

Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben

von

Rudolf Jahoda.

Assistent an der k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1889.)

Das Orthonitrobenzylchlorid liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, nicht wie man erwarten sollte, das entsprechende Amidoprodukt, sondern wie Lellmann und Stieckel ¹⁾ gefunden haben, das Orthobenzylidenimid. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt sollte Dr. v. Seutter die Wirkungsweise anderer Reductionsmittel studiren. Da aber der genannte Herr das Laboratorium nach den ersten Versuchen verliess, übernahm ich die Durchführung der Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Orthonitrobenzylchlorid das den Farbenwerken in Höchst entstammte, und das nach einmaligem Umkrystallisiren ganz weiss erhalten wurde und den richtigen Schmelzpunkt von 49° zeigte.

Dasselbe wurde in Partien zu 10 g in Alkohol gelöst mit Ammoniak versetzt, und Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet, die auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach ungefähr halbstündiger Einwirkung schied sich ziemlich viel eines gelblich weissen grosskrystallinischen Niederschlages aus. Bei lang andauernder Einwirkung wird die Lösung tief roth. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit den späteren Ausscheidungen vereinigt; dann aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1611.

Bei langsamer Ausscheidung bilden sich grosse blättrige, federartig zusammengesetzte Krystalle. Das Umkrystallisiren wurde sehr oft vorgenommen, bis der Schmelzpunkt constant bei 124° blieb. Es sei vorgreifend schon erwähnt, dass diese Verbindung als Orthonitrobenzylsulfid anzusprechen ist.

Bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff schied sich auch Schwefel aus. Beim Umkrystallisiren wurde noch ein schwefelhaltiger Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt um 100° liegt; die Quantität in der er auftrat, war für eine genaue Untersuchung unzureichend.

Nach dem starken Einengen der Mutterlaugen scheiden sich wieder Krystalle aus, die ein von dem Sulfid ganz verschiedenes Aussehen zeigten; sie waren bernsteingelb. Beim Eindampfen schon konnte man einen lauchartigen, höchst widerlichen Geruch wahrnehmen, der alle Schleimhäute auf das heftigste reizt; dieser Geruch ist auch den Krystallen eigenthümlich, und diese verursachen auch, auf die Haut gebracht, einen heftigen brennenden Schmerz. Es zeigte sich bei einem späteren Versuch, dass diese Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser, zur Entfernung alles Chlorammoniums und Trocknen zwischen Fliesspapier zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 47° ; er stellt das Orthonitrobenzylsulfid vor, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

Die Verbrennungsanalysen dieser schwefelhaltigen Körper wurden sämmtlich mit Anwendung der von Blau ¹ angegebenen Modification ausgeführt, die sich für diese Substanzen als besonders vortheilhaft erwies, gegenüber der gewöhnlichen, und der Kopfer'schen Methode. Zur Schwefelbestimmung erwies es sich vortheilhaft mit Soda und Salpeter zu schmelzen, und zwar wurde das Gemenge in einen Platintiegel gefüllt, und dieser umgekehrt in einen grösseren gestellt, was schon früher von Piria für die Halogenbestimmung angegeben wurde.

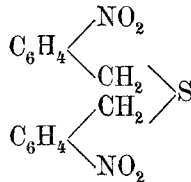
Orthonitrobenzylsulfid.

Weisse Krystallblättchen mit einem Stich ins Gelbe oft von beträchtlicher Grösse. In Wasser vollständig unlöslich, in kaltem

¹ Monatshefte für Chemie. Mai 1889.

Alkohol sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Aus Benzol scheidet sich das Sulfid in besonders schönen, zuweilen ziemlich grossen Krystallen aus, die in der Farbe den Schwefelkrystallen gleichen.

Es schmilzt scharf bei 124°. Die Analysen, sowie die weiter unten beschriebenen Reactionen sprechen zweifellos für folgende Constitutionsformel:



- I. 0·1643 g Substanz gaben 0·3334 g Kohlensäure, 0·0624 g Wasser.
 II. 0·1995 g „ „ 0·4048 g „ 0·0793 g Wasser.
 III. 0·1863 g „ „ 0·3763 g „ 0·0676 g Wasser.
 IV. 0·2645 g Substanz brauchten 9 cm³ Schwefelsäure, vom Titer 1 cm³ = 0·01054 g Soda (Kjeldahl).
 V. 0·3073 g Substanz gaben 0·2323 g schwefelsaures Barium.
 Daher in 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	(C ₆ H ₄ CH ₂ NO ₂)S
C	55·33	55·33	55·08	—	—	55·26
H	4·22	4·41	4·03	—	—	3·94
N	—	—	—	9·47	—	9·21
S	—	—	—	—	10·38	10·52

Die Entschwefelungsversuche mit metallischem Quecksilber, sowie mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kali blieben resultatlos.

