wurde auf dem Wasserbade mit 10 g Zinkstaub gekocht. Sie färbte sich unter lebhaftem Aufsieden allmählich orange, wurde dann heller und schließlich völlig farblos. Dann wurde vom Zinkstaub u. a. abgesaugt und der Nutscheninhalt mit Äthanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 2 Stdn. war die Zersetzung des Peroxyds beendet. Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit schied beim Abkühlen in fast quantitativer Ausbeute 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid ab, das mit viel Wasser gewaschen und

aus siedendem Äthanol umkrystallisiert wurde. Es bildete orangefarbene Nadeln, die bei 103—104° zu einer klaren, roten Flüssigkeit schmolzen.

0.0778 g Sbst.: 0.1323 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₂S₂. Ber. S 23.4. Gef. S 23.4.

Die Lösung des 3.3'-Azo-phenylmethylsulfids in Eisessig sieht gelborange aus und nimmt auf Zusatz von rauchender Salzsäure, konz. Schwefelsäure oder 70-proz. Überchlorsäure satt braunviolette Farbe an, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Auch die Lösung in Essigsäure-anhydrid zeigt auf Zusatz von konz. Überchlorsäure braunviolette Halochromie.

Die mit Zinn(IV)-chlorid versetzte heiße Lösung des 3.3'-Azo-phenylmethylsulfids in Eisessig zeigte in der Aufsicht dunkelgrüne, in der Durchsicht braunviolette Farbe und schied beim Erkalten nach dem Reiben mit einem Glasstabe gelegentlich auch braunviolette schuppige Krystalle ab, die sich aber bereits beim Absaugen und noch mehr beim Trocknen zersetzten und deshalb nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Mit Quecksilber(II)-chlorid konnte ein Komplexsalz überhaupt nicht erhalten werden.

3.3'-Azo-phenylmethylsulfid-perchlorat (XIII).

Die Lösung von 0.5 g der Azo-Verbindung XII in 20 ccm Chloroform wurde mit 10 ccm 70-proz. Überchlorsäure unterschichtet und mehrere Tage sich selbst überlassen. Es schieden sich schwarze, violett schimmernde, derbe Krystalle ab, die schnell abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und auf Ton abgepreßt wurden. Sie waren an der Luft nur wenig beständig und zeigten bald die orange Farbe der Azo-Verbindung.

0.443, 0.3507 g Sbst.: 0.1205, 0.09295 g HClO₄, 0.2556 g C₁₄H₁₄N₂S₂.

C₁₄H₁₄N₂S₂, HClO₄. Ber. HClO₄ 26.8, C₁₄H₁₄N₂S₂ 73.2.
Gef. „ 27.2, 26.5, „ 72.9.

3.3'-Azo-phenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat (XIV; X = O.SO₂.O.CH₃).

1 g fein gepulverte Azo-Verbindung XII und 2—3 g Dimethylsulfat lieferten beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine zunächst dunkelviolette, aber bald orangefarben und zähe werdende Flüssigkeit, von der sich eine Probe nach 3-tägigem Erhitzen in Wasser klar löste, und aus der sich über Nacht feine Nadeln abgeschieden hatten. Nach Zerstörung des unverbrauchten Dimethylsulfats durch wiederholtes Abdampfen mit Methanol und Wasser wurde der Rückstand in wenig heißem Methanol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten kurze, dunkelorange-farbene Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Äthanol bei 163° schmolzen.

0.1379 g Sbst.: 0.245 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄N₂S₂, 2(CH₃)₂SO₄. Ber. S 24.4. Gef. S 24.4.

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser und siedendem Eisessig, merklich in kaltem Eisessig. Von siedendem Methanol und Äthanol wird sie leichter aufgenommen als von kaltem.

3.3'-Azo-phenyl-dimethylsulfoniumjodid
(XIV; X = J).

Das in der eben beschriebenen Weise erhaltene 3.3'-Azo-phenyl-dimethylsulfonium-methylsulfat wurde nach Zerstörung des unverbrauchten Dimethylsulfats in Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung schied auf Zusatz von wäßr. Jodkalium sofort feine dunkelgelbe Nadelchen ab, die, mit Wasser gewaschen, wegen ihrer geringen Beständigkeit nur wenige Stdn. im Vakuumexsiccator getrocknet und dann sofort analysiert wurden.

0.1702 g Sbst.: 0.144 g AgJ, 0.1464 g BaSO₄.

C₁₃H₁₄N₂S₂, 2CH₃J. Ber. J 45.5, S 11.5. Gef. J 45.7, S 11.8.

