

# Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung

(VI. Mitteilung)<sup>1</sup>

Von

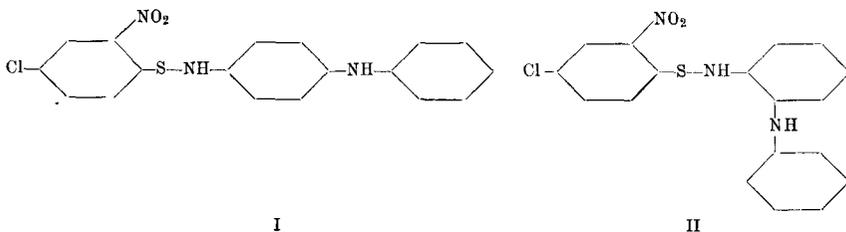
EUGEN RIESZ, RUDOLF POLLAK und RUDOLF ZIFFERER

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Anlässlich der Studien über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden<sup>1</sup> waren einerseits Verbindungen erhalten worden, die als chinoid erkannt wurden und deren Struktur nahezu vollkommen aufgeklärt werden konnte. Nur die Frage einer hierbei eventuell auftretenden Valenzänderung des Schwefels war noch unentschieden geblieben<sup>2</sup>. (Valenzänderung des Schwefels unter Mitwirkung der Nitrogruppe.)

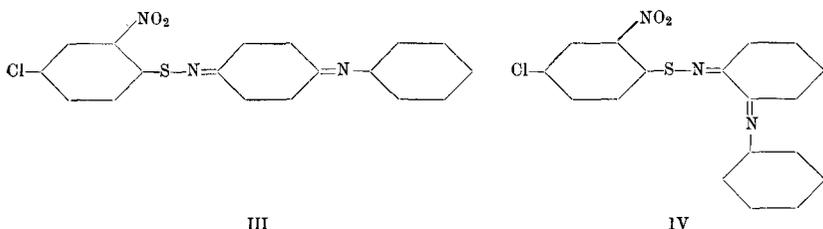
In vorliegender Arbeit sollten zunächst einige weitere Schwefelarylide in chinoiden Körper übergeführt werden. So wurden die aus *p*- und *o*-Aminodiphenylamin durch Kondensation mit 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid hergestellten Arylide (I und II), in denen der Iminowasserstoff im Gegensatz zu dem mit Diphenylamin<sup>3</sup> erhaltenen Produkt nicht besetzt war, durch gelinde Oxydation in die Chinonschwefeldiimine (III und IV) umgewandelt.



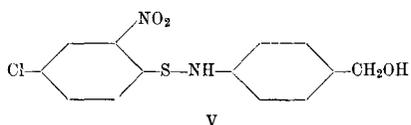
<sup>1</sup> Frühere Mitteilungen: *Monatsh. Chem.* 47, 1926, S. 57; 48, 1927, S. 645; 49, 1928, S. 31; 52, 1929, S. 365; 56, 1930, S. 239, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 135, 1926, S. 57; 136, 1927, S. 645; 137, 1928, S. 31; 138, 1929, S. 501; 139, 1930, S. 509.

<sup>2</sup> *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 242, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien. (IIb)* 139, 1930, S. 512.

<sup>3</sup> *Monatsh. Chem.* 48, 1927, S. 647, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 136, 1927, S. 647.

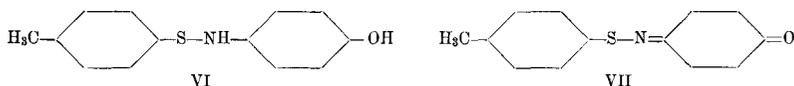


Zur Erhärtung der chinoiden Formulierung wurde noch aus *p*-Aminobenzylalkohol und Chlornitrophenylschwefelchlorid das Arylid (V):



hergestellt, das sich, wie zu erwarten war, nicht in analoger Weise oxydieren ließ.

Zur Entscheidung, ob die Nitrogruppe bei der Bildung der chinoiden Verbindungen mitbeteiligt ist, sollten nun Schwefelarylide herangezogen werden, die keine Nitrogruppen mehr enthalten. Zu diesem Behufe wurde das bereits von H. LECHER<sup>4</sup> mittels *p*-Tolylschwefelchlorids hergestellte Anilid sowie das in vorliegender Arbeit durch Wechselwirkung des vorhergenannten Chlorids mit *p*-Aminophenol bereitete Arylid (VI) der Oxydation unterworfen. Hierbei gab letztgenannte Verbindung ein normales Chinonschwefelimin von der Formel VII, während aus dem Tolyl-



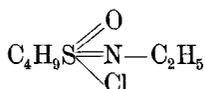
schwefelanilid ein offenbar dimolares, bisher in der Konstitution noch nicht aufgeklärtes Produkt entstand.

Der Oxydationsverlauf bei dem keine Nitrogruppe enthaltenden Tolylschwefel-*p*-oxyanilid spricht entschieden dafür, daß der Schwefel bei der Oxydation nicht (unter Beteiligung der Nitrogruppe) in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht. Der Unterschied im Verhalten von Sulfaniliden und Schwefelaniliden beruht also nicht darauf, daß der Schwefel in letzteren eine höhere Wertigkeit (4-Wertigkeit) annehmen kann, in ersteren jedoch

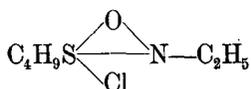
<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 412.

nicht mehr, sondern, wie schon angedeutet wurde <sup>5</sup>, in der verschiedenen Natur des Iminowasserstoffes in beiden Körperklassen.

Man kann auch annehmen, daß das Wasserstoffatom in den Sulfaniliden gar nicht an den Stickstoff, sondern an den Sauerstoff gebunden ist, was das saure Verhalten erklären würde. Sehr für diese Annahme sprechen die Versuche von J. v. BRAUN und K. WEISSBACH <sup>6</sup>, die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $C_4H_9SO_2NHC_2H_5$  eine Verbindung erhielten, der sie zunächst die Formel:

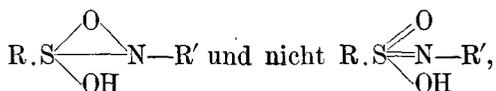


zuschrieben. Der geringen Reaktionsfähigkeit des Chlors in diesem Körper trugen die Autoren dann durch Aufstellung der Formel:



Rechnung.

Die Bildung eines derartigen Sulfonamidchlorids könnte nun durch direkten Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor erfolgen, welche Reaktionsweise ja für Phosphorpentachlorid charakteristisch ist. Das Sulfamid hätte danach die Formel



wie sie in Anlehnung an M. DUGUET <sup>7</sup> am hiesigen Institut auch diskutiert wurde <sup>8</sup>. Die Sauerstoffbrücke würde auch die große Haftfestigkeit dieser Bindung (besonders ihre Alkalibeständigkeit) erklären.

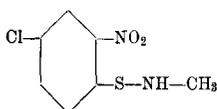
<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 242, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 512.

<sup>6</sup> Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 2836.

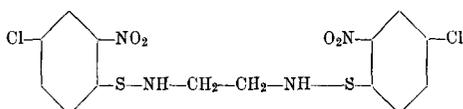
<sup>7</sup> Chem. Centr. (I), 1906, S. 1529; Bull. Acad. roy. Belgique 87, 1906, S. 120.

