

Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden

Von

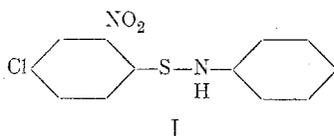
Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1927)

Bei der Oxydation der aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und *p*-Aminophenol,¹ beziehungsweise Aminoresorzin² erhaltenen Anilide waren Verbindungen erhalten worden, die dem Typus der Chinonschwefelimine zugerechnet wurden. Bei der Oxydation des aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und Anilin hergestellten Schwefelanilides entsteht hingegen, wie schon früher erwähnt, ein Körper ganz anderer Konstitution, über welchen in vorliegender Arbeit berichtet werden soll.

Die Oxydation des Chlornitrophenylschwefelanilides (I) wurde mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumbichromat und Natriumhypochlorit



ausgeführt. In allen Fällen wurde ein braunviolettes, amorphes Oxydationsprodukt erhalten, welches sich — analytisch betrachtet — vom Chlornitrophenylschwefelanilid nur durch sein nahezu doppeltes Molekulargewicht unterschied.

Zunächst sollte nun sowohl das Chlornitrophenylschwefelanilid als auch sein dimolekulares Oxydationsprodukt der Einwirkung derselben Agentien ausgesetzt werden, um möglicherweise aus dem entsprechenden Verhalten beider Verbindungen einen Schluß auf ihr konstitutives Verhältnis ziehen zu können. Ausgangsmaterial sowie Oxydationsprodukt wurden daher der Reduktion und der Chlorierung unterzogen.

Während nun bei der Reduktion des Chlornitrophenylschwefelanilides mit Zinkstaub und Eisessig analog wie bei den bereits beschriebenen Oxyschwefelaniliden Spaltung eintrat und Acetanilid

¹ Monatshefte für Chemie, 47, 57 (1926).

² Am. chem. Soc., 49, 1361 (1927).

isoliert werden konnte, trat bei der analogen Reduktion des Oxydationsproduktes keine Spaltung ein. Der bei dieser Reaktion erhaltene Körper unterschied sich vielmehr von seiner Stammsubstanz nur durch die aus den Nitrogruppen entstandenen Aminogruppen und durch die Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydieren. Daraus folgt, daß sich bei der Reduktion des Oxydationsproduktes auch nicht intermediär die nicht oxydierte Stammsubstanz zurückbildet. Dieselbe hätte sich eben im oben erwähnten Sinne unter Bildung von Acetanilid gespalten. Aus demselben Grund kann das erhaltene Reduktionsprodukt auch nicht das Chloraminoschwefelanilid vorstellen, womit die Analysen allerdings auch in Einklang stehen würden.

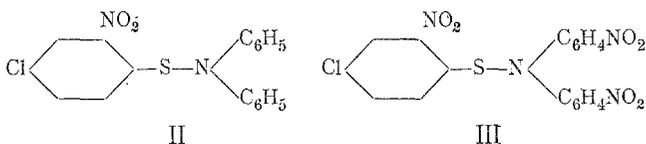
Während also im vorliegenden Fall die Reduktion von Stammsubstanz und Oxydationsprodukt zu verschiedenen Verbindungen führt, waren bei der Reduktion der Oxyschwefelanilide und der aus ihnen durch Oxydation entstehenden, als Chinonschwefelimine bezeichneten Verbindungen dagegen immer die gleichen Reduktionsprodukte, und zwar auch Spaltstücke erhalten worden. Aus dieser Tatsache wurde ein Schluß auf die analoge Konfiguration zwischen Stammkörper und Oxydationsprodukt gezogen, da sich offenbar bei der Reduktion des Oxydationsproduktes intermediär der Stammkörper bildet. Dies trifft nun im vorliegenden Fall nicht zu, da der offenbar an der Schwefelstickstoffbrücke angreifende Oxydationsprozeß zu einer größeren konstitutiven Änderung Anlaß gibt, als bei den Oxyschwefelaniliden.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlornitrophenylschwefelanilid und sein Oxydationsprodukt entstanden in beiden Fällen die gleichen Reaktionsprodukte, und zwar Chlornitrobenzolsulfochlorid und Ammoniumchlorid, also auch Spaltstücke. Bei einer sehr energischen Einwirkung, wie es eben die Chlorierung vorstellt, ist also kein differenziertes Verhalten von Stammsubstanz und Oxydationsprodukt zu konstatieren. Das erwähnte Chlornitrobenzolsulfochlorid ist mit dem zuerst von Blanksma¹ aus der entsprechenden Sulfo-säure durch Chlorieren mit Phosphorpentachlorid hergestellten identisch.

