

Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte des 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyl-sulfids u. -disulfids

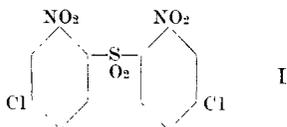
Von

Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

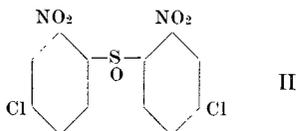
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928)

Als aus 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure die entsprechende Sulfo-säure hergestellt werden sollte (vgl. Blaauksma¹), wurde neben letzterer noch ein wasserunlösliches Produkt gefaßt, welches auf Grund der Analysenwerte als das noch nicht bekannte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenylsulfon I anzusehen ist.



Die Entstehung einer derartigen Verbindung kann zunächst durch die Annahme erklärt werden, daß dem zur Oxydation verwendeten Disulfid eine geringe Menge des entsprechenden Sulfids beigemischt war, eine Hypothese, die auf Grund der Darstellung des Disulfids aus Dichlornitrobenzol mit Schwefelnatrium und Schwefel nicht von der Hand zu weisen ist. Es ist aber auch nicht undenkbar, daß das Disulfid unter Eliminierung eines Schwefels zum Sulfon oxydiert wurde.

Zur einwandfreien Identifizierung des aus dem Disulfid bei der Oxydation entstandenen Produktes wurde das nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow² hergestellte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenylsulfid der Oxydation unterworfen. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure konnte trotz sehr energischer Versuchsbedingungen primär immer nur das bisher auch noch nicht bekannte 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenylsulfoxyd II erhalten werden, welches dann erst bei neuerlicher Einwirkung von rauchender Salpetersäure in ein Sulfon überging, das sich mit dem früher angeführten, aus dem Disulfide hergestellten Produkt als identisch erwies.



¹ Rec. 20, 131 (1901).

² Ann. 197, 179 (1879).

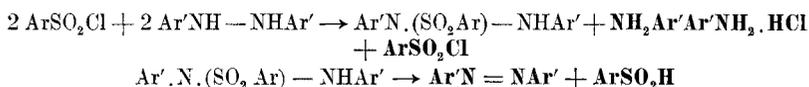
Das Dichlordinitrodiphenylsulfoxyd entstand auch bei Einwirkung von Chlor auf das Sulfid in Chloroform- oder Eisessiglösung, während aus dem Disulfide bei Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung bekanntlich das Chlornitrophenylschwefelchlorid³ und in Eisessiglösung⁴ das Chlornitrobenzolsulfochlorid⁵ entsteht, welches im hiesigen Laboratorium auch beim Chlorieren des Chlornitrophenylschwefelanilids erhalten worden war⁶.

Durch die Identifizierung der aus dem Disulfid und dem Sulfid entstehenden Produkte erscheint zwar ihre Konstitution als Sulfone erwiesen, auffällig bleibt immerhin, daß der F. P. des Sulfoxyds bei 236°, also bei weitem höher liegt als der des Sulfons (F. P. 176°), was zu analogen, literaturbekannten Fällen im Widerspruch steht. Des weiteren ist es auch auffällig, daß das Sulfon bei Einwirkung von alkoholischer Lauge verändert wird, sich offenbar aufspaltet. Über diese Erscheinungen sind Untersuchungen im Gange.

Das oben erwähnte 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid wurde ferner in sein Anilid und Amid (F. P. 164°) übergeführt. Die in der 3. Auflage von Beilsteins Handbuch⁷ auch als 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfamid beschriebene, von Laubheimer⁸ dargestellte Verbindung vom F. P. 159° ist, wie dies aus der 4. Auflage von Beilsteins Handbuch⁹ ersichtlich, das 5-Chlor-2-nitrobenzolsulfamid.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Chlornitrobenzolsulfochlorid auf Hydrazobenzol untersucht, da letzteres mit dem um zwei Sauerstoffe ärmeren Chlornitrophenylschwefelchlorid bereits im hiesigen Laboratorium in Reaktion gebracht worden war¹⁰. Bei der mit molaren Gewichtsmengen vorgenommenen Reaktion wurden nach dem Schema III Benzidinchlorhydrat, Azobenzol und Chlornitrobenzolsulfinsäure erhalten und auch unverändertes Chlornitrobenzolsulfochlorid zurückgewonnen.

III



Eine als Zwischenprodukt angenommene analoge Verbindung IV konnten Hantzsch und Glogauer¹¹ bei

³ Zincke, Ann. 416, 93 (1918).

⁴ Vgl. Methode von Zincke, Ann. 391, 65 (1912).

⁵ Rec. 20, 131 (1901).

⁶ Monatsh. f. Ch. 48, 646 (1927).

⁷ II., 127.

⁸ Ber. 15, 599 (1882).

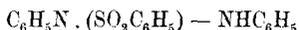
⁹ XI., 72.

¹⁰ Monatsh. f. Ch. 48, 649 (1927).

¹¹ Ber. 30, 2555 (1897).

der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Azobenzol fassen. Da die genannten Autoren angeben, daß diese Verbindung durch

IV



Säuren und Alkalien leicht wieder in die Komponenten gespalten wird, ist es nicht auffällig, daß ihr Analogon bei der besprochenen Kondensation durch die sich bildende Salzsäure zerlegt wird.

Bei der seinerzeit¹² besprochenen Einwirkung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid auf Hydrazobenzol an einen Schema III analogen Reaktionsmechanismus zu denken ist naheliegend.

Versuchsteil.

Mitbearbeitet von A. Lorenz, Ch. Myschalow u. O. Strakosch.

Nach Vorschrift von Blank¹³sm a¹³ bereitetes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid wurde mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure am Ölbad 3—4 Stunden auf 150° erwärmt und das Reaktionsgemisch hierauf in Wasser gegossen, wobei ein kristallinischer, wasserunlöslicher Niederschlag zurückblieb, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten F. P. von 176° zeigte. Die großen, schön ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Rhomboeder sind in Chloroform, Alkohol und Eisessig leichter, in Benzin schwerer löslich. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ eines 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfons hinweisen.

4·862 mg Substanz:	6·773 mg CO ₂	0·731 mg H ₂ O
5·386 mg „	7·479 mg CO ₂	0·827 mg H ₂ O
0·1144 g „	7·6 cm ³ N (150°, 745 mm)	
0·1234 g „	0·0959 g AgCl	0·0805 g BaSO ₄ .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$: C 38·19; H 1·60; N 7·43; S 8·51; Cl 18·81.
Gef.: C 37·99, 37·87; H 1·68, 1·71; N 7·72; S 8·96;
Cl 19·22.

Beim Behandeln des Dichlordinitrodiphenylsulfons mit alkoholischer Lauge färbte sich die Lösung tiefblau und beim Versetzen mit Wasser, bzw. Säure wurden vom Ausgangsmaterial verschiedene Substanzen erhalten, über die Untersuchungen im Gange sind.

Nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow¹⁴ bereitetes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid von F. P. 149°

¹² l. c.

¹³ Rec. 20, 131 (1901).

¹⁴ Ann. 197, 179 (1879).

wurde mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure 3 bis 4 Stunden am Ölbad auf 150° erwärmt und das Reaktionsgemenge hierauf in Wasser gegossen. Der sich hierbei flockig abscheidende Niederschlag wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, wobei schöne gelbe Nadeln vom konstanten F. P. 236° erhalten wurden. Die Analysen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_6O_5N_2S_2Cl_2$ eines 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfoxyds berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1495 g Substanz: 0·2198 g CO_2 0·0219 g H_2O
 0·2381 g " 16·5 cm^3 N (19°, 747 mm)
 0·1266 g " 0·0992 g AgCl 0·0805 g $BaSO_4$

Ber. für $C_{12}H_6O_5N_2S_2Cl_2$: C 39·90; H 1·67; N 7·76; S 8·88; Cl 19·64.
 Gef.: C 40·10; H 1·64; N 7·96; S 8·73; Cl 19·38.

Wurde Dichlordinitrodiphenylsulfoxyd mit der 20fachen Menge rauchender Salpetersäure am Ölbad bei 150° weiter oxydiert, dann in Wasser ausgegossen, so schied sich eine Verbindung ab, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten F. P. von 176° zeigte und mit dem früher beschriebenen Sulfon identisch war, wie durch Mischschmelzpunkt konstatiert wurde.