<sup>8</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 242, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 512.

Zur Aufklärung des Oxydationsverlaufes bei Arylschwefelaryliden, die hiebei keine monomolaren chinoiden Verbindungen liefern, wurde Chlornitrophenylschwefelchlorid bzw. Nitrophenylschwefelchlorid mit einer Reihe aliphatischer Aminoverbindungen kondensiert und das Verhalten dieser Verbindungen bei der Oxydation untersucht, um zu sehen, was für eine Bedeutung dem aromatischen Charakter des Basenrestes bei der Oxydation zukommt. An Kondensationsprodukten mit rein aliphatischen Basen wurde das Methylaminderivat (VIII) und das Äthylendiaminderivat (IX) hergestellt. Bei beiden verliefen die Oxydations-



VIII

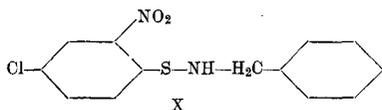


IX

versuche negativ. (Typischer Unterschied im Verhalten des Äthylendiaminderivats gegenüber dem *p*-Phenylendiaminderivat<sup>9</sup>.)

Ferner wurde eine Reihe von Aminosäure- bzw. Dipeptidderivaten, die vor kurzem von E. ABDERHALDEN und E. RIESZ<sup>10</sup> aus Nitro- bzw. Chlornitrophenylschwefelchlorid dargestellt worden waren, der Oxydation unterworfen. Auch bei diesen Derivaten verliefen alle Oxydationsversuche negativ.

Der aromatische Kern im Basenrest ist also für den Oxydationsverlauf der Arylschwefelarylide wesentlich. Es fragt sich nur, ob dieser Einfluß des aromatischen Kernes in einer ganz allgemeinen aktivierenden Wirkung auf das Gesamtmolekel und auf das Iminowasserstoffatom im besonderen liegt oder ob es sich um einen mehr lokalen, strukturell zur Bildung der Oxydationsprodukte unbedingt notwendigen Einfluß des aromatischen Ringes handelt, indem dieser in die chinoiden Form übergeht oder zur Bildung eines neuen Ringsystems dient. Es wurde daher Chlornitrophenylschwefelchlorid mit einer gemischt fettaromatischen Base, Benzylamin, kondensiert. Die Oxydation der hiebei erhaltenen Verbindung (X) verlief nicht normal, es trat vielmehr



X

<sup>9</sup> Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 32, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 32.

<sup>10</sup> Fermentforschung 12, 1960, S. 199.

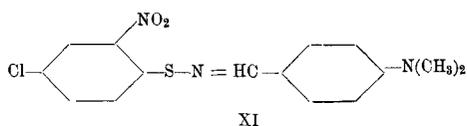
Spaltung ein unter Bildung von Dichlordinitrodiphenyldisulfid. Dieser Befund spricht vielleicht für eine lokale, „strukturelle“ Bedeutung des Benzolringes bei den Oxydationen, doch kann man immerhin auch sagen, daß die allgemeine Wirkung des aromatischen Kernes infolge des Dazwischentretens einer Methylengruppe und der dadurch bedingten größeren Entfernung von der hier eigentlich doch aliphatisch gebundenen Iminogruppe auf letztere eben nicht mehr zur Geltung kommt.

Bei der Oxydation des Benzylaminderivats entstand auch nicht das schon von TH. ZINCKE aus Chlornitrophenylschwefelamid und Benzaldehyd dargestellte Anil<sup>11</sup>, wie es folgendem Reaktionsschema entsprechen würde:



Oxydationsversuche mit diesem nach ZINCKE dargestellten Anil ergaben gleichfalls Disulfid, so daß es immerhin möglich ist, daß die oben genannte Disulfidbildung über ein intermediär entstandenes Anil hinweg erfolgte.

Das aus Chlornitrophenylschwefelamid und Dimethylaminobenzaldehyd hergestellte Anil (XI) lagert zwar in der Kälte bei der Behandlung mit sauren Oxydationsmitteln (z. B. Chromsäure) einen sauren Rest an den Dimethylaminostickstoff an, bei energischeren Bedingungen, wie z. B. beim Erwärmen, tritt jedoch

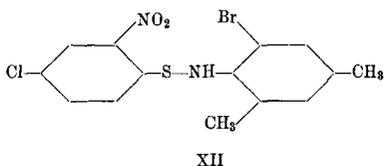


Spaltung ein, wobei ebenfalls das früher erwähnte Disulfid gefaßt wurde. Das Anil (XI) unterscheidet sich in seinen Eigenschaften gänzlich vom Kondensationsprodukt von Chlornitrophenylschwefelchlorid und asymmetrischem Dimethyl-*p*-phenylendiamin, das seinerzeit bei der sauren Oxydation einen basischen chinoiden Farbstoff lieferte<sup>12</sup>. Bei analoger Reaktion mit dem Anil müßte aus demselben eine ketenartige Verbindung entstehen, die eben wegen ihrer Labilität nicht realisierbar ist.

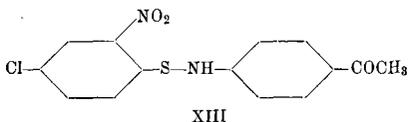
<sup>11</sup> Liebigs Ann. 416, 1918, S. 100.

<sup>12</sup> Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 33, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 33.

Bezugnehmend auf die bereits erwähnte „lokale, strukturelle“ Bedeutung, die dem aromatischen Ring vielleicht bei den gesamten in Frage stehenden Oxydationsreaktionen zukommt, wurde nun auch wieder auf frühere Versuche zurückgegriffen. So waren bereits die vom *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin sich ableitenden Schwefelanilide hergestellt worden<sup>13</sup>, deren positives Verhalten bei der Oxydation gegen das Zutreffen der Benzidinformel ausgelegt wurde. Ferner war Chlornitrophenylschwefelmesidid<sup>14</sup> bereitet worden (also Besetzung des aromatischen Basenrestes in beiden *o*- und in der *p*-Stellung), um durch sein Verhalten bei der Oxydation eine Entscheidung für oder gegen die Phenazinformel herbeizuführen. Doch konnten infolge der großen Labilität des Mesidids aus dem nicht eindeutigen Oxydationsverlauf keine zwingenden Schlüsse gezogen werden. In vorliegender Arbeit wurde nun eine neue di-*o*-substituierte Base herangezogen, und zwar *o*-Brom-*m*-xylidin, welches bei der Kondensation mit Chlornitrophenylschwefelchlorid das Anilid (XII) ergab. Doch auch bei dieser



Verbindung konnten bei der üblichen Oxydation in Eisessig keine eindeutigen Resultate erzielt werden. Entweder liegt die Schuld an den Methylgruppen oder doch an der Trisubstitution. Der Einfluß einer Seitenkette an und für sich zeigte sich auch deutlich bei dem aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und *p*-Aminoazetophenon hergestellten Anilid XIII. Bei der Entstehung desselben



hatte die Schwefelchloridgruppe im Gegensatz zum Reaktions-

<sup>13</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 501.

