

373. L. Grosjean: Ueber  $\alpha$ -Dithionaphtol,  $C_{10}H_6(SH)_2$ .

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

Die näheren Angaben, welche unlängst von F. Krafft und R. Schönherr<sup>1)</sup> über die Reduction der Naphtalinsulfochloride zu Thionaphtolen (oder »Naphtylsulphydraten«) gemacht worden sind, veranlassten mich, auch die Darstellung eines Dithionaphtols oder Naphtylendisulphydrats auf demselben Wege zu versuchen. Nach einigen Vorproben bin ich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, das leicht zum Ziele führte, obwohl die Ausbeute vorläufig noch sehr zu wünschen übrig liess. Man behandelt 10 Theile  $\alpha$ -naphtalindisulfosaures Natron mit 14 Theilen Phosphorpentachlorid; die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wird zuletzt durch Erwärmen im Oelbade unterstützt. Nach dem Erkalten trägt man das gesammte Reactionsproduct in eine Mischung von 35 Theilen Zinkstaub und 210 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 2.5 Wasser) ein, indem man für mässige Abkühlung Sorge trägt; hierauf wird der Ballon, in welchem man die Reduction ausführt, langsam stärker und zuletzt während einiger Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Sobald der Zinkstaub grossentheils gelöst ist, lässt man abkühlen, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und trocknet ihn im Vacuum. Hierauf wird er zerrieben und in einem Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man einen grosskrystallinischen, kaum gelblich gefärbten Rückstand, dessen Geruch an Thionaphtol erinnert. Am besten gelingt die Reinigung des  $\alpha$ -Dithionaphtols durch Rectification im luftverdünnten Raume: unter 15 mm liegt der Siedepunkt bei  $210^{\circ}$ . Das Destillat, welches krystallinisch und schon nahezu farblos ist, löst sich in siedendem Alkohol auf und schießt daraus beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen wieder an. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Präparats lag bei  $180$ — $181^{\circ}$  und änderte sich beim weiteren Umkrystallisiren nicht mehr. In kaltem Alkohol löst es sich nur sehr wenig, ebenso in Aether, Ligroin und Toluol. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen intensiv gelben Niederschlag, der jedoch bei Gegenwart von Salzsäure nicht eintritt.

Bei der Analyse des Körpers fand ich mit der Theorie hinlänglich übereinstimmende Zahlen; der Schwefelgehalt (33.33 pCt) wird mit Salpetersäure jedoch leicht etwas zu niedrig gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 821.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(SH)_2$
C	62.47	62.50 pCt.
H	4.65	4.16 »

Das Benzoylderivat des Dithionaphtols bildet sich beim Erwärmen von 3 Theilen desselben mit 5 Theilen Benzoylchlorid auf etwa  $160^{\circ}$ ; zuletzt bringt man das Oelbad auf ca.  $200^{\circ}$ . Das feste Reactionsproduct wird in viel siedendem Alkohol aufgelöst, und daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Krystallen erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei  $152-153^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(S \cdot C_7H_5O)_2$
C	71.37	72.00 pCt.
H	4.55	4.00 »

Das Acetylderivat,  $C_{10}H_6(S \cdot C_2H_3O)_2$ , bildet sich, wenn man einen Theil Dithionaphtol mit drei Theilen Acetylchlorid etwa zwei Stunden auf  $80-120^{\circ}$  erhitzt. Man giesst den erkalteten Röhreninhalt in Eiswasser, filtrirt, wäscht und trocknet das völlig weisse Product. Das Umkrystallisiren wird auch hier wiederum zweckmässigerweise mit siedendem Alkohol ausgeführt. Man erhält so schöne farblose Krystalle, die gegen  $110^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(S \cdot C_2H_3O)_2$
C	60.85	60.86 pCt.
H	4.85	4.34 »

Das  $\alpha$ -Dithionaphtol, welches im festen Zustande durchaus luftbeständig ist, wird besonders in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft mit grosser Schnelligkeit oxydirt, indem sich ein weisser Niederschlag ausscheidet; derselbe bildet ein weisses Pulver, welches noch nicht bei  $220^{\circ}$  schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. In Anilin löst derselbe sich jedoch beim Erwärmen auf, und kann dann durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden werden.

Einige mit rohem  $\beta$ -Naphthalindisulfochlorid (Schmp.  $226^{\circ}$ ) ausgeführte vorläufige Reductionsversuche zeigten eine ausserordentliche Beständigkeit dieses Chlorids gegenüber verschiedenen Reductionsmitteln; was vermuthlich die Folge seines hohen Schmelzpunktes ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.