In eine Lösung von Dichlordinitrodiphenylsulfid in Chloroform, bzw. Eisessig wurde ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, wobei sich nach längerer Einwirkung Kristalle abschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten Schmelzpunkt von 236° zeigten. Die Substanz wurde mit dem früher beschriebenen Dichlordinitrodiphenylsulfid durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

20 g 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid wurden in 250 cm^3 Eisessig suspendiert, nach Zincke¹⁵ unter häufigem Umschwenken mit trockenem Chlorgas gesättigt, dann einige Stunden verschlossen stehen gelassen, wobei das Disulfid vollständig in Lösung ging. Nach neuerlichem Einleiten von Chlor schied sich beim Ausgießen in Wasser ein rein weißer Niederschlag ab, der nach seiner Umkristallisierung aus Benzin durch den F. P. von 75° und einen Mischschmelzpunkt mit dem nach der Methode von Blank¹⁶ hergestellten 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Eine ätherische Lösung von 3·5 g Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde mit 2·6 g Anilin einige Stunden zum Sieden erhitzt, der Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert und das abgeschiedene Anilid aus Benzin umkristallisiert, worauf sein konstanter F. P. bei 138° lag. Die farblosen Nadeln sind

¹⁵ l. c.

¹⁶ l. c.

in Äther, Benzol, Eisessig leicht, in Benzin schwerer löslich und gaben, im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_9O_4N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfanilids berechneten übereinstimmten.

0·1376 g Substanz: 0·2313 g CO_2 0·0393 g H_2O
 0·1521 g „ 0·0684 g CO_2 0·1111 g $BaSO_4$
 0·1335 g „ 10·55 cm^3 N (18° 745 mm).

Ber. für $C_{12}H_9O_4N_2SCl$: C 46·06; H 2·90; N 8·96; Cl 11·34; S 10·26.
 Gef.: C 45·85; H 3·20; N 9·09; Cl 11·13; S 10·03.

Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde durch Verreiben und Erwärmen mit der 10fachen Gewichtsmenge Ammoncarbonat in das Amid übergeführt, welches, aus Alkohol und später aus Wasser umkristallisiert, den konstanten F.P. von 164° zeigte. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse einen Stickstoffwert, der mit dem für die Formel $C_6H_5O_4N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfamids berechneten in guter Übereinstimmung stand.

0·1351 g Substanz: 14·10 cm^3 N (20° 748 mm).

Ber. für $C_6H_5O_4N_2SCl$: N 11·84.
 Gef.: N 11·97.

Eine ätherische Lösung von 3·5 g Chlornitrobenzolsulfochlorid wurde mit einer ätherischen Lösung von 2·5 g Hydrazobenzol vereinigt, wobei schon in der Kälte Farbumschlag zu beobachten war, 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, der durch die Chlorreaktion und den Schmelz- und Mischschmelzpunkt der abgeschiedenen Base als Benzidinchlorhydrat erkannt wurde. Der Rückstand des ätherischen Filtrates wurde einige Male mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei ein in Wasser und Ammoniak löslicher, mit Säure fällbarer, weißer Körper ungelöst blieb. In wässriger Lösung reagiert er sauer und bildet mit Silbernitrat ein gelb gefärbtes Silbersalz. Der konstante F.P. der aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisierten Substanz lag bei 108°. Sowohl die Gewinnungsweise als auch die chemischen Eigenschaften des Produktes sprechen nun sehr für das Vorliegen einer Chlornitrobenzolsulfinsäure, die bereits Z i n c k e¹⁷ durch Einwirkung von Kalilauge auf Chlornitrophenylschwefelchlorid hergestellt und durch den F.P. von 127° charakterisiert hatte. Dieselbe wurde nun nach der Vorschrift von Z i n c k e hergestellt, wobei aber auch nur ein Schmelzpunkt von 108° beobachtet und ein F.P. von 127° nicht erreicht werden konnte. Da ein Mischschmelzpunkt der bei der Kondensation erhaltenen Substanz mit der

¹⁷ Ann. 416, 93 (1918).

nach Zincke dargestellten Sulfinsäure keine Depression ergab, stellt das Reaktionsprodukt wohl die 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfinsäure dar.

Der früher erwähnte Schwefelkohlenstoffauszug hinterließ, im Vakuum zur Trockene eingedampft, einen rötlich gefärbten Rückstand, aus dem durch Benzin bei Zimmertemperatur Azobenzol (Schmelz- und Mischschmelzpunkt bei 68°) extrahiert werden konnte, während der hierbei ungelöst bleibende weiße Rückstand, aus heißem Benzin umkristallisiert, durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt von 75° als 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid, also unverändertes Ausgangsmaterial, erkannt wurde.

Die Ausbeuten betragen: 0.88 g Benzidinchlorhydrat, 1.35 g Azobenzol, 1.3 g Chlornitrobenzolsulfinsäure und 1.4 g Chlornitrobenzolsulfochlorid.