

## 408. L. Braun und R. Ebert:

## Ueber Disulphhydrate und Dirhodanate des Naphtalins.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem bereits früher<sup>1)</sup> der Eine von uns (E.) über Versuche berichtet hatte, welche schon im Jahre 1877 gemeinschaftlich mit E. Kleiner zur Darstellung des Disulphhydrates und Dirhodanates der  $\alpha$ -Naphtalindisulfonsäure ( $\beta$ - $\beta$ ; 2—7) angestellt wurden, lassen wir nachstehend einige Mittheilungen folgen, welche die Resultate weiterer Untersuchungen über dieselben Derivate der

I. Ebert & Merz'schen  $\beta$ -Naphtalindisulfonsäure ( $\beta$ - $\beta$ ; 2—6).

II. Armstrong'schen  $\delta$ -Naphtalindisulfosäure ( $\alpha$ - $\alpha$ ; 1—5).

und ferner verschiedener Naphtolsulfonsäuren enthalten.

Aus Gründen persönlicher Natur sind wir genöthigt, diese Arbeit, obgleich sie durchaus noch kein abgeschlossenes Ganze bildet, abbrechen ohne eine Wiederaufnahme derselben zu beabsichtigen.

Die Darstellung des Disulphhydrates der  $\beta$ -Disulfonsäure stösst, wie schon von Ebert<sup>2)</sup> und ebenso von L. Grosjean<sup>3)</sup> hervorgehoben wird, auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. Um daher eine Methode zu finden, welche die Darstellung von grösseren Quantitäten gestattet, wurde eine Serie verschiedener Versuche angestellt. Dieselben Versuche wiederholen sich bei Gelegenheit der Darstellung des  $\delta$ -Derivates (obgleich bei letzterem die Ausbeuten gleich anfänglich gut waren) und stellen wir daher der Kürze halber die Resultate nebeneinander.

Das Ausgangsmaterial für die  $\beta$ -Säure war reines, zuvor in vier Fractionen zerlegtes Dichlorid, von dem jede Fraction den Schmelzpunkt 226<sup>o</sup> hatte; das  $\delta$ -Dichlorid schmolz bei 178<sup>o</sup>.

Reductionsmittel	Ausbeute in pCt. der Theorie	
	$\beta$	$\delta$
1. Zinkstaub und Salzsäure, Wasserbad . . . . .	5	—
2. Zinn und Salzsäure, Wasserbad . . . . .	fast 0	wenig
3. Zinkstaub und Schwefelsäure, Wasserbad, 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> stündige Einwirkung, dann Einblasen von Wasserdampf . . . . .	—	70
4. wie 3, aber unter sofortigem Einblasen von Dampf . . . . .	3	80
5. Zinkstaub in Eisessiglösung, Wasserbad, 4 Sdt.	4	—
6. wie 5, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Stunde auf freiem Feuer . . . . .	11	22
7. wie 5, 1 Stunde auf freiem Feuer . . . . .	11.6	—

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 144.

<sup>2)</sup> Ebert und Kleinert, loc. cit.

<sup>3)</sup> L. Grosjean, diese Berichte XXIII, 2370.

Nicht besser waren die Resultate für  $\beta$ , als im Kohlensäurestrom gearbeitet wurde; es ging aber aus diesen Versuchen hervor, dass eine kurze, energische Einwirkung auf gelöstes Dichlorid die besten Ausbeuten giebt. Bezüglich des  $\delta$ -Derivates aber zeigte sich die Reduction am ergiebigsten, wenn dafür gesorgt wurde, dass das gebildete Disulfhydrat möglichst schnell aller weiteren Einwirkung entzogen wurde (wahrscheinlich finden auch hier ähnliche Nebenreactionen statt, wie sie weiter unten für das  $\beta$ -Dichlorid auf Grund der Schiller-Otto'schen Arbeiten angedeutet sind). Es liess sich dies leider bei dem  $\beta$ -Derivat nicht in gleicher Weise ausführen, da dasselbe äusserst schwierig mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während das  $\delta$ -Disulfhydrat leicht damit übergeht.

Die weitere Verarbeitung fand genau in der von Ebert und Kleiner (loc. cit.) geschilderten Weise statt; war das Disulfhydrat mit Wasserdämpfen übergeblasen worden, so wurde es dem Destillat durch Schütteln mit Aether entzogen.

Die Ursache der geringen Ausbeute an  $\beta$ -Dichlorid mag allerdings in erster Linie darin zu suchen sein, dass sich das Disulfonchlorid im Allgemeinen chemischen Reactionen gegenüber äusserst beständig und unangreifbar zeigt, denn es konnte stets constatirt werden, dass ein grösserer Theil desselben intact geblieben war. Jedenfalls treten aber auch hier Nebenreactionen ähnlicher Art auf, wie sie von R. Schiller und R. Otto<sup>1)</sup> beobachtet wurden, d. h. es bilden sich gleichzeitig Disulfhydrat und Disulfinsäuren des Naphtalins nebeneinander und diese vereinigen sich dann unter Wasserabspaltung zu Naphtalinsulfiden. Da die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Dichlorid nur bei höherer Temperatur möglich und diese gerade geeignet ist, nach den Beobachtungen genannter Forscher, die eben angedeutete Bildung von Sulfiden zu begünstigen, wird diese Ansicht sehr wahrscheinlich. Sie wird fernerhin durch folgende Beobachtung unterstützt:

Wie schon oben gesagt, blieb bei der Einwirkung des Reduktionsgemisches stets ein grosser Theil des Dichlorides unangegriffen. Um daraus das Disulfhydrat zu extrahiren, wurde dieser Rückstand mit Alkohol, worin das  $\beta$ -Dichlorid fast unlöslich ist, heiss extrahirt. Um nun letzteres wieder benutzen zu können, sollte es zur Controle seiner Reinheit in heissem Benzol gelöst werden, zeigte sich aber so schwer darin, sowie auch in siedendem Eisessig löslich, dass eine Verschiedenheit vom Dichlorid unschwer zu erkennen war.

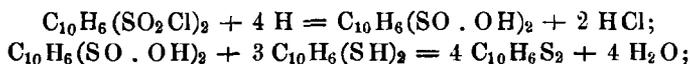
Der Körper war ferner nicht in Aether löslich, wohl aber in heissem Anilin und konnte daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden werden.

<sup>1)</sup> R. Schiller und R. Otto, diese Berichte IX, 1588.

Der Schmelzpunkt des mit Benzol ausgekochten Rohproductes (4 g Dichlorid gaben 1.2 g davon), sowie des durch Lösen in Anilin gereinigten war  $270^{\circ}$ , also bedeutend höher als der des Dichlorids ( $226^{\circ}$ ). Ammoniak war beim Kochen damit ohne Einwirkung, es hatte sich also kein Zwischenproduct etwa der Form  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} SO_2Cl \\ SH \end{smallmatrix}$  gebildet, was wir anfänglich für nicht unwahrscheinlich hielten, da die ersten, wohl noch nicht gehörig von anhängendem Dichlorid befreiten Proben, noch Chlor enthielten.

Bei der später erfolgten Reinigung verschwand der Chlorgehalt, hingegen war ein sehr bedeutender Gehalt an Schwefel leicht nachzuweisen. Eine Bestimmung desselben ergab: 34.1 pCt. Schwefel (durch Schmelzen mit NaOH + NaNO<sub>3</sub> bestimmt).

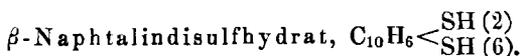
Ein Naphtalindisulfid der Formel:  $C_{10}H_6S_2$  würde einen Gehalt von 33.7 pCt. haben und könnte sich dasselbe recht gut nach den Schemata:



bilden.

Einer besonderen Beachtung schien aber concentrirte Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor als Reductionsmittel für das widerstandsfähige  $\beta$ -Dichlorid werth zu sein und wurden daher damit einige Versuche angestellt.

Bei mehrwöchentlichem Stehen einer entsprechenden Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wurde keine Einwirkung erzielt, wohl aber liess sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $150^{\circ}$  Disulfhydrat (resp. Bleimercaptid) isoliren, dem aber stets Naphtalin beigemischt war. Bei 24 stündigem Erhitzen auf  $180^{\circ}$  war überhaupt nur Naphtalin entstanden und die höchste, auf diese Weise erzielte Ausbeute belief sich auf 2.6 pCt. der Theorie an Disulfhydrat (10 stündiges Erhitzen auf  $180^{\circ}$ ).



Das freie  $\beta$ -Disulfhydrat bildet schöne, glänzende farblose Schüppchen von schwachem, eigenthümlichen Geruch. Schmp.  $177 - 178^{\circ}$ .

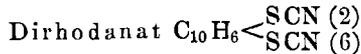
Es ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser löslich und schwer mit Dampf flüchtig. Es sublimirt unter schwacher Verkohlung in leichten, glänzenden Flöckchen.

Mit Blei-, Kupfer-, Platinsalzen bildet es hell- bis dunkelgelbe, mit Silber- und Quecksilbersalzen weisse, flockige Niederschläge.

Eine durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 33.21 pCt. Schwefel; Theorie 33.33 pCt.

$\beta$ -Naphtalindirhodanat (2—6).

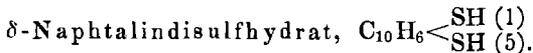
Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf das in Alkohol suspendirte, fein zerriebene Bleimercaptid (welches keine besonderen, zu einer Beschreibung herausfordernden Eigenschaften besass), wurde das



hergestellt. Es repräsentirt, durch vorsichtiges Eindunsten des Alkohols gewonnen, eine farblose, geruchlose, aus verfilzten Nadeln bestehende Masse. Beim Versuche es zu sublimiren trat Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt lag bei 96°. In Alkohol, Aether, Eisessig ist es löslich, nicht aber in Wasser.

