

# Zur Kenntnis der organischen Schwefel-Stickstoff-Bindung

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

Von

RUDOLF POLLAK, EUGEN RIESZ und JOSEF RIESZ

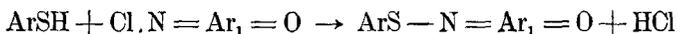
Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Auf Grund der vorhergehenden, am hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden konnte mit Sicherheit darauf geschlossen werden, daß bei der Oxydation aus Arylschwefel-*p*- oder -*o*-oxyaryliden Chinonschwefelimine nach dem Reaktionsschema



entstehen. Die Richtigkeit dieser Schlüsse konnte nun in vorliegender Arbeit auch noch durch direkte Synthese aus Chinonchlorimiden und Merkaptanen nach dem Reaktionsschema



endgültig bewiesen werden. Die angeführte Reaktion ging glatt vor sich im Gegensatz zu seinerzeitigen negativ verlaufenden Versuchen, aus dem nach R. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL<sup>2</sup> bereiteten freien Chinonimin mittels Chlornitrophenylschwefelchlorids ein Chinonschwefelimin herzustellen. Dagegen gelang es vorläufig nicht, aus Chinondichlordiimid bzw. 4, 4'-Diphenochinondichlordiimid entsprechende Chinonschwefeldiimine zu erhalten.

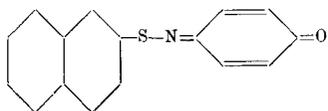
Chinonchlorimid wurde auf 4-Chlor-2-nitrophenylmerkaptan und auf *p*-Thiokresol einwirken gelassen und die erhaltenen Produkte mit den im hiesigen Institut durch Oxydation der ent-

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

<sup>2</sup> *Ber. D. ch. G.* 37, 1904, S. 4607.

sprechenden Schwefelarylide erhaltenen<sup>3</sup> durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert.

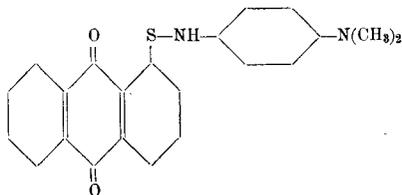
An neuen Verbindungen konnte aus 2-Merkaptonaphthalin und Chinonchlorimid das 2-Naphthylchinonschwefelimin (I) erhalten werden.



I

Die Reaktion ist jedenfalls ganz allgemeiner Anwendung fähig und bietet die Möglichkeit, eine große Anzahl weiterer neuer Chinonschwefelimine herzustellen, die nach der alten Oxydationsmethode infolge der nur beschränkten Anzahl von darstellbaren Arylschwefelchloriden nicht zugänglich waren.

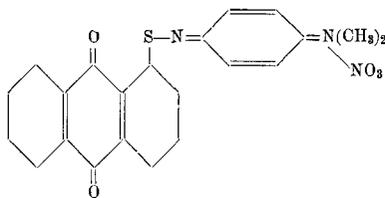
Es wurden nun auch noch die Anthrachinonschwefelarylide in die Untersuchung einbezogen, da deren färberisches Verhalten nicht ohne Interesse erschien. Aus 1-Anthrachinonschwefelbromid wurden das bereits von K. FRIES und G. SCHÜRMAN<sup>4</sup> beschriebene Anilid hergestellt und dasselbe in sein offenbar dimolares Oxydationsprodukt übergeführt. Aus dem Schwefelbromid und asymmetrischen Dimethyl-*p*-phenylendiamin wurde das Arylid (II) und aus demselben durch Behandlung mit Salpetersäure das Nitrat des Oxydationsproduktes (III) hergestellt. Letzteres färbte als basischer Farbstoff Wolle und tannierte Baumwolle rot an. Die dargestellten Arylide sowie ihre Oxydationsprodukte wurden auch noch auf ihre Verwendbarkeit als Küpenfarbstoffe untersucht, wobei sich jedoch zeigte, daß durch das Alkali die Schwefel-Stickstoff-Bindung aufgespalten wird, so daß an eine derartige Verwendung nicht zu denken ist.



II

<sup>3</sup> Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 60, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, S. 60, und vorhergehende Mitteilung.

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 2177.



III

### Versuchsteil.

(Bearbeitet von JOSEF RIESZ.)

0·95 g (1 Äquivalent) 4-Chlor-2-nitrophenylmerkaptan, das nach den Angaben von M. J. J. BLANKSMA<sup>5</sup> bereitet worden war, wurden unter Zusatz der berechneten Menge Natronkarbonat in Wasser gelöst, etwas Alkohol dazugefügt und in der Kälte unter ständigem Rühren 0·7 g Chinonchlorimid in alkoholischer Lösung zugetropft, wobei sofort ein flockiger, braungelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde aus Eisessig umkristallisiert, wobei rötlichbraune Kristalle vom F. P. 194° erhalten wurden. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei der Oxydation des 4-Chlor-2-nitrophenyl-*p*-oxyanilids erhaltenen 4-Chlor-2-nitrophenylchinonschwefelimin<sup>6</sup> ergab keine Depression.

In analoger Weise wurde aus *p*-Tolylmerkaptan und Chinonchlorimid das entsprechende Chinonschwefelimin hergestellt. Der aus der wässrig-alkoholischen Lösung ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzin umkristallisiert, wobei rötliche Kristalle erhalten wurden, die den konstanten F. P. 104° zeigten. Die Substanz wurde mittels Mischschmelzpunktes mit dem *p*-Tolylchinonschwefelimin, das als Oxydationsprodukt des *p*-Tolylschwefel-*p*-oxyanilids entstanden war<sup>7</sup>, identifiziert.

Äquivalente Mengen von  $\beta$ -Thionaphthol und Chinonchlorimid wurden in wässriger alkoholischer Lösung unter Sodazusatz in der Kälte vereinigt. Es fiel ein Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schwach rötlich gefärbte Kristalle vom konstanten F. P. 128° darstellte, die in Chloroform, Benzol, Toluol, Azeton leicht, in Eisessig, Alkohol schwerer, in Benzin

<sup>5</sup> Rec. trav. chim. 20, 1901, S. 400.

<sup>6</sup> Monatsh. Chem. 47, 1927, S. 60, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1927, S. 60.

<sup>7</sup> Siehe vorhergehende VI. Mitteilung.

und Schwefelkohlenstoff fast gar nicht löslich waren. Die im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel  $C_{16}H_{11}ONS$  eines  $\beta$ -Naphthylchinonschwefelimins (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·626 mg Substanz gaben 12·324 mg  $CO_2$  und 1·800 mg  $H_2O$

5·380 mg „ „ 0·241  $cm^3$  N (14°, 743 mm)

3·647 mg „ „ 0·172  $cm^3$  N (19°, 745 mm).

Ber. für  $C_{16}H_{11}ONS$ : C 72·41, H 4·18 und N 5·28 %.

Gef.: C 72·65, H 4·35 und N 5·21, 5·40 %.

Bei Versuchen, aus 2 Äquivalenten 4-Chlor-2-nitrophenylmerkaptan einerseits und einem Äquivalent Chinondichlordiimid<sup>8</sup> andererseits zu einem Bis-(chlornitrophenylchinonschwefel)-phenylendiimid zu gelangen, wurde eine gelbliche Substanz erhalten, die sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig (F. P. 212°, Mischschmelzpunkt 212°) als 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid erwies. Es hatte also offenbar statt der erwarteten Kondensationsreaktion Oxydation des Merkaptans stattgefunden.

Auch beim Versuche, 4-Chlor-2-nitrophenylmerkaptan mit dem nach den Angaben von W. SCHLENK<sup>9</sup> aus Benzidin mittels Natriumhypochlorits hergestellten 4,4'-Diphenochinondichlordiimid zu kondensieren, wurde ebenfalls statt des erwarteten Kondensationsproduktes 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid erhalten.

Zwecks Oxydation des bereits von K. FRIES und G. SCHÜRMAN<sup>10</sup> hergestellten  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelanilids wurde 1 g desselben in 15  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit einer essigsäuren Lösung von 1½ g Natriumbichromat versetzt, wobei sofort Dunkelfärbung auftrat. Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser ausgegossen und die abgeschiedene, dunkel gefärbte Substanz nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzin gereinigt. Die Substanz stellt ein schwärzliches Pulver dar und ist bis auf Chloroform, Benzol in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Bei der Verküpfung mit Hydrosulfit und Lauge ging die Substanz mit bräunlicher Farbe in Lösung, konnte jedoch durch Oxydation nicht regeneriert, folglich auf diesem Wege auf der Faser keine wesentliche Färbung erzielt werden, was auf eine Spaltung hinweist. Analog verhielt sich auch das nichtoxydierte  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelanilid. Die im

<sup>8</sup> R. WILLSTÄTTER, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1499.

<sup>9</sup> Ann. 363, 1908, S. 317.

<sup>10</sup> Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 2177.

Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Verbindung ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel  $C_{40}H_{24}O_4N_2S_2$  eines bimolaren Oxydationsproduktes des  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelanilids berechneten in Übereinstimmung standen.

4·636 mg Substanz gaben 12·420 mg  $CO_2$  und 1·784 mg  $H_2O$

6·380 mg „ „ 0·231  $cm^3$  N (19°, 738 mm)

4·270 mg „ „ 0·160  $cm^3$  N (16°, 742 mm).

Ber. für  $C_{40}H_{24}O_4N_2S_2$ : C 72·69, H 3·66, N 4·24%.

Gef.: C 73·06, H 4·30, N 4·11, 4·40%.

Ein Äquivalent  $\alpha$ -Anthrachinonylschwefelbromid<sup>11</sup> wurde in Benzol gelöst, mit zwei Äquivalenten asymmetrischem Dimethyl-*p*-phenylendiamin in benzolischer Lösung versetzt, wobei schon in der Kälte Reaktion unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene bromwasserstoffsäure Dimethyl-*p*-phenylendiamin abfiltriert, das Filtrat eingedampft, wobei ein brauner, kristallinischer Rückstand zurückblieb, der, aus einem Benzol-Benzingemisch umkristallisiert, schwach braun gefärbte Nadeln ergab, die konstant bei F. P. 196° schmolzen. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Azeton, schwerer in Alkohol und ist fast unlöslich in Benzin. Die im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel  $C_{22}H_{18}O_2N_2S$  eines 1-Dimethylamino-4-(1'-anthrachinonylsulphenyl)-aminobenzols (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·766 mg Substanz gaben 12·342 mg  $CO_2$  und 2·080 mg  $H_2O$

4·581 mg „ „ 0·300  $cm^3$  N (19°, 734 mm).

Ber. für  $C_{22}H_{18}O_2N_2S$ : C 70·54, H 4·85, N 7·49%.

Gef.: C 70·63, H 4·88, N 7·40%.

Behufs Oxydation wurde die Substanz in der dazu ausreichenden Menge Eisessig gelöst und mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei die anfangs gelbbraune Lösung in Dunkelrot überging. Bei Verdünnen mit Wasser schied sich eine Substanz ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser rote Nadeln vom konstanten F. P. 177° darstellte, die in Wasser schwer, in Eisessig, Alkohol leicht, in den anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich waren. Bei Verküpfungsversuchen mit Hydrosulfit und Lauge trat offenbar Spaltung der Substanz

<sup>11</sup> Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2967.

ein, da sie aus der Küpe nicht regeneriert werden konnte. Hingegen zieht der Farbstoff auf Schafwolle und tannierter Baumwolle in leuchtendroten Tönen auf. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab Analysenwerte, die mit den für die Formel  $C_{22}H_{17}O_5N_3S$  (III) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·779 mg Substanz gaben 10·590 mg  $CO_2$  und 1·628 mg  $H_2O$

4·830 mg „ „ 0·413  $cm^3$  N (18°, 734 mm)

4·041 mg „ „ 0·344  $cm^3$  N (21°, 740 mm).

Ber. für  $C_{22}H_{17}O_5N_3S$ : C 60·66, H 3·94, N 9·66%.

Gef.: C 60·44, H 3·80, N 9·69, 9·62%.

---