<sup>14</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 366, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 502.

verlauf beim unsubstituierten Azetophenon<sup>15</sup> zwar in die Amino-, nicht aber in die Azetylgruppe eingegriffen, analog dem schon erwähnten Vorgang beim Amidodiphenylamin. Der Oxydationsverlauf bei vorliegendem Arylid war offenbar infolge Beteiligung der Seitenkette kein normaler.

Es sollte nun ein di-*o*-substituiertes Derivat hergestellt werden, in dem keine Methylgruppen als Substituenten enthalten sind. Da nun eine Kondensation von Chlornitrophenylschwefelchlorid mit Pikraminsäure nach den mit Trihalogenanilin<sup>16</sup> gemachten Erfahrungen voraussichtlich nicht zum Ziele führen dürfte, wurde die Kondensation von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelamid mit Pikrylchlorid versucht (mit und ohne Zusatz von Natriumazetat). Hierbei entstand jedoch 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylschwefelimin neben Pikrinsäure. Der Stickstoff war also am Schwefel haften geblieben im Gegensatz zu der von E. ABDERHALDEN und E. RIESZ<sup>17</sup> gemachten Beobachtung bei der Einwirkung von Chlorazetylchlorid auf Chlornitrophenylschwefelamid, bei welcher der Stickstoff unter Bildung von Dichlordiazetimid an den Chlorazetylrest trat.

Da nunmehr für die Versuche doch nur das Mesidin- und das Bromxylidderivat übrigblieben, wurde nun versucht, durch Anwendung der Oxydationsmethode von H. LECHER und Mitarbeitern<sup>18</sup> zum Ziele zu gelangen. Diese hatten gefunden, daß Lösungen des Tolylschwefelanilids in Äther oder Benzol, mit PbO<sub>2</sub> geschüttelt, Rotfärbung ergeben und diese Verfärbung als Radikalbildung erklärt. Es zeigte sich nun, daß diejenigen Schwefelanilide, bei welchen die Oxydation nach der bisherigen Methode positiv verlaufen war, auch die Verfärbung mit PbO<sub>2</sub> gaben, das Mesidin- und das Bromxylidderivat jedoch nicht. Dieses Verhalten spricht nun allerdings dafür, daß die Unbesetztheit gewisser Stellen im aromatischen Basenrest Vorbedingungen für die Oxydationsfähigkeit des betreffenden Schwefelanilids ist und daß der aromatische Ring hierbei strukturell beteiligt ist, wie schon oben bei der Besprechung des Benzylaminderivats dargelegt worden war. Einer solchen Beteiligung des Benzolringes des Basenrestes würde z. B. die schon früher aufgestellte, in vorliegender Arbeit

<sup>15</sup> Liebigs Ann. 416, 1918, S. 103.

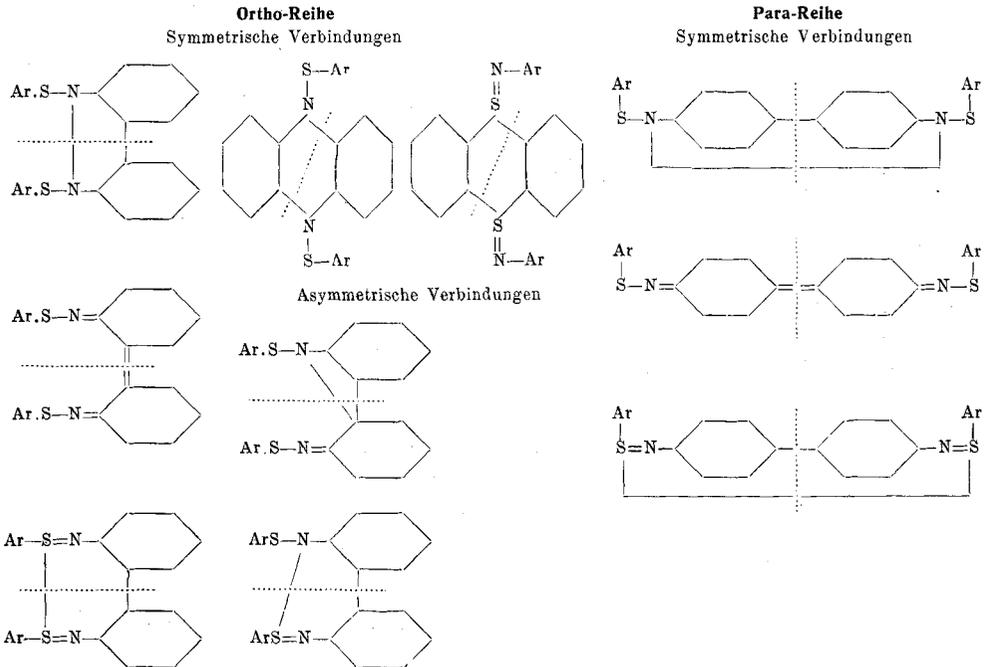
<sup>16</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 366, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 502.

<sup>17</sup> Fermentforschung 12, 1930, S. 215.

<sup>18</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 424.

auch schon erwähnte Phenazinformulierung entsprechen. Bei einem derartigen Oxydationsverlauf müssen auf ein Schwefelanilidmolekel zwei Wasserstoffatome aboxydiert werden, im Gegensatz zur alleinigen Aboxydation des Iminowasserstoffatoms bei den anderen in Betracht gezogenen dimolaren Formeln. Da nun auf Grund des bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ermittelten H-Wertes schwerlich über den Mehr- oder Wenigergehalt an einem H-Atom entschieden werden kann, so dürfte dies wohl nur durch titrimetrisches Verfolgen der dehydrierenden Wirkung eines eventuell intermediär entstandenen Radikals möglich sein<sup>19</sup>.

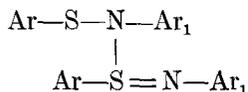
Im Falle der Beteiligung des aromatischen Basenrestes an der Oxydation (Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen auf ein Molekel) können nun die entsprechend der Annahme von E. LECHER auftretenden Radikale auf verschiedene Weise sich zu einer dimolaren Verbindung zusammenschließen. Ein Teil der diesbezüglichen Möglichkeiten ist im folgenden systematisch skizziert:



<sup>19</sup> Diesbezügliche Versuche von St. GOLDSCHMIDT und E. RIESZ noch nicht veröffentlicht.

Die Absättigung der Radikale kann symmetrisch durch gegenseitige Bindung zweier gleicher Reste oder auf unsymmetrische Weise durch gegenseitiges Abbinden zweier ungleicher Reste erfolgen<sup>20</sup>.

Die obige Zusammenstellung der in Betracht kommenden Formeln zeigt, daß die Phenazinformel nur einen Fall einer großen Anzahl von Formulierungsmöglichkeiten darstellt, daß ferner durch den positiven Ausfall der Oxydation im Falle des *p*-Chloranilins und *p*-Toluidins zwar die Benzidinformel, nicht aber jegliche Diphenylformel ausgeschaltet ist, da ja in diesem Falle die chinoide Diphenylbildung bei besetzter *p*-Stellung in der freien *o*-Stellung stattgefunden haben kann. Auch bei den Formulierungen, nach welchen aus jedem Schwefelanilidrest nur je *ein* Wasserstoffatom aboxydiert wird, sind noch weitere Variationen möglich, von denen hier nur eine angeführt werden soll.



