

Versetzt man die Lösung der Schmelze mit Eisenchlorid und Salzsäure, so scheidet sich ebenfalls Indigo aus. Statt des Aetzkalis kann auch Aetznatron bei der Schmelze verwendet werden; die Reactions-temperatur ist im letzteren Falle etwas höher.

Es mag hier daran erinnert werden, dass Flimm<sup>1)</sup> eine dem Anschein nach ähnlich verlaufende, aber geringfügige Indigobildung beim Erhitzen von Bromacetanilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$  mit Kali beobachtet hat. Ehe aus jenem Körper indess Pseudoindoxyl oder Indigo entstehen kann, müsste zuerst eine Umlagerung zwischen den Gruppen CO und  $CH_2$  erfolgen. Ob hierbei vielleicht als Zwischenproduct das Bromid des Phenylglycocolls und, da Kali vorhanden ist, hieraus Phenylglycocoll resp. dessen Kaliumsalz entsteht, muss vorerst dahingestellt bleiben.

Das beschriebene Verfahren der Indigogewinnung aus Phenylglycocoll ist in den ersten Tagen des Mai und im Juni 1890 in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden. Diese Patentanmeldungen<sup>2)</sup>, sowie einige andere, welche sich auf damit verwandte weitere Methoden der Darstellung des Indigos und ähnlicher Farbstoffe beziehen, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-hafen a./Rh. übernommen.

Die wissenschaftliche Untersuchung des erschlossenen, ziemlich umfangreichen Gebietes möchte ich mir und meinen Schülern vorbehalten.

Zürich, Technisch-chemisches Laborat. des Polytechn.

#### 496. F. Krafft und E. Bourgeois: Ueber einige Sulfide des Naphtalins.

[III. Mittheilung über Naphtylsulfide.]

(Eingegangen am 14. October.)

Die vor einigen Wochen gemachte Beobachtung, dass  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylsulfid leicht durch Erwärmen von  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit dem Bleisalz des  $\beta$ -Naphtylsulhydrats erhalten werden kann (diese Berichte XXIII, 2368), veranlasste die Darstellung einiger weiteren Sulfide auf demselben Wege.

Um die Methode zu controliren, haben wir zunächst  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtylsulfid (Schmp.  $110^\circ$ ) in entsprechender Weise bereitet.  $\alpha$ -Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, Heft 1.

<sup>2)</sup> Die deutsche Patentanmeldung wurde am 11. Juli öffentlich ausgelegt.

naphtalin musste mit dem bei 100° getrockneten Bleisalz des  $\alpha$ -Naphthylsulphhydrats zur Vollendung der Reaction etwa 3—4 Stunden auf 230—240° erhitzt werden. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, letzterer im Wasserbad verjagt und der Rückstand im stark luftverdünnten Raum rectificirt. Das  $\alpha$ -Bromnaphtalin war in kleinem Ueberschuss angewandt worden und sammelt sich dieser zunächst in der Vorlage an; das Thermometer steigt sodann unter einem Druck von 15 mm rasch auf 290—295°, wo fast alles überdestillirt. Dieses Destillat zeigt im rohen Zustande sehr leicht Ueberschmelzung und erstarrt häufig erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Es ist deshalb zweckmässig, das Product nochmals zu rectificiren und erst dann aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umzukrystallisiren: am besten geschieht dies letztere, indem man viel Alkohol nimmt und durch Erwärmen der Lösung den Schwefelkohlenstoff zum grössten Theil vertreibt.

Das Sulfid krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche genau die Eigenschaften des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphthylsulfids besitzen; die Substanz schmilzt wie dieses bei 110—110.5° und siedet unter 15 mm Druck bei 290°.

Die Ausbeute an Sulfid ist eine sehr gute, da Nebenproducte sich kaum bilden, so dass die Methode in diesem Falle den Vorzug vor der trockenen Destillation des Bleisalzes des  $\alpha$ -Naphthylsulphhydrats verdient.

Die Oxydation des Sulfids mit Chromsäuremischung in Eisessiglösung geschah vollständig unter Beobachtung der früher mitgetheilten Bedingungen (loc. cit.). Wendet man die geeigneten Mengen des Oxydationsmittels an, so erhält man ohne grosse Mühe das  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphthylsulfon (Schmp. 187°). Lässt man das Sulfon aus viel Alkohol krystallisiren, so entstehen sehr regelmässige rhombische Tafeln; aus einer concentrirten heissen Alkohollösung fällt es in mikroskopischen Krystallen aus.

#### Phenyl- $\alpha$ -naphtylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot \alpha - C_{10}H_7$ .

Zur Darstellung dieses Körpers diente das Bleiphenylmercaptat, welches durch einstündiges Digeriren von 1 Theil Phenylsulphhydrat mit 2 Theilen Bleizucker in alkoholischer Lösung und schliesslichen Wasserzusatz erhalten wurde. Das bei 100° getrocknete Bleisalz wurde mit  $\alpha$ -Bromnaphtalin während 2—3 Stunden auf 240° erhitzt und das Product wieder in gewöhnlicher Weise behandelt. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge bei 200—240° (15 mm Druck) über: aber schon bei der folgenden Rectification stellte sich der Siedepunkt unter 15 mm auf 217—219° ein.

Das Product bildet ein äusserst zähflüssiges, gelbliches, stark lichtbrechendes Oel, welches bei der Abkühlung seine Beschaffenheit

nicht wesentlich ändert. Fügt man jedoch ein wenig kalten Alkohol hinzu, so erstarrt das Oel zu einer weissen Krystallmasse, die erst oberhalb  $40^{\circ}$  schmilzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sich der Schmelzpunkt sofort auf  $41.5^{\circ}$  ein und blieb auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren unverändert. Der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 14 mm bei  $218^{\circ}$  (Th. i. D. bis  $110^{\circ}$ ).

Das Phenyl- $\alpha$ -naphthylsulfid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot C_{10}H_7$  bildet farblose, glänzende, harte Prismen von Centimeterlänge, welche man am besten durch Verdunstenlassen der verdünnten alkoholischen Lösung erhält; eine rasche Krystallisation aus concentrirter Lösung liefert nur kleine incohärente Krystallblättchen. In kaltem Alkohol und in Aether ist der Körper ziemlich schwer löslich.

I. 0.145 g Substanz gab 0.4315 g Kohlensäure und 0.069 g Wasser.

II. 0.147 g Substanz gab 0.4385 g Kohlensäure und 0.070 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{12}S$
	I.	II.	
C	81.16	81.35	81.35 pCt.
H	5.28	5.29	5.08 »

Aus 20 g Bleiphenylmercaptat wurden 10.5 g  $\alpha$ -Sulfid vom Siedepunkt  $217-219^{\circ}$  unter 15 mm erhalten; nach der Krystallisation aus Alkohol betrug das Gewicht noch 8.2 g; beim Arbeiten in grösserem Maassstabe dürften die Verluste wesentlich geringer sein.

Das Oxydationsproduct dieses Sulfids, das Phenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon, ist von einer anderen Darstellungsweise her bereits bekannt. Die HH. Michael und Adair (diese Berichte X, 585) erhielten dasselbe neben dem isomeren  $\beta$ -Sulfon beim Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit Phosphorsäureanhydrid auf  $170-190^{\circ}$ . Nach ihren Angaben stellt die  $\alpha$ -Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, bei  $99.5-100.5^{\circ}$  schmelzende, rhomboëdrisch ausgebildete Krystalle dar.

Wir haben durch die Oxydation des Phenyl- $\alpha$ -naphthylsulfids ein Sulfon von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften ohne jede Schwierigkeit erhalten.

3 g Sulfid wurden in 350 g Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 11 g Kaliumbichromat, 54 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 70 g Eisessig versetzt. Das Ganze wurde hierauf auf dem Wasserbade während 20 Stunden erwärmt, der ausgeschiedene Chromalaun abfiltrirt, die Essigsäure zum grössten Theil aus dem Oelbad abdestillirt und das Sulfon durch Wasser in wenig gefärbten Flocken ausgefällt. Aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt, mit Aether zur Beseitigung kleiner Harzmengen gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, ergab sich 1 g Phenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon in schönen, glänzenden, harten rhombischen Krystallen.

Der Körper schmolz constant bei 99.5—100° und lieferte bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

0.140 g Substanz gab 0.3665 g Kohlensäure und 0.0583 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$
C	71.39	71.64 pCt.
H	4.62	4.47 »

Phenyl- $\beta$ -naphtylsulfid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot \beta-C_{10}H_7$ .

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass das  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit grosser Leichtigkeit zur derartigen Einführung des Radicals ( $\alpha-C_{10}H_7$ ) verwendet werden kann, schienen zunächst einige Versuche mit Brombenzol in derselben Richtung nicht ohne Interesse. In der That lässt sich auch das isomere Phenyl- $\beta$ -naphtylsulfid, wengleich weit schwieriger als die  $\alpha$ -Verbindung, in ganz entsprechender Weise gewinnen.

5 Theile  $\beta$ -Bleinaphtylmercaptat wurden mit 4 Theilen Monobrombenzol innig gemischt und während einiger Stunden auf 240° erhitzt. Die Reaction vollzieht sich indessen mit dem Brombenzol, wie man dieses erwarten konnte, viel langsamer und weniger glatt, als mit dem  $\alpha$ -Bromnaphtalin. Die Reinigung des entstandenen  $\beta$ -Sulfids ist deshalb auch mit grösseren Verlusten verbunden, wie diejenige des  $\alpha$ -Sulfids. Bei der Rectification des Rohproducts wurden drei Fractionen erhalten, deren erste unter ca. 15 mm bei 150—180° siedete, während die zweite bei 200—250°, und die dritte bei 280—290° überging.

Die Untersuchung derselben ergab sofort, dass die relativ tief siedende Flüssigkeit Phenylsulfid,  $(C_6H_5)_2S$  war: dasselbe liess sich leicht reinigen, siedete unter gewöhnlichem Druck bei 290° und gab mit Brom in Uebereinstimmung mit einer durch den Einen von uns für Phenylsulfid früher gemachten Beobachtung (diese Berichte VII, 1164) ein gegen 109° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff mit Alkohol konnte aus der höchstsiedenden Fraction  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylsulfid vom Schmelzpunkt 151° rein erhalten werden.

Neben diesen beiden einfachen, vielleicht durch eine secundäre Umsetzung entstandenen Sulfiden hat sich jedoch auch das gesuchte Phenyl- $\beta$ -naphtylsulfid gebildet. Oefter wiederholtes Rectificiren des mittleren Destillats und zwei- bis dreimaliges Krystallisiren aus Alkohol gestatten die vollständige Reinigung der Substanz. Der bald erreichte Siedepunkt von 222—226° (Druck 14 mm) zeigt, dass sich etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute vom Sulfid gebildet haben; die mit der wiederholten Umkrystallisation verbundenen Verluste drücken jedoch das Endresultat auf weniger als die Hälfte dieses Gewichts herunter.

Das Phenyl- $\beta$ -naphthylsulfid wird aus Alkohol bei der langsamen Krystallisation in kleinen weissen Nadeln, die fächerförmig gruppirt sind, erhalten; bei rascher Krystallisation bekommt man mattglänzende Blättchen.

Der Schmelzpunkt des Phenyl- $\beta$ -naphthylsulfids stellte sich ziemlich genau auf  $51.5^{\circ}$  ein. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei  $224^{\circ}$  (Th. i. D. bis  $110^{\circ}$ ). — Wie sein Isomeres ist dieses Sulfid in reinem Zustand so gut wie geruchlos.

0.1455 g Substanz gab 0.434 g Kohlensäure und 0.0695 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}S$
C	81.34	81.35 pCt.
H	5.30	5.08 »

Die Oxydation des Sulfids führt zu einem bei  $115$ — $116^{\circ}$  schmelzenden Sulfon, welches offenbar mit dem von Michael und Adair (l. c.) auf zwei verschiedenen, theoretisch interessanten Wegen dargestellten Phenyl- $\beta$ -naphthylsulfon (Schmelzpunkt  $115$ — $116^{\circ}$ ) identisch ist.

1 g Phenyl- $\beta$ -naphthylsulfid wurde in 120 g Eisessig gelöst und mit einer entsprechenden Menge des oben angegebenen Oxydationsgemisches einen Tag lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reinigung des Sulfons geschah durch einmalige Krystallisation aus Alkohol; in Aether löst sich der Körper, wie schon die genannten Autoren angeben, sehr viel leichter als sein Isomeres. Der Schmelzpunkt lag sofort bei  $115^{\circ}$  und stieg auch nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht über  $115$ — $116^{\circ}$ . Bei rascher Abscheidung aus Alkohol bildet die Substanz weisse, wenig consistente Blättchen; bei langsamer Verdunstung der Lösung erhält man kleine glänzende, harte, rhombische Tafeln.

Aus 1 g Sulfid wurde 0.4 g reines Sulfon erhalten.

0.1272 g Substanz gab 0.3335 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$
C	71.50	71.64 pCt.
H	4.58	4.47 »

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.