

# Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung

Von

Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

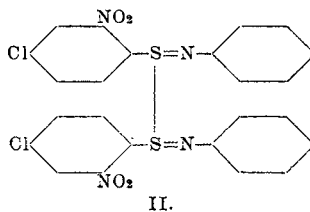
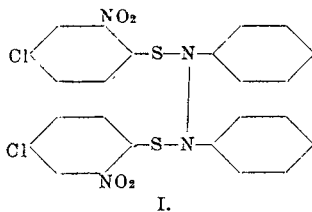
Über die organische Schwefel-Stickstoff-Bindung, u. zw. speziell über den Oxydationsverlauf bei der Gruppierung  $\text{Ar-S-NH-Ar}'$  war bereits in einer Reihe von Mitteilungen gemeinsam mit E. Gebauer-Fülnegg berichtet worden<sup>1</sup>.

In vorliegender und den folgenden Mitteilungen soll nun die erwähnte, bisher noch nicht ganz aufgeklärte Oxydationsreaktion, weiter untersucht und anschließend daran die Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung überhaupt erweitert werden.

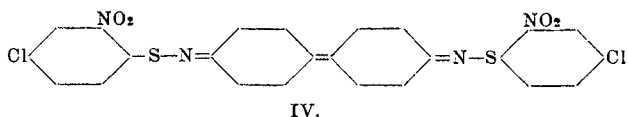
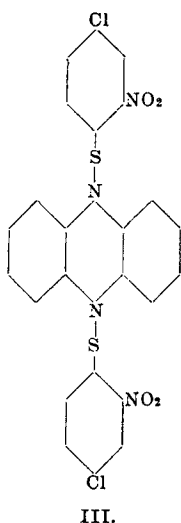
Es war bereits gefunden worden, daß zum Eintritt des Oxydationsvorganges bei Arylschwefelarylidien das Vorhandensein eines freien, bei der Oxydation austretenden Iminwasserstoffatoms erforderlich ist, da sich Verbindungen

vom Typus  $\text{Ar-S-N} \begin{cases} \text{Ar}_1 \\ \text{Ar}_2 \end{cases}$  nicht analog oxydieren ließen<sup>2</sup>.

Für das aus 4-Chlor-2-nitro-phenyl-schwefel-anilid<sup>3</sup> erhaltene Oxydationsprodukt waren die vier doppelmolaren Formeln (I–IV) aufgestellt worden<sup>4</sup>, von denen IV auf Grund des Verhaltens von Chlornitrophenylschwefelbenzidid bzw. *p*-chloranilid und -toluidid bereits ausgeschaltet wurde<sup>5</sup>, während unter den anderen noch keine Entscheidung getroffen werden konnte.



<sup>1</sup> E. Gebauer-Fülnegg u. E. Riesz, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 57; 48, 1927, S. 645; 49, 1928, S. 31; 52, 1929, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 135, 1926, S. 57; 136, 1927, S. 645; 137, 1928, S. 31; 138, 1929, S. 365. <sup>2</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 646, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 646. <sup>3</sup> Herstellung, vgl. Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 650, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 650; vgl. Methode von Th. Zincke, Ann. 391, 1912, S. 55; Ann. 416, 1918, S. 86. <sup>4</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 647, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 136, 1927, S. 647. <sup>5</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 649; 52, 1929, S. 365; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 649; 138, 1929, S. 501.

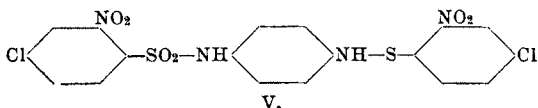


Anderseits waren die Oxydationsprodukte aus Chlornitrophenylschwefel-*p*- u. *o*-oxyanilid und Chlornitrophenylschwefel-dimethyl-*p*-phenylendiamin monomolar und chinoid als Chinonschwefelimine aufgefaßt worden <sup>6</sup> ( $\text{Ar}-\text{S}-\text{N}=\text{Ar}_1=\text{O}$ ,

bzw.  $\text{Ar}-\text{S}-\text{N}=\text{Ar}_1=\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ ), während für das aus sym. Bis-[chlornitrophenylschwefel]-*p*-phenylendiamin erhaltene Oxydationsprodukt überhaupt noch keine Formel aufgestellt werden konnte <sup>7</sup>.

