

10 mm bei ca. 246° siedet, annähernd isoliren und durch das Chlorhydrat hindurch reinigen, indem man letzteres zur Entfernung der Verunreinigungen mit sehr gut abgekühltem Aether behandelt, das bleibende weisse Pulver auspresst und durch concentrirte Kalilauge zersetzt. Das nunmehr vollständig bei der obigen Temperatur überdestillirende α -Tridecylchinolin schmolz nach nochmaligem scharfen Auspressen zwischen Papier bei $31 - 32^{\circ}$ und bildet eine weisse, grossblättrige Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Die Analyse bestätigte die Reinheit des Körpers.

| | Gefunden | Ber. für $C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27}$ |
|---|----------|---------------------------------------|
| C | 84.88 | 84.85 pCt. |
| H | 10.81 | 10.63 « |
| N | 4.65 | 4.52 « |

Das Platindoppelsalz bildet gelbe, mattglänzende Blättchen von der Formel $(C_9H_6N \cdot C_{13}H_{27} \cdot HCl)_2PtCl_4$; gefunden wurden in demselben 18.94 und 18.93 pCt. Platin, während sich 18.88 pCt. Platin berechnen. Die Ausbente an Tridecylchinolin bleibt stark unter dem Gewichte des angewandten Tetradeacylaldehyds, indem ein Theil desselben durch den bei der Condensation nach obiger Gleichung austretenden Wasserstoff zu Tetradeacylalkohol reducirt wird, welcher letzteren man leicht aus den Reactionsproducten isoliren kann. Die für Ausführung der Condensation oben angegebenen Mengenverhältnisse dürften hiernach zweckmässiger Weise entsprechend abzuändern sein.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

372. F. Krafft: Ueber die drei Dinaphtylsulfide $(C_{10}H_7)_2S$ und Dinaphtylsulfone $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich früher mitgetheilter Versuche ¹⁾ über die beiden Thionaphtole oder Naphtylsulfhydrate $C_{10}H_7 \cdot SH$ wurden durch trockene Destillation von deren Bleisalzen zwei Dinaphtylsulfide, das $\alpha\alpha$ - $(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 110°) und das $\beta\beta$ - $(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 151°), zum ersten Male nach einfachem Verfahren und in reinem Zustande dargestellt ²⁾.

¹⁾ F. Krafft und R. Schönherr, diese Berichte XXII, 821.

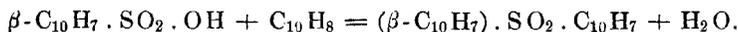
²⁾ Vergl. hierzu Armstrong, diese Berichte VII, 407.

Von den Sulfonen des Naphtalins, auf welche zuerst Berzelius 1837 hinwies, kennt man durch die Untersuchungen der HHrn. Stenhouse und Groves ¹⁾ gleichfalls zwei, das $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon (Schmp. 177^o) und das sogenannte α -Dinaphtylsulfon (Schmp. 123^o).

Die Isolirung der beiden Sulfone nach der gegebenen Vorschrift gelingt besonders leicht für das schwerer lösliche $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon (Schmp. 177^o), welches beim Erhitzen von 3 Theilen Schwefelsäure mit 8 Theilen Naphtalin auf 180—200^o in vorwiegender Menge gebildet wird. Das Verfahren lässt sich, wie ich mich überzeugte, noch wesentlich dadurch beschleunigen, dass man das Naphtalin nicht durch die sehr zeitraubende Destillation mit Wasserdampf verjagt. In wenigen Minuten erreicht man dasselbe Ziel weit vollkommener, wenn man den durch Mischen des Reactionsproductes mit 4 Theilen kochenden Wassers erhaltenen und aus den beiden Sulfonen nebst Naphtalin bestehenden festen Kuchen in geräumigen, starkwandigen Retorten schmilzt und unter einem Druck von 12—15 mm im Oelbad auf zuletzt etwa 200^o erhitzt; das Naphtalin destillirt dann rasch und vollständig in die gekühlte Vorlage ab.

Vielleicht lassen sich die Sulfone unter Anwendung dieses Reinigungsverfahrens auch aus den Rückständen der Fabrication von naphthalinsulfosaurem Kalk, auf welche Herr A. W. v. Hofmann ²⁾ hinwies, nicht allzu schwer isoliren.