Um zu untersuchen, welche Rolle der freie Iminowasserstoff bei der Oxydation des Chlornitrophenylschwefelanilides spielt, wurde sodann aus Diphenylamin und Chlornitrophenylschwefelchlorid ein Anilid ohne freien Iminowasserstoff hergestellt (II), dessen Verhalten gegen dieselben Oxydationsmitteln studiert werden sollte. Hiebei zeigte es sich, daß bei denselben Reaktionsbedingungen, unter welchen Chlornitrophenylschwefelanilid oxydiert wurde, das Diphenylaminderivat keine Veränderung zeigte. Erst bei sehr energischer Einwirkung wurde Eintritt einer Reaktion erzielt, doch konnte aus dem offenbar entstehenden Gemisch oxydativer Spaltprodukte

¹ R. 20, 131 (1901).

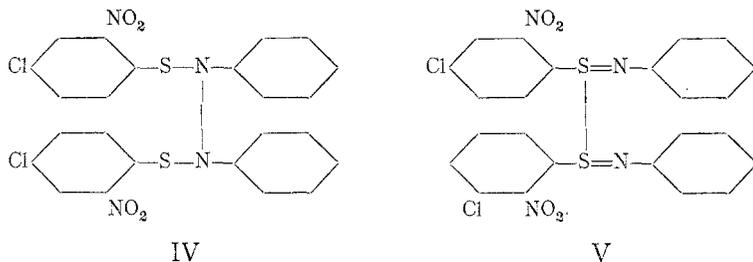
bisher kein einheitlicher Körper isoliert werden. Auch die Einwirkung von Salpetersäure auf das Diphenylaminderivat verläuft anders als auf das normale Chlornitrophenylschwefelanilid. Während nämlich im letzteren Falle, wie auch schon Zincke¹ angibt, ein nicht weiter definiertes Gemenge rotgefärbter Substanzen entsteht, bildet sich aus der ersteren Verbindung, sofort in guter Ausbeute ein Dinitroderivat (III), ohne daß irgendwelche Oxydation



eintritt. Man kann daher die Rolle des freien Iminowasserstoffatoms im Chlornitrophenylschwefelanilid dahin definieren, daß es bei der Einwirkung der erwähnten Agentien aboxydiert wird, also bei der Oxydation zumindest mitbeteiligt ist.

Auf Grund des bisher angeführten Materials können nun vier theoretisch mögliche Formeln für das fragliche Oxydationsprodukt aufgestellt werden: IV, V, VI, VII.

Nach Formel IV wäre die Absättigung der durch Aboxydation des Iminowasserstoffes entstehenden, freien Stickstoffvalenzen unter



Bildung einer Stickstoff-Stickstoffbindung zwischen zwei Resten erfolgt.

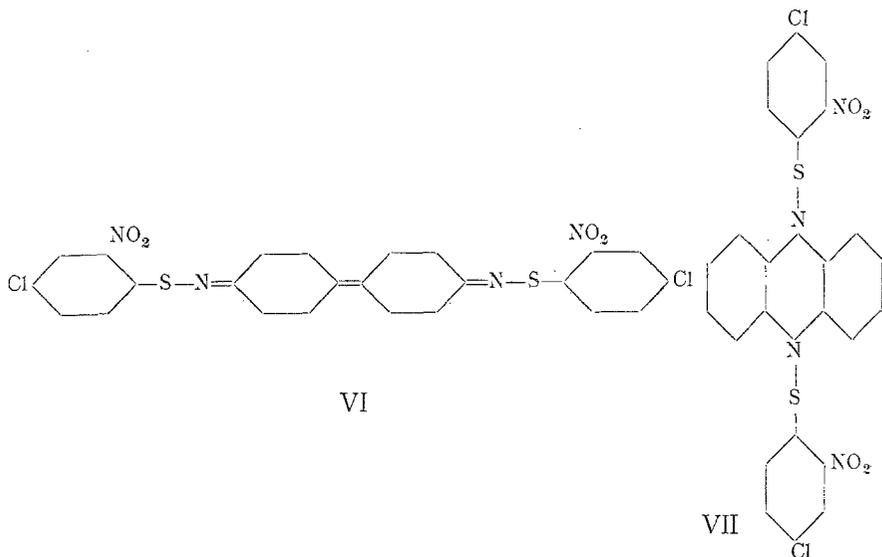
Ob allerdings bei Annahme dieser Formulierung die bereits erwähnte Stabilität der Verbindung gerechtfertigt erscheint, sei dahingestellt.

Bei Formel (V) geht man von der Annahme aus, daß zunächst die freie Stickstoffvalenz durch Bildung einer Doppelbindung zum Schwefelatom, welches in die vierwertige Form übergeht, abgesättigt wird, worauf dann durch die vierte freie Schwefelvalenz zwei Reste unter Disulfidbildung verknüpft werden. Es soll bei diesem Anlaß nicht unerwähnt bleiben, daß auch H. Lecher, K. Köberle und P. Stöcklin² die Dehydrierung des *p*-Toluol-

¹ A., 416, 86 (1918).