Herr Dr. Josef Gränzer hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle des Orthonitrobenzylsulfids zu messen, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Er berichtet hierüber Folgendes:

„Die nach der Endfläche tafelförmig entwickelten Krystalle mit rhombischem Umriss erweisen sich als monoklin. Die

Diagonalen dieser Tafeln haben die Maximalgrösse von 6 und 3 mm. $\beta = 60^\circ 34'$, Axenverhältniss $a : b : c = 0.53623 : 1 : 1.04866$. Eine Vorstellung von der Ausbildung der Krystalle gibt Fig. 1, ihre sphärische Projection Fig. 2.

Fig. 1.

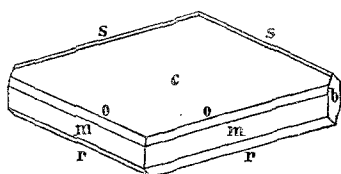
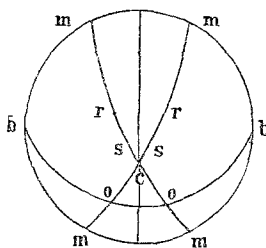


Fig. 2.



Folgende Formen gelangten zur Beobachtung:

$$\begin{array}{ll}
 c = (001) = oP & o = (111) = -P \\
 b = (010) = \infty P \infty & r = (\bar{3}37) = \frac{3}{7} P \\
 m = (110) = \infty P & s = (\bar{1}\bar{7}.17.1) = \frac{1}{\bar{1}\bar{7}} P.
 \end{array}$$

c als die grösste Fläche erscheint gewöhnlich glatt oder parallel der Kante mit dem Prisma gerieft, öfter wurden Vicinalflächen bemerkt. Das Klinopinakoid b ist, wenn überhaupt vorhanden, recht klein, daher zur Messung wenig geeignet.

Abgesehen von c zeigt das aufrechte Prisma m die grössten Flächen, die aber noch immer verhältnissmässig schmal bleiben, wesshalb der Prismenwinkel nicht sehr gut messbar ist; an manchen Krystallen sind die Prismenflächen fast ausschliesslich die seitlichen Begrenzungselemente der Tafeln und erscheinen nicht selten infolge voraneilenden Flächenwachstums mehr oder weniger gekrümmt. Die als Grundpyramide angenommene Fläche o ist recht glatt, bildet eine schmale Abstumpfung der Kante $m c$, welche letzterer Umstand sich bei der Messung der Zone $m c$,

der einzig gut messbaren, durch stark in die Länge gezogene Reflexe in unliebsamer Weise bemerkbar macht. Die Pyramide r ist schmal und gewöhnlich rauh, daher der Winkel ungenau, noch ungenauer jener für s , da sie oft nur eine Schimmermessung gestattet.

Inwiefern Messung und Rechnung zusammen stimmt, möge aus folgender Zusammenstellung entnommen werden; die drei zuerst angeführten Winkel wurden der Berechnung von β und des Axenverhältnisses zugrunde gelegt.

Winkel		Gemessen	Grenzwerte	Gerechnet
$c : o$	001 · 111	44°59'	44°47' — 45° 9½'	—
$m : o$	110 : 111	18°34½'	18°12½' — 18°44'	—
$m : m$	110 : 110	50° 4'	49°59' — 50°10½'	—
$c : m'$	001 : 110	116°24½'	116°22½' — 116°57'	116°26½'
$c : r$	001 : 337	56° 1'	54°57' — 57°49'	55°40'
$c : s$	001 : 17.17.1	7°	5°46' — 8°50½'	6°56'
$m : b$	110 : 010	64°59'	64°52' — 65° 1'	64°58'
$o : o$	111 : 111	39° 1'	38°58' — 39° 2½'	40°56'
$o : b$	111 : 010	70°29½'	70°24' — 70°34'	69°32'

Erwähnenswert ist eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach dem aufrechten Prisma $m = (110)$; die Krystalle zeigen nämlich infolge mechanischen Eingriffes ein Zerspringen parallel der Kante $m : c$ und als Winkel der dadurch entstandenen Absonderungsfläche mit c wurde 115° 19' gemessen, was offenbar dem Winkel $c m' = 001 : 110 = 116° 26½'$ entspricht.

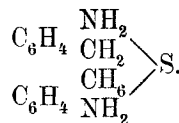
Mit dem monoklinen Systeme stimmt das optische Verhalten vollkommen überein. Im parallel-polarisirtem Lichte zeigen die Krystalle Verdunkelung nach den Diagonalen der rhombischen Endfläche c , also gerade Auslöschung. Im Konoskope zeigen dünne Tafeln ein prächtiges Interferenzbild zweiaxiger Körper mit nach vorn geneigter Mittellinie. Die Axenebene ist normalsymmetrisch, der optische Charakter negativ, die Dispersion ungemein stark, und zwar $\rho < v$, da die Hyperbeln innen sehr schön blau, aussen roth-orange gesäumt sind.

Kleine Täfelchen wurden mit dem Adam-Schneider'schen Apparate ¹ untersucht; der Axenwinkel für Roth (unter Anwendung rothen Glases) wurde als Mittel aus fünf Ablesungen zu 32° 5', jener für Blau (blaues Glas) zu 40° 21' bestimmt; Differenz somit 8° 16'. Die Schiefe der Mittellinie *a* gegen die Basis wurde bei rothem Glase mit 9° 40', bei blauem Glase mit 10° 10' gefunden, Differenz 30'; die Dispersion ist also horizontal, wie es erforderlich ist.“

Reduction.

5 g Orthonitrobenzylsulfid wurden mit überschüssigem Zinn und Salzsäure bis zum Kochen erhitzt; es ist wesentlich, dass die Flüssigkeit lebhaft siedet, weil nur dann die Reduction gut von statten geht, ebenso empfiehlt es sich, dieselbe in kleinen Partien vorzunehmen. Die Reduction ist vollendet, wenn alles Sulfid in Lösung gegangen ist. Vom überschüssigen Zinn filtrirt, scheiden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen weisse Krystalle ab. Sie schienen ganz rein, wurden daher filtrirt, bei 100° getrocknet und verbrannt. Die Analyse zeigte, dass kein Zinndoppelsalz hier vorliegt, sondern das Chlorhydrat des Reductionsproductes in ziemlich reinem Zustande. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt und eingeengt; es scheiden sich sternförmig gruppirte gelb gefärbte Krystalle aus, die aber noch deutlich sichtbar durch Schwefelzinn verunreinigt waren. Sie wurden daher wieder in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und hierauf das Salz mit Kali zerlegt; die entstehende weisse Fällung geht beim Schütteln leicht in Äther über. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von wenig Salzsäure abdestillirt. Ein lichtgelber flockiger Niederschlag bleibt zurück, er wurde in Alkohol gelöst, und filtrirt. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle stellen das Chlorhydrat einer Base vor, welche folgendermassen constituirte ist.

Orthoamidobenzylsulfid.



¹ Tschermaks M. P. M. II. Bd. p. 430.

Wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak zerlegt, so entsteht zuerst eine weisse Emulsion und es lassen sich selbst unter dem Mikroskop nur feine Tröpfchen wahrnehmen; nach längerem Stehen setzen sich dagegen am Boden feine lange Nadeln ab. Sie sind gelb mit einem Stich ins Braune, seidartig glänzend. Der Schmelzpunkt liegt bei 70°; in Alkohol und Äther leicht löslich, nur im ganz reinen Zustande unverändert haltbar.

Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0·1754 g Substanz gaben 0·4419 g Kohlensäure und 0·1004 g Wasser.

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2S$
C	68·70	68·85
H	6·35	6·55

Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat wurde wie schon oben erwähnt, dargestellt; bildet aus verdünntem Alkohol rubinrothe Krystalle. Diese enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie bei 100° verlieren, wobei sie die rothe Farbe einbüßen und nur mehr lichtrosa gefärbt erscheinen. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

- I. 0·1263 g Substanz gaben 0·0132 g Wasser,
 II. 0·1826 g „ „ 0·3214 g Kohlensäure und
 0·1016 g Wasser.
 III. 0·2813 g „ „ 0·1710 g schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_7H_8NHCl)_2S + 2H_2O$
	I	II	III	
H ₂ O	10·45	—	—	10·20
C	—	48·01	—	47·56
H	—	6·24	—	6·23
S	—	—	8·35	9·06

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0·1378 g Substanz gaben 0·2670 g CO₂ und 0·0739 g H₂O.
 II. 0·2147 g „ „ 0·4164 g „ „ 0·1020 g „

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für (C ₇ H ₈ NHCl) ₂ S
I.	II.	
C	52·84 52·88	52·99
H	5·95 5·27	5·68

Aus der Lösung des Chlorhydrates fällt Platinechlorid ein gelbes Doppelsalz.

0·3151 g Substanz gaben 0·2950 g Kohlensäure und 0·0700 g Wasser und 0·0934 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
C	25·53	25·72
H	2·47	2·75
Pt	29·51	29·71

Oxydation.

Das Sulfid wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 mehrere Stunden hindurch am Wasserbade erwärmt; ein Theil ging in Lösung, ein grösserer jedoch blieb, auf der Flüssigkeit schwimmend, unangegriffen. Die Salpetersäure wurde mit kohlen-saurem Natron abgesättigt, hierauf mit Äther ein weisser Körper entzogen, der den Schmelzpunkt 162° zeigte und sich als das Sulfoxyd erwies. Besser geht die Oxydation vor sich, wenn man mit concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, oder auch bei gewöhnlicher Tem- peratur 24 Stunden lange stehen lässt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein lichtgelber flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein lockeres Pulver, bei 164° schmelzend, vorstellt. Beim Stehenlassen mit Salpetersäure scheiden sich oft ausge- zeichnet ausgebildete Krystalle aus, von der Grösse mehrerer Centimeter; an der Luft geben dieselben Salpetersäure ab und werden trübe. Es liegt somit zweifellos die Verbindung

$(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO, HNO_3$ vor. Das erhellt auch noch daraus, dass die Verbindung beim Erwärmen braune Dämpfe entwickelt, und den Schmelzpunkt des Sulfoxyds zeigt.

Das Oxyd lässt sich auch leicht darstellen, wenn man das Sulfid in Eisessig löst, und mit etwas mehr als der berechneten Menge übermangansauerem Kalis oxydirt. Vom Braunstein filtrirt, wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, es scheidet sich das Sulfoxyd in Form weisser wolliger Flocken aus. Mit Wasser gut gewaschen, zeigt es den Schmelzpunkt 163° . Das Filtrat mit Kali neutralisirt, gibt an Äther noch erhebliche Mengen von Sulfoxyd ab; ebenso empfiehlt es sich, den Braunstein mit Alkohol zu extrahiren. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich.

I. 0·1963 g Substanz gaben 0·3819 g CO_2 und 0·0642 g H_2O
 II. 0·2030 g " " 0·3898 g " " 0·0752 g " "

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO$
	I	II	
C	53·05	52·36	52·50
H	3·63	4·11	3·75

Bei dreistündiger Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das Sulfid oder Sulfoxyd im geschlossenen Rohr bei 150° ; oder auch bei der Einwirkung von viel überschüssigem Kaliumpermanganat auf das Sulfid in Eisessigsäurelösung, und nachheriger Behandlung wie oben, bildet sich das Sulfon, als feine weisse, seidenglänzende Krystallnadelchen, die den Schmelzpunkt um 200° zeigen.

0·1044 g Substanz gaben 0·1900 g CO_2 und 0·0355 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO_2$
C	49·63	50·00
H	3·78	3·58

Es wäre sehr interessant gewesen, auch die Halogenalkyladditionsverbindung herzustellen, oder auch Brom an das Sulfid zu addiren, was mir aber unter keinen Umständen gelingen

wollte, obwohl ich die Versuchsbedingungen mehrfach modificirte. Bei der Behandlung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 130° entstand ausschliesslich eine schwarze harzige Substanz bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich unverändertes Sulfid.

Disulfid.

Das Disulfid ist in warmem Alkohol leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten als sehr voluminöse, dem coagulirten Eiweiss ähnliche, formlose Masse aus, beim Trocknen schrumpft sie sehr zusammen.

Beim langsamen Abdunsten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus. Das Disulfid besitzt einen sehr heftigen reizenden Geruch; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 47°.

Die Möglichkeit, dass in dieser Substanz das Sulfhydrat vorliege, da doch die Analyse darüber nicht Aufschluss zu geben vormag, ist ausgeschlossen: erstens weil sie auf Quecksilberoxyd nicht einwirkt, dann auch, weil sie in Alkali unlöslich, und schliesslich fehlt ihr auch die allen Mercaptanen eigenthümliche Fähigkeit, mit Metallsalzen charakteristische Fällungen zu geben.

I. 0·1977 g Substanz gaben 0·3632 g CO₂ und 0·0758 g H₂O
 II. 0·1983 g " " 0·3600 g " " 0·0695 g " .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₆ H ₄ CH ₂ NO ₂) ₂ S ₂
	I	II	
C	50·09	49·50	50·00
H	4·24	3·90	3·57

Das Disulfid gibt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Sulfhydrat, das sich durch seinen widerlichen Geruch kenntlich machte, und auch mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gab.

Quecksilberchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung des Disulfids einen weissen Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt.