Über β -Naphtolsulfid und Isosulfid;

von

O. Hinsberg.

(II. Abhandlung.)

Im folgenden gebe ich zur Ergänzung meiner ersten Abhandlung¹⁾ einige neue Beobachtungen über die beiden isomeren Naphtolsulfide.

Verhalten gegen Sodalösung. β -Naphtolsulfid vom Schmp. 216° wird von wäßriger Sodalösung in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung glatt aufgelöst; anders verhält sich das Isosulfid. Wird es mit Sodalösung einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, so geht nur ein kleiner Teil in Lösung und zwar unter Umwandlung in Naphtolsulfid; der größte Teil bleibt in Form eines rötlichen Harzes (Schmp. ungefähr 150°) zurück. Dieses Harz besteht im wesentlichen noch aus Isosulfid; es ist aber mit einem Oxydationsprodukt — sehr wahrscheinlich mit Dehydronaphtolsulfid — vermengt, wie daraus hervorgeht, daß es beim Behandeln mit Zinkstaub, Eisessig und etwas Salzsäure glatt reines Isosulfid liefert.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich einmal, daß das Isosulfid kaum von heißer Soda aufgenommen wird, daß es also schwächer sauer wie das in wäßriger Soda leicht lösliche Isomere ist. Weiter ist Isonaphtolsulfid leichter oxydierbar wie das isomere Sulfid; es verhält sich — wenigstens bei Gegenwart von Soda — fast wie die Leukoverbindung eines Farbstoffes, da es schon durch den Luftsauerstoff kräftig oxydiert wird.

Verhalten gegen Natriumsulfid. Erwärmt man das rote Oxydationsprodukt des β -Naphtolsulfids, den bisher De-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 345 (1914).

hydronaphtolsulfid genannten Körper, mit einer wäßrigen Lösung von Na_2S , so geht er mit gelber Farbe in Lösung. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gelblichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmilzt und aus fast reinem Isonaphtolsulfid besteht.¹⁾ Dieses wird daher durch Natriumsulfid nicht in das Isomere umgewandelt, während Natronlauge bekanntlich umlagernd wirkt. Merkwürdigerweise genügen aber, wie die folgenden Versuche zeigen, kleine Mengen von Na_2S , um die umlagernde Wirkung der Natronlauge auf Isosulfid zu verhindern.

1. Versuch. 0,3 g Isosulfid werden mit 5 ccm Natronlauge (10proz.) und 1 ccm Wasser eben zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure gefällt und aus Essigsäure umkrystallisiert. Die sich abscheidenden Krystalle zeigen den Schmp. 216° und die Eigenschaften des β -Naphtholsulfids. Aus den rötlich gefärbten Mutterlaugen scheidet sich ein geringes Quantum einer rotgelben amorphen Substanz ab, welche beim Behandeln mit Zink, Eisessig und etwas Salzsäure glatt in Isosulfid übergeht. Ein kleiner Teil des angewandten Isosulfids ist demnach der Umlagerung entgangen und gleichzeitig durch den Sauerstoff der Luft oxydiert worden.

2. Versuch. 0,4 g Isosulfid werden mit 6 ccm Natronlauge (7proz.) und 2 ccm Wasser im Wasserstoffstrom während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Das durch HCl ausgefällte Umwandlungsprodukt zeigt roh den Schmp. 212° (vorher Sinterung); nach einmaligem Krystallisieren aus Eisessig erhält man 0,35 g reines Sulfid vom Schmp. 216° . Die Umwandlung ist hier nahezu quantitativ erfolgt.

3. Versuch. 0,4 g Isosulfid werden mit 6 ccm NaOH (7proz.) und 3 ccm einer Natriumsulfidlösung, welche 0,007 Na_2S enthält, während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen durch Salzsäure ausgefällte Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 160° . Sie geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, bestehen also aus unverändertem Isosulfid. Die Krystallisation ist aber nicht ganz einheitlich, denn beim Extrahieren mit kaltem Eisessig und dann mit wenig kaltem Alkohol hinterbleibt ein

¹⁾ Ich fand den Schmelzpunkt des Iso- β -naphtholsulfids bei 159° ; Henriques gibt 152° .

schwerlöslicher Rückstand (einige cg), welcher unscharf zwischen 150° und 180° schmilzt und mit Eisenchlorid eine deutliche Blaufärbung zeigt, also offenbar etwas Sulfid enthält.

Die Umwandlung des Isosulfids in Sulfid ist demnach durch die dem umlagernden Agens, der Natronlauge, hinzugefügten ca. 2% Na_2S ganz außerordentlich verzögert worden. Worauf diese eigenartige Erscheinung beruht, vermag ich nicht anzugeben.

Di- β -naphthalinsulfon-iso- β -naphtholsulfid,
 $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{S}$.

Die Acetylverbindung des Isosulfids ist nach der Beschreibung von Nolan und Smiles¹⁾ amorph. Sie läßt sich nun durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten, die aber stets schlecht ausgebildet sind und unscharf schmelzen. Besser geeignet zur Charakterisierung des Isosulfids ist sein β -Naphthalinsulfonderivat, welches man wie folgt erhält.

5 g Isosulfid werden zusammen mit 2 Mol.-Gew. β -Naphthalinsulfonchlorid in wasserfreiem Pyridin aufgelöst. Man läßt mehrere Tage lang stehen und scheidet das Reaktionsprodukt dann durch Eingießen in Wasser aus. Es wird nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol, dem wenig Natronlauge zugesetzt ist, im Mörtel verrieben; der Rückstand liefert nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig den reinen β -Naphthalinsulfonsäureester als hellgelbes Krystallmehl. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Eisessig und in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Die aus Essigsäure erhaltene Verbindung enthält $\frac{1}{2}$ Mol. CH_3COOH ; sie beginnt bei ungefähr 85° zu sintern und ist bei 110° (Gasentwicklung) geschmolzen.

0,2124 g verloren bei 110° 0,0089 g.

Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{S}_3\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$:
 CH_3COOH 4,12

Gefunden:
 4,19 %.

¹⁾ Chem. Soc. 103, 347 (1913).

Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. 5 g Sulf-oxyl (etwas Sulfon enthaltend) werden in Eisessiglösung etwa 10 Minuten lang mit Zinkstaub gekocht. Die vom Zink abfiltrierte Lösung gibt mit Wasser eine geringe Fällung, welche im wesentlichen aus Sulfon besteht. Das Filtrat läßt beim Stehen an der Luft gelbe Nadelchen fallen, welche einem Oxydationsprozeß durch den Sauerstoff der Luft ihre Entstehung verdanken. Rascher erhält man sie, wenn man das eben erwähnte Filtrat an der Luft auf ein kleines Volumen eindampft. Die Verbindung hat sich als identisch mit dem β -Naphtholdisulfid vom Schmp. 171° erwiesen.¹⁾ Sie krystallisiert aus Petroläther, in welchem sie auch in der Wärme schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln, aus Eisessig in etwas dunkler gefärbten Krystallen. Ihre Lösung in Soda oder Natronlauge ist gelb gefärbt. Mit Ferricyankali und Alkohol entsteht eine ebenfalls gelbe Fällung; Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung schwach grünlich.

Das Disulfid ist im vorliegenden Falle ohne Zweifel durch Oxydation aus dem ursprünglich in der Reduktionsflüssigkeit vorhandenen β -Oxy- α -naphthylmerkaptan entstanden:

Die auf ein kleines Volumen eingedampfte Reduktionsflüssigkeit gibt nach dem Abfiltrieren des Disulfids beim weiteren Eindunsten eine Abscheidung schwach gefärbter Krystalle, welche sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen; sie bestehen aus β -Naphthol.

Die Reduktion des Sulfoxyds läßt sich demnach summarisch durch die Gleichung

ausdrücken.

Wie ich in meiner ersten Abhandlung gezeigt habe, wird β -Naphtholsulfoxyd beim Erwärmen mit Alkalien sowohl wie

¹⁾ Onufrowicz, Ber. 23, 3363 (1890). Dort ist der Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 169° angegeben.

mit Mineralsäure glatt in β -Naphtol und SO_2 gespalten. Der eben geschilderte Prozeß macht es wahrscheinlich, daß der Zerfall des Moleküls in zwei Phasen verläuft, in deren erster neben β -Naphtol ein schwefelhaltiges Bruchstück, wahrscheinlich β -Naphtolsulfinsäure, entsteht.

Auf dieser Stufe wird er bei der Reduktion festgehalten, indem die Sulfinsäure in das stabile Mercaptan umgewandelt wird. Fehlt das Reduktionsmittel, so zerfällt die Sulfinsäure weiter in SO_2 und β -Naphtol.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Nach mehrtägigem Stehen von feingepulvertem Sulfoxyd mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (1,96) bei Zimmertemperatur läßt sich in der Reaktionsmasse β -Naphtol in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisen. Beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad ist der Zerfall des Moleküls in β -Naphtol und SO_2 nahezu vollständig; ein Teil der schwefligen Säure wird hierbei weiter verändert und zum Teil in H_2S — durch den Geruch wahrnehmbar — umgewandelt.

Auch hier zeigt sich demnach wieder, mit welcher Leichtigkeit das Molekül des Sulfoxyds in drei Bruchstücke auseinanderfällt.

Verhalten gegen alkoholische Salzsäure. Etwa 1 g Sulfoxyd wird in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß mit methylalkoholischer Salzsäure übergossen, während 6 Tagen, wobei häufig umgeschüttelt wird, bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Sulfoxyd ist dann bis auf einen kleinen Bodensatz in Lösung gegangen. Verdunstet man die gelblich gefärbte Lösung im Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure, so erhält man einen Rückstand, welcher, wie sich durch Krystallisation aus Chloroform nachweisen läßt, wesentlich aus β -Naphtol besteht. Daneben ist wenig β -Naphtoläther entstanden.

Die Zersetzung des β -Naphtolsulfoxyds erfolgt ohne Zweifel nach folgender Gleichung:

Die letztere Verbindung bzw. ihre Umsetzungsprodukte mit Alkohol wurden bei dem in kleinem Maßstab ausgeführten Versuche nicht nachgewiesen.

Ich machte in meiner ersten Abhandlung darauf aufmerksam, daß das erste Einwirkungsprodukt der Salzsäure auf das Sulfoxyd vielleicht ein Sulfoniumchlorid von der Form

sei, welches im Verlauf der Reaktion weiter zerfalle. Eine Verbindung dieser Art wäre nun hier zu erwarten gewesen. Sie ist aber nicht aufgefunden worden, woraus zu schließen ist, daß sie, wenn überhaupt existenzfähig, sehr leicht durch überschüssige Salzsäure weiter verändert wird.

Dehydro- β -naphtolsulfid
oder Iso- β -naphtolsulfoniumanhydrid;

Konstitution. Henriques¹⁾ hat das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf das rote Oxydationsprodukt des β -Naphtolsulfids — Dehydro- β -naphtolsulfid oder Naphtosulfoniumchinon genannt — beschrieben und hat ihm auf Grund der Analyse die Formel eines Diphenylhydrazons zugeteilt; er hat daraus auf das Vorhandensein von zwei Carbonylgruppen in der Ausgangsverbindung geschlossen. Merkwürdigerweise hat Henriques aber den für die Zusammensetzung des Hydrazons charakteristischen N-Gehalt nicht ermittelt. Ich habe dies nachgeholt und dabei festgestellt, daß er für ein Monophenylhydrazon stimmt.

Nun krystallisiert das Phenylhydrazon des Dehydrokörpers nicht besonders gut; weit besser eignet sich das p-Nitrophenylhydrazon zu seiner Charakterisierung. Man erhält die Verbindung, wenn man zu einer heißen Auflösung des roten Oxydationsproduktes in Eisessig eine gleichfalls heiße

¹ Ber. 27, 2993 (1894).

Lösung von p-Nitrophenylhydrazin (2 Mol.) in Eisessig gießt. Die Abscheidung des Monohydrazons erfolgt sofort in roten gut ausgebildeten Nadeln und wird beim Erkalten vollständig. Durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig wird die Verbindung rein erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurde dem Reaktionsgemisch so viel Chloroform zugesetzt, daß bei 100° keine Abscheidung erfolgte und hierauf während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das im Überschuß vorhandene Nitrophenylhydrazin hätte bei dieser Versuchsanordnung Zeit gehabt, auf eine etwa vorhandene zweite CO-Gruppe einzuwirken. Aber auch jetzt krystallisierte beim Verdunsten der Eisessig-Chloroformlösung lediglich das Mono-p-nitrophenylhydrazon aus und zwar in nahezu theoretischer Ausbeute. Die Verbindung krystallisiert aus Essigsäure in roten Nadeln vom Schmp. 207°. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen violett.

Analyse des Phenylhydrazons.

0,0551 g gaben 3,45 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2SO$:

Gefunden:

N 6,90

7,26 % .

Analyse des p-Nitrophenylhydrazons.

0,1404 g gaben 11,1 ccm N bei 11° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$:

Gefunden:

N 9,31

9,29 % .

Nach dem Vorstehenden enthält der Dehydrokörper eine Carbonylgruppe, er kann also weder als Peroxyd¹⁾, noch als sog. Sulfoniumchinon mit zwei CO-Gruppen aufgefaßt werden. Ganz ungezwungen läßt sich aber das bisher vorliegende Tatsachenmaterial mit der in der Überschrift angeführten Formulierung vereinigen, nach der die Verbindung kurz als Iso- β -naphtholsulfoniumhydrid²⁾ zu bezeichnen wäre.

Die Verbindung träte damit in Analogie zu gewissen Oxyderivaten der Azin-, Thiazin- und Oxazinreihe, für welche nach dem Vorschlag von Niezki und Kehrman ähnliche

¹⁾ Meine in der ersten Abhandlung geäußerte Ansicht ist demnach zu berichtigen; a. a. O. S. 353.

²⁾ Die Zugehörigkeit zur Isoreihe wird durch die leichte Überführbarkeit in Isonaphtholsulfid bewiesen.

314 Hinsberg: Über β -Naphtholsulfid und Isosulfid.

Anhydridbindungen zwischen dem basischen Hydroxyl der Oniumgruppe und einem Phenolhydroxyl angenommen werden. Ich führe als Beispiel die Formel des Galloctyanins an:

Semicarbazid. Gleiche Teile Semicarbazidchlorhydrat und Naphtholsulfoniumanhydrid werden unter Zusatz von Natriumacetat mit Alkohol bis zur Auflösung gekocht.

Die resultierende rote Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine braunrote Krystallmasse, welche mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert wird, wobei ein geringer, schwer löslicher Anteil zurückbleibt. Das nach dreimaliger Krystallisation erhaltene Semicarbazid bildet braunrote Krystalle, welche sich bei 175° zersetzen. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Da die Verbindung nicht besonders gut krystallisiert, wurde sie nicht analysiert.

Verhalten gegen Salzsäure. Isonaphtholsulfoniumanhydrid wird in Chloformlösung von gasförmiger Salzsäure kaum angegriffen. Läßt man die Verbindung mit methylalkoholischer Salzsäure mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, so haben sich die roten Krystalle in ein hellgelbes Pulver umgewandelt. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Christopher und Smiles durch Kochen des Sulfoniumanhydrids mit Acetylchlorid erhaltenen Chlornaphtathioxin¹⁾ (I).

Man darf wohl annehmen, daß sich bei der Reaktion zunächst das Chlorhydrat der Isosulfoniumbase (II) bildet, welches aber wenig beständig ist und sich unter Wanderung des Chlor-

¹⁾ Chem. Soc. 101, 715. Besser Chlorisonaphtathioxin, denn die Verbindung gehört offenbar der Isoreihe an.

atoms und Ringschließung in das chlorierte Isonaphtathioxin umwandelt.

Derartige Wanderungen des Chlors vom Schwefel in den aromatischen Kern sind schon öfter beobachtet worden.¹⁾

Es ist bemerkenswert, wie leicht das Isosulfoniumanhydrid hier unter engerem Zusammenschluß der Atome umgewandelt wird, wenn man bedenkt, daß das auf der gleichen Oxydationsstufe befindliche β -Naphtholsulfoxid durch alkoholische Salzsäure glatt in 3 Bruchstücke (2 Mol. Sulfoxid = 2 Mol. β -Naphthol + 1 Mol. SO_2) gespalten wird.

Verhalten gegen Überchlorsäure. Isonaphtolsulfoniumanhydrid wird beim Verreiben mit konzentrierter Überchlorsäure im Mörser dem Aussehen nach kaum verändert. Trocknet man den roten Brei auf einer Tonplatte und dann im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk, so erhält man ein rotes Pulver, welches bei 128° unter Zersetzung schmilzt und chlorhaltig ist. Beim Abwaschen mit Alkohol wird der Schmelzpunkt des Präparates aber rasch erhöht und nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol ist nur noch unverändertes Sulfoniumanhydrid vorhanden.

Falls demnach ein Perchlorat der Sulfoniumverbindung existiert, was durch den angeführten Versuch nicht bewiesen ist, denn die Überchlorsäure könnte auch mechanisch aufgenommen sein — so ist dieses Salz schon durch 96proz. Alkohol zerlegbar. Auch die Herstellung eines Sulfats gelang nicht. Isonaphtolsulfoniumanhydrid zeigt demnach nur geringe Neigung zur Salzbildung.

¹⁾ Vgl. z. B. Kehrmann und Diserens, Ber. 48, 318 (1915); Christopher und Smiles nehmen bei der von ihnen studierten Einwirkung von Acetylchlorid auf das Sulfoniumanhydrid ebenfalls das Sulfoniumchlorid (II) als Zwischenprodukt an.

Halbchinoide Verbindung,

4 g Isonaphtolsulfid werden in kaltem Aceton gelöst und unter Zufügung von wenig Eisessig mit 1,2 g (etwa 1 Mol.) Wasserstoffsuperoxyd (30proz.) versetzt. Man läßt 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt dann mit viel Wasser und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag nach dem Trocknen zweimal aus einem Gemisch von Petroläther und Chloroform um. Ausbeute 3 g Chinhydron aus 5 g Isosulfid. Die hellgelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 141° unter Gasentwicklung. Sie enthalten 1 Mol. Chloroform und sind leicht löslich in diesem Lösungsmittel, ebenso wie in Alkohol und Aceton. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine blaue Farbenreaktion.

Ein chloroformfreies Produkt erhält man, wenn man die eben erwähnten Krystalle in Aceton auflöst und dann mit Wasser wieder fällt, unter zweimaliger Wiederholung der Prozedur. Das resultierende hellgelb gefärbte Pulver enthält anscheinend frisch, dargestellt und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser. Es schmilzt bei 143° unter Gasentwicklung.

Bei der Reduktion mit Eisessig, Zinkstaub und wenig Salzsäure wird das Chinhydron in Isosulfid zurückverwandelt.

Über die Zusammensetzung gibt das Verhalten gegen Alkali und beim Erhitzen Aufschluß. 1 g Chinhydron (aus Chloroform-Petroläther) wird im Platintigel auf 130° — 140° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, wobei das Krystallchloroform entweicht. Der Rückstand wird mit kaltem Chloroform behandelt. Hierbei bleibt β -Naphtolsulfid vom Schmp. 216° ungelöst zurück. Die rote Chloroformlösung scheidet zunächst unverändertes Chinhydron, später rote Krystalle von Iso- β -Naphtolsulfoniumanhydrid aus. Der Vorgang ist so zu verstehen, daß ein Teil des im Chinhydron in lockerer Bindung enthaltenen Isosulfids bei 140° in das isomere Sulfid umgewandelt wird, also dieselbe Umwandlung wie das freie Iso-

sulfid erleidet.¹⁾ Dabei wird die entsprechende Menge des Sulfoniumanhydrids in Freiheit gesetzt, denn die beiden verschiedenen Reihen angehörigen Stoffe können sich offenbar nicht mehr binden. Ihre Gewichtsmengen sind ungefähr gleich groß, was für die oben angeführte Formel spricht.

Über das Verhalten des Chinhydrons gegen Alkali wäre folgendes zu sagen.

Frisch dargestellte Acetonpräparate lösen sich in stark verdünnter Natronlauge zu einer schwach gelblichen, schäumenden Flüssigkeit auf. Fällt man gleich nach dem Auflösen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Präparat, das sich vom Ausgangsmaterial kaum unterscheidet.²⁾ Das Chinhydron wird demnach durch kurze Einwirkung von verdünntem Alkali nicht verändert. Erwärmt man ein Chloroformpräparat mit 5 prozent. Natronlauge einige Minuten lang zum Sieden, so entweicht das Krystallchloroform, gleichzeitig scheidet sich eine gelbrote Masse ab, welche sich durch Krystallisation aus Chloroform-Petroläther in unverändertes Chinhydron und Isosulfoniumanhydrid trennen läßt. Die alkalische Flüssigkeit scheidet nach dem Ansäuern Naphtholsulfid (216°) in nahezu reiner Form ab. Der Vorgang ist demnach dem beim Erhitzen eintretenden ganz ähnlich.

Bemerkenswert ist, daß die halbchinoide Verbindung sich nicht durch Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen von Isosulfid und Isosulfoniumanhydrid in Chloroformlösung herstellen läßt. Die Bindung der beiden Bestandteile muß demnach fester sein, wie beim Chinhydron par excellence, das sich bekanntlich durch direkte Vereinigung von Chinon und Hydrochinon herstellen läßt. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß das Isonaphtolsulfoxyd, welches ohne Zweifel bei der Einwirkung von H_2O_2 auf das Isosulfid vorübergehend entsteht, wenig beständig ist, da es große Neigung hat, in Anhydridformen überzugehen, als deren einfachste das Isonaphtolsulfoniumanhydrid aufzufassen ist.

0,1389 g (Acetonpräparat, mehrere Wochen lang über H_2SO_4 und zum Schluß über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0545 g H_2O .

¹⁾ Hinsberg, a. a. O. S. 346.

²⁾ Zuweilen wurde ein um einige Grad höherer Schmelzpunkt beobachtet.

318 Hinsberg: Über β -Naphhtolsulfid und Isosulfid.

Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2$:		Gefunden:
C	75,71	75,81 %
H	4,10	4,36 „

0,1574 g (Acetonpräparat, kurze Zeit im Exsiccator getrocknet) verloren bei 140° 0,0059 g.

Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	2,76	3,75 %

0,1907 g (Chloroformpräparat) verloren bei 140° 0,0297 g.

0,1268 g verloren bei 140° 0,0202 g.

Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2 + CHCl_3$:		Gefunden:	
$CHCl_3$	15,85	I. 15,56	II. 15,92 %

Weitere Oxydation des Chinhydrons. 1 g Chinhydron wird in Aceton unter Zusatz von 1 ccm Eisessig und 0,45 ccm H_2O_2 (30proz.) gelöst, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der entstandenen roten Lösung fällt man durch Zusatz von viel Wasser das Reaktionsprodukt aus, filtriert, trocknet und löst in Aceton. Nun wird Petroläther bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt und nach einiger Zeit von der geringen braunen Fällung abgessen. Beim weiteren Verdunsten erhält man Krystalle, welche durch Umlösen aus Eisessig in einheitlichen gelben Blättchen erhalten werden. Sie schmelzen nach kurzem Trocknen im Exsiccator zwischen 70° und 80° und enthalten Krystallessigsäure. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden; sie scheint ebenfalls eine Doppelverbindung, und zwar von Isomorphisulfoniumanhydrid mit einem höher oxydierten Produkt zu sein.

Dehydronaphtolsulfon,

Die nachfolgenden Versuche sind zur Aufklärung über die Konstitution des Dehydrosulfons unternommen worden. Sie haben ergeben, daß die Verbindung sehr wahrscheinlich keine Carbonylgruppen enthält, daß ihr also die in meiner ersten Abhandlung vorgeschlagene Peroxydformel zukommt.

1. Versuch. Je 0,2 g Dehydrosulfon und p-Nitrophenylhydrazin werden, in Alkohol-Chloroform aufgelöst, während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der sodann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zur Entfernung von Nitrophenylhydrazin wiederholt mit Wasser ausgekocht. Hierbei bleiben 0,15 g Dehydrosulfon ungelöst zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

2. Versuch. Je 0,4 g Dehydrosulfon und p-Nitrophenylhydrazin werden in Eisessiglösung während 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Gleich zu Beginn der Reaktion tritt Rotfärbung ein. Beim Erkalten scheidet die Reaktionsflüssigkeit Krystalle ab (0,2 g), welche sich als unverändertes Dehydrosulfon erweisen. Das Filtrat gibt beim Eingießen in Wasser eine rote Fällung, welche nach dem Trocknen 0,18 g wiegt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man braunrote Krystalle. Sie sind, wie sich durch den Schmelzpunkt und die Farbenreaktion mit Alkohol und Natronlauge nachweisen läßt, identisch mit der Verbindung, welche bei der Einwirkung von Nitrophenylhydrazin auf das alkalische Reduktionsprodukt des Dehydrosulfons, das Iso- β -naphtolsulfon bzw. dessen Anhydrid, entsteht. Sie sind demnach offenbar das Produkt einer sekundären Reaktion: zunächst wird ein Teil des Dehydrosulfons durch Nitrophenylhydrazin reduziert und dieses Reduktionsprodukt reagiert dann weiter mit noch vorhandenem Nitrophenylhydrazin. Dampft man die verdünnt essigsauren Mutterlaugen der eben erwähnten roten Fällung ein, so scheiden sich gelbe Krystalle vom Schmp. 205° ab. Dies ist der Schmelzpunkt des Acetyl-p-nitrophenylhydrazins. Der nicht in Reaktion getretene Teil des Hydrazins ist demnach durch das Lösungsmittel, die Essigsäure, acetyliert worden. Ein Nitrophenylhydrazon des Dehydrosulfons ist demnach auch hier nicht entstanden.

3. Versuch. Zu einer Auflösung von Dehydrosulfon in heißem Eisessig fügt man festes Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat im Überschuß und erwärmt 2 Stunden lang auf 100°. Die alsdann durch Eingießen in Wasser erhaltene feste Substanz erwies sich lediglich als unverändertes Dehydrosulfon.

Reduktion des Dehydrosulfons in saurer Lösung.

Man trägt feingepulvertes Dehydrosulfon in eine siedende Mischung von Eisessig, wenig Salzsäure und Zinkstaub ein und erhitzt nachher noch einige Minuten lang zum Sieden. Aus der vom Zinkstaub abfiltrierten essigsauen Lösung fällt Wasser das Reduktionsprodukt in farblosen Flocken aus. Ausbeute 70—80% vom Ausgangsmaterial. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus starker Essigsäure oder aus Chloroform-Petroläther, und zwar erhält man aus ersterem Lösungsmittel gestreckte Blättchen, aus letzterem kugelige, aus feinen Nadeln bestehende Gebilde. Schmp. 197° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig; wird von Natronlauge, nicht aber von Sodalösung aufgenommen. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte farblos, in der Wärme violett. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; auch mit Diazobenzolchlorid und Alkali entsteht keine auf Kuppelung hinweisende charakteristische Farbe.

Das Reduktionsprodukt ist schwefelfrei und hat die Zusammensetzung eines Dinaphtols; es gleicht dem bekannten β -Dinaphtol, welches durch direkte Oxydation des β -Naphtols entsteht, sehr, ist aber sicher verschieden von ihm, wie ein Vergleich meines Präparates mit einem mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst überlassenen Präparat von reinem β -Dinaphtol, Schmp. 216° , ergab.¹⁾

Auch relativ schwache saure Reduktionsmittel sind imstande, das Dehydrosulfon unter Herauslösung der SO_2 -Gruppe in Dinaphtol umzuwandeln. So entsteht dieses — allerdings in schlechter Ausbeute, wenn man Dehydrosulfon mit konz. Jodwasserstoffsäure (1 Teil) und Eisessig (2 Teile) auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei mag erwähnt werden, daß Dehydrosulfon gegen nicht reduzierend wirkende Säuren recht beständig ist, so kann es, ohne Veränderung zu erleiden, mit einer Mischung

¹⁾ In der Literatur ist ein zweites β -Binaphtol vom Schmp. 195° — erhalten durch Schmelzen von β -Naphtolaldehyd mit Ätzkali — angeführt; Kauffmann, Ber. 15, 807 (1882). Vielleicht ist meine Verbindung mit diesem identisch.

von Eisessig und wenig konz. Salzsäure eine Stunde lang gekocht werden.

Über die näheren Vorgänge bei der geschilderten eigenartigen Reaktion kann erst Rechenschaft gegeben werden, wenn die Konstitution des neuen β -Dinaphtols festgestellt ist.

31,45 mg gaben 160,0 mg CO_2 und 15,6 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$:

C 83,9
H 4,9

Gefunden:

84,05 %
5,35 „ .

Diacetylverbindung. Wird in der üblichen Weise durch 10 Minuten langes Kochen des Dinaphtols mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 113° . Beim Verseifen mit Natronlauge wird Dinaphtol vom Schmp. 197° zurückerhalten.

35,76 mg gaben 101,6 mg CO_2 und 17,5 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{OCOCH}_3)_2$:

C 77,8
H 4,87

Gefunden:

77,48 %
5,43 „ .

Reduktion des Dehydrosulfons in alkalischer Lösung. Iso- β -naphtolsulfon,

Behandelt man das Dehydrosulfon mit alkalischen Reduktionsmitteln, so erhält man eine Verbindung, die trotz ihrer für ein Sulfon eigenartigen Eigenschaften sehr wahrscheinlich als das Gegenstück zum β -Naphtolsulfon in der Isoreihe angesehen werden muß.

Sie zeigt nämlich nicht die bei fast allen bisher bekannten Sulfonen beobachtete Reaktionslosigkeit; sie ist im Gegenteil leicht veränderlich, gibt z. B. beim Erwärmen eine Anhydroverbindung und wird nach einigen vorläufigen Versuchen auch durch Zink und Salzsäure verändert.

Zur Darstellung eignen sich die beiden folgenden Vorschriften:

1. 2,0 g Dehydrosulfon werden, mit reinem Methylalkohol und Zinkstaub zu einem Brei verrieben, in ein siedendes Gemisch von 25—30 ccm Methylalkohol¹⁾, 20 ccm konz. Ammoniak und Zinkstaub eingetragen. Man erwärmt 30 Minuten lang zum gelinden Sieden und filtriert dann heiß vom Zinkstaub ab. Das Filtrat wird mit der 5—6fachen Menge Wasser und so viel Ammoniak versetzt, daß der abgeschiedene Niederschlag bis auf eine geringe Fällung in Lösung geht. Die von dieser durch Filtration befreite Flüssigkeit gibt mit Salzsäure einen Niederschlag von nahezu reinem Isonaphtolsulfon. Es wird durch Auflösen in kalter wäßriger Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Ausbeute 1,5 g.

2. Einige Gramm Dehydro- β -naphtholsulfon werden in eine Auflösung von überschüssigem, krystallisiertem Natriumsulfid in Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis Lösung eingetreten ist, verdünnt dann stark mit Wasser und fällt mit Salzsäure aus. Nach mehrstündigem Stehen wird das rohe Isosulfon auf dem Filter gesammelt und noch feucht zur Abtrennung von Schwefel und anderen Nebenprodukten in kalter verdünnter Soda gelöst. Ausbeute befriedigend.

So dargestellt erscheint das Isosulfon als weißes leichtes, anscheinend amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Wird von Natronlauge, Soda und Bicarbonatlösung, aber nicht von Natriumacetatlösung aufgenommen. Wenn man die Verbindung im Schmelzröhrchen erhitzt, so zeigt sie bei 85° Gelbfärbung und Sinterung, wird bei 110° dickflüssig und bei ca. 125° dünnflüssig. Sie zeigt wenig Neigung zum Krystallisieren und wird z. B. aus verdünntem Alkohol als farbloses, amorphes Pulver, aus Chloroform—Petroläther als gelbe, glasige Masse erhalten.

