

Farblose Nadeln oder dicke, längliche Tafeln, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 150° unter Zersetzung schmelzend; die Säure bietet also ähnliche Erscheinungen dar, wie die oben beschriebene

Säure:  $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2 - COOH \\ C_2Cl_2H \end{cases}$  Bei der Oxydation liefert sie *o*-Trichlorvinylbenzoësäure, welche durch Schmelzpunkt (163°) und den Methyläther identificirt wurde.

I. 0.2358 g lieferten 0.3090 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.

II. 0.1537 g gaben 0.3271 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_5Cl_5O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	35.87	35.82	— pCt.
H	1.49	1.75	— »
Cl	53.06	—	52.65 »

Der Methyläther krystallisirt in feinen farblosen, leicht löslichen Nadeln, welche bei 83—84° schmelzen.

0.1344 g lieferten 0.2744 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{12}H_7Cl_5O_2$	Gefunden
Cl	50.93	50.51 pCt.

Beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron oder beim Lösen in Aetznatron verändert sich die Säure, beim Ansäuern fällt eine ölige Säure aus, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; wie schon erwähnt wurde, halten wir dieselbe für die entsprechende Ketonsäure.

### 655. Stanislas Onufrowicz: Ueber ein $\beta$ -Naphtolmonosulfid.

(Eingegangen am 29. December.)

Nach Angaben von Dahl & Co.<sup>1)</sup> entsteht beim Erhitzen des  $\beta$ -Naphtols mit Schwefel, am besten unter Zugabe von Bleioxyd, ein schwefelhaltiger krystallinischer Körper, welcher bei 214° schmelzen soll. Eine Analyse ist nicht vorgenommen worden, aber es wird vorausgesetzt, dass dieser Körper ein Naphtolmonosulfid sein möchte.

Tassinari<sup>2)</sup> erhielt später aus dem  $\beta$ -Naphtol mit zweifach Chlorschwefel in der That eine einfach geschwefelte Verbindung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, Ref. 639, aus dem D. P. 35788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, Ref. 324.

vom Schmelzpunkt 214—215<sup>o</sup>, welche hiernach mit obigem Präparate identisch wäre.

Nun aber findet Lange<sup>1)</sup>, dass beim Kochen des  $\beta$ -Naphthols in alkalischer Lösung mit überschüssigem Schwefel u. A. gleichfalls eine weisse krystallinische und bei 210<sup>o</sup> schmelzende Substanz entsteht, deren Analyse jedoch nicht auf die Formel eines Naphtholmono- sondern eines Naphtholdisulfids



stimmte.

Lange hat diesen Körper mit dem Präparat von Dahl & Co. eingehend verglichen und er bezeichnet ihn als damit identisch.

Dass die directe Schwefelung des  $\beta$ -Naphthols, zumal bei mit angewandtem Bleioxyd, ein Disulfid der erwähnten Art liefern würde, war a priori nicht zu gewärtigen, und es überrascht auch die chemische Nichtübereinstimmung dieses Präparates mit demjenigen Tassinari's bei anscheinend doch gleichen physikalischen Eigenschaften.

Ich habe daher, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, eine einlässlichere Untersuchung des  $\beta$ -Naphtholsulfids von Dahl & Co. unternommen.

#### $\beta$ -Naphtholmonosulfid, $(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2\text{S}$ .

Bei der Schwefelung des  $\beta$ -Naphthols verfuhr ich conform den Angaben des Patentes.

250 g des Naphthols wurden in einem Kolben mit 55 g Schwefel (circa gleiche Moleküle) zusammengeschmolzen und auf 170—180<sup>o</sup> erhitzt. Die homogene bräunliche Schmelze entwickelte langsam Schwefelwasserstoff. Ich habe sie nach und nach bis zum berechneten Betrage (200 g) mit Bleioxyd versetzt. Es trat sofort Schwärzung und bald auch das Prasseln durch entstandenes Wasser ein. Nach einigen Stunden war, soweit ersichtlich, alle Reaction vorbei.

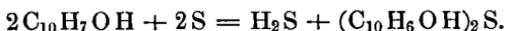
Die erkaltete Schmelze bildete eine schwarze, compacte, glasartige und leicht zu pulverisirende Masse. Nach Patentvorschrift soll die gepulverte Masse mit verdünnter Lauge behandelt und das entstandene Naphtholsulfid aus dem Filtrat durch Säure gefällt werden. Ich habe sie statt dessen mit starkem Alkohol unter Rückfluss anhaltend gekocht. Die heiss filtrirte dunkelbraune Lösung schied bald bräunlich gefärbte kurze Prismen aus. In der Mutterlauge davon befand sich reichlich noch unverändertes, aber durch schmierige Substanz verunreinigtes  $\beta$ -Naphthol. Die prismatischen Krystallen wurden aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so rein weiss erhalten. Sie schmolzen nun constant bei 215<sup>o</sup>.

Ihre Analyse stimmte auf ein Naphtholmonosulfid,  $(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2\text{S}$ .

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	75.47	75.21	— pCt.
Wasserstoff	4.40	4.59	— „
Schwefel	10.06	10.17	10.25 „

Das einfach geschwefelte  $\beta$ -Naphthol ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem und heissem Benzol, in kaltem Alkohol löst es sich wenig und auch in heissem keineswegs leicht. Durch Lauge wird es leicht aufgenommen.

Mitgetheilte Ergebnisse zeigen, dass das  $\beta$ -Naphthol und der Schwefel in einfachster Weise auf einander wirken, nach Gleichung:



Nahezu sicher ist Tassinari's  $\beta$ -Naphtholmonosulfid von obiger Verbindung nicht verschieden. Die beiden Präparate sollen übrigens auch direct verglichen werden.

Behufs weiterer Charakterisirung des geschwefelten  $\beta$ -Naphthols habe ich zunächst einige Säureester dargestellt.

#### Diacetat, $(C_{10}H_6O \cdot C_2H_3O)_2S$ .

Das Thionaphthol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (4—5faches Gewicht) schliesslich zum Sieden erhitzt. Es ging vollständig in Lösung. Die klare gelbliche Flüssigkeit setzte beim Erkalten massenhaft eine weisse krystallinische Substanz ab, welche mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der neue Körper bildet feine, weisse, vereinzelt Nadeln. In Aether und in kaltem Alkohol löst er sich wenig, etwas reichlicher in heissem, in Benzol auch in der Kälte ziemlich leicht und beim Erwärmen leicht. Schmelzpunkt constant  $154^{\circ}$ .

Nach Analysenergebniss war der erwartete Essigsäureester  $(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2S$  entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.64	71.60 pCt.
Wasserstoff	4.48	4.47 „

#### Dibenzoat, $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$ .

Das  $\beta$ -Naphtholmonosulfid und Chlorbenzoyl (3—4fache Gewichtsmenge) entwickeln beim Erhitzen Ströme von Chlorwasserstoff. Die erhaltene klare Lösung gestand beim Erkalten fast vollständig zu einer kleinblättrigen, weissen Krystallmasse, welche vom unveränderten Säurechlorid durch Wasser und Sodalösung befreit und dann aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt weisse, langgestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt  $208^{\circ}$ . Sie werden von Aether, ebenso von Weingeist blos spärlich, von kaltem Benzol reichlich und von heissem leicht gelöst.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Präparats entsprach demjenigen nach der Formel  $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.57	77.15 pCt.
Wasserstoff	4.18	4.29 »

#### Entschweflung des $\beta$ -Naphtholmonosulfids.

Die Thioverbindung wurde mit dem gleichen Gewicht im Leuchtgasstrom unmittelbar vorher ganz schwach ausgeglühten Kupferpulvers versetzt und im Einschmelzrohr 4 Stunden auf  $230-240^\circ$  erhitzt. Entstanden war eine compacte schwarze Masse. Ich habe sie mit Benzol anhaltend gekocht. Der benzolische Auszug lieferte einen festen, dunklen Destillationsrückstand, welcher durch verdünnte Natronlange bis auf wenige dunkle Theile in Lösung ging und sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure in nur noch schwach gefärbten Flocken abschied. Durch Krystallisation des Niederschlags nach einander aus Benzol und Alkohol wurden von Schwefel freie, verflachte, farblose Nadeln erhalten. Die Krystalle erinnern durch diese Beschaffenheit, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist, Aether, Benzol, die Schwerlöslichkeit in Chloroform an das  $\beta$ -Dinaphtol. Den Schmelzpunkt habe ich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht höher als  $212^\circ$  gefunden, während das  $\beta$ -Dinaphtol bei  $216^\circ$  schmelzen soll. Dagegen erhielt ich mit Eisenchlorid die für dieses Phenol beschriebene grünliche, dann beim Erhitzen lebhaft rothe und schliesslich braune Färbung, so dass kein anderer Körper entstanden sein kann.

Die Elementaranalyse stimmte auf ein Dinaphtol,  $C_{20}H_{14}O_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.92	83.52 pCt.
Wasserstoff	4.89	4.88 »

Meine Versuche beweisen, dass der bei der Schweflung des  $\beta$ -Naphthols unter Zusatz von Bleioxyd erhaltene Körper vom Schmelzpunkt  $215^\circ$  ein Naphtholmonosulfid ist:  $(C_{10}H_6 \cdot OH)_2S$ .

Der Essigsäure- und Benzoësäureester dieses Sulfids,  $(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2S$  und  $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$ , dargestellt unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, bilden weisse, leicht krystallisirende Substanzen.

Beim Erhitzen des  $\beta$ -Naphtholmonosulfids mit pulverigem Kupfer entsteht das gewöhnliche, auch direct aus dem  $\beta$ -Naphthol erhaltliche  $\beta$ -Dinaphtol. Da dieses Phenol bei der Destillation mit Zinkstaub, wie bekannt, in das  $\alpha$ -Dinaphtyl übergeht, so gehört es den  $\alpha$ - $\beta$ -De-

rivaten des Naphtalins an — und also desgleichen das  $\beta$ -Naphtholmonosulfid.

Weitere Beobachtungen über Reactionsverhältnisse des  $\beta$ -Naphthols und Schwefels und über Derivate von Thioverbindungen hoffe ich in nicht langer Zeit mittheilen zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

**656. Clemens Winkler: Eine zweckmässige Abzugs-  
vorrichtung für Wasserbäder.**

(Eingegangen am 29. December.)

Um den Mängeln zu begegnen, welche den jetzt gebräuchlichen Wasserbad-Abdampfungsanlagen in mehr als einer Hinsicht anhaften, habe ich in meinem Laboratorium die nachbeschriebene Einrichtung getroffen. Dieselbe befindet sich nunmehr seit einem Vierteljahre unausgesetzt im Gebrauch und hat sich dabei als so vorzüglich erwiesen, dass ich sie rückhaltslos empfehlen kann.

Die benutzten Wasserbäder, welche ausschliesslich bei analytischen Arbeiten Anwendung finden, bestehen aus den bekannten gusseisernen, emaillirten Töpfen von 16.5 cm Dicke, sind in eiserne Dreifüsse eingehangen und mit Umfassungs- sowie Einlagerungen aus Porcellan versehen. Die Niveaualter sind jedoch nicht, wie gewöhnlich, an der Rückseite, sondern an der Vorderseite der Wasserbäder angebracht. Sie bestehen aus 28 mm hohen und 7 mm weiten, oben offenen, unten geschlossenen Cylindern aus geschwärztem Messing, die durch ein rechtwinklig abzweigendes Verbindungsrohr mit dem Kochgefässe communiciren, während in ihren Boden zwei schwache Messingrohre eingesetzt sind, die zur Zu- beziehentlich Ableitung des Wassers dienen. Letztere münden in etwa einem Drittel der Gesamthöhe des Niveaualters aus und enden nach unten in Schlauchansätze. Ihnen entsprechend sind in genau verticaler Richtung ebensolche Rohre in die den Tisch bildende Eisenholzplatte eingefügt und unterhalb derselben mit den bleiernen Rohrleitungen für den Wasser-Zu- und Abfluss verlöthet. Die Verbindung der von oben und unten sich entgegenstehenden Rohrenden wird, wie Fig. 1 es zeigt, durch Glasröhren vermittelt, deren linksseitige zur Zuleitung des Wassers bestimmt ist, während die rechtsseitige den Wasserüberschuss abführt. Letztere ist in zwei Dritteln ihrer Höhe zu einer Kugel erweitert, in