² Ber., 48, 424 (1925).

schwefelanilides mittels Bleidioxyd in ähnlicher Weise gedeutet haben, wobei sie allerdings Radikalbildung annehmen. Die erwähnte Reoxydation würde sich nach Formel V insofern erklären, als das bei der Reduktion entstehende Merkaptan, beziehungsweise Zinkmerkaptid unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes in bekannter Weise wieder in das Disulfid übergeht. Allerdings führten die sonst für die Reduktion von Disulfiden anwendbaren Methoden, welche die Nitrogruppe intakt lassen, z. B. die Anwendung von Traubenzucker, hier zu keinem greifbaren Ergebnis; es wurde vielmehr



Ausgangsmaterial erhalten, was seine Ursache in der sicherlich besonders großen Instabilität des zu erwartenden Merkaptans haben könnte.

Neben diesen Formulierungen kommen noch zwei weitere in Betracht, nach welchen ein Benzolkern selbst beim Oxydationsvorgang beteiligt erscheint. Es wäre nämlich möglich, daß bei der Oxydation des Chlornitrophenylschwefelanilides nicht nur der am Stickstoff haftende Wasserstoff aboxydiert wird, sondern auch gleichzeitig ein zur Iminogruppe *p*-, beziehungsweise *o*-ständiges Wasserstoffatom der Anilinkomponente. Bei Zusammentritt von je zwei derartig ungesättigten Resten könnte dann ein Benzidin-, beziehungsweise Phenazinderivat¹ gebildet werden (VI, VII). Für eine derartige Annahme würde hauptsächlich die große Stabilität der Verbindung, insbesondere bei der Reduktion sprechen.

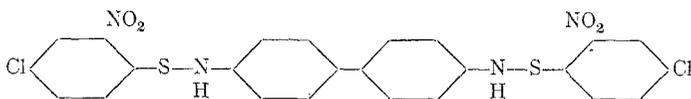
Um unter den angeführten Formeln eine Entscheidung treffen zu können, was auf Grund des bisherigen experimentellen Materials

¹ Einen ähnlichen Reaktionsverlauf haben W. Wieland und H. Lecher bei der Oxydation von Diphenylaminderivaten angenommen: Ber., 45, 2101 (1912)

noch nicht möglich war, wurde nun versucht, die den verschiedenen Formelbildern entsprechenden Verbindungen auf synthetischem Wege herzustellen.

Es sollte nun zunächst ein der Formel IV entsprechender Körper durch Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf Hydrazobenzol synthetisch hergestellt werden. Der Verlauf dieser Reaktion, bei welcher als Endprodukt Azobenzol, Dichlordinitrodiphenyldisulfid und Benzidinchlorhydrat gefaßt wurden, kann auf zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder es entsteht intermediär eine Verbindung von der Formel IV, wobei die bei ihrer Entstehung frei werdende Salzsäure mit einem anderen Teile des Hydrazobenzols Benzidinchlorhydrat bildet. In diesem Falle müßte die Verbindung sehr labil sein und sofort in Azobenzol und Disulfid zerfallen. Das stabile Oxydationsprodukt des Chlornitrophenylschwefelanilides kann aber mit einer derartig instabilen Verbindung nicht identisch sein. Es kann aber genau so gut angenommen werden, daß bei der Reaktion zwischen Chlornitrophenylschwefelchlorid und Hydrazobenzol unter Salzsäureaustritt ohne jede intermediäre Bildung eines Anlagerungs- oder Kondensationsproduktes sofort Azobenzol und Disulfid entstehen. Nach dieser Annahme würde dann bloß die zur Herstellung eines der Formel IV entsprechenden Körpers eingeschlagene Methode, nicht aber die Formulierung selbst hinfällig erscheinen.

Zur Synthese eines der Formel VI entsprechenden Produktes wurde Chlornitrophenylschwefelchlorid auf Benzidin einwirken gelassen und das gebildete Kondensationsprodukt VIII der Oxydation



VIII

unterworfen. Da aber bei allen diesbezüglichen Versuchen ein mit dem Oxydationsprodukt des Chlornitrophenylschwefelanilides identischer Körper nicht erhalten werden konnte, erscheint die Formel VI zu mindestens sehr unwahrscheinlich.

Zur Synthese des Phenazinderivates VII wurde Chlornitrophenylschwefelchlorid mit Dihydrophenazin, welches nach der Methode von Claus¹ bereitet worden war, in Reaktion gebracht. Es wurde jedoch hiebei kein der Formel VII entsprechendes Produkt erhalten, sondern Dichlordinitrodiphenyldisulfid, Phenazin und ein Doppelsalz des Hydrophenazinchlorhydrats, welches bereits von Claus² und später auch von Hinzberg und Garfunkel³

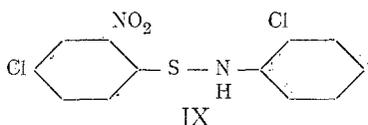
¹ Ann. 168, 8 (1873).

² Ann. 168, 11 (1873).

³ Ann. 292, 260 (1896).

beschrieben worden war. Der Reaktionsverlauf ist jedenfalls dem bei der Wechselwirkung zwischen Chlornitrophenylschwefelchlorid und Hydrazobenzol analog und das Ergebnis ist daher aus denselben Gründen nicht beweisend.

Bei weiterer Untersuchung wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß bei Zutreffen der Phenazinformel ein in der Anilidkomponente geeignet substituiertes Schwefelanilid nicht in entsprechender Weise oxydiert werden könnte. Tatsächlich wurde aber bei der Oxydation des aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und *o*-Chloranilin hergestellten Schwefelanilides (IX) eine



dem Oxydationsprodukt des normalen Chlornitrophenylschwefelanilides ganz analoge, nur chlorreichere Verbindung erhalten. Offenbar genügt also zur Verhinderung dieser Reaktion die Besetzung bloß einer der beiden *o*-Stellen zur Aminogruppe nicht. Über Versuche betreffend eines zur Iminogruppe di-*o*-substituierten Schwefelanilides, welches im Falle der Stichhaltigkeit der Formel VII nicht oxydierbar sein sollte, wird in Kürze berichtet werden.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von A. Lorenz und R. Pollak.)

4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilid.

Zur Herstellung des Anilides wurden 10 g Chlornitrophenylschwefelchlorid in zirka 150 cm^3 Äther gelöst und 10 g Anilin langsam zutropfen gelassen. Es trat sofort Reaktion ein, wobei sich salzsaures Anilin abschied. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Eindunsten der ätherischen Lösung verblieb zunächst ein teilweise flüssiger Rückstand, der nach einiger Zeit erstarrte und aus Benzin umkrystallisiert wurde. Die hiebei erhaltenen gelben glänzenden Nadeln zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 100°. Die Ausbeute betrug 11 g. Die Nadeln sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Benzin und gaben bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_9O_2N_2ClS$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1145 g Substanz gaben	0·2166 g CO_2 und	0·0342 g H_2O .
0·1048 g	»	0·1970 g CO_2 » 0·0317 g H_2O .
0·1531 g	»	13·55 cm^3 N_2 (23°, 748 mm).
0·1281 g	»	0·0642 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_9O_2N_2ClS$: C 51·31, H 3·23, N 9·98, Cl 12·640/0;
gef.: C 51·59, 51·27; H 3·34, 3·38; N 10·05; Cl 12·40/0.

Oxydation.

3 g des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilids wurden in 50 cm^3 Eisessig gelöst und behufs Oxydation mit 2 g 30prozentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt, wobei schon in der Kälte Verfärbung zu beobachten war. Wurde nun zum Sieden erhitzt, so färbte sich die Lösung ganz dunkel und die Oxydation war, wie dies mit verschiedener Reaktionsdauer durchgeführte Versuche zeigten, beendet. Das Reaktionsgemisch wurde nun in Wasser ausgegossen, wobei ein dunkler flockiger Niederschlag ausfiel, der in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwerer und in Benzin unlöslich war. Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in Chloroform gelöst und mit Benzin gefällt. Die auf diese Weise gereinigte Substanz stellte nach dem Trocknen im Vakuum ein braunviolettes Pulver dar, das sich bei 135 bis 137° zersetzte. Die Analysen der Verbindung ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{16}O_4N_4Cl_2S_2$ berechneten in Übereinstimmung standen. Die Werte standen ferner auch mit der um zwei Wasserstoffe ärmeren Formel $C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_2S_2$ in Einklang.

0·1099 g	Substanz gaben	0·2078 g	CO ₂	und	0·0289 g	H ₂ O.	
0·1161 g	»	»	0·2191 g	CO ₂	»	0·0313 g	H ₂ O.
0·1390 g	»	»	0·0690 g	AgCl	»	0·1212 g	BaSO ₄ .
0·1283 g	»	»	0·0645 g	AgCl.			
0·1038 g	»	»	8·87 cm^3	N ₂	(21°, 742 mm).		
0·1617 g	»	in	39·519 g	CHBr ₃	gaben D	0·105°.	
0·1127 g	»	»	37·995 g	CHBr ₃	»	D	0·073°.

Ber. für $C_{24}H_{16}O_4N_4Cl_2S_2$ ($C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_2S_2$): C 51·50 (51·69); H 2·88 (2·53); N 10·02 (10·06); Cl 12·68 (12·73); S 11·47 (11·51)_{0/0};
 gef.: C 51·57, 51·47; H 2·94, 3·02; N 9·69; Cl 12·28, 12·44;
 S 11·98_{0/0}.