Kaliumsulfhydrat und Salzsäure gegenüber zeigte es genau dasselbe Verhalten wie das  $\alpha$ -Dirhodanat (l. c.), es konnte also von einer Analyse, da das Material sehr knapp war, Abstand genommen werden

Neu war die Anwendung von Bromcyan zum Zwecke der Rhodanatbildung; sie hat die Annehmlichkeit, dass das Agens genau abgewogen werden kann, da die Einwirkung genau quantitativ verläuft. Da aber der Endpunkt der Reaction nicht durch einen Farbenwechsel wie bei Anwendung von Chlorcyan erkennbar ist, indem Bleimercaptid und Bromblei ziemlich eine Nüance besitzen und überdies das Arbeiten mit Bromcyan nicht gerade angenehm genannt werden kann, indem es die Schleimhäute bedeutend mehr angreift wie Chlorcyan, so ist letzteres für gedachten Zweck empfehlenswerther.



Das reine Präparat stellt weisse, bei längerem Liegen (besonders in feuchtem Zustand) gelblich werdende, silberglänzende Blättchen dar, von schwachem, specifischen Sulfhydratgeruch, der immerhin stärker auftritt, wie bei dem  $\beta$ -Derivat. Es ist sublimirbar, schmilzt bei 103°.

In Alkohol, Aether, Benzol, salzsäurehaltigem Wasser ist es leicht löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Umkrystallisiren scheidet es sich ölarartig ab und erstarrt erst später krystallinisch. Die Mercaptide gleichen denen des  $\beta$ -Disulphhydrates.

Die Theorie verlangt		Gefunden
C <sub>10</sub>	62.50	62.80 pCt.
H <sub>6</sub>	4.17	4.30 »
S <sub>2</sub>	33.33	33.03 »

## Derivate von Naphtolsulfosäuren.

Ganz interessante Körper wären Sulfhydrate von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH.SH gewesen, doch sind alle auf ihre Darstellung hinielende Versuche ohne positive Resultate verlaufen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Salze von  $\alpha$ -Naphtholsulfonsäure wurde von Claus und Oehler<sup>1)</sup>, auf die von  $\beta$ -Naphtholsulfonsäure von Claus und Zimmermann<sup>2)</sup> studirt. Wir haben die Versuche genannter Forscher wiederholt und können ihre Angaben nur bestätigen.

$\alpha$ - $\beta$ -Naphtholsulfosäure 1—2.

Aus Schäffer'scher  $\alpha$ -Naphtholsulfonsäure erhielten wir, genau nach oben citirten Angaben anleitend, ebenfalls eine unkrystallisirbare, syrupartige Masse, welche durch viel Zinkstaub und sehr starke Salzsäure (es war dies noch die beste unter vielen sonst ausprobirten Methoden) in möglichst geschlossenem Kolben auf dem Wasserbade reducirt wurde. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung mit alkoholischem Bleiacetat ein dunkelgelbes Mercaptid gefällt. Letzteres bräunte sich beim Auswaschen und Trocknen und wurde zuletzt fast schwarz. Es wurde versucht, von einem etwas reiner aussehenden Präparat durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff den Bleigehalt zu bestimmen und wurden so 52.1 pCt. Blei gefunden.

Eine Verbindung:  $(C_{10}H_6OHS)_2Pb$  würde 36 pCt., hingegen eine:  $C_{10}H_6\langle\overset{O}{S}\rangle Pb$  54 pCt. Pb verlangen. Statt eines gut charakterisirten Sulphydrates aber liessen sich aus dem Alkohol, in dem das Mercaptid suspendirt gewesen war, nur braune Schmiere isoliren, welche aller Versuche, sie zur Krystallisation zu bewegen, spottete. Keine besseren Erfolge hatten Versuche, das Mercaptid mit wässrigem Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Sulphydrat durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnen.

Noch ungünstiger gestalteten sich die Verhältnisse bei Anwendung von  $\beta$ - $\beta$ -Naphtholsulfonsäure, 2—6, Schäffer's  $\beta$ -Säure.

Wenngleich wir bei Reduction der, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das naphtholsulfosaure Natron entstehenden teigigen Masse unzweifelhaft Spuren von Sulphydrat resp. Bleimercaptid constatiren konnten, waren dieselben doch so gering, dass sich damit absolut nichts anfangen liess.

Endlich wurde noch die

$\alpha$ - $\alpha$ -Naphtholsulfosäure 1—4

aus Naphthionsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die Resultate schlossen sich eng an die negativen, bei Anwendung der  $\alpha$ - $\beta$  beobachteten an.

Zürich, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 312.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1477.