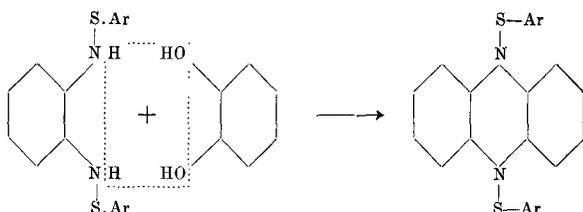
Es sollte noch versucht werden, den Ort der freiwerdenden Valenzen nachzuweisen. Da es nun in manchen Fällen gelingt, mittels Diazomethans freie Valenzen abzufangen (vgl. auch die von E. BERGMANN und Mitarbeitern studierte Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Thioketone)<sup>21</sup>, wurde die mittels PbO<sub>2</sub> rotgefärbte filtrierte ätherische Chlornitrophenylschwefelanilidlösung, die freie Valenzen enthalten soll, und parallel mit derselben nicht mit PbO<sub>2</sub> behandeltes Ausgangsmaterial in ätherischer Lösung der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Im ersten Falle wurde unter dem Einfluß des Diazomethans Entfärbung konstatiert, jedoch in beiden Fällen nur Ausgangsmaterial, also Chlornitrophenylschwefelanilid, gefaßt.

Sowohl wegen der großen Anzahl der in Betracht kommenden Möglichkeiten wie auch wegen der experimentellen Schwierigkeit bei dem Aufbau der in Betracht kommenden Verbindungen erwiesen sich synthetische Versuche, die die Struktur der Oxydationsprodukte aufklären

<sup>20</sup> Vgl. die von R. PUMMERER, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1392 und 1403; St. GOLDSCHMIDT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 3194 und 3197; 56, 1923, S. 1963; 61, 1928, S. 372 und R. WILLSTÄTTER, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 362., studierte Dehydrierung von Phenolen.

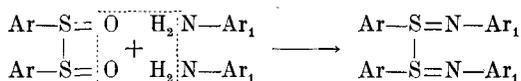
<sup>21</sup> Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 2576.

sollten, in diesem Stadium der Arbeit noch wenig aussichtsreich. Dies zeigten auch Versuche, zunächst durch Kondensation des durch zwei Chlornitrophenylschwefelreste symmetrisch substituierten *o*-Phenylendiamins, das schon in einer früheren Arbeit hergestellt worden war<sup>22</sup>, mit Brenzkatechin einen der Phenazinformel entsprechenden Körper nach dem Schema:



herzustellen. Es wurde nämlich hierbei eine Verbindung erhalten, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihre Analysenzahlen von dem seinerzeit erhaltenen Oxydationsprodukt wesentlich unterschied.

Ferner sollte durch Kondensation von Dinitrodiphenyldisulfoxyd<sup>23</sup> mit Anilin eine der Disulfidformulierung entsprechende Verbindung nach dem Schema



synthetisch hergestellt werden. Das hierbei erhaltene Produkt konnte jedoch mit dem aus Nitrophenylschwefelanilid durch Oxydation dargestellten Produkt nicht identifiziert werden.

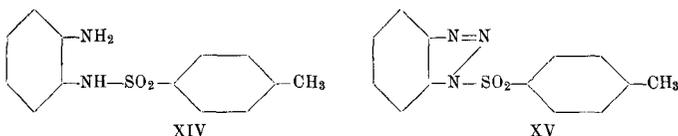
Im Anschluß an vorliegende Arbeit wurden noch die Verhältnisse geklärt, die sich bei der Einwirkung von Sulfochloriden auf *o*-Phenylendiamin ergeben. Es war nämlich seinerzeit aus Chlornitrobenzolsulfochlorid und *o*-Phenylendiamin ein asymmetrisches Monosulfanilid entstanden, das zwar noch eine freie Aminogruppe besitzen mußte, sich aber anscheinend nicht diazotieren bzw. nachher kuppeln ließ<sup>24</sup>. Es waren daher auch für dieses Produkt Formeln in Erwägung gezogen worden, die keine freie Aminogruppe mehr enthielten. In vorliegender Arbeit konnte nun aus *p*-Toluolsulfochlorid und *o*-Phenylendiamin auch ein asymmetrisches Monoanilid (XIV) erhalten werden, welches nach der Einwirkung von salpetriger

<sup>22</sup> Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 32, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 32.

<sup>23</sup> Erstmalig hergestellt von Th. ZINCKE, Liebigs Ann. 391, 1912, S. 72.

<sup>24</sup> Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 245, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 515.

Säure mit  $\beta$ -Naphthol nicht kuppelte, sondern unter Ringschluß in eine Verbindung von der Formel XV übergang.



Durch diesen Reaktionsverlauf erscheint auch das Ausbleiben der Kupplungsreaktion beim erwähnten Chlornitrophenylschwefel-*o*-phenylen diaminderivat erklärt<sup>25</sup>.

### Versuchsteil.

(Bearbeitet von RUDOLF ZIFFERER.)

#### I. Derivate des *o*- und *p*-Aminodiphenylamins und des *p*-Aminobenzylalkohols.

2.2 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 3.6 g *p*-Aminodiphenylamin langsam unter Eiskühlung vereinigt, wobei sich sofort ein voluminöser Niederschlag von Aminodiphenylaminchlorhydrat abschied. Unter zeitweisem Schütteln wurde nun das Reaktionsgemisch durch zwei Stunden unter Kühlung stehen gelassen, hierauf abfiltriert, die ätherische Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft und der zurückbleibende ölige Rückstand aus großen Mengen Benzin umkristallisiert, wobei sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen rötlichbraune Kristalle abschieden, die, wiederholt aus Benzin umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 104° zeigten und in Benzol und Azeton leicht, in Schwefelkohlenstoff und Benzin schwerer löslich waren. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$  eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-anilidophenylamids (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4.789 mg	Substanz	gaben	10.226 mg	$CO_2$	und	1.822 mg	$H_2O$
4.877 mg	„	„	0.481	$cm^3$	N	(20°, 745 mm)	
5.860 mg	„	„	2.220 mg	$AgCl$ .			

<sup>25</sup> Vgl. übrigens Journ. Chem. Soc. London 105, S. 117—123; Chem. Centr. (I), 1914, S. 874.

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$ : C 58·12, H 3·80, N 11·13, Cl 9·54%.  
 Gef.: C 58·24, H 4·25, N 11·26, Cl 9·37%.

Zwecks Oxydation wurde 1 g des Arylids in 15  $cm^3$  Eisessig gelöst, mit 10  $cm^3$  einer 10%igen Lösung von Natriumbichromat in Eisessig in der Kälte versetzt, wobei sofort Verfärbung eintrat. Nach dem Ausgießen in etwa 700—800  $cm^3$  Wasser und 24stündigem Stehen wurde der abgeschiedene Niederschlag abgenutscht, über Phosphorpenoxyd im Vakuum getrocknet, mit Chloroform extrahiert und mit Ligroin gefällt. Das so erhaltene dunkelrote Pulver war in Chloroform und Azeton leicht löslich, schwerer in Benzin und zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 148 bis 150°. Die über Phosphorpenoxyd im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{18}H_{12}O_2N_3SCl$  eines *1-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel)-4-phenylchinondüimids (III)* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·610 mg Substanz gaben 9·885 mg  $CO_2$  und 1·678 mg  $H_2O$   
 4·630 mg „ „ 9·902 mg  $CO_2$  und 1 882 mg  $H_2O$   
 3·559 mg „ „ 0·360  $cm^3$  N (20°, 740 mm).

Ber. für  $C_{18}H_{12}O_2N_3SCl$ : C 58·43, H 3·27 und N 11·37%.  
 Gef.: C 58·48, 58·33, H 4·07, 4·06 und N 11·48%.

Analog zur Darstellung des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-anilidophenylamids wurde nun auch *o*-Aminodiphenylamin in ätherischer Lösung kondensiert. Der nach dem Verdampfen des ätherischen Filtrats erhaltene Rückstand war in Benzol, Chloroform und Azeton leicht löslich, mäßig in Eisessig und schwer in Benzin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Benzin (2:1) wurden rote Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 122° erhalten. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$  eines *4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-anilidophenylamids (II)* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·860 mg Substanz gaben 10·441 mg  $CO_2$  und 1·905 mg  $H_2O$   
 4·047 mg „ „ 0·405  $cm^3$  N (22°, 734 mm)  
 0·1625 g „ „ 0·0969 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$ : C 58·12, H 3·80, N 11·31, S 8·63%.  
 Gef.: C 58·59, H 4·39, N 11·18, S 8·19%.

Behufs Oxydation wurden 0·5 g der Substanz in wenig Eisessig gelöst, mit 0·5 g Natriumbichromat in konzentrierter Eis-

essiglösung in der Kälte versetzt, wobei Verfärbung eintrat. Nach längerem Stehen wurde in viel Wasser ausgegossen, nach 24 Stunden abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und über Phosphor-pentoxyd im Vakuum getrocknet. Der noch etwas chromhaltige Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und die Lösung nach dem Erkalten mit einem großen Überschuß von Gasolin (Kp. 32 bis 56°) versetzt. Die abgeschiedene rotbraune Substanz zeigte schließlich den konstanten Schmelzpunkt von 140 bis 142° (unter Zersetzung) und war in Chloroform und Azeton leicht, in Benzin schwer löslich. Die über Phosphor-pentoxyd im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{18}H_{12}O_2N_3SCl$  eines *1-(4'-Chlor-2'-nitrophenylschwefel)-2-phenylchinondiimids (IV)* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·660 mg Substanz gaben 9·945 mg  $CO_2$  und 1·654 mg  $H_2O$

4·575 mg „ „ 9·778 mg  $CO_2$  und 1·603 mg  $H_2O$

4·827 mg „ „ 0·480  $cm^3$  N (19°, 746 mm)

0·1956 g „ „ 0·1205 g  $BaSO_4$

0·1956 g „ „ 0·0739 g  $AgCl$ .

Ber. für  $C_{18}H_{12}O_2N_3SCl$ : C 58·43, H 3·27, N 11·37, Cl 9·59, S 8·67%.

Gef.: C 58·20, 58·29, H 3·97, 3·92, N 11·41, Cl 9·35, S 8·46%.

2·2 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 2·3 g *p*-Aminobenzylalkohol vereinigt und kurze Zeit erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom abgeschiedenen Aminobenzylalkoholchlorhydrat, Eindampfen des ätherischen Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes aus einem Gemisch von Benzol und Benzin (2 : 1) konnten rötlichgelbe Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 154° erhalten werden, die in Eisessig, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol mäßig, in Benzin schwer löslich waren. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{13}H_{11}O_3N_2SCl$  eines *4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-methanolanilids (V)* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·761 mg Substanz gaben 8·815 mg  $CO_2$  und 1·672 mg  $H_2O$

3·165 mg „ „ 0·260  $cm^3$  N (19°, 736 mm)

3·920 mg „ „ 0·322  $cm^3$  N (19°, 733 mm).

Ber. für  $C_{13}H_{11}O_3N_2SCl$ : C 50·22, H 3·57, N 9·02%.

Gef.: C 50·50, H 3·93, N 9·30, 9·26%.

Behufs Oxydation wurde die Substanz in Eisessiglösung sowohl bei Zimmertemperatur als auch in der Wärme der Einwirkung von Natrium-

bichromat ausgesetzt. Es entstand hierbei ein braunschwarzes Pulver, aus dessen niedrigem Stickstoffgehalt auf Aufspaltung geschlossen wurde.

## II. Nitrogruppen — freie Schwefelanilide und Derivate derselben.

*p*-Tolylschwefelchlorid (hergestellt nach den Angaben von H. LECHER<sup>26</sup> wurde zunächst in das ebenfalls bereits von H. LECHER<sup>27</sup> beschriebene Tolylschwefelanilid übergeführt und dieses der Oxydation unterworfen.

1 g des Anilids wurde in 75 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 0·7 g 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei zunächst keine Veränderung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde nun durch einige Stunden erhitzt, hierauf erkalten gelassen und in viel Wasser gegossen, wobei ein dunkler, flockiger Niederschlag ausfiel. Zur Reinigung wurde die Substanz wiederholt in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt (konstanter F. P. 187 bis 190°). Die so gereinigte Substanz stellte nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum ein braunes Pulver dar, dessen Analysenwerte mit den für die Formel C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> eines aus zwei Molekeln entstandenen Oxydationsproduktes berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1225 g Substanz gaben 0·3252 g CO<sub>2</sub> und 0·0659 g H<sub>2</sub>O

0·1081 g „ „ 0·2877 g CO<sub>2</sub> und 0·0570 g H<sub>2</sub>O

3·747 mg „ „ 0·214 cm<sup>3</sup> N (19°, 751 mm)

4·588 mg „ „ 0·263 cm<sup>3</sup> N (19°, 746 mm).

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 72·84, H 5·65, N 6·54%.

Ge.f.: C 72·47, 72·58, H 6·02, 5·90 und N 6·60, 6·58%.

5·5 g *p*-Aminophenol wurden in absolut ätherischer Suspension unter Eiskühlung mit einer ätherischen Lösung von 3 g *p*-Tolylschwefelchlorid langsam vereinigt. Die Reaktion, deren Eintreten bereits in der Kälte an der Abscheidung von salzsaurem *p*-Aminophenol und Dunkelfärbung zu beobachten war, wurde nun durch halbstündiges schwaches Erwärmen zu Ende geführt. Nach Abfiltrieren des salzsauren *p*-Aminophenols wurde die ätherische Lösung im Vakuum verdampft und der Rückstand zwecks Entfernung etwa noch vorhandenen *p*-Aminophenols mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digeriert und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen aus Benzin umkristallisiert. Die rotgefärbten Kristalle waren in Chloroform, Azeton, Äther und Alkohol leicht,

<sup>26</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 412.