Ber. Molgew. 559·22 (557·20);
 gef. » 561·16 585·10.

Reduktionsversuche.

Behufs Reduktion wurden 2 g des Oxydationsproduktes des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilides in 40 cm^3 Eisessig gelöst und mit 4 g Zinkstaub 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die anfangs dunkle Flüssigkeit entfärbte, um beim Erkalten aber wieder dunkel zu werden. Wurde nach dem Erkalten in Wasser ausgegossen, so fiel ein flockiger Niederschlag aus, der zinkhaltig war und auch durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser nicht zinkfrei erhalten werden konnte. Daher wurde die noch heiße Lösung filtriert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei nach dem Abfiltrieren des entstandenen Zinksulfids aus dem Filtrat mit Wasser ein zinkfreies Produkt gefällt werden konnte, welches dann nach mehrmaligem Umfällen mit Wasser

aus Eisessiglösung ein blaugraues Pulver darstellte, das sich gegen 115 bis 116° zersetzte. Der Körper zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Ausgangsmaterial, enthielt jedoch freie Aminogruppen. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf eine Aminoverbindung der Formel $C_{24}H_{20}N_4Cl_2S_2$ beziehungsweise $C_{24}H_{18}N_4Cl_2S_2$ hinweisen.

0·0891 g Substanz gaben 0·1866 g CO_2 und 0·0331 g H_2O .

0·0983 g > > 0·0559 g AgCl > 0·0985 g $BaSO_4$.

0·1021 g > > 0·0573 g AgCl > 0·0967 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_4Cl_2S_2$ ($C_{24}H_{18}N_4Cl_2S_2$): C 57·69 (57·92); H 4·04 (3·65);

Cl 14·21 (14·26); S 12·85 (12·90)0/0;

gef.: C 57·12; H 4·16; Cl 14·07, 13·88; S 13·76, 13·010/0.

Wurden 1 g des Oxydationsproduktes des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilids und 0·5 g Traubenzucker nach der Methode von Claasz¹ in 60 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, mit einer Lösung von 0·5 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser versetzt und weiter erhitzt, so fiel nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern ein dunkler Niederschlag aus, der sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies. Auch wenn die ursprüngliche Lösung mit einer mit Soda neutralisierten Menge Monochloressigsäure versetzt und erwärmt wurde, konnte nur Ausgangsmaterial erhalten werden.

Wurden hierauf 2 g des nicht oxydierten Anilids des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids analog wie bei der Reduktion des Oxydationsproduktes in 40 cm^3 Eisessig gelöst, mit 4 g Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und die milchigetrübte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, so konnte aus dem Rückstand der ätherischen Lösung nur Acetanilid isoliert werden. Es mußte also Spaltung des Anilids eingetreten sein. Hier sei noch einmal erwähnt, daß bei der früher beschriebenen analogen Reduktion des Oxydationsproduktes in keinem Fall Acetanilid nachgewiesen worden war.

Einwirkung von Chlor auf 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilid und sein Oxydationsprodukt.

In eine Lösung von 3 g Chlornitrophenylschwefelanilid in Chloroform wurde unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit trockenes Chlorgas eingeleitet. Hierbei färbte sich die Lösung vorübergehend rot, um nach vierstündigem Chlorieren unter Abscheidung eines weißen Niederschlages eine hellbraune Farbe anzunehmen. Nach Abfiltrieren des weißen Produktes wurde die Hauptmenge des Chloroforms am Wasserbad abdestilliert und die letzten Reste desselben im Vakuum abdunsten gelassen. Der verbleibende ölige Rückstand konnte aus Benzin umkrystallisiert werden, wobei weiße

¹ Ber. 45, 2424 (1912).

Nadeln erhalten wurden, die den konstanten Fp. von 75° zeigten und als das bereits von Blanksma¹ beschriebene 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid erkannt wurden. Die Ausbeute betrug 2 g. Der im Chloroform unlösliche weiße Niederschlag (0.5 g) wurde als Ammoniumchlorid identifiziert.

2.2 g des bei der Oxydation des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilids mit Wasserstoffsperoxyd entstehenden Produktes wurden in 50 cm³ Chloroform gelöst und in die Lösung unter Ausschaltung der Luftfeuchtigkeit trockenes Chlorgas eingeleitet. Nach siebenstündigem Chlorieren hatte die anfangs dunkelgefärbte Lösung einen helleren Farbenton angenommen, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied. Nach dessen Abfiltrieren wurde die Hauptmenge des Chloroforms am Wasserbad abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum abdunsten gelassen. Auch hier konnte aus dem hiebei verbleibenden Rückstand durch Umkrystallisieren aus Benzin 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid, wenn auch in schlechter Ausbeute, gewonnen werden. Der in Chloroform unlösliche Niederschlag war auch hier ausschließlich Ammoniumchlorid.