Das Jodid ist löslich in heißem Wasser, merklich löslich in siedendem, aber schwer löslich in kaltem Methanol und Äthanol. Bei längerem Stehen im Exsiccator sowie beim Kochen mit Äthanol spaltete das Jodid unter Rückbildung von 3.3'-Azo-phenylmethylsulfid Methyljodid ab. Das gleiche Verhalten zeigte es auch beim Erhitzen und schmolz dann bei 100—102⁰ (Schmp. der Azo-Verbindung XII: 103—104⁰).

2.2'-Dimethylmercapto-benzidin (XV).

Die durch Reduktion von 5 g 3.3'-Azoxy-phenylmethylsulfid in der bei der Darstellung der Azo-Verbindung XII beschriebenen Weise erhaltene farblose Lösung von 3.3'-Hydrazo-phenylmethylsulfid wurde rasch vom unverbrauchten Zinkstaub u. a. abgesaugt und der Nutscheninhalt mit wenig heißem Äthanol nachgewaschen. Das schnell abgekühlte Filtrat wurde unter Umschütteln langsam in eine eisgekühlte Mischung von 25 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser eingegossen, der entstandene farblose, krystalline Niederschlag mit verd. Salzsäure gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle²⁵⁾ aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Das 2.2'-Dimethylmercapto-benzidin-chlorhydrat bildet farblose, stark glänzende Blättchen, die bei 270⁰, ohne zu schmelzen, vollkommen verkohlt waren.

0.1851, 0.1187 g Sbst.: 0.1531, 0.0980 g AgCl, 0.1608 g BaSO₄.

C₁₄H₁₈N₂Cl₂S₂. Ber. Cl 20.3, S 18.4.

Gef. „, 20.5, 20.4, „, 18.6.

Das Chlorhydrat löst sich in siedendem Wasser und ist schwer löslich in kaltem Wasser und in organischen Flüssigkeiten.

Aus der Lösung des Chlorhydrats in viel heißem Wasser schied sich auf Zusatz von überschüss. Natronlauge das 2.2'-Dimethylmercapto-benzidin als weißer krystalliner Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisiert wurde. So wurde das Benzidin XV in kleinen Kryställchen erhalten, die, wohl infolge von Oxydation, violett aussahen. Aus heißem Pyridin wurde es auf Zusatz von Wasser in farblosen mikroskopisch kleinen Nadelchen vom Schmp. 207—208⁰ erhalten.

0.1810 g, 4.914, 4.548 mg Sbst.: 0.3048 g, 8.200, 7.520 mg BaSO₄.

C₁₄H₁₆N₂S₂. Ber. S 23.2. Gef. S 23.1, 22.9, 22.7.

2.2'-Dimethylmercapto-benzidin löst sich in Pyridin, Aceton, Essigester und Äthanol in der Siedehitze leicht, in der Kälte schwieriger und ist auch in siedendem Benzol löslich.

²⁵⁾ Ohne Zusatz von Tierkohle wurden violette Blättchen erhalten.

2,2'-Dimethylmercapto-diacetyl-benzidin
(analog XVa).

Das beim Übergießen von 0.5 g Benzidin XV mit 1 g Essigsäureanhydrid erhaltene, sich stark erwärmende Gemisch lieferte bei einigem Kochen eine violett gefärbte Lösung, die beim Erkalten einen Krystallbrei abschied. Er wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus siedendem Pyridin umkrystallisiert. Die Diacetyl-Verbindung krystallisierte in Blättchen vom Schmp. 235—236°, die durch eine hartnäckig zurückgehaltene Verbindung schwach violett gefärbt waren.

0.1058 g Sbst.: 0.1354 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀O₂N₂S₂. Ber. S 17.8. Gef. S 17.6.

Sie löst sich in Pyridin, Eisessig, Aceton und Essigester in der Hitze leicht, in der Kälte schwer. Sie ist merklich löslich in Methanol, Äthanol sowie in Benzol und schwer löslich in Petroläther.

2,2'-Dimethylmercapto-dibenzoyl-benzidin (XVa).

Die Lösung von 0.5 g des Benzidins XV in 5 ccm Pyridin wurde tropfenweise mit 1.5 g Benzoylchlorid versetzt. Die Mischung nahm zunächst hellrote Farbe an, die nach wenigen Min. unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelblichen Krystallbreis verschwand. Dieser wurde mit Wasser, Sodalösung, Wasser gewaschen und aus siedendem Pyridin umkrystallisiert. Die Dibenzoyl-Verbindung wurde in schwach gelblichen, feinen Krystallen vom Schmp. 273—274° erhalten.

0.1028, 0.1058 g Sbst.: 0.1015, 0.103 g BaSO₄.

C₂₈H₂₄O₂N₂S₂. Ber. S 13.2. Gef. S 13.6, 13.4.

Sie ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, Essigester und in Pyridin, merklich löslich in Äthanol, Benzol, Chloroform und Eisessig, in der Kälte ist sie schwer löslich.

3-Amino-phenylmethylsulfid.

Die Herstellung des schon von Th. Zincke und Joh. Müller¹⁹⁾ auf anderem Wege bereiteten Amins erfolgte ähnlich wie die des 2-Amino-phenylmethylsulfids²⁶⁾: Zu der in einem mit Anschütz-Aufsatz und Rührer ausgestatteten Kolben befindlichen Lösung von 50 g 3-Nitro-phenylmethylsulfid in 100 ccm Äthanol wurde zunächst eine Lösung von 4—6 g Kupfer(II)-chlorid in 100 ccm Wasser und darauf unter ständigem kräftigen Rühren abwechselnd in kleinen Anteilen 80 g Eisenpulver und 150 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Kolbeninhalt mit Natronlauge übersättigt und das 3-Amino-phenylmethylsulfid im Verlaufe von etwa 8 Stdn. mit Wasserdampf übergetrieben. Der aus dem Destillat mit Äther gewonnene, über Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers das 3-Amino-phenylmethylsulfid in sehr guter Ausbeute als nahezu farbloses Öl, das entsprechend den Angaben von Th. Zincke und Joh. Müller¹⁷⁾ bei 163—165°/16 mm kochte²⁷⁾.

²⁶⁾ K. Brand u. O. Stallmann, B. 54, 1582 [1921].

²⁷⁾ s. auch E. Brück, Dissertat. Gießen, 1929.

d_4^{20} 1.1464, n_D^{20} 1.63700, n_D^{20} 1.64503, n_D^{20} 1.66646²⁸⁾.

Ber. für C_7H_7NS : Mol.-Gew. 139.14.

	M_a	M_D	$M_p - M_s$
	41.97	42.28	1.08
Gef.	43.57	44.00	1.59
EM	+1.60	+1.72	+0.51
EΣ	+1.15	+1.24	+47%

3-Methylmercapto-azobenzol (XVI).

Eine Mischung von 3-Amino-phenylmethylsulfid in 5 ccm Eisessig mit 1.5 g Nitrosobenzol in 20 ccm Äthanol wurde mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Die tiefblaue, im durchfallenden Lichte dunkelorange erscheinende abgekühlte Lösung schied auf Zusatz von 10 ccm Wasser ein nach mehreren Tagen fest gewordenes Öl ab, das auf Ton abgepreßt wurde. Die so erhaltenen gelbbraunen Schuppen lieferten beim Umkrystallisieren aus siedendem Äthanol das 3-Methylmercapto-azobenzol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 46°. Aus der abgesaugten Mutterlauge wurde auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge der Azo-Verbindung gewonnen.

5.930, 4.332 mg Sbst.: 5.960, 4.440 mg $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}N_2S$. Ber. S 14.0. Gef. S 13.8, 14.1.

Die Azo-Verbindung XVI löste sich leicht in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig aber nur sehr wenig in Wasser. Die Lösung in Eisessig zeigte auf Zusatz von 70-proz. Überchlorsäure braunstichig rote Halochromie, die auf Zusatz von Wasser verschwand.

Marburg a. L., Oktober 1936.

59. K. Brand, Werner Gabel und Erwin Rosenkranz: Über das 3-Methylmercapto-triphenyl-carbinol. Untersuchungen in der Triphenyl-methan-Reihe (XIV. Mitteil. über Thiophenole¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]

(Eingegangen am 11. Januar 1937.)

In einer Reihe von Veröffentlichungen²⁾ wurde gezeigt, daß die bathochrome Wirkung der Methylmercapto-Gruppe derjenigen der Dimethylamino-Gruppe sehr nahe steht. Dementsprechend zeigen die Lösungen der mineral-sauren Salze von 4,4'-Dimethylmercapto- und von 4,4',4''-Trimethylmercapto-triphenyl-carbinol fast die gleiche Farbe und die gleichen Absorptions-Spektren wie Malachitgrün und Krystallviolett.

Im Gegensatz zur Dimethylamino-Gruppe besitzt aber die Methylmercapto-Gruppe nur äußerst geringe Neigung, Mineralsäuren unter Salz-bildung anzulagern. Daher ist bei den Methylmercapto-triphenyl-carbinolen die Gefahr, daß die Farbe ihrer Salze durch gleichzeitige Salz-bildung

²⁸⁾ Eigenschaften des 2- und 4-Amino-phenylsulfids s. K. Brand u. K. W. Krauz, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 143 ff. [1927].

¹⁾ XIII. Mitteil. s. S. 284.

²⁾ s. z. B. K. Brand, O. Stallmann, W. Groebe u. H. Stein, Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 1—40 [1924].