<sup>27</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 415.

in Benzol mäßig löslich und zeigten schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von 68°. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz gebrachte, getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{13}H_{13}ONS$  eines *4-Methylphenylschwefel-4'-oxyanilids* (VI) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·658 mg Substanz gaben 11·544 mg  $CO_2$  und 2·390 mg  $H_2O$

4·334 mg „ „ 0·232  $cm^3$  N (16°, 747 mm)

0·1121 g „ „ 0·1081 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{13}H_{13}ONS$ : C 67·48, H 5·67, N 6·06, S 13·87%.

Gef.: C 67·59, H 5·74, N 6·22, S 13·25%.

Behufs Oxydation wurde 1 g der Substanz in Eisessig gelöst, mit 1 g Natriumbichromat in Eisessiglösung versetzt und 48 Stunden stehen gelassen, wobei deutliche Verfärbung eintrat. Der nach Ausgießen in Wasser und dreitägigem Stehen abgeschiedene, rötlich gefärbte Niederschlag wurde über Phosphor-pentoxyd getrocknet und zeigt nach mehrmaligem Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt von 104°. Die in Chloroform, Benzol und Azeton leicht, in Benzin schwer lösliche Verbindung ergab, über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrocknet, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{13}H_{11}ONS$  eines *p-Tolylchinonschwefelimins* (VII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·875 mg Substanz gaben 12·140 mg  $CO_2$  und 2·244 mg  $H_2O$

4·334 mg „ „ 0·242  $cm^3$  N (16°, 747 mm)

4·310 mg „ „ 0·229  $cm^3$  N (18°, 742 mm).

Ber. für  $C_{13}H_{11}ONS$ : C 68·08, H 4·84, N 6·11%.

Gef.: C 67·92, H 5·15, N 6·09, 6·48%.

### III. Arylschwefelamide mit aliphatischem Basenrest.

3  $cm^3$  einer 40%igen Methylaminlösung wurden mit einer ätherischen Lösung von 2 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid so lange durchgeschüttelt, bis die ätherische Lösung nicht mehr getrübt war, hierauf mit Wasser gründlich gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert; es wurden gelbe, lange Nadeln vom konstanten F. P. 74° erhalten, die sich in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzin schwerer lösten. Die über Chlorkalzium im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknete

Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_7H_7O_2N_2SCl$  eines *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmethylamids* (VIII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·600 mg Substanz gaben 6·480 mg  $CO_2$  und 1·326 mg  $H_2O$

4·470 mg „ „ 6·321 mg  $CO_2$  und 1·284 mg  $H_2O$

5·545 mg „ „ 0·632  $cm^3$  N (24°, 747 mm).

Ber. für  $C_7H_7O_2N_2SCl$ : C 38·43, H 3·23, N 12·82%.

Gef.: C 38·42, 38·57, H 3·23, 3·21, N 12·87%.

Oxydationsversuche, die einerseits mit Natriumbichromat, andererseits mit 30%igem Wasserstoffperoxyd sowohl bei Zimmertemperatur wie auch in der Wärme in Eisessiglösung angestellt wurden, lieferten, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden konnte, stets wieder Ausgangsmaterial.

2·2 g *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid* wurden in Chloroformlösung mit 0·6 g wasserfreiem, über Natrium getrocknetem Äthylendiamin vereinigt, wobei sich unter lebhafter Reaktion sofort ein flockiger gelber Körper abschied. Nach zweistündigem Erwärmen wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgentscht und zwecks Entfernung des Äthylendiaminchlorhydrats mit Wasser gründlich ausgewaschen; aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Benzin umkristallisiert, resultierten schließlich gelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 185 bis 186°. Die im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{14}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$  eines *Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfenyl)-äthylendiamins* (IX) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1239 g Substanz gaben 0·1744 g  $CO_2$  und 0·0294 g  $H_2O$

4·416 mg „ „ 0·519  $cm^3$  N (23°, 743 mm)

0·1256 g „ „ 0·1315 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{14}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$ : C 38·61, H 2·78, N 12·88, S 14·74%.

Gef.: C 38·39, H 2·66, N 13·25, S 14·38%.

Die sowohl mit Natriumbichromat wie auch mit Perhydrol in üblicher Weise angestellten Oxydationsversuche verliefen analog zu den mit *4-Chlor-2-nitrophenylschwefelmethylamid* durchgeführten negativ.

Im Anschluß daran wurden nun Oxydationsversuche mit den von E. ABDERHALDEN und E. RIESZ<sup>28</sup> beschriebenen Nitrophenylschwefelglyzinäthylester, Nitrophenylschwefel-*dl*-leuzinäthylester,

<sup>28</sup> Fermentforschung 12, 1930, S. 199.

Chlornitrophenylschwefel-*dl*-leuzinäthylester, Chlornitrophenylschwefel-*dl*-leuzylglyzin und Chlornitrophenylschwefel-*dl*-leuzylglyzinmethylester in der Weise angestellt, daß in Parallelversuchen jede der genannten Verbindungen in Eisessiglösung sowohl mit Perhydrol als auch mit Natriumbichromat behandelt wurde. Es konnten jedoch in allen Fällen bei Einwirkung dieser Oxydantien weder bei Zimmertemperatur noch in der Wärme Oxydationserscheinungen beobachtet bzw. Oxydationsprodukte gefaßt werden.

2·2 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden mit 2·2 g Benzylamin in ätherischer Lösung vereinigt, wobei Abscheidung von Benzylaminchlorhydrat eintrat. Nach zweistündigem Erwärmen wurde filtriert, die ätherische Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert, wobei schöne gelbe Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 104° erhalten werden konnten. Dieselben waren in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Alkohol mäßig, in Benzin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{13}H_{11}O_2N_2SCl$  eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelbenzylamids (X) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·961 mg Substanz gaben 9·635 mg  $CO_2$  und 1·911 mg  $H_2O$

4·282 mg „ „ 0·360  $cm^3$  N (20°, 745 mm)

6·224 mg „ „ 3·064 mg AgCl.

Ber. für  $C_{13}H_{11}O_2N_2SCl$ : C 52·95, H 3·76, N 9·51, Cl 12·04%.

Gef.: C 52·97, H 4·31, N 9·60, Cl 12·18%.

Zwecks Oxydation wurde 1 g der Substanz in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur mit 1 g Natriumbichromat versetzt, nach zweistündigem Stehen eine Probe in Wasser ausgegossen, wobei sich braungelbe Flocken ausschieden, die sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Auch beim Erwärmen konnte kein Oxydationsprodukt gefaßt werden. Bei lang andauerndem Erhitzen trat hingegen Spaltung ein unter Bildung von 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenylsulfid. Bei Behandlung mit 30%igem Perhydrol in Eisessiglösung konnte auch bei längerem Erwärmen keine Veränderung des Ausgangsmaterials konstatiert werden.

#### IV. Schwefelanile.

Das bereits von TH. ZINCKE<sup>29</sup> dargestellte 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanil gab bei der Oxydation mit Natriumbichromat

<sup>29</sup> Liebigs Ann. 416, 1918, S. 100.

in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur lediglich Ausgangsmaterial. Bei einem zweiten Versuch in der Wärme verfärbte sich jedoch das Reaktionsgemisch und es fiel beim Ausgießen in Wasser ein gelber Niederschlag aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus Eisessig als 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid erkannt wurde.