Einwirkung des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids auf Diphenylamin.

10 g Diphenylamin wurden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 6.6 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid versetzt, wobei schon in der Kälte Verfärbung zu beobachten war. Wurde nun zum Sieden erhitzt, so schied sich allmählich salzsaures Diphenylamin aus. Nach zehnstündigem Sieden am Wasserbad war die Reaktion anscheinend beendet. Nach dem Abfiltrieren des Diphenylaminchlorhydrates wurde die ätherische Lösung zuerst am Wasserbad eingeeengt und hierauf im Vakuum vollständig abdunsten gelassen. Der hiebei erhaltene, mit Öl durchsetzte Krystallbrei wurde aus Benzin umkrystallisiert, wobei orangerote Blättchen gewonnen wurden. Diese waren leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig und Benzin und zeigten den konstanten Fp. von 127° . Die Ausbeute betrug 8.1 g. Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{15}O_2N_2S_2Cl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyldiphenylamids (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1655 g	Substanz	gaben	0.3692 g	CO ₂	und	0.0550 g	H ₂ O.
0.1271 g	»	»	0.2820 g	CO ₂	»	0.0407 g	H ₂ O.
0.1235 g	»	»	0.0491 g	AgCl	»	0.0837 g	BaSO ₄ .
0.1510 g	»	»	0.0606 g	AgCl	»	0.0999 g	BaSO ₄ .
0.1429 g	»	»	9.85 cm ³	N ₂	(747 mm, 19°).		

Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N_2S_2Cl$: C 60.56, H 3.67, N 7.86, Cl 9.94, S 8.99%;
 gef.: C 60.84, 60.51; H 3.72, 3.58; N 7.92; Cl 9.84, 9.93; S 9.31, 9.09%.

¹ R. 20, 131 (1901).

Oxydationsversuche.

3.4 g des erwähnten Diphenylaminderivates wurden in 5 cm^3 Eisessig gelöst, 2 g Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung eine dunkle Farbe annahm. Wie Versuche, die unter Variation der Reaktionsdauer durchgeführt wurden, zeigten, war es im vorliegenden Fall notwendig, das Reaktionsgemisch längere Zeit bei Siedetemperatur zu erhalten, da sonst nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde. Bei den aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und primären aromatischen Aminen hergestellten Aniliden genügte dagegen schon kurze Einwirkung des Oxydationsmittels, um zu den entsprechenden Oxydationsprodukten zu gelangen. Das bei der Oxydation des Diphenylaminanilides erhaltene Reaktionsgemisch wurde nun in viel Wasser ausgegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel, der im Vakuum getrocknet wurde. Das gefaßte Produkt war jedoch nicht einheitlich, sondern bestand aus einem Gemenge verschiedener Substanzen, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Offenbar handelt es sich hier um Oxydationsprodukte der bei der Reaktion entstehenden Spaltstücke. Die einzelnen Fraktionen zeigten alle verschiedene Schmelzpunkte, waren stickstoff- und schwefelhaltig und konnte bisher ein schwefelfreies Produkt (welches dann ein Oxydationsprodukt der Diphenylamin Komponente allein vorstellen müßte) nicht isoliert werden. Bei der Verwendung von Kaliumbichromat an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd wurden keine anderen Resultate erzielt.

0.8 g des aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und Diphenylamin erhaltenen Anilides wurden in 50 cm^3 Eisessig gelöst und in der Kälte mit 4 cm^3 konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei sofort Verfärbung zu beobachten war. Wurde nun noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, so färbte sich die anfangs braunrote Lösung hellbraun und änderte auch bei andauerndem Erwärmen ihre Farbe nicht mehr. Nun wurde erkalten gelassen und hierauf in viel Wasser ausgegossen, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Dieser war in Chloroform, Benzol leicht löslich, schwerer in Schwefelkohlenstoff und wurde zu seiner Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Die hierbei gewonnenen hellgelben Plättchen waren schwefel- und stickstoffhaltig, begannen bei 140° schwarz zu werden und waren bei 176° unter Aufblähen zersetzt. Die Ausbeute betrug 0.8 g. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{11}O_6N_4Cl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyldinitrodiphenylamids (III) berechneten in Übereinstimmung standen.

5.401 mg Substanz gaben 9.460 mg CO_2 und 1.211 mg H_2O .

4.947 mg > > 8.739 mg CO_2 > 1.118 mg H_2O .

0·1257 g Substanz gaben 0·0397 g AgCl und 0·0662 g BaSO₄.

0·1311 g » » 14·40 cm³ N₂ (745 mm, 20°).

Ber. für C₁₈H₁₁O₆N₄SCl: C 48·36, H 2·48, N 12·55, Cl 7·94, S 7·18%;

gef.: C 47·77, 48·18; H 2·51, 2·53; N 12·54; Cl 7·81; S 7·23%.

Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Hydrazobenzol.

2 g Hydrazobenzol wurden in Äther gelöst und vorsichtig zu einer ätherischen Lösung von 2·4 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid zutropfen gelassen, wobei unter Abscheidung eines hellgefärbten Produktes sofort Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf die Reaktion offenbar schon beendet war, da weitere, unter Erwärmen durchgeführte Versuche keine anderen Ergebnisse zeitigten. Das aus der ätherischen Lösung ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und zur Entfernung des zu erwartenden salzsauren Benzidins einige Male mit Wasser ausgezogen. Der Wasserauszug wurde zur Fällung der freien Base mit Kalilauge neutralisiert und diese nach dem Filtrieren aus Wasser umkrystallisiert. Die dabei gewonnenen weißen Blättchen zeigten einen Fp. von 122° und wurden durch einen Mischschmelzpunkt mit Benzidin identifiziert. Die durch den Einfluß von Mineralsäuren auf Hydrazobenzol bedingte Benzidinumlagerung war also auch hier erfolgt. Der mit Wasser nicht in Lösung gegangene Teil des Produktes wurde aus Eisessig umkrystallisiert und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (212°) mit dem 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid identifiziert. Das früher erwähnte ätherische Filtrat wurde im Vakuum abdunsten gelassen und der hiebei verbleibende Rückstand aus Benzin umkrystallisiert, wobei rote Nadeln vom Fp. 68° erhalten wurden. Diese wurden durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Azobenzol erkannt. Beim Umkrystallisieren aus Benzin blieben ganz geringe Mengen Substanz ungelöst, die aus Eisessig umkrystallisiert auch als Dichlordinitrodiphenyldisulfid vom Fp. 212° erkannt wurden. Die Ausbeuten betragen: 0·6 g Benzidin, 1·3 g Disulfid und 0·67 g Azobenzol.

Einwirkung des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorids auf Benzidin.

Zu einer ätherischen Lösung von 3 g Benzidin wurden 3·7 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid gleichfalls in Äther gelöst hinzugefügt, wobei die beiden Substanzen schon in der Kälte unter Ausscheidung eines braun gefärbten Körpers miteinander in Reaktion traten. Nach zweistündigem Kochen am Wasserbad wurde der Äther abdestilliert, das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Chlorhydrates einige Male mit Alkohol ausgekocht und der in Alkohol unlösliche Teil aus Tetrachloräthan umkrystallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen feinen, dunkelbraun gefärbten Nadelchen sind in den meisten organischen

Lösungsmitteln unlöslich, schwer löslich in Tetrachloräthan, noch schwerer in Eisessig und schmelzen unter Zersetzung konstant bei 235°. Die im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2Cl_2$ eines symmetrischen Bis-(4-Chlor-2-nitrobenzolsulphenyl)-*p, p'*-diaminobiphenyls (VIII) berechneten gut übereinstimmten.

0·1485 g Substanz gaben 0·2801 g CO₂ und 0·0389 g H₂O.
 0·1446 g » » 0·2717 g CO₂ » 0·0363 g H₂O.
 0·1579 g » » 0·0804 g AgCl » 0·1326 g BaSO₄.
 0·1147 g » » 0·0578 g AgCl » 0·0944 g BaSO₄.
 0·1243 g » » 11 cm³ N₂ (19°, 746 mm).

Ber. für $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2Cl_2$: C 51·50, H 2·88, N 10·02, Cl 12·68,
 S 11·47 $\frac{0}{10}$;
 gef.: C 51·44, 51·25; H 2·93, 2·81; N 10·15; Cl 12·60, 12·47;
 S $\frac{11}{10}$ 11·53, 11·30.

Oxydationsversuche.

Infolge der geringen Löslichkeit der beschriebenen Verbindung konnten Oxydationsversuche nur mit geringen Mengen Substanz ausgeführt werden. 3 g des Kondensationsproduktes wurden mit 100 cm³ Eisessig so lange zum Sieden erhitzt, bis nichts mehr in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde von dem nicht gelösten Anteil abfiltriert und das Filtrat mit einigen Tropfen 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei eine vorübergehende Verfärbung der Lösung zu beobachten war. Wurde sowohl im Moment der Verfärbung als auch nach kurzem Erhitzen in Wasser ausgegossen, so zeigte sich nur eine ganz geringfügige Trübung und konnte kein dem Oxydationsprodukt des Chlornitrophenylschwefelanilides analoges, dunkelgefärbtes, wasserunlösliches Produkt erhalten werden. Oxydationsversuche, mit Natriumbichromat, beziehungsweise freier Chromsäure durchgeführt, ergaben dieselben Resultate.

Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Dihydrophenazin.

