

3. In der Gesellschafts-Sitzung vom 10. März 1890 ist eine aus den Herrn F. Beilstein, A. von Baeyer und E. Nölting bestehende Commission mit dem Auftrage erwählt worden, Vorschläge für Regelung der chemischen Nomenclatur zu machen. Der Schriftführer berichtet über den derzeitigen Stand dieser Angelegenheit und wird alsdann von dem Vorstande beauftragt, der genannten Commission mitzuthellen, dass dieselbe in jeder Beziehung auf Unterstützung ihrer Bestrebungen durch den Vorstand rechnen könne.

4. Es wird eine aus den Herren A. W. von Hofmann, E. Jakobsen, C. A. Martius, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehende Commission ernannt, welche eine der »London Chemical Society« aus Anlass der Feier ihres fünfzigjährigen Bestehens zu überreichende Adresse verfassen soll.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

555. Stanislas Onufrowicz: Ueber Sulfide des β -Naphtols.

(Eingegangen am 7. November.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Schwefel in Gegenwart von Bleioxyd auf das β -Naphtol nicht ein Naphtoldisulfid entsteht, wie nach Mittheilungen von Lang anzunehmen wäre, sondern ein Monosulfid¹⁾. Diese Monoverbindung ist identisch mit Tassinari's Sulfid aus β -Naphtol und zweifach Chlorschwefel.

Aus dem β -Naphtolmonosulfid und Kupfer beim Erhitzen erhielt ich in guter Ausbeute β -Dinaphtol — und sind ferner der Essigsäure- und Benzoësäureester der Thioverbindung dargestellt worden.

Ich gedenke nun einiger anderer Derivate sowie Metamorphosen des β -Naphtolmonosulfids und im Anschluss daran zunächst der Einwirkung des einfach Chlor- und einfach Bromschwefels auf das β -Naphtol.

Das β -Naphtolmonosulfid bildet mit Metallen zum Theil nicht übel charakterisirte, krystallinische Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3559.

Natriumderivat, $S(C_{10}H_6ONa)_2 + 6H_2O$.

Die heisse concentrirte Lösung des Naphtolmonosulfids in der berechneten Menge Natronlauge scheidet farblose, central gruppirte, ganz dicke Nadeln aus, welche mit etwas Wasser, dann mit stark ätherhaltigem Alkohol gewaschen wurden.

Diese Substanz löste sich: in Wasser und Alkohol in der Kälte ausgiebig, beim Erwärmen sehr leicht, in Aether nicht, in concentrirter namentlich kalter Natronlauge nur wenig. Sie krystallisirt besonders leicht und schön aus heisser alkalischer Lösung.

Exsiccatorrockenes Präparat entliess bei 100^0 Krystallwasser

	Ber. für obige Formel	Gefunden	
Wasser	22.98	22.66	23.29 pCt.

Wasserfreie Verbindung:

	Berechnet	Gefunden	
Natrium	12.71	12.30	12.35 pCt.

Das β -Naphtolmonosulfid-Natrium reagirt stark alkalisch. Durch viel überschüssiges, namentlich heisses Wasser wird es offenbar verändert.

In Baryum- und Calciumsalzlösungen erzeugt die Natriumverbindung weisse, amorph aussehende Niederschläge, welche aber mehr oder weniger rasch dichter, gelblich und deutlich krystallinisch werden.

Die Verbindungen des β -Sulfids auch mit schweren Metallen sind durch Fällung leicht zu erhalten. Sie scheinen durchweg unlöslich oder sehr wenig löslich zu sein.

Diäthyläther, $S(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5)_2$.

Dargestellt durch Erhitzen von β -Naphtolmonosulfid und Aetzkali in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl (1 : 2 : 2 Molecüle).

Nach kurzer Zeit bildete sich weisse, krystallinische, aufschwimmende Substanz und nach ungefähr einer Stunde schien die Ausscheidung — nunmehr eine förmliche Decke bildend — vollendet zu sein. Doch muss man ein paar Stunden länger erhitzen. Muthmaasslich ist zunächst auch monomethylirte Verbindung vorhanden (Verbrennungsergebnisse reden dafür und der relativ niedriggelegene, sehr unregelmässige Schmelzpunkt), welche sich nur langsam höher methylirt.

Die weisse, nach einander mit Alkohol, Natronlauge, Wasser u. s. w. gewaschene Aethylverbindung wurde durch einmalige Krystallisation aus kochendem Benzol in sehr guter Ausbeute völlig rein erhalten.

Bildet weisse, wachsglänzende, dünne lange Nadeln vom Schmp. 189^0 . Löst sich: fast nicht in kaltem und heissem Alkohol oder Aether, schwer in kaltem Benzol, leicht in heissem.

Die Verbrennung stimmte auf den erwarteten Diäthyläther $C_{24}H_{22}SO_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.01	76.85 pCt.
Wasserstoff	5.88	5.95 »

β -Naphtolmonosulfid und Ammoniak.

Bei etwaiger Reaction obiger Körper war ein β -Naphtylaminmonosulfid zu erwarten.

Naphtolsulfid und überschüssiges concentrirtes Ammoniak wurden 4 Stunden auf 200° erhitzt. Rohriehalt: dunkelgrüne Flüssigkeit und violetter, pulveriger Körper. Ist abfiltrirt worden. Löste sich in vielem kochendem Wasser, bis an einen geringen, dunklen, schmierigen, nicht weiter zu reinigenden Rückstand. Das Filtrat schied reichlich bräunliche, blätterig krystallinische basische Substanz aus. Sie bildete, in heissem Wasser umgelöst, farblose perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 112° und überhaupt dem Habitus des β -Naphtylamins.

Ihr Pikrat krystallisirte aus verdünntem Weingeist in gelben, langen, bei 195° schmelzenden Nadeln, das sind Eigenschaften des β -Naphtylaminpikrats.

Das Filtrat vom rohen violetten β -Naphtylamin setzte beim Wegkochen des Ammoniaks am Rückflusskühler ziemlich viel dunkelgrünes Oel ab. Beim erschöpfenden Auskochen mit Wasser erfolgte eine partielle Lösung, welche beim Erkalten grünliche Blättchen fallen liess. Erneute gleichartige Krystallisation brachte farbloses Präparat. Dieses erwies sich nach allen Eigenschaften (Schmp. 122°, Chloroform-Natronlaugereaction) als β -Naphtol. Mutterlaugen enthielten nur noch den gleichen Körper.

Das ungelöste Oel erstarrte zu schwarzer harziger Masse, deren Reinigung nicht hat gelingen wollen.

Ich habe den Naphtolsulfid-Ammoniakversuch bei 160°, sonst in gleichem, wiederholt.

Röhreninhalt: Dunkelgrüne Flüssigkeit. Diesmal war, ausser schmieriger Substanz, nur allein und reichlich β -Naphtol entstanden.

β -Naphtolmonosulfid und Cuprochlorür.

In Erwartung stand (abgesehen vom Schwefelkupfer) ein Monochlor- β -naphtol, d. h. event. ein Körper von bekannter Constitution.

β -Naphtolsulfid wurde mit dem dreifachen Gewicht Cuprochlorür 6 Stunden auf 230—240° erhitzt. Dunkle, mit weissen Krystallblättchen untermischte Masse. Druck gering. Chlorwasserstoff erkennbar. Das Reactionsproduct ist am Kühler mit verdünnter Natronlauge gekocht worden, wobei Spuren ätherischen Oels destillirten. Das bräunliche, heisse, stark verdünnte Filtrat vom Kupfer und Schwefel

kupfer erlitt durch überschüssige Salzsäure nur geringe Fällung. Dunkler schmieriger Körper ausgeschieden. Das neue beinahe farblose Filtrat krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sich durch ihren Schmp. zu 122° und die andern Eigenschaften (Chloroformreaction) als β -Naphthol erwiesen. Aether entzog der Mutterlauge blos etwas β -Naphthol; Chlornaphthol unnachweisbar.

Versuche mit β -Naphtholsulfid und Chlorsilber bei 230° brachten kein besseres Ergebniss. Schwarze Reactionsmasse. Chlorwasserstoffgeruch. Neben unerquicklicher Substanz war auch hier reichlich β -Naphthol entstanden.

β -Naphtholmonosulfid und Silbernitrat.

Bekanntlich verwandeln sich Monothio- und Dithiodimethylanilin in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat in correspondirende Sauerstoffverbindungen. Interesse hatte, das Verhalten des β -Naphtholmonosulfids unter gleichen Umständen kennen zu lernen.

Durch Silbernitrat entstand in einer ammoniakhaltigen alkoholischen Lösung des β -Naphtholsulfids (2:1 Molekül) ein dunkler, feinflockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen zunahm. Er enthielt Silber und auch Schwefel. Nach ca. 1/2- bis 3/4-stündigem Erhitzen wurde abfiltrirt. Auf Wasserzusatz zur concentrirten, dunklen Lösung präcipitirten reichlich hellrothe Flocken, die mit Natronlauge von unverändertem Naphtholsulfid befreit, dann durch Krystallisation aus heissem Weingeist, unter Zugabe von Thierkohle (welche ausgiebig schmierige Substanz zurückhielt), in rubinrothen, sternförmig gruppirten Blättchen erhalten wurden. Aehnliche, doch weniger reine Krystalle, dann schmierige Körper, lieferte die Mutterlauge.

Wiederholte Krystallisations- und Entfärbungsversuche änderten die Nüance der Krystalle kaum.

Die neue Verbindung schmilzt bei 164°. Sie löst sich wenig in Aether, desgleichen bei Lufttemperatur in Alkohol und Benzol, reichlicher beim Kochen. Natronlauge verändert den Körper auch in der Wärme nicht. In kochendem Essigsäureanhydrid löst er sich, doch tritt chemische Wirkung nicht ein.

Bei ca. 200° bräunt sich der Körper, später verkohlt er unter Ausstossen von Schwefelwasserstoff und Destillation von vielem β -Naphthol.

Dasselbe Präparat erhielt ich auch beim Erhitzen des β -Naphtholmonosulfids in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Das Oxyd schwärzte sich. Metallisches Quecksilber wurde ersichtlich.

Die ursprünglich hellgelbe, dann braunrothe, schliesslich nach der Behandlung mit Thierkohle rubinrothe Lösung ist im Ganzen, wie bei den Versuchen mit Silbernitrat, verarbeitet worden. Die verschiedenen Krystallisationen lieferten auch hier, ausser noch intactem

Naphtolmonosulfid, rubinrothe blätterige Krystalle vom Schmp. 164° und überhaupt sämtlichen Eigenschaften der vordem besprochenen Verbindung.

Beide Präparate enthalten Schwefel (wie schon die Destillation zeigte, s. o.).

Die Analysendaten betreffen I. unter Benutzung von Silbersalz, II. von Quecksilberoxyd dargestellte Verbindung.

Ber. für C ₂₀ H ₁₂ SO ₂		Gefunden			
		I.		II.	
Kohlenstoff	75.95	75.30	75.40	75.30	75.84 pCt.
Wasserstoff	3.80	3.93	3.96	4.09	3.98 »
Schwefel	10.12	10.32	10.28	—	— »

Die neue Verbindung, C₂₀H₁₂SO₂, unterscheidet sich vom β -Naphtolmonosulfid, C₂₀H₁₄SO₂, um minus 2 Atome Wasserstoff. Nach Maassgabe ihrer Unlöslichkeit in Natronlauge wäre der Hydroxylwasserstoff wegoxydirt worden und also ein Superoxyd oder vielleicht diketonartiger Körper entstanden: S(C₁₀H₆)O₂. Nebenbei erfolgen auch tiefer gehende Prozesse unter Austritt von Schwefel und Bildung unerquicklicher Körper.

Noch sei erwähnt, dass ammoniakalisches Silbernitrat oder Quecksilberoxyd auf den in Alkohol gelösten Aethyläther des β -Naphtolmonosulfids selbst bei stundenlangem Kochen nicht einwirken.

Die Ausbeute an rother krystallinischer Substanz betrug bei Anwendung von Quecksilberoxyd ca. 25, von Silbersalz über 30 Gewichtsprocente des angewandten β -Naphtolsulfids.

Nascirender Wasserstoff reagirt leicht mit dem rothen Körper.

Zu seiner warmen Eisessiglösung wurde Zinkstaub gesetzt. Sie entfärbte sich beinahe vollständig. Schliesslich ist das überschüssige Zink durch Salzsäure gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen worden. Reichliche, weisse, flockige Fällung. Dieselbe krystallisirte aus Alkohol in kurzen Prismen bis Tafeln vom Schmelzpunkt und überhaupt dem ganzen Habitus des β -Naphtolmonosulfids.

Die über den chemischen Charakter des rothen Körpers oben geäusserte Ansicht wird durch diese Zurückbildung der Ausgangssubstanz natürlich sehr unterstützt.

β -Naphtolmonosulfid, Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Angewandt das übliche Chromatsäure-Oxydationsgemisch. Menge berechnet auf Darstellung von Phtalsäure.

Nach Muthmassung verbrannte eine Partie des Monosulfids, eine andere Partie blieb intact. (Phtalsäure unnachweisbar.) Das rück-

ständige braun gewordene Sulfid zeigte wenigstens für einen Theil und vorübergehend besondere Eigenschaften. Durch kochendes Benzol erfolgte Lösung, aus der beim Erkalten dünne, lange, braune Nadeln anschossen. Ihre Krystallisation aus heissem Weingeist brachte zuerst kurze gelbliche Prismen — β -Naphtolsulfid durchschnittlicher Beschaffenheit —, darauf folgten lange, dünne, verfilzte, weisse, doch etwas grünstichige Nadeln. Sie hatten den bekannten Schmp. 213° des β -Sulfids, lösten sich aber in allen Solventien beträchtlich leichter als dieses, krystallisirten nicht anders als vordem, gingen jedoch unter der Krystallisationsmutterlauge nach ein paar Tagen in die weniger lösliche, prismatische Modifikation des β -Naphtolsulfids über.

Eine zuvor ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 9.90 pCt. Schwefel, berechnet für das Sulfid 10.06.

β -Naphtolmonosulfid und verdünnte Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure vom Volumengewicht 1.18 (grosser Ueberschuss) und obiges Sulfid entwickeln auf dem Wasserbad nach kurzer Zeit reichlich rothbraunen Dampf. Das braun und halbschwammig gewordene, aufschwimmende Sulfid hatte sich in 2—3 Stunden zum grösseren Theil, aber auch nach 30 Stunden nicht ganz vollständig gelöst. Die Lösung enthielt Schwefelsäure. Sie hinterliess auf dem Wasserbade einen dunklen Syrup, welcher allmählig weisse krystallinische Substanz ausschied. Ist mit wenig Wasser gewaschen, dann mit viel Aether extrahirt worden. Aus der eingeengten gelben Lösung krystallisirten bräunliche, durch erneute Aether-Krystallisation farblos erhaltene Blättchen. Sie schmolzen, wie Phtalsäure, unter Wasserabgabe bei ca. 185° , sublimirten leicht zu langen scharfen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° und überhaupt dem Verhalten des Phtalsäureanhydrids. Dass Phtalsäure entstanden war, bestätigte die Resorcinprobe (Fluoresceïnreaction).

Die Bildung von Phtalsäure würde an und für sich nahe legen, dass das Schwefelatom und die Hydroxylgruppen des β -Naphtolmonosulfids denselben Molecularhälften angehören.

Nitrirung des Diäthyläthers vom β -Naphtolmonosulfid.

Nitirungsversuche am Monosulfid selbst, mit concentrirter Salpetersäure, brachten auch bei sehr guter Kühlung nur wenig erquickliche Körper.

Besser eignet sich der Diäthyläther des Sulfids.

Zur Emulsion aus einem Theil dieses Aethers und 10 Theilen 90procentiger Essigsäure wurden bei sorgfältiger Eiswasserkühlung sehr langsam 5 Theile rauchender Salpetersäure gesetzt. Theils löste sich der Aether auf, theils verwandelte er sich in eine schwere, gelbe,

flockige Substanz, Das Gemisch wurde nachtsüber in den Eisschrank gebracht, dann langsam in viel Eiswasser gegossen. Reichliche flockige Ausscheidung. Ich habe alle feste Substanz abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann mit Benzol erhitzt. Nicht gelöst etwas dunkle Schmiere. Die zuerst braune, nach längerem Kochen mit Thierkohle hellgelbe Lösung krystallisirte in bräunlichen Prismen, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist in lange feine, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln übergangen. Ihr Schmelzpunkt constant 215° .

Die benzolische Mutterlauge (s. oben) dunkelte beim Einengen und schied sehr unreine Krystalle aus. Doch wurden durch mehrfach wiederholtes Umlösen aus Weingeist die gleichen Nadeln (Schmp. 215°) wie oben erhalten.

Das Präparat erwies sich als schwefelfrei. Seine Analyse stimmte auf einen Dinitronaphtol-Aether, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5 = C_{12}H_{10}N_2O_5$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	54.96	54.78 pCt.
Wasserstoff	3.82	4.01 »
Stickstoff	10.69	10.92 »

Das β -Dinitronaphtol-Aethyl löst sich: wenig in Aether, in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in den warmen Solventien. Natronlauge wirkt auf dasselbe auch beim Erwärmen nicht ein.

Ausbeute an Dinitroverbindung circa 30 pCt. vom Gewicht des β -Naphtolsulfid-Aethyls.

Vom Aethyläther des Wichelhaus'schen β -Dinitronaphtols (Schmp. 138°) ist obige Verbindung ganz verschieden.

Oxydation des neuen Dinitro- β -naphtol-Aethyls.

Salpetersäure vom Volumengewicht 1.18 wirkt auf den Nitrokörper erst bei ziemlich hoher Temperatur ein. Nach sechsständigem Erhitzen auf $160-170^{\circ}$ enthielt Versuchsrohr hohen Druck. Die entstandene klare Lösung krystallisirte nach dem Umfüllen (offenbar übersättigt gewesen) in langen farblosen Spiessen. Sie sind aus Aether — Petroläther, unter Beseitigung durch letzteren gefälltter Theile, in farblosen, zu Büscheln oder warzenartigen Gebilden vereinigten Nadeln erhalten worden, welche constant bei 200° schmolzen. Lösten sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

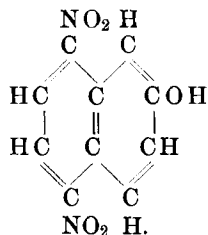
Schmelzpunkt und andere Eigenschaften waren diejenigen einer zuerst von V. Merz und W. Weith ¹⁾ dargestellten und untersuchten Dinitrophthalsäure folgender Constitution: $CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 6$.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2726.

In der That bestätigte die Stickstoffbestimmung das Vorliegen einer Dinitrophthalsäure, $C_8H_4N_2O_8$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	10.94	11.09 10.97 pCt.

Hiemit nun erhellt sich offenbar auch die Vertheilung der Substituenten im Molekül des neuen Dinitro- β -naphtols, nämlich gemäss Strukturformel:



(5,8)-Dinitro- β -naphtylamin.

Concentrirtes alkoholisches Ammoniak wirkte auf das Dinitro- β -naphtol-Aethyl bei 120, 150, 180° nicht ein, dagegen bei 220—225°. Zehnständige Operationsdauer. Rohrinhalt: grünlicher, fein krystallinischer Körper und dunkelbraune Lösung.

Der ausgewaschene, getrocknete Körper gab an kochendes Benzol in der Hauptsache nur etwas wenig braune, amorphe Substanz ab. Darauf anhaltend mit vielem Toluol gekocht, ging er in Lösung und schoss daraus beim Erkalten an in dünnen gelben Nadeln. Sie wurden durch neue Krystallisation wieder aus heissem Toluol rein erhalten.

An der Luft färbten sich die Krystalle nach und nach dunkler gelb. Sie fingen bei etwa 235° an sich zu schwärzen und waren bei 250° total schwarz geworden, ohne zu schmelzen. In Benzol und kaltem Toluol ist der neue Körper sehr wenig, auch in kochendem Toluol nicht leicht löslich. Gewöhnliche verdünnte Säuren wirken auf ihn nicht ein. Basicität beinahe null.

Nach Analysenergebniss hatte ich ein Dinitroamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH_2 = C_{10}H_7N_3O_4$, in Händen.

Muthmassliche Substituentenstellungen: $NH_2:NO_2:NO_2 = 2:5:8$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	51.50	51.29 pCt.
Wasserstoff	3.00	3.09 »
Stickstoff	18.03	18.34 »

Diäthyläther des Dinitro- β -monosulfids.

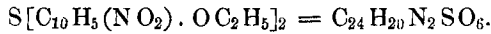
Nitriert man den Aether des β -Naphtolsulfids bei sehr niedriger Temperatur in einer Eis-Kochsalzmischung, so tritt kein Schwefel aus. Ingredientien und ihr Verhältniss wie bei früher besprochener Nitri-

rung. Salpetersäurezusatz erfolgte sehr langsam. Sorgfältige Kühlung. Erhalten gelbliche, flockige Substanz und röthlichgelbe Flüssigkeit. Reaktionsgemisch ist einige Stunden über Eis gestellt, dann im dünnen Strahl unter fortwährendem Umrühren (worauf es ankommt, da sonst Verschmierung eintreten kann) in Eiswasser gegossen worden. Hierbei gebildet reichlicher, gelber, flockiger Niederschlag. Filtrat davon schwefelsäurefrei.

Die feste, durch Waschen mit kaltem Wasser (heisses wirkt ungünstig) von aller Säure befreite, dann getrocknete Substanz krystallisirte aus heissem Benzol in dunkelgelben Nadeln (A), welche abfiltrirt (Mutterlauge B), durch Waschen mit Aether etwas heller erhalten und schliesslich aus heissem Alkohol krystallisirt wurden.

Ich erhielt so goldgelbe, schwach orangestichige, dünne Nadeln, vom festen Schmelzpunkt 235°. Lösten sich fast nicht in Aether, in kaltem Alkohol, nicht leicht in heissem Alkohol, desgleichen in kaltem Benzol, in heissem reichlicher.

Die Stickstoffermittelung machte Umstände und brachte noch nicht verwertbare Ergebnisse, dagegen stimmen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbefund auf eine Dinitroverbindung:

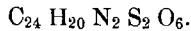


	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	62.07	62.76	62.13 pCt.
Wasserstoff	4.31	4.59	4.48 »
Schwefel	6.90	7.23	— »

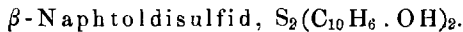
Die eingeengte Mutterlauge (B) der dunkelgelben Krystalle (A) schied braune, nadelig-krystallinische Substanz aus, welche in vielem Aether gelöst, dann mit Petroläther bis zu beginnender Trübung versetzt wurde. Sie krystallisirte nach und nach heraus in hellgelben, dünnen Nadeln, die direct und umkrystallisirt bei 202° schmelzen.

Durch Weingeist und Benzol wird der neue Körper bei Lufttemperatur reichlich, beim Erhitzen (im Unterschied zur Verbindung vom Schmelzpunkt 235°) sehr leicht gelöst.

Der Schwefelgehalt stimmte wiederum auf ein Dinitroderivat,



	Berechnet	Gefunden
Schwefel	6.90	7.16 pCt.



β -Naphthol und Schwefel wirken ohne Weiteres nicht so auf einander ein, wie in Gegenwart von Bleioxyd.

Vorversuche bewiesen den Vortheil relativ kurzer Operationsdauer.

250 g β -Naphthol wurden mit 55 g Schwefel bei zeitweisem Umschütteln auf 175—180° erhitzt. Homogene braune Schmelze. Lang-

same Schwefelwasserstoffentwicklung. Sie hatte nach 24 Stunden noch kaum abgenommen. Ich liess jetzt erkalten. Schmelze erstarrte zu compacter, brauner, etwas harziger Masse. Ihr Pulver grünlich-gelb. Dasselbe ist, nach Auskochen des unveränderten Naphtols mit 10 procentigem Alkohol, in siedendem Benzol gelöst und durch Kupferpulver vom noch vorhandenen freien Schwefel befreit worden.

Das braune, heisse Filtrat, schied dunkle, warzige Gebilde aus, welche beim Krystallisiren und Umkrystallisiren aus Benzol in schwefelgelbe, dünne, geruchlose, einzeln auftretende Nadeln vom festen Schmelzpunkte 169° übergingen.

Nach Analysenergebniss hatte ich ein β -Naphtoldisulfid, $C_{20}H_{14}S_2O_2$, in Händen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.57	68.29 pCt.
Wasserstoff	4.00	4.07 »
Schwefel	18.29	18.31 »

Das Naphtoldisulfid löst sich: nicht in Wasser, schwer in Aether, desgleichen in kaltem Weingeist und Benzol, beim Erwärmen leichter, namentlich in Benzol. Lauge wirkt leicht lösend, concentrirte unter rother Farbe, welche auf Wasserzusatz ins hellgelbe umschlägt. Beim stärkeren Erhitzen bräunt sich das Disulfid, gegen 300° hebt es an Schwefelwasserstoff auszustossen; oberhalb 360° geht reichlich β -Naphtol über und tritt Verkohlung ein.

Ich erhielt ungefähr 10 pCt. Disulfid vom Gewicht des β -Naphtols. Viel Naphtol blieb unverändert, auch war reichlich unerspriessliche Substanz entstanden.

Kein besseres Resultat ergaben Versuche mit kleinen Mengen, so 50 g β -Naphtol und 10 g Schwefel, sonst unter gleichen Umständen.

Noch weniger befriedigte die Disulfidausbeute, als das Naphtol-Schwefelgemisch höher, 10 Stunden auf 200° erhitzt wurde. Naphtol und Schwefel auch hier reichlich vorhanden.

Bei gut 100stündigem Erhitzen üblicher Mischung auf $175-180^{\circ}$ verschwand alle Ditioverbindung, obschon noch etwas β -Naphtol und freier Schwefel nachzuweisen waren. Unerquickliche Körper reichlich zugegen.

Nicht unwahrscheinlich schien, dass sich β -Naphtoldisulfid durch

Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf β -Naphtol würde darstellen lassen.

Ich setzte zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 20 g β -Naphtol in käuflichem Benzol nach und nach 9 g einfach Chlorschwefel (nahezu halb-moleculare Menge). Jeder einfallende Tropfen verbreitete sich unter Dunkelbraunfärbung, welche beim Schütteln fast gänzlich verschwand. Reichliche Chlorwasserstoffentwicklung. Nach

einiger Zeit schied sich mehr und mehr pulverig-krystallinische, schwach grünlichweisse Substanz aus. Schliesslich ist die Reaktionsmasse rückfliessend erhitzt worden, bis zur Verjagung allen Chlorschwefelstoffs. Chlorschwefelgeruch nicht mehr zu erkennen. Nach dem Erkalten wurde der grünlichweisse Körper (A) abfiltrirt, oberflächlich gewaschen, das Filtrat eingeeengt. Neue Ausscheidung zuerst gleicher Substanz, dann kurzer gelber, zu Warzen vereinigter Nadeln (B). Weitere Concentration brachte wieder gelbe Krystalle. Die hierauf folgenden Mutterlaugen setzten einen braunen, krystallinischen Körper ab, welcher sich aus 10procentigem heissem Weingeist umkrystallisiren liess und als β -Naphtol erkannt wurde. Beim Eintrocknen endlich der letzten Mutterlauge schied sich neben organischer Substanz auch freier Schwefel aus. Derselbe konnte mittelst Schwefelkohlenstoff leicht allein extrahirt und dann als solcher erkannt werden. Seine auffällige Löslichkeit in Benzol ist zweifelsohne auf den Einfluss dritter Körper zurückzuführen.

Die grünlichweisse Substanz (A) wurde durch Krystallisation aus heissem Weingeist in langen, dünnen, weissen Nadeln erhalten, welche sich nach ein paar Tagen in kurze Prismen verwandelten. Deren Schmelzpunkt 213°.

Dass β -Naphtolmonosulfid vorlag, bestätigte die Schwefelbestimmung.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_2$	Gefunden
Schwefel	10.06	9.94 pCt.

Der gelbe krystallinische Körper (B) besass nach der Krystallisation aus warmem Alkohol den Schmelzpunkt 169° und auch alle andern Eigenschaften des β -Naphtoldisulfids.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2O_2$	Gefunden
Schwefel	18.29	18.42 pCt.

Ausbeute an Monosulfid circa 55, an Disulfid etwa 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols. Dazu kommen unverändertes Naphtol und schmierige Körper.

In der Hoffnung, dass mehr Naphtoldisulfid entstehen würde, habe ich den eben besprochenen Versuch unter reichlichem Zusatz von Schwefel wiederholt. Ausführungsdetail in Gleichem, nur dass der überschüssige Schwefel unmittelbar nach der Reaction durch Kupferpulver entfernt wurde. Naphtoldisulfid jedoch war nicht reichlicher wie früher, auch das Monosulfid in ungefähr gleicher Menge entstanden.

Noch hatte Werth, den Einfluss niedriger Temperatur auf die Wechselwirkung des Naphtols und einfach Chlorschwefels zu ermitteln.

Ich setzte Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff zu einer mit Eiskochsalz gekühlten β -Naphtol-Schwefelkohlenstofflösung. Diese färbte

sich gelb, dann gelbbraun, doch war Reaction resp. Chlorwasserstoffbildung auch nach Stunden nur gering. Reactionskolben wurde aus Kältemischung genommen. Beinahe sofort lebhaftere Gasentwicklung; auch schied sich jetzt erst grünlichweisse feste Substanz aus, worauf Chlorwasserstoff bald so stürmisch austrat, dass gekühlt werden musste. Nach mehrfachem Wechsel des Kühlens und Nichtkühlens hatte Reaction endlich genügend abgenommen. Ich erhitze nun unter Rückfluss, entfernte dann freien Schwefel durch Kupfer — und verfuhr im Weiteren ganz ähnlich wie früher.

β -Naphtholdisulfid hatte sich wiederum untergeordnet, das Monosulfid ganz überwiegend gebildet ¹⁾).

β -Naphthol und einfach Bromschwefel.

Diese Körper (2 : 1 Molekül) reagiren in kalter benzolischer Lösung nur langsam. Geringe Erwärmung und Bromwasserstoffbildung. Auf dem Wasserbade steigerte sich die Gasentwicklung sehr. Nach circa 1 Stunde hatte sie aufgehört und die vordem rothbraune Lösung war hellroth geworden. Freier Schwefel durch Kupfer entfernt. Das heisse Filtrat schied grünlichweisses Naphtholmonosulfid (Schmelzpunkt des umkrystallisirten Körpers 213°), die eingeengte Mutterlauge davon sehr reichlich gelbes Disulfid aus, nach weiterer Concentration mit-sammt intactem β -Naphthol und schmieriger Substanz. Durch kochenden 10 procentigen Weingeist wurde meiste Einmischung extrahirt. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Dithioverbindung normal, 169°.

Ich erhielt auf 10 g β -Naphthol 5 g reines β -Naphtholdisulfid und 2 g Monosulfid.

Bei Arbeiten mit grösseren Mengen (Ingredientienverhältniss gleich) entstand mehr Monosulfid, so dass es aus der benzolischen Lösung noch auf dem Wasserbade sehr reichlich krystallisirte.

Beispielsweise auf 50 g β -Naphthol erhalten: 30 g Naphtholmonosulfid und 8 g Disulfid.

Immerhin wird das Disulfid unter Anwendung von einfach Bromschwefel am besten dargestellt.

Ich gedenke nun einiger Derivate des β -Naphtholdisulfids.

¹⁾ Nach Mittheilung eines befreundeten Industriellen muss das β -Naphtholdisulfid unter Umständen doch in reichlicherer Menge entstehen. Es wurde nun allerdings nicht in so kleinem Maassstabe wie bei den obigen Versuchen gearbeitet.

Die Ausbeute an Disulfid aus β -Naphthol und einfach Chlorschwefel (Benzollösung) betrug gegen 25, diejenige an Monosulfid über 50 pCt. vom Gewicht des β -Naphthols.

Diäthyläther, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5)_2$.

Dargestellt wie entsprechender Aether des β -Naphtholmonosulfids (s.d.).

Beim Erkalten der alkoholischen Reactionsflüssigkeit schieden sich ziemlich spärlich graulichweisse Nadeln aus. Mehr solche Krystalle lieferte die eingeengte Mutterlauge, doch untermischt mit dunklerer krystallinischer Substanz. Letztere liess sich mit Natronlauge ausziehen. (Noch stärker concentrirt, lieferte die Mutterlauge dick-syrupöse klebrige Substanz.) Die Nadeln wurden aus heissem Alkohol krystallisirt und umkrystallisirt, stachen aber noch immer ins Graue. Schmelzpunkt constant 158.5° .

Schwefelbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefel	15.76	15.11 pCt.

Ausbeute an Diäthyläther des β -Naphtholdisulfids wenig befriedigend. Und sie liess, auch als Ingredientienmischung auf 120° erhitzt, sonst gleiches Verfahren eingehalten wurde, zu wünschen übrig.

Diacetat, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2$.

β -Naphtholdisulfid wurde mit Essigsäureanhydrid (4- bis 5 faches Gewicht) erwärmt, schliesslich kurze Zeit bis zum Sieden. Klare, bräunlich gefärbte Lösung entstanden. Schied nach längerem Stehen einen grünlichen, schleimigen, zusammenhängenden Körper aus, welcher mit heissem Wasser, bis zum Aufhören aller sauren Reaction, extrahirt wurde. Bei mehrtägigem Aufbewahren unter Wasser im Eisschrank erstarrte der Körper zu compacter Masse. — Krystallisationsversuche aus verschiedenen Solventien erfolglos, beziehungsweise sie ergaben klebrige, weiche, nur nach und nach hart werdende Substanz.

Der möglichst gereinigte Körper bildet eine gelbliche harte, un- deutlich krystallinische Masse, sintert bei etwa 130° und schmilzt bei 140° . Löst sich: ziemlich leicht in kaltem und leicht in heissem Aether, Alkohol, Benzol oder Eisessig.

Die Analyse stimmte auf ein Diacetat, $C_{24}H_{18}S_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.36	66.29 pCt.
Wasserstoff	4.15	4.26 »

Dibenzoat, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2$.

β -Naphtholsulfid und Benzoylchlorid (4- bis 5-faches Gewicht) reagiren erst auf dem Wasserbade, nun unter stromweiser Chlorwasserstoffentwicklung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Reaction vollendet. Bräunliche Lösung schied beim Erkalten grünliche krystallinische Substanz aus, welche vom überschüssigen Benzoylchlorid wie üblich befreit, dann aus Benzol krystallisirt wurde.

Ich erhielt so grünliche Krystallkörner oder kleine verflachte Prismen bis Täfelchen vom Schmelzpunkt 187°. Lösen sich: sehr schwer in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, reichlich in heissem.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entsprach der Formel des erwarteten Dibenzoats: $C_{34}H_{22}S_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	73.12	73.57	73.04 pCt.
Wasserstoff	3.94	4.24	4.11 »

Entschweflung des β -Naphtholdisulfids.

Disulfid und sein dreifaches Gewicht frisch reducirtes Kupferpulver wurden unter Verschluss 4—5 Stunden auf 230—240° erhitzt. Schwarze pulverige Masse. Ist mit verdünnter Natronlauge ausgekocht worden. Das bräunliche Filtrat schied mit überschüssiger Salzsäure hellgraue Flocken aus. Durch Krystallisation dieser aus Benzol, dann Alkohol erhielt ich verflachte farblose Nadeln, welche in allen Eigenschaften auf das auch aus dem β -Naphtholmonosulfid dargestellte β -Dinaphthol¹⁾ stimmten, so bei 212° schmolzen.

Das Mono- und Disulfid des β -Naphthols sind also einander direct correspondirende Derivate des Naphthols.

Versuche zur Darstellung von Naphtholmonosulfid aus dem Disulfid, indem dieses in seiner Toluol-, dann Xylol- und endlich Cumolösung mit überschüssigem Kupfer anhaltend gekocht wurde, erwiesen, dass es unter solchen Umständen nicht verändert wird.

Zuletzt erwähne ich Beobachtungen über die Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf α -Naphthol und jodhaltiges Benzol.

α -Naphtholtrisulfid, $S_3(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$,

Chlorschwefel wirkt auf das α -Naphthol (circa doppeltmoleculare Menge) in concentrirter eisgekühlter benzolischer Lösung lebhaft ein, unter Gelb-, dann Braunfärbung, merklicher Erwärmung und reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung. Schliesslich ist auf dem Wasserbade, bis zum Aufhören dieser, rückfließend erhitzt, dann abdestillirt worden. Rückstand eine zähe, dickflüssige, braune Masse. Ich habe ihn durch Auskochen mit 10 procentigem Weingeist von unverändertem Naphthol befreit, dann wiederholt mit etwas heissem Eisessig extrahirt. Der erste Auszug liess auf Wasserzusatz zuerst braunes,

¹⁾ Derartig bereitetes β -Dinaphthol ist nachträglich mit Zinkstaub destillirt worden, wobei sich sehr reichlich α -Dinaphthyl bildete. Es schmolz nach wiederholter Krystallisation aus Benzol-Alkohol schliesslich constant und wie normal bei 154°.

fadenziehendes Harz, dann gelbe Flocken fallen. Spätere Auszüge lieferten nur solche Flocken. Diese wie auch der dunkle, harte, spröde Rückstand lösten sich reichlich in kochendem Benzol. Beide Lösungen¹⁾ schieden beim Erkalten flockige, mässig gelbe Substanz aus, welche übereinstimmend bei 190° braun und 220° schwarz wurde, ohne zu schmelzen. Offenbar handelt es sich um ein und denselben Körper. Derselbe widerstand allen Krystallisationsversuchen und wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln nur feinflockig oder als Pulver erhalten.

Nach möglichster Reinigung war die neue Thioverbindung lichtgelb. Sie wird in der Kälte von Alkohol, Eisessig, Benzol wenig, auch beim Kochen nicht leicht aufgenommen. Löst sich leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Natronlauge.

Die Analyse stimmte auf ein Naphtoltrisulfid, $C_{20}H_{14}S_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	62.83	62.65 pCt.
Wasserstoff	3.66	3.68 »
Schwefel	25.13	24.99 »

Dibenzoat, $S_3(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2$.

Benzoylchlorid und α -Naphtoltrisulfid reagiren erst beim Erwärmen, dann stromweise Chlorwasserstoffentbindung. Lösung gesteht beim Erkalten zu braunem, unkrystallinischem Kuchen. Benzoylchloridüberschuss weggenommen. Benzolische Solution des Rückstands setzte auf Alkoholzusatz braune, klebrige Substanz ab, später folgte weisser, flockiger, nach Trocknen grauer, pulveriger Niederschlag. Krystallisationsversuche erfolglos.

Benzoat erhalten als grauliches Pulver. Schmp. 194°. Löst sich: schwer in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Benzol und desgleichen in Chloroform.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	16.27	16.11 pCt.

Jodhaltiges Benzol und einfach Chlorschwefel.

Durch Chlorschwefel in Gegenwart dritter Körper, als Zinkstaub, Chloraluminium u. s. w., verwandelt sich das Benzol, wie bekannt, in

¹⁾ Die letzten Mutterlaugen der einen wie andern Lösung setzten eine hellgraue Substanz ab, welche diese Farbe hartnäckig festhielt, sich im Unterschied zu nachstehend beschriebenem Körper schon bei 180° schwärzte, zudem in Aether leicht löslich war, sonst sehr an ihn erinnerte. Schwefelgehalt spricht für ein Naphtoltrisulfid. Gefunden 24.43 pCt. Schwefel, ber. s. oben.

Die beiderseitigen Benzoësäureester nicht zu unterscheiden und hatten sogar denselben Schmelzpunkt 161°.

geschwefelte Abkömmlinge. Dagegen geht es durch den einfach Chlorschwefel allein, zwar erst bei relativ hoher Temperatur, in Chlorbenzol¹⁾ über und daneben entsteht freier Schwefel.

Nicht ohne Interesse war zu ermitteln, wie Benzol und Chlorschwefel bei anwesendem Jod auf einander wirken würden.

Angewandt 20 g Benzol, 10 g einfach Chlorschwefel und 1 g Jod. In der Kälte keine, auf dem Wasserbade schwache Chlorwasserstoffentwicklung. Dann wurde im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 100—110° erhitzt. Hoher Druck entstanden. Desgleichen bei wiederholtem, je mehrstündigem Erhitzen, schliesslich auf 115—125°. Nach im Ganzen etwa 100stündigem Erhitzen Reaction erschöpft, Druck fast null. Rohrinhalt: schwarzbraune, klebrige, zähe, elastische Masse und etwas dunkelrothe Flüssigkeit. Chlorschwefelgeruch noch erkennbar.

Ich kochte die Masse nach einander mit Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Aether aus. Sie wurde hierbei gelb und bildete einen harten, amorphen Körper. Derselbe löste sich sehr schwer in kochendem Xylol, in anderen üblichen Solventien so gut wie nicht.

Die Elementaranalyse ergab einen ganz auffallend hohen Schwefelgehalt und stimmt auf ein Diphenylhexasulfid, $(C_6H_5)_2S_6$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	41.62	41.91	— pCt.
Wasserstoff	2.88	2.59	— »
Schwefel	55.50	55.18	55.23 »

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Mittheilung betrifft hauptsächlich: Darstellungs- und Reaktionsverhältnisse, sowie Abkömmlinge des β -Naphtholmonosulfids, $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$, und β -Naphtholdisulfids, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$.

Nach früheren Erörterungen (l. c.) entsteht bei der Einwirkung a) von Schwefel in Gegenwart von Bleioxyd, b) von zweifach Chlorschwefel auf β -Naphthol jedenfalls der gleiche Körper, β -Naphtholmonosulfid.

Dieses lieferte mit Kupfer β -Dinaphthol und sind auch das Diacetat und Dibenzoat des Naphtholsulfids beschrieben worden.

Ich habe ferner aus dem Sulfid mit Jodäthyl und Aetzkali bereitet den

D i ä t h y l ä t h e r, $S(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5)_2$. Weisse, lange Nadeln. Schmp. 189°. Mässig löslicher Körper.

Metallderivate des Sulfids zum Theil krystallinische Substanzen. Kalium- und Natriumverbindung leicht löslich, die Verbindungen der meisten anderen Metalle schwer löslich oder unlöslich.

Exsiccatorrockene Natriumverbindung: $S(C_{10}H_6ONa)_2 + 6H_2O$.

¹⁾ E. B. Schmidt, diese Berichte XI, 1168.

Beim Erhitzen des Sulfids a) mit Cuprochlorür oder Silberchlorür wurden statt des erwarteten β -Chlornaphtols erhalten: β -Naphtol; b) mit Ammoniak statt β -Naphtylaminsulfid β -Naphtylamin und Naphtol; dazu kam beiderorts unerquickliche Substanz.

β -Naphtolmonosulfid geht in heisser Weingeistlösung durch Quecksilberoxyd oder ammoniakalisches Silbernitrat theilweise über in eine rubinrothe, blätterig krystallisirende, bei 164° schmelzende, indifferente Substanz: $C_{20}H_{12}SO_2$. — Reductionsmittel regenerirten β -Naphtolmonosulfid. Hierdurch wird die Gegenwart eines Superoxyds oder eventuell chinonartigen Körpers sehr wahrscheinlich: $C_{20}H_{12}SO_2 = S(C_{10}H_6)_2O_2$. (Zu weiterer Untersuchung fehlte mir die Zeit.)

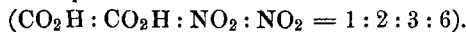
Durch Oxydation des β -Naphtolmonosulfids mit verdünnter warmer Salpetersäure wurde Phtalsäure erhalten.

Rauchende Salpetersäure verwandelt den Diäthyläther des β -Naphtolmonosulfids bei Eis-Kochsalzkühlung in zwei isomere Dinitroverbindungen: $S[C_{10}H_5(NO_2)OC_2H_5]_2$. Krystallisiren beide in Nadeln, doch verschiedener Nüance. Löslichkeit nicht gleich. Schmp. 235 und 202° .

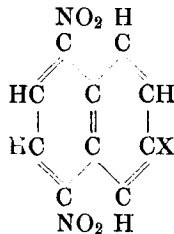
Nitrirung bei blosser Eiskühlung erzeugt (neben Schwefelsäure) einen Dinitronaphtol-Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OC_2H_5$. Bildet hellgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 215° .

Durch alkoholisches Ammoniak entstand aus obigem Aether erst oberhalb 200° ein in dünnen, gelben Nadeln krystallisirendes, ohne Schmelzung sich zersetzendes Dinitroamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH_2$.

Bei Salpetersäureoxydation des Aethers erhalten die bei 200° schmelzende Dinitrophtalsäure bekannter Constitution:



Daraus ersichtlich Substituentenstellung auch im Dinitronaphtol-Aethyl- und Dinitroamidonaphtalin ($X = OC_2H_5$ oder NH_2):



Bei mehrstündigem Erhitzen des β -Naphtols mit Schwefel allein auf 175 — 180° erhalten ein β -Naphtoldisulfid, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$.

Schwefelgelbe, dünne, bei 169° schmelzende Nadeln. Im Ganzen mässig löslich. Ausbeute relativ gering.

Auch bei der Einwirkung von einfach Chlorschwefel unter variirten Umständen auf β -Naphtol in Benzol- oder Schwefelkohlenstofflösung entstand obiges Disulfid spärlich, während β -Naphtolmonosulfid gerade so am besten dargestellt wird.

Mehr Naphtoldisulfid lieferte Einwirkung von einfach Bromschwefel auf β -Naphtol. Eventuell ist Disulfid das ganz überwiegende Product.

Von Disulfidabkömmlingen untersucht:

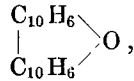
Diäthyläther, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5)_2$. Bereitet wie entsprechendes Monosulfidderivat. Dünne, grauliche Nadelchen. Schmp. 158.5° . Nur mässig löslich.

Diacetat, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2$, und

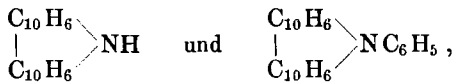
Dibenzoat, $S_2(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2$. Nach üblichen Methoden erhalten. Erster Ester krystallisirt schwierig, zweiter unschwer in grünlichen Körnern bei kleinen Prismen oder event. Täfelchen. Schmp. jenes 140° , dieses 187° .

Durch Kupfer, oberhalb 200° , geht β -Naphtoldisulfid, gleich dem Monosulfid, in β -Dinaphtol über. (Nur theilweise Entschwefelung des Disulfids nicht gelungen.)

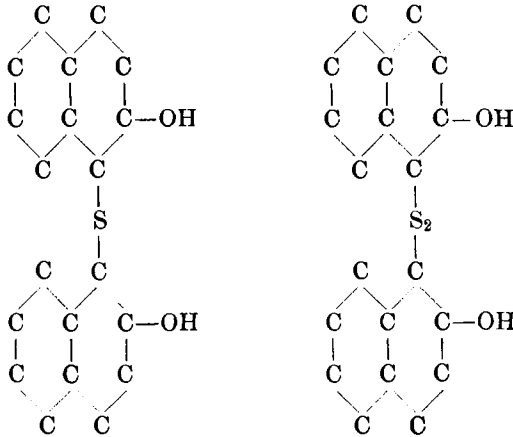
Da das β -Dinaphtol beim Erhitzen a) mit Zinkstaub in α -Dinaphtyl, b) mit Chlorzink, Chlorzink-Ammoniak und Chlorzink-Anilin in sogen. Dinaphtylenoxyd (Dampfdichte bestimmt),



Dinaphtylenamin und Dinaphtylenphenylamin¹⁾,



also sehr wahrscheinlich in α -Derivate des α -Dinaphtyls übergeht, so sind für das β -Naphtolmono- und β -Naphtoldisulfid folgende Structurformeln anzunehmen:



¹⁾ Walder, diese Berichte XV, 2166.

α -Naphthol in benzolischer Lösung und einfach Chlorschwefel erzeugen ein Trisulfid, $S_3(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$. Hellgelbes, amorphes, ziemlich wenig lösliches Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Liefert mit Chlorbenzoyl:

Dibenzoat, $S_3(C_{10}H_6OC_7H_5O)_2$. Hellgraues, nicht kristallinisches Pulver. Schmp. 161°

Benzol verwandelt sich bei $100-125^\circ$ mit einfach Chlorschwefel, wenn etwas Jod zugegen ist, in ein Hexasulfid, $S_6(C_6H_5)_2$. Gelber, amorpher, in üblichen Solventien beinahe unlöslicher Körper.

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

556. Edgar F. Smith und Harry F. Keller: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Metallamine.

(Eingegangen am 15. November; mitgeteilt in der Sitzung von Herrn W. Will.)

Wenn reines Schwefelwasserstoffgas über Palladammoniumchlorid geleitet wird, so bleibt dasselbe in der Kälte unverändert; steigert man jedoch die Temperatur (am besten auf $70-80^\circ$), so nimmt die Verbindung allmählich eine dunklere Färbung an, welche sich gleichförmig durch die ganze Masse derselben verbreitet und schliesslich in schwarz übergeht. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich Chlorammonium und es hinterbleibt ein Rückstand, der nur Schwefel und Palladium enthält. Diese Schwefelverbindung ist in den einzelnen Mineralsäuren unlöslich und wird auch von Königswasser nur äusserst langsam angegriffen.

I. 0.3790 g Palladammoniumchlorid gaben 0.2498 g des schwarzen Sulfids. Die Annahme, dass Letzteres der Formel PdS entsprechend zusammengesetzt sei, erfordert 0.2484 g.

II. 0.2795 g des Palladsalzes lieferten 0.1822 g Sulfid. Berechnet 0.1831 g.

Wir wollen es nicht unerwähnt lassen, dass es uns bei unseren zahlreichen Versuchen nicht immer glückte, solch glatte Umwandlung zu erreichen, und dass der Erfolg wesentlich durch das Innehalten gewisser Vorsichtsmassregeln bedingt erscheint.

Das Verhalten der Palladverbindung veranlasste uns, auch andere Metallamine der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auszusetzen.