Ein Äquivalent des nach TH. ZINCKE<sup>30</sup> bereiteten 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelamids wurde mit einem Äquivalent *p*-Dimethylaminobenzaldehyd durch drei Stunden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Der schon während des Erhitzens ausfallende rote Körper wurde nach dem Erkalten abfiltriert und aus Benzin bis zum konstanten Schmelzpunkt von 157° umkristallisiert. Die roten Nadeln waren in Eisessig, Azeton und Chloroform leicht, in Benzin mäßig und in Alkohol schwer löslich. Die Analyse der über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_{15}H_{14}O_2N_3SCl$  eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-dimethylamidoanils (XI) berechneten in Übereinstimmung standen.

4·402 mg Substanz gaben 8·556 mg  $CO_2$  und 1·722 mg  $H_2O$

4·492 mg „ „ 8·708 mg  $CO_2$  und 1·746 mg  $H_2O$

4·366 mg „ „ 0·495  $cm^3$  N (20°, 746 mm)

0·1116 g „ „ 0·0807 g  $BaSO_4$

0·1116 g „ „ 0·0468 g  $AgCl$ .

Ber. für  $C_{15}H_{14}O_2N_3SCl$ : C 53·63, H 4·20, N 12·52, S 9·55, Cl 10·57%.

Gef.: C 53·01, 52·87, H 4·38, 4·35, N 12·97, S 9·93, Cl 10·37%.

Behufs Oxydation wurde die Substanz in Eisessig gelöst und zunächst in der Kälte mit einer konzentrierten Natriumbichromatlösung behandelt. Hierbei konnte beim Ausgießen in Wasser ein Produkt erhalten werden, welches offenbar ein chromsaures Salz, jedoch kein Oxydationsprodukt darstellte. Bei längerem Erhitzen trat unter Bildung von 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid Spaltung ein.

## V. Im Basenrest verschieden substituierte Schwefelarylide.

Durch Bromieren von 2, 4-Dimethylanilin (nach den Angaben von E. NOELTING, A. BRAUN und G. TESMAR<sup>31</sup>) bereitetes 2, 4-Dimethyl-6-bromanilin wurde zur Reinigung noch in das Azetylderivat übergeführt und aus diesem durch Verseifung mit alkoholischer Salzsäure die freie Base wieder gewonnen.

<sup>30</sup> Liebigs Ann. 416, 1918, S. 100.

<sup>31</sup> Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 2256.

2 g dieser Base wurden mit 1.1 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid in ätherischer Lösung zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann vom ausgeschiedenen salzsauren Bromxyloidin abfiltriert. Der Rückstand der zur Trockne gebrachten ätherischen Lösung gab, aus Petroläther umkristallisiert, schöne, gelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 157° (Ausbeute 1.4 g), welche in den gebräuchlichen organischen Solventien, ausgenommen Petroläther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich waren. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{14}H_{12}O_2N_2SClBr$  eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-4'-dimethyl-6'-bromanilids (XII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5.210 mg Substanz gaben 8.341 mg  $CO_2$  und 1.638 mg  $H_2O$   
 4.530 mg       "       "       0.282  $cm^3$  N (16°, 742 mm)  
 Ber. für  $C_{14}H_{12}O_2N_2SClBr$ : C 43.35, H 3.12, N 7.23.  
 Gef.: C 43.66, H 3.52, N 7.18.

Wurde zwecks Oxydation 1 g der Substanz in 15  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit 0.5 g Perhydrol versetzt, so war zunächst in der Kälte keine Farbveränderung wahrnehmbar. Beim Erwärmen jedoch entfärbte sich die anfangs gelbe Lösung allmählich. Nach dem Erkalten und Ausgießen in Wasser konnte aber trotzdem kein Oxydationsprodukt gefaßt werden. Oxydationsversuche mit Natriumbichromat ergaben ebenfalls eine Verfärbung, aber keine wasserunlösliche Verbindung.

2.2 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in ätherischer Lösung mit 2.7 g *p*-Aminoazetophenon kondensiert, wobei sich nach drei- bis vierstündigem Stehen ein voluminöser Niederschlag abschied. Derselbe wurde zur Entfernung des *p*-Aminoazetophenonchlorhydrates mit Wasser gründlich gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert, worauf die hiebei erhaltenen warzenförmigen, gelborangefarbenen Kristalle den konstanten Schmelzpunkt 196° zeigten. Sie waren in Chloroform leicht löslich, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol und nahezu unlöslich in Benzin. Die über Chlorkalzium im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{14}H_{11}O_3N_2SCl$  eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-4'-azetylanilids (XIII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4.958 mg Substanz gaben 9.494 mg  $CO_2$  und 1.714 mg  $H_2O$   
 4.312 mg       "       "       0.330  $cm^3$  N (16°, 742 mm)  
 8.076 mg       "       "       3.528 mg AgCl.

Ber. für  $C_{14}H_{11}O_3N_2SCl$ : C 52·07, H 3·44, N 8·68, Cl 10·99%.  
Gef.: C 52·22, H 3·87, N 8·83, Cl 10·81%.

Bei Oxydationsversuchen mit Natriumbichromat und Perhydrol in Eisessiglösung trat wohl Verfärbung ein, was für die Oxydationsfähigkeit der Substanz zu sprechen schien, jedoch konnte beim Ausgießen in Wasser bzw. auch beim Ausäthern der wässrigen Lösung kein Oxydationsprodukt gefaßt werden.

1 Äquivalent Chlornitrophenylschwefelamid und 1 Äquivalent Pikrylchlorid wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natriumazetat einige Zeit erwärmt. Es schied sich hierbei ein gelb gefärbtes Produkt ab, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten F. P. von 232° zeigte. Da die Analysenzahlen der Substanz auf das Vorliegen eines Dichlordinitrodiphenylschwefelamins hinwiesen, wurde diese Verbindung nach den Angaben von TH. ZINCKE<sup>32</sup> hergestellt, welche jedoch einen unscharfen F. P. von 210° zeigte. Da der Mischschmelzpunkt jedoch bei ca. 230° lag, erscheint die Identität beider Verbindungen (die in vorliegender Arbeit erhaltene ist offenbar die reinere) und hiemit das Vorliegen von *4,4-Dichlor-2,2-dinitrodiphenylschwefelamin* erwiesen. Auch ein ohne Natriumazetat durchgeführter Kondensationsversuch ergab dasselbe Resultat.

Es wurde nun versucht, eine Reihe von Schwefelaryliden analog den Versuchen von H. LECHER, K. KÖBERLE und P. STÖCKLIN<sup>33</sup> in absolut ätherischer Lösung mit einem Überschuß von Bleidioxyd gelinde zu oxydieren. Hierbei zeigte sich, daß bei den Schwefelaryliden, bei denen die Oxydation mit Natriumbichromat bzw. Wasserstoffperoxyd positiv verlaufen war, auch hier Oxydation, erkennbar an tiefer Verfärbung, auftrat. Dagegen war sowohl bei dem 2,4-Dimethyl-6-bromanilinderivat als auch bei dem am hiesigen Institute schon früher hergestellten Mesidinderivat<sup>34</sup> auch bei längerem Stehen bzw. Schütteln und Erwärmen keine Farbveränderung, also Oxydation, zu erkennen.