In vorliegender Arbeit erfolgte nun zunächst die Fragestellung, ob nicht außer der Eliminierung des Iminowasserstoffatoms auch noch Valenzänderung des Schwefels, u. zw. Übergang von der zweiwertigen in die vierwertige Form für die Oxydationsreaktionen charakteristisch sei. Zur Beantwortung dieser Frage wurden zunächst die korrespondierenden Verbindungen mit sechswertigem Schwefel hergestellt, in welchen der Schwefel in keine höhere Valenzstufe übergehen kann, u. zw. die Sulfanilide aus 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfchlorid mit Anilin, Benzidin, *p*- u. *o*-Aminophenol, *p*- u. *o*-Phenylendiamin bzw. asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin.

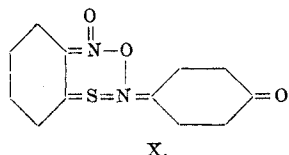
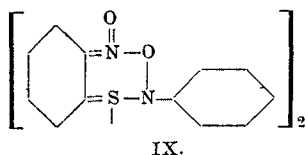
Im Falle des *p*- u. *o*-Phenylendiamins konnten, außer den symmetrisch zweifach substituierten Verbindungen, auch die asymmetrisch einfach substituierten dargestellt werden, von denen das *p*-Phenylendiamin-Derivat mittels der einen noch freien Aminogruppe nochmals mit Chloraitrophenylschwefelchlorid zur Verbindung V kondensiert werden konnte.



<sup>6</sup> Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 57, 49, 1928, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien. (II b) 135, 1926, S. 57, 137, 1928, S. 57. <sup>7</sup> Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 36, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 36.

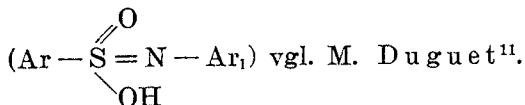


Aus dieser Beobachtung geht zunächst hervor, daß, falls bei der Oxydation eine Valenzänderung des Schwefels eintritt, dieselbe nicht auf Kosten der chinoiden Bindung angenommen werden kann. Bei einer solchen könnte dagegen vielleicht die vorhandene Nitrogruppe beteiligt sein (IX, X).



Inwieweit diese Annahme richtig ist, sollen Versuche mit Arylschwefelaryliden, die keine Nitrogruppen enthalten, zeigen.

Der Unterschied im Verhalten von Arylschwefelaryliden und Arylsulfaryliden bei der Oxydation läßt sich jedoch auch ohne Annahme einer Valenzänderung des Schwefels erklären, u. zw. durch die Verschiedenheit des Iminowasserstoffatoms in den beiden Körperklassen<sup>10</sup>; in den Schwefelaryliden ist nämlich das Iminowasserstoffatom indifferent, durch Alkali nicht ersetzbar. Dagegen reagiert das Iminowasserstoffatom in Sulfaniliden sauer und ist durch Alkali ersetzbar. Sulfanilide reagieren also wie einbasische organische Säuren, so daß man eventuell an eine Bindung des Wasserstoffatoms an Sauerstoff, also an das Vorliegen einer Hydroxylgruppe denken kann



Die Versuche werden zur Aufklärung aller dieser Verhältnisse fortgesetzt und soll in einer nächsten Mitteilung darüber berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

(Mitbearbeitet von A. Lorenz, Ch. Myschalow und O. Strakosch.)

#### I. Herstellung der Sulfanilide und Oxydationsversuche mit denselben.

##### 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfanilid<sup>12</sup>.

Oxydationsversuche mit 30%igem Wasserstoffsperoxyd bzw. Natriumbichromat in Eisessiglösung lieferten Ausgangsmaterial.

