

Abbau zum Orcin: Sparassol wurde mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) im kleinen Einschlußrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. im siedenden Salzbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde die salzsaure Flüssigkeit ausgegossen, der teils harzige, teils krystallinische Rückstand neuerdings mit rauchender Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Druck erhitzt, wodurch eine weitere Menge des Materials der Spaltung zugeführt wurde. Die vereinigten salzsauren Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade eingedunstet. Der rotgelbe, ölige Rückstand zeigte nach mehrtägigem Stehen Ansätze zur Krystallisation und erstarrte auf Anreiben zu einem röflichen, krystallinischen Material. Beim Extrahieren desselben mit Tetrachlorkohlenstoff schmolz dasselbe zusammen, erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch und wurde aufs neue mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt. Aus den vereinigten Auszügen krystallisierten längliche, beiderseits zugespitzte, schwach doppelbrechende Tafeln, die bei $56-57^0$ schmolzen. Beim Trocknen des weißen Krystallpulvers im Vakuum-Exsiccator stieg der Schmelzpunkt auf $96-97^0$ ²¹⁾. Die Substanz war in kaltem Wasser leicht löslich und schmeckte süß. Die Lösung in rauchender Salzsäure ließ auf Holzpapier schnell eine blauviolette Färbung erscheinen. Orcin (Kahlbaum) in gleicher Weise mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt, zeigte die gleichen Eigenschaften. Der direkte Vergleich der beiden Substanzen, ihrer Farbreaktionen sowie die Mischprobe ergab die Identität der beiden Verbindungen.

Die durch Verseifung des Sparassols entstehende 2-Monomethyläther-orcin-carbonsäure (Zers.-Pkt. $165-166^0$), in gleicher Weise mit rauchender Salzsäure unter Druck erhitzt, lieferte ebenfalls Orcin.

443. K. Brand und Peter Grobel: Über Thiophenole, V.: Über Salze und Additionsverbindungen von *o,o'*-Azo-phenyl- methylsulfid und *o,o'*-Azoxy-phenylmethylsulfid.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

I. Wie *p,p'*-Azo-phenylmethylsulfid¹⁾, so gibt auch *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid²⁾ mit starken Säuren blaue Salzlösungen, deren Farbträger isoliert wurden.

o,o'-Azo-phenylmethylsulfid-Perchlorat fällt aus der siedenden, konz. Lösung der Azoverbindung in Chloroform auf Zusatz

$$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{2}{\text{S}} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{N}} \\ \text{CH}_3 \cdot \overset{2}{\text{S}} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{H} \end{array} \right] \cdot \text{ClO}_4$$

von Überchlorsäure beim Erkalten in blauvioletten Nadeln aus, die unter Ausschluß von feuchter Luft abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und im Vakuum-Exsiccator in Gegenwart von festem Ätzkali getrocknet wurden. Das Salz ist gegen Feuchtigkeit sehr unbeständig, schmilzt bei 154^0 (Schmp. der Azoverbindung 158^0) und verpufft bei weiterem Erhitzen.

²¹⁾ Über die Schwierigkeiten, die sich bei einer exakten Schmelzpunkts-Bestimmung des wasserfreien Orcins ergeben, vergl. Nevile und Winther, B. 15, 2988 [1882].

¹⁾ Brand und Wirsing, B. 45, 1757 [1912], 46, 820 [1913].

²⁾ Dargestellt nach Brand, B. 42, 3463 [1909]. Nebenher entsteht etwas *o*-Aminophenylmethylsulfid, das als Chlorhydrat isoliert und analysiert wurde (ber. Cl 20.2, gef. Cl 20.5).

$C_{14}H_{14}N_2S_2, HClO_4$. Ber. $C_{14}H_{14}N_2S_2$ 73.2, $HClO_4$ 26.8.
Gef. » 73.1, 72.6, 73.3, » 26.3, 26.7, 27.5, 26.4.

o,o'-Azo-phenylmethylsulfid-Sulfat, $[Azo.H].HSO_4, H_2SO_4$: Die mit konz. Schwefelsäure versetzte tiefblaue, aufgekochte Lösung der Azoverbindung in Eisessig oder Eisessig-Chloroform schied beim Abkühlen dunkelviolette Nadeln ab, die nach schnellem Absaugen und Auswaschen mit Chloroform über Schwefelsäure auf Ton getrocknet wurden.

