

166. F. Krafft und E. Schönherr: Ueber die Thionaphtole.

(Eingegangen am 25. März.)

Der Eine von uns hat gelegentlich einiger Versuche über Thio-
benzol (Phenylsulfid) und Thioanilin (Diamidophenylsulfid)¹⁾ kurz
angegeben, dass man bei der Zersetzung des schwefelsauren Diazothio-
benzols aus Thioanilin mit Wasser ein Thiophenol oder Dioxyphenyl-
sulfid $S(C_6H_4.OH)_2$ erhalte, welches aus der alkalischen Lösung
durch Säuren gefällt werde und ohne weitere Krystallisation bei
etwa $143-144^\circ$ schmelze. Die Substanz wurde indessen damals
nicht näher untersucht. Neuerdings hat Tassinari²⁾ einen Körper
von der nämlichen Zusammensetzung und dem constanten Schmelz-
punkte 150° (uncorr.) aus Phenol und Schwefeldichlorid dargestellt
und eingehender charakterisirt. Der genannte Forscher vermuthet die
Identität dieser Substanz mit dem älteren Präparate des Einen von
uns. Da wir dasselbe noch ganz so zur Verfügung hatten, wie es damals
gerade beim Abschluss der übrigen wesentlicheren Versuche erhalten
und auf Seite gelegt wurde, haben wir es wiederum vorgenommen
und können die Identität beider Dioxyphenylsulfide thatsächlich be-
stätigen. Es bedurfte nur einer Krystallisation des seither unverän-
derten Dioxyphenylsulfids aus Thioanilin aus heissem Wasser, um
dessen Schmelzpunkt auf ca. 150° zu erhöhen; bei nochmaliger Um-
krystallisation stieg derselbe noch auf $151-151.5^\circ$, wo er dann blieb.

Bringt man dieses Dioxyphenylsulfid mit überschüssigem Acetyl-
chlorid zusammen und erwärmt unter Rückfluss im Bade während
etwa 2 Stunden auf $45-75^\circ$, lässt erkalten und giesst in Wasser, so
scheidet sich das entstandene Diacetylderivat flockig krystallinisch
aus. Abfiltrirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es
bei $92-93^\circ$. Es hat die Zusammensetzung $S(C_6H_4.O.C_2H_3O)_2$.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4S$
C	63.70	63.58 pCt.
H	5.08	4.64 „

Da nach Tassinari das Dioxyphenylsulfid aus Phenol und
Schwefeldichlorid eine Acetylverbindung vom gleichen Schmelzpunkte
gibt, so ist die Identität der aus Anilin und aus Phenol erhaltenen
Derivate als festgestellt zu betrachten.

Um jeder Verwechslung dieses Thiophenols mit dem gleichfalls
allgemein unter demselben Namen bekannten Phenylsulfhydrat $C_6H_5.SH$

¹⁾ F. Krafft, diese Berichte VII, 384 u. 1164.

²⁾ Tassinari, diese Berichte XX, Ref. 210 u. 323; Atti d. R. Acc. d.
Lincei, ser. IV, 2 [1], 639; 3 [1], 220.

vorzubeugen, empfiehlt es sich wohl, den kürzeren Namen Thiophenol für diese letztere Substanz beizubehalten, und den obigen Körper consequent als Dioxyphenylsulfid zu bezeichnen; das sogenannte Thioanilin wäre dann, obwohl man seinen Namen nicht gern ändern wird, stets als Diamidophenylsulfid anzusprechen. Bei dieser Nomenclatur lassen sich zudem manche Beziehungen und etwaige Isomerien besser berücksichtigen¹⁾.

Da die aromatischen Thio-Verbindungen neuerdings wieder eine grössere Bedeutung gewonnen haben, so dürfte, im Hinblick auf das über Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ und seine zahlreichen Abkömmlinge bekannt gewordene, ein genaueres Studium der Naphtylsulfide $(C_{10}H_7)_2S$ und ihrer Derivate nicht ohne Interesse sein. Wir haben eines der Ausgangsmaterialien hierzu, die Thionaphtole $C_{10}H_7 \cdot SH$, in etwas grösserer Menge beschafft, und möchten bei deren bisher noch schwieriger Zugänglichkeit unsere Beobachtungen hierüber zur Ab-
rundung der vorliegenden Daten kurz mittheilen.

α -Thionaphtol, $C_{10}H_7 \cdot SH$.

Nach einigen Versuchen sind wir vorläufig bei folgendem Darstellungsverfahren stehen geblieben. 20 Theile α -naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 18.5 Theilen Fünffachchlorphosphor zersetzt und nach Vollendung der Reaction das Gesamtproduct unter mässiger Kühlung zu einer Mischung von 40 Theilen Zinkstaub und mindestens 240 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) langsam zugefügt. Hierauf erwärmt man 1—2 Stunden am Rückflusskühler immer stärker, bis das anfänglich gebildete pulverige Zwischenproduct rasch unter meist sehr bemerklicher Wärmeentwicklung in ein Oel übergegangen ist. Nach dem theilweisen Erkalten wird die saure Lösung möglichst getrennt, das Thionaphtol in Aether aufgenommen, filtrirt und nach dem Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raume zweimal rectificirt. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung nicht sehr grosser Mengen naphtalinsulfosauren Natriums durchschnittlich 50 pCt. der sich von diesem aus berechnenden Menge an Thionaphtol: dürfte sich indessen dem Anscheine nach wesentlich steigern lassen.

Das α -Thionaphtol bildet ein farbloses, schweres und stark lichtbrechendes Oel von schwachem Mercaptangeruch, welches erst bei stärkerer Abkühlung krystallinisch erstarrt. Unter 15 mm destillirt es bei 152.5—153.5°; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 286° (Thermometer in Dampf bis 140°), während für α -Naphtol unter gleichen Umständen 282.5° beobachtet wurde. Das specifische Ge-

¹⁾ Vergl. Beilstein, Organische Chemie (2. Aufl.), II, 517 u. 524.

wicht des α -Thionaphtols ergab sich, bezogen auf Wasser von 4° zu $D_0 = 1.1729$; $D_{23} = 1.1549$; $D_{98.8} = 1.0971$.

Der α -Thionaphtolaethylaether, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$ entsteht nahezu quantitativ, wenn man 2 Theile α -Thionaphtol mit 3 Theilen Jodaethyl, 1 Theil Kalihydrat und 4 Theilen Alkohol digerirt und schliesslich auf $120-150^{\circ}$ erhitzt. Es resultirt so ein Oel vom specifischen Gewicht $D_0 = 1.1198$; $D_{50} = 1.0797$; $D_{98.8} = 1.0419$, welches unter 15 mm bei $167-167.5^{\circ}$ siedet und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}S$
C	76.20	76.60 pCt.
H	6.65	6.38 >
S	16.78	17.02 >

Acetylchlorid wirkt auf α -Thionaphtol beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen auf $50-90^{\circ}$ ruhig unter Chlorwasserstoffentwicklung ein, indem sich die Reaction in etwa zwei Stunden vollendet. Man gießt das Product in kaltes Wasser, nimmt mit Aether auf und destillirt im Vacuum. Das unter 15 mm bei 188° übergehende Oel hat die Dichte $D_{50.1} = 1.1519$; $D_{98.8} = 1.1138$ und ist das reine α -Thionaphtolacetat, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_2H_3O$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}SO$
C	71.31	71.29 pCt.
H	5.29	4.95 >
S	15.85	15.84 >

Es wurde ferner noch die Benzoylverbindung dargestellt durch Erhitzen von α -Thionaphtol mit Benzoylchlorid auf $140-165^{\circ}$. Das erkaltete Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann bei $116-117^{\circ}$, also höher wie das weiter unten erwähnte isomere β -Derivat. Unter 15 mm siedet es unzersetzt bei 262° (Thermometer in Dampf bis 200°). Der Analyse zufolge liegt das α -Thionaphtolbenzoat $C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ vor.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}SO$
C	77.40	77.27 pCt.
H	4.82	4.54 >
S	12.11	12.12 >

Bei der trocknen Destillation des Bleisalzes unter stark vermindertem Druck liefert das α -Thionaphtol mit einer Ausbeute von etwa 50 pCt. (neben wenig Naphtalin und Thionaphtol) sehr leicht das α -Naphtylsulfid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol beim Erkalten fast ganz in feinen, concentrich gruppirten Nadeln aus, die bei 110° schmelzen (Armstrong, diese Berichte VII, 407, giebt »circa 100« an). Der Siedepunkt liegt unter 15 mm scharf bei $289-290^{\circ}$.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}S$
C	83.99	83.91 pCt.
H	5.33	4.89 »

β -Thionaphtol, $C_{10}H_7 \cdot SH$.

Die Darstellung der beiden Thionaphtole wurde in völlig gleicher Weise ausgeführt. Zur Gewinnung des β -Thionaphtols wurde das aus 20 Theilen trockenem β -naphtalinsulfosaurem Natrium und 18.5 Theilen Phosphorpentachlorid erhaltene rohe Sulfochlorid mit dem noch beigemengten Phosphoroxychlorid und Chlornatrium allmählich in eine kalt gehaltene Mischung von 40 Theilen Zinkstaub und 240 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) eingetragen. Das auch hier sich zunächst ausscheidende pulverförmige Zwischenproduct geht beim langsam bis in die Nähe des Siedens gesteigerten Erhitzen der Mischung unter bisweilen ganz energischem Reactionsverlauf in das geschmolzen aufschwimmende β -Thionaphtol über. Letzteres verflüchtigt sich mit dem abdestillirenden Wasserdampf, entgegen einer älteren Angabe von anderer Seite, sehr merklich; mit 400 g Wasser destillirten unter obigen Umständen 6 g reines β -Thionaphtol über, welches sich schon im Kühlrohr in grosskrystallinischen Massen absetzte. Die Operation wurde bald nach dem Auftreten von Oeltropfen in den oberen Theilen des Apparates in der Regel unterbrochen, Wasser hinzugefügt, um das Erstarren der Salzlösung zu verhindern, filtrirt, ausgepresst und mit Aether extrahirt. Letzterer nimmt das Thionaphtol leicht und vollständig auf; nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man dasselbe durch ein- oder zweimaliges Destilliren im Vacuum ohne weiteres rein. Es schmolz dann, wie auch nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, constant bei 81° (ältere Angabe 75° für ein durch Spuren von Naphtalin verunreinigtes Präparat)¹⁾.

In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, nur wenig in Wasser, dem es seinen eigenthümlichen schwachen Mercaptangeruch mittheilt. Unter 15 mm destillirt es bei 153.5° , unterscheidet sich also durch den Siedepunkt kaum von der isomeren α -Thioverbindung; bei gewöhnlichem Druck geht es bei 286° über (Thermometer in Dampf bis 140°), während β -Naphtol unter denselben Bedingungen nur 2° höher, bei 288° , kochte. Das β -Thionaphtol wurde in ganz derselben Weise wie die α -Verbindung mit Hilfe von Jodäthyl und alkoholischem Kali in den β -Thionaphtoläthyläther übergeführt. Derselbe bildet nach der Reinigung durch Destillation — unter 15 mm liegt der Siedepunkt bei 170.5° — eine nach dem Umkrystallisiren

¹⁾ Billeter, diese Berichte VIII, 463.

aus Weingeist bei 16° schmelzende Krystallmasse von der Zusammensetzung $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}S$
C	76.64	76.60 pCt.
H	6.69	6.38 »
S	16.68	17.02 »

Mit Acetylchlorid reagirt das β -Thionaphtol wesentlich leichter als sein Isomeres; beim Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen der beiden Körper tritt ohne äussere Wärmezufuhr die gewünschte Wechselwirkung ein, indem sich Salzsäuregas entwickelt und das Thionaphtol sich auflöst. Zur Vollendung der Reaction wurde jedoch noch auf 70—80° erwärmt. Beim Eingiessen des erkalteten Productes in Wasser schied sich das β -Thionaphtolacetat als fester Körper aus, der sofort und nach wiederholter Destillation bei 53.5° schmolz und unter 15 mm bei 191° siedete. Die Analyse bewies auch hier die Reinheit des Productes.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_2H_3O$
C	71.42	71.29 pCt.
H	5.28	4.95 »
S	15.64	15.84 »

Benzoylchlorid und β -Thionaphtol wirken auf einander schon bei 80—90° unter starker Salzsäuregasentwicklung ein; beim Erwärmen bis auf 120° war die Reaction bald beendigt.

Aus dieser und der vorerwähnten Wahrnehmung über die Bildung der Acetylverbindung ergibt sich, wenigstens für die Aetherbildung, die beträchtlich grössere Reactionsfähigkeit des β -Thionaphtols gegenüber der α -Verbindung; nach den Beobachtungen für α - und β -Naphthol ist bei deren Aetherificirung schon vor einiger Zeit dasselbe festgestellt worden. Das nach Vollendung der Reaction alsbald erstarrende β -Thionaphtolbenzoat $C_{10}H_7 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei 108°; unter 15 mm siedet es unzersetzt bei 267°. (Thermometer in Dampf bis 200°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{22}SO$
C	77.07	77.27 pCt.
H	4.99	4.54 »
S	12.30	12.12 »

Erhitzt man das Bleisalz des β -Thionaphtols unter 10 mm allmählich stärker und destillirt zuletzt ab, so geht neben etwas Naphthalin und Thionaphtol, in reichlicher Menge das β -Naphthylsulfid über. Auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich, setzt es sich

daraus vollständig in glasglänzenden, dünnen Blättchen ab, die bei 151° schmelzen und unter 15 mm bei $295\text{--}296^{\circ}$ unverändert destilliren. In Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid, wie auch die isomere α -Verbindung, sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}S$
C	83.94	83.91 pCt.
H	5.28	4.89 »

Ein Präparat von gleichem Schmelz- und Siedepunkt wird beim Erhitzen von β -Naphtyldisulfid mit Kupferpulver erhalten.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

167. K. Buchka und Ch. Sprague: Ueber die angebliche Bildung von Pyridin aus Amidoazonaphtalin.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während eine nicht unerhebliche Anzahl mehr oder weniger glatt verlaufender synthetischer Bildungsweisen von Pyridinderivaten in den letzten Jahren bekannt geworden ist, fehlt es noch immer an einer glatten Synthese des Pyridins selbst. Zwar wird eine Reihe von Reactionen in den Lehrbüchern aufgeführt, nach welchen das Pyridin synthetisch erhalten werden soll. Aber theils verlaufen diese Umsetzungen so wenig glatt, dass dieselben zur Darstellung des Pyridins oder als Beweise für die Constitution dieser Base nicht dienen können; theils sind diese Reactionen noch nicht einmal als völlig sicherstehend anzusehen.

Zu den ersteren Reactionen gehören die von W. Koenigs¹⁾ beobachtete Entstehung von Pyridin beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleiglätte, die auf $400\text{--}500^{\circ}$ erhitzt wurde; ferner die von Chapman und Smith²⁾ aufgefundenen Bildungsweisen des Pyridins beim Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid, sowie die von Monari³⁾ mitgetheilte Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Ammoniak und von Alkoholämpfen durch ein rothglühendes Eisenrohr.

Als weniger sicherstehend muss aber schon die von Ramsay⁴⁾ beobachtete Bildung des Pyridins beim Hindurchleiten von Acetylen,

¹⁾ Diese Berichte (1879) XII, 2344.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 329.

³⁾ Rev. chim. med. farm. 2, 182 und Jahresber. 1884, 924.

⁴⁾ Diese Berichte (1877) X, 736.