<sup>10</sup> Prof. Kehrmannt, Lausanne, stimmte anlässlich einer Unterredung im Jahre 1927 dieser Auffassung bei. <sup>11</sup> Chem. Centr. I, 1906, S. 1529. <sup>12</sup> Herstellung, vgl. E. Riesz, Monatsb. Chem. 50, 1923, S. 266, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 742.

## Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-benzidid.

2 Mol 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid und 2 Mol Benzidin, in ätherischer Lösung kondensiert, gaben ein oberhalb 290° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Reinigung durch Umlösen mit Lauge und Eisessig.

0·1414 g Substanz: 0·2390 g CO<sub>2</sub>, 0·0340 g H<sub>2</sub>O  
 0·1376 g „ 0·0646 g AgCl, 0·1046 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber.: C 46·21, H 2·59, Cl 11·38, S 10·29%.  
 Gef.: C 46·10, H 2·69, Cl 11·61, S 10·44%.

Oxydationsversuche mit dem Benzidid verliefen negativ; es wurde stets Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

## 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl-4'-oxyanilid.

2 Mol *p*-Aminophenol, in heißer ätherischer Lösung mit 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid kondensiert, ergaben ein bei 92—93° schmelzendes Produkt. Reinigung durch Umfällen mit Lauge und Schwefelsäure.

0·1023 g Substanz: 0·1635 g CO<sub>2</sub>, 0·0293 g H<sub>2</sub>O  
 0·1075 g „ 8·0 cm<sup>3</sup> N (19°, 755 mm).  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SOCl. Ber.: C 43·82, H 2·76, N 8·53%.  
 Gef.: C 43·59, H 3·20, N 8·64%.

Oxydationsversuche ergaben Ausgangsmaterial.

## 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl-2'-oxyanilid.

1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, in der Hitze mit 2 Mol *o*-Aminophenol kondensiert, ergab ein nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 122—123° schmelzendes Produkt.

0·0937 g Substanz: 0·1509 g CO<sub>2</sub>, 0·0246 g H<sub>2</sub>O  
 0·1078 g „ 8·15 cm<sup>3</sup> N (20°, 749 mm).  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SOCl. Ber.: C 43·82, H 2·76, N 8·53%.  
 Gef.: C 43·92, H 2·94, N 8·68%.

Die Oxydationsversuche verliefen analog zum *p*-Isomeren ergebnislos.

## Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-1',4'-diaminobenzol.

2 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid wurden in ätherischer Lösung mit 2 Mol *p*-Phenylendiamin erwärmt, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert, wobei ein nach seiner Reinigung durch Umfällen mit Lauge und Salzsäure bei 250° unter Zersetzung schmelzender Körper zurückblieb. Aus dem salzsauren Filtrat fiel beim Neutralisieren mit Lauge etwas Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*p*-diaminobenzol aus, welches bei dem folgenden Versuche als Haupt-

produkt erhalten wurde und durch Bildung eines violetten Farbstoffes mit  $\beta$ -Naphthol identifiziert werden konnte.

0·0971 g Substanz: 0·1419 g CO<sub>2</sub>, 0·0222 g H<sub>2</sub>O

5·350 mg „ 0·475 cm<sup>3</sup> N (24°, 740 mm)

4·455 mg „ 2·350 mg AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber.: C 39·47, H 2·21, N 10·24, Cl 12·96%.

Gef.: C 39·86, H 2·56, N 9·94, Cl 13·05%.

Bei Versuchen, diese Verbindung mit Chromat oder Perhydrol zu oxydieren, konnte stets nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

1'-Amino-4'-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, mit 2 Mol *p*-Phenylen-diamin in ätherischer Lösung in der Wärme kondensiert, gab nach dem Neutralisieren der eingedampften, mit Salzsäure behandelten Lösung und Umkristallisieren des abgeschiedenen Produktes aus Alkohol dunkelbraun gefärbte, metallisch glänzende Blättchen von konstantem F.P. 161°. Die Substanz ließ sich diazotieren und mit  $\beta$ -Naphthol zu einem dunkelvioletten Eisfarbstoff kuppeln.