$C_{14}H_{14}N_2S_2, 2H_2SO_4$. Ber. $C_{14}H_{14}N_2S_2$ 58.3, H_2SO_4 41.7.
 $C_{14}H_{14}N_2S_2, H_2SO_4$. » » 73.7, » 26.3.
Gef. » 55.1, 54.6, » 41.7, 42.1, 45.

Das beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroform-Lösung der Azoverbindung in blauen Nadeln ausfallende Chlorhydrat zerfiel schon beim Absaugen; beständiger sind seine Doppelsalze:

o,o'-Azo-phenylmethylsulfid-Chlorhydrat-Stannichlorid, $[Azo.H].Cl, SnCl_4$: Die mit einigen Kubikzentimetern Zinn(4)-chlorid versetzte und aufgekochte Lösung der Azoverbindung in recht wenig Eisessig scheidet schwarz-violette Nadeln aus, die beim vorherigen Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff besonders schön ausgebildet waren. Das Doppelsalz wurde mit Chloroform gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet.

$C_{14}H_{14}N_2S_2, HCl, SnCl_4$. Ber. Sn 20.8, Cl 31. Gef. Sn 20.2, 20.1, Cl 30.1, 30.8.

o,o'-Azo-phenylmethylsulfid-Chlorhydrat-Ferrichlorid, $[Azo.H].Cl, FeCl_3$: Die heiße, mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid und überschüssigem Ferrichlorid ließ beim Abkühlen dunkelviolette, fast schwarze Nadeln fallen, die nach dem Auswaschen mit Chloroform auf Ton im Exsiccator getrocknet wurden.

$C_{14}H_{14}N_2S_2, HCl, FeCl_3$. Ber. Fe 11.8, Cl 30. Gef. Fe 11.7, 11.5, Cl 28.6, 29.6.

Das blaue Mercurichlorid-Doppelsalz zerfiel schon beim Absaugen. Die in der *p*-Reihe gefundenen Salze der Zusammensetzung $[(Azo.H).Cl]_2, MeX_n$ konnten aus *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid nicht erhalten werden. Auf die Konstitution der Salze soll hier nicht näher eingegangen werden.

II. *o,o'*-Azo- und *o,o'*-Azoxy-phenylmethylsulfid addieren 2 Mol. Dimethylsulfat. Da auch *o*-Nitro-phenylmethylsulfid unter gleichen Bedingungen Dimethylsulfat anlagert, so dürfte sich auch beim Azo- und Azoxy-phenylmethylsulfid Dimethylsulfat an den Schwefel und nicht an die Azo- oder Azoxygruppe angelagert haben. Infolge Absättigung des Sulfid-Schwefels ist Azo-phenyldimethylsulfonium-methylsulfat höher farbig als Azo-phenylmethylsulfid selbst³⁾.

o,o'-Azo-phenyldimethylsulfonium-methylsulfat (I).

I. $CH_3O.SO_2.O.(CH_3)_2S.C_6H_4.N:N.S(CH_3)_2.O.SO_2.OCH_3$.

Die tiefblaue Mischung von 5 g *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid und 8 g Dimethylsulfat wurde zum Sieden erhitzt; sie wurde klar, färbte sich rot und kochte ohne Erwärmen weiter. Die beim Abkühlen strahlig krystallin gewordene Masse wurde mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methylalkohol und Äther umkrystallisiert. Die Sulfoniumverbindung wird in derben Krystallen vom Schmp. 189° (unter Dunkelrotfärbung) erhalten, die je nach der Größe blaßgelb bis orange aussehen

³⁾ Die von Kehrman und van der Laar, B. 55, 511 [1922], beschriebenen Oniumsalze von Azokörpern sind scheinbar viel tiefer farbig als unsere Sulfoniumsalze.

und sich leicht in Wasser und Alkohol mit gelber bis orangeroter Farbe lösen. Das Salz schmeckt bitter und ist in festem Zustande sehr beständig. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2(CH_3)_2SO_4$. Ber. C 41.1, H 5, S 24.4. Gef. C 41.6, 41.3, H 5.5, S 24.6, 24.5.

o, o'-Azo-phenyldimethylsulfonium-jodid (analog I): Aus der wäßrigen Lösung des vorigen Salzes fallen auf Zusatz von konz. Jodkalium-Lösung lange, rote Nadeln aus, deren Abscheidung bei Kaliumjodid-Überschuß vollständig ist. Das Jodid spaltet im festen Zustand und in wäßriger Lösung, namentlich in der Wärme, Jodmethyl ab und schmilzt bei 154° . Im geschlossenen Gefäß, neben *N*-Dimethyl-anilin aufbewahrt, gibt es an dieses unter Bildung von Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid Methyljodid ab. Daher wurde das abgesaugte, mit Methylalkohol und Äther gewaschene Salz sofort analysiert.

$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2CH_3J$. Ber. J 45.5. Gef. J 46, 45.6.

Das Jodid löst sich in Wasser und Alkohol, wenn auch mäßig, dagegen nicht in Benzol, Äther usw.

o, o'-Azo-phenyldimethylsulfonium-bromid und -rhodanid (analog I) zerfallen ebenfalls sehr leicht, namentlich letzteres. Das Bromid schmilzt bei 154° , das Rhodanid zersetzt sich bei $102\text{--}105^\circ$, schmilzt bei $140\text{--}150^\circ$ und konnte nicht ganz rein erhalten werden.

$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2CH_3Br$. Ber. Br 34.3. Gef. Br 32.5, 33.2.

$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2CH_3SCN$. Ber. S 30.5. Gef. S 27.8, 27.6.

Versuche zur Darstellung des *o, o'*-Azo-phenyldimethylsulfonium-hydroxyds aus dem Jodid und Silberoxyd scheiterten an dem Zerfall der erhaltenen roten Lösung unter Abscheidung von Harz (Azo-phenylmethylsulfid enthaltend) und Entwicklung eines widerlichen Geruchs.

o, o'-Azoxy-phenylmethylsulfid, $CH_3S \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$.

Die siedende Lösung von 25 g Natrium in 200 ccm Methylalkohol wurde mit 30 g *o*-Nitro-phenylmethylsulfid⁴⁾ versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Die anfangs ölige, später fest werdende Abscheidung wurde auf der Nutsche mit Wasser von ameisensaurem Natrium befreit und dann aus so viel Alkohol umkrystallisiert, daß sich die erkaltende Lösung erst unter 70° trübte. Die schon gereinigte Azoxyverbindung läßt sich leicht ohne ölige Beimengungen aus Alkohol, Eisessig, Benzol-Petroläther in bei 72° schmelzenden Krystallen erhalten. Die alkohol. Lösung nimmt auf Zusatz von konz. Salzsäure nur eine gelbgrüne Farbe an; färbt sie sich sofort blau, so enthält die Azoxyverbindung noch Azoverbindung.

$C_{14}H_{14}ON_2S_2$. Ber. C 57.9, H 4.9. Gef. C 58.3, 57.5, H 5.2, 5.1.

o, o'-Azoxy-phenyldimethylsulfonium-methylsulfat (II).

II. $CH_3O \cdot SO_2 \cdot O \cdot (CH_3)_2S \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot (CH_3)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OCH_3$.

Die beim Erhitzen von 5 g *o, o'*-Azoxy-phenylmethylsulfid und 9 g Dimethylsulfat entstandene rote, beim Abkühlen zähflüssige Lösung erstarrte beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zu gelben Krystallen. Die aus Methylalkohol und Äther erhaltenen gelben Blättchen lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, schmecken stark bitter und zersetzen sich in wäßriger Lösung. Sie färben sich in einem auf 150° vorgewärmten Bade bei $161\text{--}162^\circ$ rot und schmelzen bei $167\text{--}169^\circ$ unscharf unter Gasentwicklung.

⁴⁾ 1 kg Wasserdampf führt etwa 3 g *o*-Nitro-phenylmethylsulfid mit.

$C_{14}H_{14}ON_2S_2 \cdot 2(CH_3)_2SO_4$. Ber. S 23.7. Gef. S 24.1, 23.8.

o,o'-Azoxy-phenyldimethylsulfonium-jodid (analog II) wurde aus der wäßrigen Lösung des vorigen mit konz. Jodkalium-Lösung erhalten, ist in Wasser schwer löslich, zeigt in größeren Krystallen rötliche, als Pulver rein gelbe Farbe und schmilzt (unt. Zers.) bei 103° .

$C_{14}H_{14}ON_2S_2 \cdot 2CH_3J$. Ber. J 44.2. Gef. J 43.8, 43.9.

III. Sowohl *o,o'*-Azo- und -Azoxy-phenylmethylsulfid als auch *o,o'*-Azo- und -Azoxy-phenyldimethylsulfonium-methylsulfat geben mit 2 Mol. Jod Additionsverbindungen, denen das angelagerte Jod von Natriumthiosulfat-Lösung quantitativ entzogen wird.

Jod-[*o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid], (Azo), $2J_2$: Die aufgekochte Lösung von *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid und Jod in Chloroform scheidet beim Abkühlen prachtvoll metallisch glänzende, grüne Nadeln ab, die sich an der Luft allmählich zersetzen und beim Schütteln mit Natriumthiosulfat unter Abgabe von Jod langsam in die Azoverbindung zurückverwandelt werden. Bei 140° gibt die Verbindung Jod ab und schmilzt bei 155° .

$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2J_2$. Ber. J 64.9. Gef. 63.8, 64.2.

Jod-[*o,o'*-Azoxy-phenylmethylsulfid], (Azoxy), $2J_2$: Wird wie die vorige Verbindung in metallisch glänzenden, dunkelgrünen Nadeln erhalten, die bei 113 — 114° schmelzen und beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Joddämpfe ausstoßen. Es gibt alles Jod an Natriumthiosulfat unter Rückbildung der Azoxyverbindung ab.

$C_{14}H_{14}ON_2S_2 \cdot 2J_2$. Ber. J 63.6. Gef. J 62.6, 63.3.

Jod-[*o,o'*-Azo-phenyldimethylsulfonium-jodid] (III).

III. $J_2, J \cdot (CH_3)_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)_2 \cdot J, J_2$.

Aus der verd. wäßrigen Lösung von *o,o'*-Azo-phenyldimethylsulfonium-methylsulfat fällt auf Zusatz von Jod-Jodkalium-Lösung bis zur bleibenden Braunfärbung ein graubraunes, bald kakao-braun werdendes Pulver aus, das mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Es riecht nach Jod, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung und schmilzt bei 113 — 115° (unter Zersetzung). An Natriumthiosulfat-Lösung gibt es 2 Mol. Jod unter Bildung von Azo-phenyldimethylsulfonium-jodid ab, das beim Behandeln mit Jod-Jodkalium-Lösung wieder 2 Mol. Jod addiert.

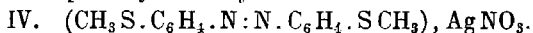
$C_{14}H_{14}N_2S_2 \cdot 2CH_3J, 2J_2$. Ber. J 71.4. Gef. J 71.4.

Jod-[*o,o'*-Azoxy-phenyldimethylsulfonium-jodid] (analog III) wurde wie die vorhergehende Verbindung erhalten und verhält sich wie diese. Färbt sich bei 100° dunkler und schmilzt bei 103° unter Gasentwicklung. Infolge der leichten Abspaltbarkeit von Jodmethyl fiel die Jod-Bestimmung zu niedrig aus.

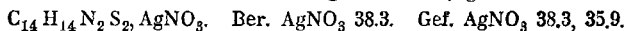
$C_{14}H_{14}ON_2S_2 \cdot 2CH_3J, 2J_2$. Ber. J 70.4. Gef. J 68.2.

IV. *o,o'*-Azo- und -Azoxy-phenylmethylsulfid vereinigen sich mit 1 Mol. Silbernitrat zu Additionsverbindungen. Da Versuche zur Herstellung von Silbernitrat-Azobenzol scheiterten, *o*-Nitro-phenylmethylsulfid sich aber ebenfalls mit 1 Mol. Silbernitrat vereinigt, so erscheint die Annahme berechtigt, daß die Bindung zwischen Silbernitrat und Azo- bzw. Azoxy-phenylmethylsulfid nicht durch den Stickstoff, sondern durch Nebervalenzen des Sulfid-Schwefels und Silbers vermittelt wird. Auffallend ist, daß in den Doppelverbindungen des Azo- und Azoxy-phenylmethylsulfids auf 1 Mol. Silbernitrat 2 Sulfidgruppen, in *o*-Nitro-phenylsulfid-Silbernitrat aber nur eine Sulfidgruppe kommt.

o,o'-Azo-phenylmethylsulfid-Silbernitrat (IV).

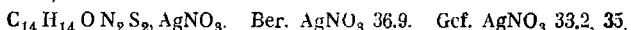


Die mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretisch nötigen Menge Silbernitrat in wenig Wasser versetzte Lösung von *o,o'*-Azo-phenylmethylsulfid in der 300-fachen Menge Alkohol ließ nach dem Aufkochen beim Erkalten seideglänzende, orangefarbige Nadeln fallen, die beim Absaugen verfilzten. Sie wurden mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

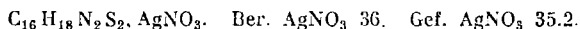


Die Verbindung wird von kaltem Wasser merklich, von heißem vollständig in ihre Bestandteile (Schmp. der abgesaugten Azoverbindung 154°) gespalten und läßt sich daher ohne Zersetzung nur schwer umkristallisieren. Auch aus Eisessig-Lösung läßt sich die Verbindung erhalten.

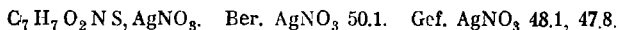
o,o'-Azoxy-phenylmethylsulfid-Silbernitrat, (analog IV): Die heiße Lösung von *o,o'*-Azoxy-phenylmethylsulfid in der 130-fachen Menge Alkohol erstarrte nach Zusatz überschüssiger konz. Silbernitrat-Lösung zu einem voluminösen Brei gelber Nadeln, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen analysiert wurden. Wasser zerlegt die Verbindung in ihre Bestandteile (Schmp. der abgespaltenen Azoxyverbindung 71°).



o,o'-Azo-phenyläthylsulfid-Silbernitrat (analog IV): Orangefarbige, lose Blättchen.



o-Nitro-phenylmethylsulfid-Silbernitrat, $(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SCH}_3)_2, \text{AgNO}_3$: Die heiße, mäßig konz. Lösung von *o*-Nitro-phenylmethylsulfid in Alkohol scheidet nach Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Silbernitrat, gelöst in wenig Wasser, beim Erkalten die Doppelverbindung in gelben Blättchen vom Schmp. 122° ab, die beim Kochen mit Wasser vollständig in ihre Komponenten zerfällt. Auch Alkohol bewirkt teilweisen Zerfall.



(Gießen, Chem. Laborat. d. Universität.

Berichtigungen:

Jahrg. 55, S. 3530, 88 mm v. o. lies: »Vorlauf« statt »Verlauf«.

» 56, S. 2230, 183 mm v. o. ist als zweite Textzeile (v. u.) durch ein Versehen der Druckerei die fünfte Zeile (v. u.) wiederholt worden. Die zweite Zeile (v. u.) muß heißen: »Nickels zum Wasserstoff die Anwendung des Metalles in ideal feiner Ver«.

» 56, S. 2318, 42 mm v. o. lies: »Imin des 2-Methyl-indoyl-3-essigesters (= Imin des 2-Methyl-indol-3-ketopropionsäure-esters)« statt »Imin des 2-Methyl-indol-3-essigesters«.