2 g Chlornitrophenylschwefelchlorid wurden in Benzol gelöst und in eine Suspension von 1·6 g nach Claus¹ dargestelltem Dihydrophenazin in Benzol eingetragen. Wurde nun zum Sieden erhitzt, so trat teilweise Lösung ein, während die noch ungelösten Anteile eine intensiv grüne Färbung annahmen. Nach zweistündigem Erwärmen am Wasserbad wurde in der Hitze von dem grünen Produkt abfiltriert. Dieses war salzsäurehaltig, in Wasser leicht löslich und konnte aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Die dabei gewonnenen grünen Nadelchen

¹ Anl. 198, 8 (1873).

entsprachen ganz dem von Claus sowie von Hinsberg und Garfunkel beschriebenen Doppelsalz des Hydrophenazinchlorhydrats,¹ bei dessen Bildung 2 Moleküle des Dihydrophenazins unter Abspaltung je eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms zusammentreten und die beiden anderen noch freien Imino-
gruppen 2 Moleküle Salzsäure abbinden. Der beim Verdunsten des benzolischen Filtrates im Vakuum verbleibende Rückstand wurde einige Male mit Alkohol bei Siedetemperatur ausgezogen und aus der alkalischen Lösung durch Ausfällen mit Wasser Phenazin vom Fp. 171° abgeschieden, welches durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde nach Umkrystallisieren aus Eisessig als 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid vom Fp. 212° erkannt.

4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-chloranilid.

10 g *o*-Chloranilin wurden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 8·7 g Chlornitrophenylschwefelchlorid versetzt, wobei das Eintreten der Reaktion durch Verfärbung der Lösung sowie allmähliche Ausscheidung von *o*-Chloranilinchlorhydrat bemerkbar war. Nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler wurde vom Niederschlag (6 g) abfiltriert, die Hauptmenge des Äthers am Wasserbad abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum abdunsten gelassen. Es verblieb ein öliger Rückstand, der nach einiger Zeit erstarrte und als Benzin umkrystallisiert wurde. Die hiebei erhaltenen orangegelben, zu Drusen vereinigten Nadeln zeigten schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 112° (Ausbeute 8·7 g). Die Nadeln sind leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, schwerer in Benzin und Eisessig. Im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebracht, ergab die Verbindung bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_8O_2N_2SCl_2$ eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-chloranilides berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1474 g	Substanz	gaben	0·2485 g	CO ₂	und	0·0364 g	H ₂ O.
0·1347 g	»	»	0·2256 g	CO ₂	»	0·0311 g	H ₂ O.
0·1641 g	»	»	0·1489 g	AgCl	»	0·1217 g	BaSO ₄ .
0·1492 g	»	»	0·1353 g	AgCl	»	0·1118 g	BaSO ₄ .
0·1311 g	»	»	10·50 cm ³	N ₂	(746 mm, 19°).		

Ber. für $C_{12}H_8O_2N_2SCl_2$: C 45·70, H 2·56, N 8·89, Cl 22·51, S 10·18%;
gef.: C 45·98, 45·68; H 2·76, 2·58; N 9·19; Cl 22·45, 22·43;
S 10·19, 10·29%.

Oxydation.

4 g des beschriebenen *o*-Chloranilides wurden in 60 cm³ Eisessig gelöst und behufs Oxydation mit 4 g 30prozentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Schon in der Kälte war eine Verfärbung

¹ Ann. 168, 11 (1873), 292, 260 (1896). Beilstein, 3. Aufl., IV. (1000).

der Lösung zu beobachten, die nach kurzem Aufkochen ganz dunkel wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nun erkalten gelassen und hierauf in viel Wasser ausgegossen, wobei ein dunkelgefärbter flockiger Körper ausfiel. Dieser war in Chloroform, Benzol leicht löslich, schwer in Äther und unlöslich in Benzin. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in Chloroform gelöst, mit Benzin ausgefällt und diese Operation einige Male wiederholt. Die auf diese Weise gereinigte Substanz stellte ein dunkelbraunes Pulver dar, das sich bei 170° zersetzte. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die auf die Formel $C_{24}H_{14}O_4N_4S_2Cl_4$ hinweisen.

0·1375 g Substanz gaben 0·2307 g CO_2 und 0·0333 g H_2O .

0·1145 g » » 0·1032 g AgCl » 0·0874 g $BaSO_4$.

0·1249 g » » 9·85 cm^3 N_2 (743 mm, 18°),

0·1421 g » » 11·25 cm^3 N_2 (747 mm, 19°).

Ber. für $C_{24}H_{14}O_4N_4S_2Cl_4$: C 45·86, H 2·25, N 8·92, Cl 22·58,
S 10·21%;

gef.: C 45·83; H 2·71; N 9·04, 9·10; Cl 22·30; S 10·48%.