5·312 mg Substanz: 8·590 mg CO<sub>2</sub>, 1·671 mg H<sub>2</sub>O

4·361 mg „ 1·950 mg AgCl

0·1041 g „ 11·2 cm<sup>3</sup> N (19°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>SOCl. Ber.: C 43·95, H 3·08, N 12·83, Cl 10·82%.

Gef.: C 44·10, H 3·52, N 12·51, Cl 11·06%.

Oxydationsversuche verliefen infolge der Anwesenheit der freien Aminogruppe positiv.

(4-Chlor-2-nitrobenzolsulfonyl) — (4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-1'', 4''-diaminobenzol.

2 Mol Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*p*-diaminobenzol, in Essigester mit 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid kondensiert, gaben ein nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 164—166° unter Zersetzung schmelzendes Produkt.

5·510 mg Substanz: 8·505 mg CO<sub>2</sub>, 1·349 mg H<sub>2</sub>O

0·1001 g „ 9·40 cm<sup>3</sup> N (17°, 751 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber.: C 41·92, H 2·35, N 10·88%.

Gef.: C 42·10, H 2·74, N 10·92%.

Oxydationsversuche führten nicht wie bei dem durch zwei Sulfonylreste substituierten *p*-Phenylen-diamin<sup>13</sup> zu einem positiven Resultat.

Sym. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-1', 2'-diaminobenzol.

2 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid, in Benzinlösung mit

<sup>13</sup> E. Gebauer-Fülnegg und E. Riesz, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 35, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 35.

2 Mol *o*-Phenylendiamin kondensiert, lieferten nach dem Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure ein nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 92—94° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Aus dem Filtrat konnten durch Neutralisieren mit Lauge geringe Mengen des im folgenden beschriebenen Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*o*-diaminobenzols ausgefällt werden.

5·845 mg Substanz: 8·445 mg CO<sub>2</sub>, 1·325 mg H<sub>2</sub>O  
 0·1238 g „ 0·0662 g AgCl, 0·1036 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber.: C 39·47, H 2·21, Cl 12·96, S 11·73%.  
 Gef.: C 39·40, H 2·54, Cl 13·23, S 11·49%.

Oxydationsversuche verliefen negativ.

1'-Amino-2'-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

Eine Benzinlösung von 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid und 2 Mol *o*-Phenylendiamin wurde nach zweistündigem Erwärmen zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt, wobei er gänzlich in Lösung ging. Nun wurde mit verdünnter Lauge genau neutralisiert, worauf sich ein in überschüssiger Lauge leicht löslicher brauner Niederschlag abschied. Im Filtrat konnte 2,3-Diaminophenazin nachgewiesen werden<sup>14</sup>. Das abgeschiedene Produkt wurde nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form gelbgrüner Nadeln vom F. P. 143°, beim Umkristallisieren aus Eisessig und Wasser in Form rot gefärbter Metalldrusen vom selben Schmelzpunkt erhalten (Mischschmelzpunkt gab keine Depression). Die Analysen, sowohl der gelbgrünen Nadeln als auch der rot gefärbten Kristalldrusen, ergaben übereinstimmende Resultate. Diazotierungsversuche bzw. Kondensationsversuche mit Chlornitrophenylschwefelchlorid verliefen negativ. Es dürfte daher für das Produkt möglicherweise eine Formel zu Recht bestehen, in der keine freie Aminogruppe mehr vorhanden ist. Die Analysenwerte stimmten bis auf den Schwefelwert auf ein Mono-(chlornitrobenzolsulfonyl)-*o*-diaminobenzol, der Schwefelwert allerdings eher auf ein um ein H<sub>2</sub>O ärmeres Kondensationsprodukt.

5·320 mg Substanz: 8·535 mg CO<sub>2</sub>, 1·635 mg H<sub>2</sub>O  
 3·664 mg „ 0·407 cm<sup>3</sup> N (24°, 740 mm)  
 0·1311 g „ 0·0573 g AgCl, 0·0986 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl. Ber.: C 43·95, H 3·08, N 12·83, Cl 10·82, S 9·97%.  
 Gef.: C 43·75, H 3·44, N 12·43, Cl 10·81, S 10·33%.  
 C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl. Ber.: S 10·36%.  
 Gef.: S 10·33%.

Diesbezüglich sollen noch weitere Versuche Aufklärung bringen. Oxydationsversuche verliefen alle, wie zu erwarten war, positiv.

<sup>14</sup> Vgl. E. Gebauer-Fülnegg und E. Riesz, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 37.

1'-(Dimethylamino)-4'(4-chlor-2-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzol.

2 Mol asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin lieferten bei der Kondensation mit 1 Mol Chlornitrobenzolsulfochlorid in ätherischer Lösung ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 125° schmelzendes Produkt.

4·817 mg Substanz: 8·340 mg CO<sub>2</sub>, 1·894 mg H<sub>2</sub>O  
 0·1139 mg „ 11·8 cm<sup>3</sup> N (19°, 749 mm).  
 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber.: C 47·24, H 3·96, N 11·82%.  
 Gef.: C 47·22, H 4·40, N 11·94%.

Oxydationsversuche verliefen negativ.

II. Herstellung von im Basenrest *m*-substituierten Schwefelaryliden und Oxydationsversuche mit denselben.

4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-3'-oxyanilid.

Kondensation von 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid und 2 Mol *m*-Aminophenol in ätherischer Lösung gab rötliche, nach Umkristallisieren aus Chloroform bzw. Alkohol bei 158° schmelzende Kristalle.

0·1327 g Substanz: 0·2359 g CO<sub>2</sub>, 0·0384 g H<sub>2</sub>O  
 0·1172 g „ 0·0575 g AgCl, 0·0942 g BaSO<sub>4</sub>  
 0·1483 g „ 12·4 cm<sup>3</sup> N (17°, 750 mm).  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber.: C 48·55, H 3·06, Cl 11·96, S 10·81, N 9·45%.  
 Gef.: C 48·48, H 3·24, Cl 12·14, S 11·04, N 9·71%.

1'-(Dimethylamino)-3'-(4-chlor-2-nitrophenylschwefel)-aminobenzol.

Kondensation von 1 Mol Chlornitrophenylschwefelchlorid und 2 Mol asym. Dimethyl-*m*-phenylendiamin<sup>15</sup> in ätherischer Lösung ergab ein nach dem Digerieren mit Methylalkohol und Umkristallisieren aus verdünntem Äthylalkohol bei 148° schmelzende rötliche Substanz.

0·1371 g Substanz: 0·2595 g CO<sub>2</sub>, 0·0523 g H<sub>2</sub>O  
 0·0987 g „ 0·0430 g AgCl, 0·0729 g BaSO<sub>4</sub>  
 0·1865 g „ 21·4 cm<sup>3</sup> N (19°, 745 mm).  
 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber.: C 51·91, H 4·36, Cl 10·96, S 9·91, N 12·99%.  
 Gef.: C 51·62, H 4·27, Cl 10·78, S 10·15, N 13·15%.

Beide beschriebene Schwefelanilide wurden in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd und Bichromat zu oxydieren versucht. Bei zu gelinder Behandlung wurde jedoch in beiden Fällen Ausgangsmaterial zurückgewonnen, während bei energischeren Reaktionsbedingungen offenbar weitgehende Zersetzung eintrat, ohne daß ein wasserunlösliches Oxydationsprodukt hätte gefaßt werden können.

<sup>15</sup> Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Methode von Groll, Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 193, etwas modifiziert; die Reduktion des *m*-Nitrodimethylanilins wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen.