

Über Chinonschwefelimine

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1926)

Die große Bedeutung, die der chinoiden Bindung in aromatischen Kernen infolge ihrer chromophoren Natur zukommt, ließ die Aufgabe lohnend erscheinen, Verbindungen in der Chinoniminreihe herzustellen, deren Imidwasserstoff durch einen aromatischen Rest substituiert ist. Derartigen Derivaten schien um so mehr Interesse zuzukommen, als der Chinonimintypus bekanntlich den Stammkörper von einigen Farbstoffklassen darstellt.

Mit Rücksicht auf im Gang befindliche Studien, die den Einfluß von schwefelhaltigen Substituenten auf die Entstehung von färbenden Verbindungen betreffen, wurden in erster Reihe die schwefelhaltigen organischen Reste mit beweglichem Halogen herangezogen.

Zur Einführung eines aromatischen Schwefelradikales schienen nun die Arylschwefelhalogenide am geeignetsten zu sein, welche zuerst von Zincke¹ dargestellt und ausführlich beschrieben worden sind. Derselbe hat auch schon die Beweglichkeit des Chlors hervorgehoben und Umsetzungen mit Ammoniak, Anilin und reaktionsfähigen Methylengruppen etc. durchgeführt.

Während jedoch ein im Iminwasserstoff durch einen Arylschwefelrest substituiertes Chinonimin durch direkte Einwirkung letzterer Verbindung auf ein Arylschwefelhalogenid noch nicht isoliert werden konnte, gelang es dagegen durch Oxydation des aus einem Arylschwefelhalogenid und *p*-Aminophenol hergestellten *p*-Oxyanilids eine derartige chinoide Verbindung und damit einen Vertreter einer Körperklasse darzustellen, für welche die Verfasser den Namen Chinonschwefelimine vorschlagen.

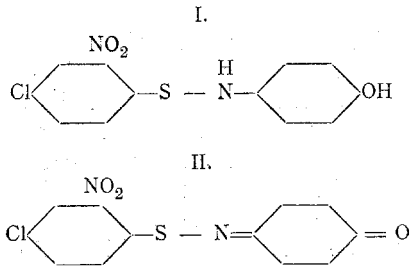
Als Ausgangsmaterial diente für vorliegende Versuche das von Zincke² hergestellte 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid, welches in ätherischer Lösung mit *p*-Aminophenol in Reaktion gebracht wurde. Das entstandene *p*-Oxyanilid (I) konnte in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert werden, wobei ein schön krystallisierender, wohlcharakterisierter Körper erhalten wurde, der offenbar den gewünschten Typus darstellt (II).

Der an sich sehr unwahrscheinliche Fall der Entstehung eines dimolekularen Körpers — etwa durch Zusammenschluß zweier durch bloße Wegoxydation des Anilidowasserstoffes gebildeter und für sich allein nicht existenzfähiger Anilidreste — wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung ausgeschaltet.

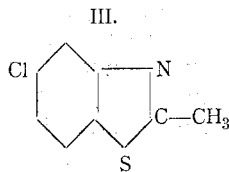
¹ A. 391, 55 (1912); 400, 1 (1913); 406, 103 (1914); 416, 86 (1918).

² A. 416, 86 (1918).

Daß dem Produkte tatsächlich die chinoide, monomolekulare Struktur zukommt, konnte sowohl durch den infolge des Verschwindens der Oxygruppe bedingten negativen Ausfall der für Hydroxylgruppen charakteristischen Reaktionen als auch durch den Reduktionsverlauf nachgewiesen werden. Im Falle der analogen Konfiguration des *p*-Oxyanilides und seines Oxydationsproduktes,



das sich in der Bruttoformel, wie aus den Verbrennungswerten eindeutig hervorging, nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffen von seiner Stammsubstanz unterscheidet, konnte nämlich vorausgesetzt werden, daß man bei der erschöpfenden Reduktion in beiden Fällen zum selben Endprodukte gelangen würde. Die reduzierende Acetylierung führte tatsächlich bei beiden Substanzen zu einer Spaltung, wobei aus dem offenbar primär entstandenen 4-Chlor-2-acetylaminothiophenol durch die weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid in beiden Fällen 4-Chloräthénylaminothiophenol (III) erhalten wurde.



Analoge Thiazolverbindungen, deren Bildung für die Orthostellung der Amino- und Merkapto-Gruppe charakteristisch ist, hat bereits vor längerer Zeit A. W. Hofmann¹ als erster dargestellt.

Es soll auch noch erwähnt werden, daß bei sehr gelinder Reduktion des 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelamins das intermediäre Vorliegen von *p*-Oxyanilid nachgewiesen werden konnte.

Die Darstellung eines Oxims und eines Hydrazons aus dem 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelamin gelang nicht, da unter den angewendeten Versuchsbedingungen Spaltung eintrat, wobei 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid erhalten wurde.

Inwieweit Chinonschwefelimine für Farbstoffbildung von Wert sind, wird erst entschieden werden, wenn durch Einführung auxo-

¹ B. 13, 21 und 1236 (1880).

chromer Gruppen eine färbende Verbindung hergestellt worden sein wird.

Während im vorliegenden Falle das monomolekulare Chinonschwefelimin wohl als bewiesen gelten kann, liegen die Verhältnisse bei der Oxydation des aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und Anilin hergestellten Anilides nicht so einfach und sind Untersuchungen dieses doppelmolekularen Körpers sowie über Chinonschwefelimine am hiesigen Laboratorium im Gange.¹

Experimentelles.²

4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid, welches nach der Vorschrift von Blanksma,³ beziehungsweise Wohlfart⁴ bereitet worden war, wurde durch Chlorieren in das von Zincke und Baeumer⁵ bereits beschriebene 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid (F.P. 98°) übergeführt.

Zur Darstellung des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden 10 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid fein zerrieben, in 150 cm³ Äther eingetragen und mit 10 g *p*-Aminophenol, das in Äther suspendiert war, versetzt. Die Reaktion, deren Eintreten schon in der Kälte zu beobachten war, wurde durch Erhitzen beschleunigt und war nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler beendet. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen salzsauren Aminophenols und etwas ungelöst gebliebenen Ausgangsmaterials hinterließ das ätherische Filtrat, zur Trockene gebracht, einen roten festen Rückstand, der in Chloroform, Äther, Alkohol, Aceton leicht, in Benzol mäßig und in Benzin fast unlöslich war. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden rote kristallinische Blätter erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 118—119° zeigten. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Oxyanilid des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1068 g Substanz gaben 0·1897 g CO₂, 0·0297 g H₂O;

0·1347 g > > 0·2381 g CO₂, 0·0372 g H₂O;

0·1311 g > > 11·11 cm³ N₂ (19°, 744 mm);

0·1247 g > > 0·0611 g AgCl, 0·0997 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₃N₂ClS: C 48·55%; H 3·06%; N 9·45%; Cl 11·95%; S 10·81%;

gef.: C 48·44, 48·21%; H 3·11, 3·09%; N 9·70%; Cl 12·12%; S 10·98%.

¹ In der letzten Zeit haben H. Lecher, K. Köberle und P. Stöcklin bei der Oxydation des aus *p*-Toluolschwefelchlorid und Anilin hergestellten Anilids mit Bleidioxid Auftreten einer Rotfärbung beobachtet, die sich ihrer Ansicht nach vielleicht durch Radikalbildung erklärt. B. 58, 424 (1925).

² Die Versuche wurden von R. Pollak ausgeführt.

³ R. 19, 111 (1900); 20, 121 (1901).

⁴ J. pr. Ch. 66, 551 (1902).

⁵ A. 416, 93 (1918).

Zur Oxydation des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden 5 g in der gerade dazu ausreichenden Menge Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung der gleichen Gewichtsmenge Natriumbichromats in Eisessig versetzt, wobei schon in der Kälte beim Umrühren Reaktion eintrat. Um sie zu vervollständigen, wurde einmal aufgeköcht. Nach dem Erkalten wandelte sich die Flüssigkeit in einen Kristallbrei um, der aus feinen orange gefärbten Nadeln bestand, die in Chloroform, Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich, in Eisessig mäßig und in Benzin schwer löslich waren. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigten die Krystalle den konstanten Schmelzpunkt von 194° (Ausbeute 4 g). Sie gaben bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_7O_3N_2ClS$ berechneten in Übereinstimmung standen. Molekulargewichtsbestimmungen mit Bromoform als Lösungsmittel lieferten Werte, die auf eine monomolekulare Formel hinwiesen.

0·1111 g Substanz gaben	0·1975 g CO ₂ , 0·0251 g H ₂ O;
0·1029 g »	» 0·1834 g CO ₂ , 0·0221 g H ₂ O;
0·1115 g »	» 9·74 cm ³ N ₂ (23°, 746 mm);
0·1484 g »	» 12·55 cm ³ N ₂ (26°, 745 mm);
0·1327 g »	» 0·0655 g AgCl, 0·1075 g BaSO ₄ ;
0·1020 g »	» in 34·545 g CHBr ₃ Δt 0·132°;
0·1246 g »	» » 34·545 g CHBr ₃ Δt 0·181°.

Ber. für $C_{12}H_7O_3N_2ClS$: C 48·88⁰/₀; H 2·40⁰/₀; N 9·51⁰/₀; Cl 12·04⁰/₀; S 10·89⁰/₀; Mol. Gew.: 294·6.

gef.: C 48·48, 48·61⁰/₀; H 2·53, 2·40⁰/₀; N 9·89, 9·46⁰/₀; Cl 12·21⁰/₀; S 11·13⁰/₀; Mol. Gew.: 322·1, 287·0.

Es mußte also unter Entstehung eines chinoiden Systems neben dem Wasserstoff der Iminogruppe auch Wasserstoff aus der Hydroxylgruppe aboxydiert worden sein, wie in ähnlicher Weise auch aus dem *p*-Aminophenol das freie Chinonimin von Willstätter und Pfannenstiel¹ erhalten worden war. Die vorliegende Verbindung ist demnach als 4-Chlor-2-nitrophenylchinon-schwefelimin aufzufassen.

5 g des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids wurden behufs reduzierender Acetylierung in 80 cm³ Eisessig gelöst und mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, 2 Teilen Zinkstaub und 3 Teilen wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde durch ein Filter in Wasser gegossen, wobei die Substanz als weiße, milchige Trübung ausfiel, die sich nach einiger Zeit in Krystalle umwandelte. Diese wurden nun aus niedrig siedendem Petroläther unter Tierkohlezusatz mehrmals umkrystallisiert. Die rein weißen krystallinischen Blätter zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 68° (Ausbeute 2 g). Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht

¹ B. 37, 4607 (1904).

löslich, zeigt schwachen Mercaptangeruch; er ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig, welcher Umstand mit Vorteil zu seiner Reinigung angewendet werden kann. Die Verbindung gab kein typisches Mercaptid, ließ sich nicht diazotieren und enthielt, wie sich bei der Acetylbestimmung nach Wenzel¹ zeigte, kein abspaltbares Acetyl. Dieses Verhalten sowie die bei der Analyse erhaltenen Werte sprechen dafür, daß sich aus dem bei der Spaltung intermediär entstandenen 4-Chloracetylaminothiophenol unter Bildung eines Thiazolringes 4-Chloräthenylaminothiophenol gebildet hatte.

0·1009 g Substanz gaben 0·1950 g CO₂, 0·0318 g H₂O;
 0·0979 g » » 0·1871 g CO₂, 0·0278 g H₂O;
 0·1490 g » » 9·70 cm³ N₂ (18°, 743 mm);
 0·1250 g » » 0·0984 g AgCl, 0·1624 g BaSO₄;
 0·1125 g » » 0·0881 g AgCl, 0·1477 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₅NCIS: C 52·29%; H 3·29%; N 7·63%; Cl 19·31%;
 S 17·47%;

gef.: C 52·71, 52·12%; H 3·53, 3·18%; N 7·47%; Cl 19·47, 19·37%;
 S 17·84, 18·03.

Der Verbindung kommt daher die Formel III zu.

Die mit dem bei der Oxydation des *p*-Oxyanilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids erhaltenen Chinonschwefelimin in gleicher Weise durchgeführte reduzierende Acetylierung ergab denselben Körper wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt konstatiert wurde.

Hydroxylaminchlorhydrat in konzentrierter wässriger Lösung wirkte auf eine alkoholische Lösung des Chinonschwefelamins in der Kälte auch bei längerem Stehen nicht ein. Bei gelindem Erwärmen trat unter Gasentwicklung Reaktion ein, und es entstand 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid. Wurde in der Kälte freies Hydroxylamin auf das erwähnte Chinonschwefelimin einwirken gelassen, so bildete sich unter schwacher Erwärmung und Gasentwicklung ebenfalls 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid. In beiden Fällen war also Spaltung des Ausgangsmaterials eingetreten.

Um auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin zu untersuchen, wurde die Substanz in 70% iger Essigsäure suspendiert und mit einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin versetzt, wobei sich bei Zimmertemperatur auch nach längerem Stehen das Ausgangsmaterial nicht veränderte. Wurde aber schwach erwärmt, so trat Reaktion unter Lösung der Substanz ein und nach dem Erkalten krystallisierte eine gelbe Verbindung aus, die sich gleichfalls als 4-Chlor-2-nitrophenyldisulfid erwies. Also auch in diesem Falle mußte Spaltung des Chinonschwefelamins eingetreten sein.

¹ M. 18, 659 (1897).