Das bei circa 177^o schmelzende Dinaphtylsulfon (C₁₀H₇)₂SO₂ wurde von Cleve ³⁾ mit Hülfe von Phosphorpentachlorid in β -Naphthalinsulfochlorid C₁₀H₇.SO₂Cl und β -Chlornaphtalin gespalten und so als $\beta\beta$ -Verbindung charakterisirt. — Für das isomere bei 123^o schmelzende sogenannte α -Dinaphtylsulfon bleibt damit noch die Auswahl zwischen der $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Stellung des Schwefels in den zwei Naphtalinmolekülen übrig. Gegen die Identität dieses Sulfons mit dem theoretisch möglichen $\alpha\alpha$ -Sulfon spricht die Wahrnehmung, dass bei dem Verfahren von Stenhouse und Groves die Sulfonbildung erst oberhalb 180^o unter reichlichem Abdestilliren von Wasser beginnt. Bei dieser Temperatur ist aber bekanntlich die nur bei tieferen Wärmegraden existenzfähige α -Naphthalinsulfosäure bereits in die β -Modification umgewandelt, welche man auch nach Vollendung der Reaction beim Eingiessen der Masse in wenig Wasser fast völlig rein erhält. Als Ausdruck der Sulfonbildung bei 180^o muss man daher die Gleichung setzen:



¹⁾ Diese Berichte IX, 683.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1921.

³⁾ Bull. soc. chim. [2], 25, 256.

Die β -Naphtalinsulfosäure kann sich dieser Gleichung entsprechend mit einem weiteren Naphtalinmolekül entweder so condensiren, dass dem letzteren ein β -Wasserstoffatom, oder aber ein α -Wasserstoffatom entzogen wird. Der erstere Fall tritt für das bei 177° schmelzende $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon nachgewiesenermaassen ein; somit ist die zweite Möglichkeit für das bei 123° schmelzende Sulfon als wahrscheinlich anzunehmen und dieses als $\beta\alpha$ - oder $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfon anzusprechen. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung bestätigt.

Der nächstliegende Weg zur genaueren Formulirung der Dinaphtylsulfone wird durch die Beobachtung von Stenhouse angedeutet, wonach sich Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ bei Behandlung mit Oxydationsmitteln in Phenylsulfon $(C_6H_5)_2SO_2$ umwandeln lässt. Stenhouse und Groves haben in der That diesen Weg selbst betreten, indem sie das von Armstrong ihnen zur Verfügung gestellte, noch nicht ganz reine und bei circa 100° schmelzende α -Dinaphtylsulfid mit Chrommischung zu oxydiren versuchten: eine Oxydation trat auch ein, aber das harzartige Product widerstand allen Bemühungen, aus ihm einen krystallinischen Körper zu erhalten.

Wie jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, lassen sich das $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfid (Schmp. 110°) und das $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid (Schmp. 151°) durch Oxydation in die correspondirenden Sulfone überführen; $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfon, bisher noch nicht bekannt, schmilzt bei 187° ; $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon, aus dem $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid dargestellt, ist wie zu erwarten war mit dem bei 177° schmelzenden Dinaphtylsulfon aus Naphtalin identisch. Das noch fehlende $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfid, $\alpha\beta$ - $(C_{10}H_7)_2S$, kann man leicht, wie ich fand, durch Erhitzen von β - $(C_{10}H_7 \cdot S)_2Pb$ mit α -Bromnaphtalin als einen gut krystallisirenden, bei $60 - 61^\circ$ schmelzenden Körper gewinnen. Bei der Oxydation geht das $\alpha\beta$ -Sulfid in ein bei 123° schmelzendes $\alpha\beta$ -Sulfon über, welches mit dem sogenannten α -Dinaphtylsulfon (Schmp. 123°) aus Naphtalin übereinstimmt. Die drei Sulfide und Sulfone des Naphtalins, wie sie sich nach den herrschenden Ansichten erwarten lassen, sind somit nunmehr bekannt und auch hinreichend zugänglich, um ein genaueres Studium lohnend erscheinen zu lassen.

Oxydation des $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfids zu $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2S$.

Das von Krafft und Schönherr (l. c.) zum ersten Male beschriebene $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid (Schmp. 151°) lässt sich durch Oxydation leicht ins zugehörige Sulfon umwandeln, wenn man in Eisessiglösung arbeitet und einen Ueberschuss von Chromsäuremischung zur Anwendung bringt. Allerdings beträgt das Gewicht des erhaltenen Sulfons dann nur einen Bruchtheil von demjenigen des Ausgangsmaterials, indem je nach Umständen ein Theil desselben zerstört

wird. 1 Theil Dinaphtylsulfid wurde in 200 Theilen Eisessig gelöst und zu der erhitzten Flüssigkeit eine Mischung von 3 Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 50 Theilen Eisessig allmählich zugefügt. Die Lösung, vom Chromalaun abfiltrirt, wurde durch Eindampfen im Oelbad stark eingeeengt und das harzige Oxydationsproduct ausgefällt. Wurde dasselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so schied sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten das $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon in blendend weissen, langen wolligen Nadeln vom Schmp. 177° aus.

| | Gefunden | | Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$ |
|---|----------|-------|------------------------------|
| C | 75.54 | 75.37 | 75.47 pCt. |
| H | 4.82 | 4.56 | 4.40 » |

Der directe Vergleich dieses Sulfons mit dem aus Naphtalin und Schwefelsäure gewonnenen $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon (Schmp. 177°) zeigte die völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Präparate.

Oxydation des $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfids zu $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfoxyd, $(C_{10}H_7)_2SO$ und $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

Weit lebhafter wie auf das $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid wirkt Chrommischung auf $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfid in Eisessig ein. Es genügt, die Lösungen etwa auf Blutwärme zu bringen, zusammenzugießen und kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen zu lassen, um nach Abscheidung beträchtlicher Mengen von Chromalaun eine Mischung zu erhalten, die bei weiterem Erhitzen keine Veränderung mehr erleidet. Je nachdem geringere oder grössere Mengen von Chrommischung zur Verwendung gelangen, erhält man so das Sulfoxyd oder das Sulfon. Die Bildung des letzteren beginnt erst, nachdem alles Sulfid in das intermediäre Sulfoxyd umgewandelt ist.

Zur Darstellung des $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfoxyds wurden 3 Theile $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfid in 250 Theilen Eisessig gelöst, in der Kälte mit 3 Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 100 Theilen Eisessig versetzt und eine Viertelstunde schwach erwärmt. Die grüne Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Chromalaun abgesaugt, und nach Beifügung von etwas Alkohol zur Zerstörung der etwa noch vorhandenen Chromsäure, stark eingedampft. Aus dem concentrirten Destillationsrückstand fiel auf Wasserzusatz eine braunrothe, theilweise krystallinische Fällung aus. Dieselbe konnte durch Erhitzen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt werden und wurde hierauf noch wiederholt umkrystallisirt. Man gewinnt so vollkommen weisse, derbe Krystalle, deren Schmelzpunkt sich nach zweimaligem Umkrystallisiren auf 164.5° einstellt, um sich dann nicht mehr zu verändern.

Der Körper wurde Anfangs für das gesuchte Sulfoxid gehalten; die Analyse zeigte jedoch sofort, dass hier ein $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfoxid vorlag.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 79.52 | 79.40 pCt. |
| H | 4.51 | 4.60 » |

Ein Sulfoxid der Naphtalinreihe ist bereits von Ekstrand¹⁾ beschrieben worden. Durch Erwärmen von »Naphtylendinaphtylsulfoxid« mit Eisessig und Kaliumbichromat erhielt er dasselbe in schwach röhlichen, nach seiner Angabe noch etwas verunreinigten Prismen, deren Schmelzpunkt »gegen 162° (uncorr.)« lag; möglicherweise ist dieses Sulfoxid, über dessen Constitution Ekstrand nichts Genaueres ermitteln konnte, mit dem $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfoxid identisch. — Ganz neuerdings wurde von Süllwald²⁾ ein bei 166° schmelzendes, nur mit Mühe gereinigtes Oxydationsproduct des $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfids beschrieben und als Sulfoxid angesprochen; das Ergebniss der Schwefelbestimmung, des einzigen analytischen Belegs, mit 10.34 pCt. Schwefel stimmt jedoch fast noch besser mit der für das Dinaphtylsulfoxid geforderten Zahl: 10.59 pCt. Schwefel, überein als mit derjenigen für Dinaphtylsulfon: 10.06 pCt. Schwefel; wahrscheinlich hat Süllwald gleichfalls das Sulfoxid in Händen gehabt.