Mit konz. H_2SO_4 , sowie mit FeCl_3 in verdünnter alkoholischer Lösung entstehen nur wenig charakteristische gelbe Färbungen.

Diazobenzolchlorid erzeugt in der alkalischen Lösung des Isosulfons eine farblose Fällung; das isomere β -Naphtholsulfon gibt — wie hier bemerkt werden mag — mit demselben Reagens

¹⁾ Bei Verwendung von 96 prozent. Äthylalkohol erhält man bei weitem schlechtere Resultate.

rasch den gelbroten Niederschlag des Benzolazo- β -naphtols; es verhält sich also wie die übrigen Verbindungen der normalen Reihe, β -Naphtolsulfid und Sulfoxyd: bei allen wird der Schwefel bzw. die schwefelhaltige Gruppe durch den Diazobenzolrest verdrängt, im Gegensatz zu den Verbindungen der Isoreihe.

Ferricyankali erzeugt in der warmen alkalischen Auflösung des Isosulfons eine gelbe Fällung; nach dem Trocknen, Abwaschen mit Alkohol und Krystallisieren aus Eisessig erhält man Dehydronaphtolsulfon (Schmp. beobachtet 243° statt 245°).

31,25 mg Substanz (im Vakuum getrocknet) gaben 78,2 mg CO_2 und 11,6 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_4$:

C 68,58
H 4,00

Gefunden:

68,24 %
4,12 „

Anhydrid des Isosulfons,

Erwärmt man das Isosulfon im Platintiegel auf 100° , so verliert es die einem Mol.-Gew. entsprechende Menge Wasser. Die in Form eines gelben Glases zurückbleibende Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SO}_3$. Offenbar dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Isosulfon mit Wasser entziehenden Lösungsmitteln, wie Eisessig, konz. Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid erwärmt; man erhält in diesem Falle gelbe Lösungen, aus denen sich das Anhydrid in krystallisierter Form gewinnen läßt; es ist indes noch nicht in genügend reiner Form dargestellt worden.

0,1930 g Isonaphtolsulfon (2 Tage lang über H_2SO_4 getrocknet) gaben bei 100° 0,0092 g ab.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:

H_2O 5,14

Gefunden:

4,76 %

Die Konstitution der Verbindung wird vielleicht durch die oben angeführte Formel ausgedrückt, nach welcher sie das zu dem Iso- β -naphtolsulfoniumanhydrid gehörige Sulfoxyd wäre. Für diese Auffassung spricht, daß der Körper durch Acetylchlorid, ähnlich wie das oben genannte Sulfoniumanhydrid, in Chlorderivate des Isonaphtathioxins übergeführt wird. Mit

p-Nitrophenylhydrazin entsteht allerdings ein Dihydraxon, was auf das Vorhandensein von zwei CO-Gruppen schließen läßt. Doch ist diese Reaktion noch nicht völlig aufgeklärt; sie soll später eingehend beschrieben werden.

Verhalten gegen Acetylchlorid. Isonaphtolsulfon gibt mit Acetylchlorid eine erst farblose, aber sehr rasch gelb werdende Lösung, welche offenbar das Anhydrid des Isosulfons enthält. Erwärmt man sie auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald die Abscheidung hellgelber Krystalle, deren Menge schon nach einigen Minuten nicht mehr zunimmt. Aus diesem Reaktionsprodukt läßt sich durch mehrfache Krystallisation aus Chloroform ein in diesem Mittel schwer löslicher Anteil ausscheiden, welcher bei 234° schmilzt. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmen für das Isodichlornaphtathioxin von Nolan und Smiles.¹⁾

In den Mutterlaugen befindet sich eine zweite, in Chloroform leicht lösliche Substanz, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und Chloroform-Alkohol in kleinen gelben Nadelchen erhalten wird. Ohne Zweifel liegt Isomonochlornaphtathioxin vor. Schmp. gef. 170° ; keine Depression bei Mischung mit reinem Isomonochlornaphtathioxin vom Schmp. 172° .²⁾

Bei glattem Verlauf sollte die Umsetzung gemäß der Gleichung:

nur das Dichlorderivat des Isonaphtathioxins ergeben, bei komplizierterem Verlauf sollte ein Gemisch des Mono-, Di- und Trichlorderivates entstehen. Wie aus dem Angeführten hervorgeht, nimmt die Reaktion offenbar diesen zweiten, komplizierteren Verlauf; das von der Theorie verlangte Trichlorisonaphtathioxin konnte indes bisher nicht unter den Reaktionsprodukten aufgefunden werden.

Freiburg i/B., April 1915.

¹⁾ Chem. Soc. 103, 905 (1913).

²⁾ Christopher und Smiles geben den Schmelzpunkt des reinen Präparates etwas höher zu 173° – 174° an.