Im Anschluß mögen noch *Versuche zum Abfangen freier Radikale* angeführt werden.

Eine durch Einwirkung von Bleidioxyd rot gefärbte absolut ätherische Lösung von 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilid wurde nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Bleidioxyds zwecks Ab-

<sup>32</sup> Liebigs Ann. 416, 1918, S. 101.

<sup>33</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 424.

<sup>34</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 366, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 502.

sättigung der eventuell vorhandenen freien Valenzen der Einwirkung von Diazomethan unterworfen, wobei sich die rote Lösung nach einiger Zeit entfärbte, jedoch nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum ein Rückstand verblieb, der sich als Ausgangsmaterial erwies. Auch die nicht mit Bleidioxyd vorbehandelte ätherische Lösung des Schwefelanilids ergab nach dem Behandeln mit Diazomethan wieder Ausgangsmaterial. Auch Versuche, die mit einigen Tropfen Wasser als Katalysator ausgeführt wurden, ergaben das gleiche Resultat.

## VI. Synthetische Versuche zur Herstellung von Schwefelarylid-Oxydationsprodukten.

Die folgenden Versuche sollten im Falle ihres positiven Verlaufes zur Entscheidung zwischen der für das Oxydationsprodukt des 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilids seinerzeit aufgestellten Phenazin- bzw. Disulfidformel dienen. Zum synthetischen Aufbau eines der Phenazinformel entsprechenden Produktes wurde 1 g symm. Bis-(4-chlor-2-nitrobenzolsulfenyl)-1,2-diaminobenzol<sup>35</sup> mit 0.2 g Brenzkatechin innig vermengt und nach Zusatz von 0.5 g Phosphorpentoxyd im Einschlußrohr durch 6 Stunden in getrennten Versuchen auf 110° bzw. auf 150° erhitzt. In beiden Fällen, ebenso bei Versuchen ohne Phosphorpentoxyd wurden dunkelgefärbte Produkte erhalten, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich waren und zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht wurden. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab 45.85% C und 2.38% H, während das Oxydationsprodukt 51.50% C und 2.88% H verlangt. Es kann daher das erhaltene Produkt sowohl auf Grund dieser analytischen Daten wie auch auf Grund seiner sonstigen Eigenschaften (Löslichkeit) nicht mit dem Oxydationsprodukt identisch sein.

Beim Versuche, aus dem bereits von TH. ZINCKE beschriebenen 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfoxyd<sup>36</sup> und Anilin ein Kondensationsprodukt herzustellen, das der Disulfidformulierung entsprochen hätte, wurde durch Erwärmen des Disulfoxyds mit einem Überschuß an Anilin nach dem Ausgießen in verdünnte Salzsäure und nachfolgender Reinigung durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther ein dunkles Produkt erhalten, das bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 54.74% C und 3.84% H ergab. Obwohl bereits der ermittelte C-, H-Wert nicht auf das Vorliegen eines Oxydationsproduktes des 2-Nitrophenylschwefelanilids (für dasselbe war ein C-Wert von 58.74% und H-Wert von 3.70% berechnet worden) hinzuweisen schien, wurde überdies noch zu Vergleichszwecken aus dem 2-Nitrophenylschwefelanilid<sup>37</sup> das Oxydationsprodukt bereitet auf analogem Wege,

<sup>35</sup> Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 37.

<sup>36</sup> Liebigs Ann. 391, 1912, S. 72.

<sup>37</sup> TH. ZINCKE, Liebigs Ann. 391, 1912, S. 61.

wie die entsprechende Verbindung seinerzeit aus dem 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelanilid hergestellt worden war<sup>83</sup>.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g 2-Nitrophenylschwefelanilid in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 1 g Natriumbichromat in Eisessiglösung versetzt, wobei schon in der Kälte Verfärbung eintrat. Nach einstündigem Stehen in Wasser ausgegossen, schied sich eine blauviolette flockige Substanz ab, die dann wiederholt in Chloroform gelöst und mit Benzin gefällt wurde, worauf sie den konstanten Schmelzpunkt 190° zeigte. Die in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer und in Benzin nicht lösliche Substanz gab im Vakuum, über Chlorkalzium zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> eines *Oxydationsproduktes des 2-Nitrophenylschwefelanilids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1105 g Substanz gaben 0·2381 g CO<sub>2</sub> und 0·0347 g H<sub>2</sub>O

0·1178 g „ „ 0·2544 g CO<sub>2</sub> und 0·0396 g H<sub>2</sub>O

4·318 mg „ „ 0·440 cm<sup>3</sup> N (20°, 743 mm).

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: C 58·74, H 3·70, N 11·43%.

Gef.: C 58·90, 58·77, H 3·76, 3·51, N 11·60%.

Dieses Oxydationsprodukt erwies sich mit dem früher durch Einwirkung von Anilin auf das 2,2-Dinitrodiphenyldisulfoxyd erhaltenen Körper als nicht identisch.

Im Anhang mögen Versuche über *Mono-(arylsulfonyl)-o-phenylen-diamin* besprochen werden.

1 g (1 Äquivalent) *o*-Phenyldiamin wurde in alkoholischer Lösung mit 1·9 g (1 Äquivalent) *p*-Toluolsulfochlorid versetzt und nach Hinzufügen von 0·8 g Natriumazetat durch 2 Stunden erhitzt. Der nach Abdestillieren des Alkohols verbleibende bräunliche Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, worauf nach Umkristallisieren aus Benzol weiße Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 114° erhalten wurden. Die Substanz erwies sich in Alkohol und Azeton leicht, in Benzol mäßig und in Benzin schwer löslich und ergab, im Vakuum über Chlorkalzium zur Trockene gebracht, bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S eines *1-Amino-2-(4-methylbenzolsulfonyl)-aminobenzols* (XIV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·860 mg Substanz gaben 10·545 mg CO<sub>2</sub> und 2·279 mg H<sub>2</sub>O

4·581 mg „ „ 0·425 cm<sup>3</sup> N (19°, 734 mm).

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S: C 59·50, H 5·38, N 10·69%.

Gef.: C 59·17, H 5·25, N 10·57%.

Zwecks Diazotierung wurden 0·5 g Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt, wobei sofort ein weißer pulveriger Niederschlag ausfiel, welcher nach zwei-stündigem Stehen abgenutscht und mit Wasser gründlichst gewaschen wurde. Die durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Sub-

<sup>83</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 645, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 645.

stanz vom konstanten Schmelzpunkt 133° ergab nach dem Trocknen über Chlorkalzium im Vakuum bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel  $C_{13}H_{11}O_2N_3S$  eines *4-Methylbenzolsulfonyl-1',2'-phenylendi-azoimids* (XV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·758 mg Substanz gaben 10·030 mg  $CO_2$  und 1·902 mg  $H_2O$

4·625 mg     "     "     0·643  $cm^3$  N (21°, 743 mm)

4·321 mg     "     "     0·598  $cm^3$  N (19°, 732 mm).

Ber. für  $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ : C 57·10, H 4·06, N 15·38%.

Gef.: C 57·49, H 4·47, N 15·78, 15·59%.

---