Zur Darstellung des $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfons wurde eine Lösung von 5 g $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfid in 500 g Eisessig mit einer Auflösung von 15 g Kaliumbichromat in 75 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 100 g Eisessig versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der ausgeschiedene Chromalaun beseitigt und die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestillirt.

Die auf Zusatz von Wasser nunmehr erhaltene Fällung wurde mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das $\alpha\alpha$ -Dinaphtylsulfon schmolz bei 187° .

| | Gefunden | Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$ |
|---|----------|------------------------------|
| C | 75.33 | 75.47 pCt. |
| H | 4.51 | 4.40 » |

$\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfid, $(C_{10}H_7)_2S$ und Oxydation desselben zu $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

Zur Darstellung dieses Sulfids wurde das Bleisalz des β -Naphtylsulfhydrats, $(\beta-C_{10}H_7 \cdot S)_2Pb$, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge α -Monobromnaphtalin innig gemengt und das Gemisch in Röhren gefüllt, im Luftbad zunächst 2—3 Stunden auf 200 — 220° und

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2601.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 41, 216 ff. (1890).

dann während einer gleichen Zeitdauer auf circa 240° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Auszug im stark luftverdünnten Raume destillirt. Nach der Beseitigung des Vorlaufs, namentlich des kleinen Ueberschusses von Bromnaphthalin, stieg das Thermometer rasch und bei hoher Temperatur ging das Sulfid über, welches nach zwei- bis dreimaligem Rectificiren unter 15 mm bei $290 - 291^{\circ}$ destillirte und beim Stehen allmählich ganz zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte. Aus Weingeist, der es etwas leichter löst, als seine beiden Isomeren, krystallisirt das Sulfid in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $60 - 61^{\circ}$. Die Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung des Sulfids, das seiner Bildungsweise nach das noch fehlende $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfid ist.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{10}H_7)_2S$ |
|---|----------|---------------------------|
| C | 83.37 | 83.91 pCt. |
| H | 5.38 | 4.89 » |

Die Untersuchung dieses Sulfids beschränkte sich vorläufig auf die Ueberführung in das zugehörige $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfon. Die Oxydation des $\alpha\beta$ -Sulfids wurde in denselben Verhältnissen vermittelt Chrommischung ausgeführt, wie beim $\alpha\alpha$ -Sulfid, nur wurde etwas länger und stärker erwärmt. Das getrocknete Oxydationsproduct wurde zuerst mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, nach dem Verdunsten des letzteren aus Aether und schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt. In Bezug auf seine relativ leichte Löslichkeit und sein Aussehen stimmte das $\alpha\beta$ -Dinaphtylsulfon vollständig mit dem sogenannten α -Sulfon aus Naphthalin und Schwefelsäure überein; wie dieses schmolz es, langsam auf seine Schmelztemperatur erhitzt, genau bei 122.5 bis 123° . Die in allen diesen Fällen charakteristische Verbrennung führte auch hier zur erwarteten Formel.

| | Gefunden | Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$ |
|---|----------|------------------------------|
| C | 75.56 | 75.47 pCt. |
| H | 4.71 | 4.40 » |

Schliesslich mag noch kurz erwähnt werden, dass unter sehr geringen Drucken auch das $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon noch unzersetzt flüchtig ist — ein Umstand, den man zu seiner Reinigung benutzen kann. In der Vorlage erstarrt es zu harten Krystallkrusten, welche beim Zerbrechen oder Zerstossen im halbdunkeln Raume die merkwürdige Erscheinung des »Trennungslichtes« in auffallend starkem Grade zeigen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. W. Hentschel in dankenswerthester Weise unterstützt worden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.