

herige Erfahrung, dass die aus zwei asymmetrischen Componenten gebildeten Salze sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden können, genügt dafür sicher nicht. Dass man die zunächst nur für die complicirten Enzyme festgestellte Thatsache bald auch bei einfacheren asymmetrischen Agentien finden wird, bezweifle ich ebensowenig wie die Brauchbarkeit der Enzyme für die Ermittlung der Configuration asymmetrischer Substanzen.

Die Erfahrung, dass die Wirksamkeit der Enzyme in so hohem Grade durch die moleculare Geometrie beschränkt ist, dürfte auch der physiologischen Forschung einigen Nutzen bringen. Noch wichtiger für dieselbe aber scheint mir der Nachweis zu sein, dass der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Thätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in Bezug auf moleculare Asymmetrie thatsächlich nicht besteht. Dadurch wird insbesondere die von Berzelius, Liebig u. A. so häufig betonte Analogie der »lebenden und leblosen Fermente« in einem nicht unwesentlichen Punkte wieder hergestellt. —

Bei der Ausführung obiger Versuche habe ich mich der eifrigen und geschickten Beihülfe des Hrn. Dr. Paul Rehländer erfreut. Ferner bin ich für die Ueberlassung von reingezüchteten Hefen den HH. Dr. H. Thierfelder, Prof. M. Delbrück und Dr. O. Reinke zu grossem Danke verpflichtet.

546. Rob. Henriques: Ueber Thioderivate des β -Naphtols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Studien, die auf einem vollkommen anderen Gebiete liegen, haben mich veranlasst, die Einwirkung des gewöhnlichen Halbchlorschwefels, S_2Cl_2 , auch auf verschiedene Körperklassen der aromatischen Reihe zu studiren, und es hat sich dabei gezeigt, dass dieses Reagens in erster Linie mit Phenolen und Phenoläthern in glatter Weise derart reagirt, dass das gesammte Chlor in Form von Salzsäure abgespalten wird, während der Schwefel in organische Bindung tritt. Genauer ist nun die Umsetzung zwischen β -Naphtol und Chlorschwefel verfolgt worden; über die dabei erhaltenen Resultate geben die folgenden Zeilen Rechenschaft.

Man leitet die in Rede stehende Reaction, die sich zwischen 2 Molekülen Naphtol und 1 Molekül Chlorschwefel abspielt, am besten wie folgt. β -Naphtol wird in der fünffachen Menge Chloroform gelöst und in die beim Erkalten zu einem Brei erstarrende Masse die theoretische Menge Chlorschwefel, mit Chloroform verdünnt, eingetröpfelt.

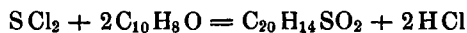
Unter ganz geringer Erwärmung entweichen Ströme von Salzsäuregas, und überlässt man schliesslich die Masse einige Stunden der Ruhe, so ist die Reaction beendet und der gesammte Chlorschwefel verschwunden. Man trennt nun den dicken Krystallbrei von der bräunlich gefärbten Chloroformlösung, wäscht mit wenig Chloroform nach und trocknet den Rückstand, der etwa 85 pCt. vom Gewicht angewandten Naphtols beträgt und eine gelblich-weiße krystallinische Masse darstellt. Dieselbe besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, die man durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte trennt. Es gehen dabei ungefähr 15 pCt. mit intensiv gelber Farbe in Lösung, während der Rückstand, der das Hauptproduct der Reaction repräsentirt, fast weiss zurückbleibt und durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol, Eisessig oder Essigäther gereinigt, in Gestalt farbloser, gut ausgebildeter kleiner Krystalle vom Schmp. 211° erhalten wird. Dieser Körper entspricht der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Die zweite, in dem Schwefelkohlenstoff gelöste Verbindung krystallisirt aus der concentrirten Lösung in grossen, schwefelgelben, bei 141° schmelzenden Krystallen fast rein aus und zeigt sich nach der Formel $C_{10}H_7S_2O$ zusammengesetzt. Im Chloroform ist endlich ein dritter Körper enthalten, dessen Reinigung grössere Schwierigkeiten bietet, da das Lösungsmittel nebenbei noch etwas von der zweiten Verbindung, unzersetztes Naphtol, geringe Mengen verharzter Producte und endlich freien Schwefel enthält.

Man dampft deshalb das Chloroform ab, löst in kochendem Alkohol und fällt mit alkoholischer Bleiacetatlösung die unlöslichen Bleisalze der geschwefelten Naphtole aus, setzt diese aus ihren mit Alkohol gewaschenen Bleisalzen durch Salzsäure in Freiheit und trocknet das hellgelbe Krystallgemisch. Durch öfteres Krystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Essigäther trennt man die neue, dritte Verbindung von der ihr beigemischten zweiten und erhält sie so in Form feiner gelber Nadeln, die in den Lösungsmitteln weit löslicher sind, als die beiden ersten Verbindungen, bei 166° schmelzen und nach der Formel $C_{10}H_7SO$ zusammengesetzt sind.

Die so erhaltenen Schwefelverbindungen zeigen alle drei den Charakter der Phenole; sie lösen sich in ätzenden Alkalien, und zwar der erste mit ganz schwach, die beiden anderen mit intensiv gelber Farbe. In kohlsauren Alkalien und Ammoniak ist die erste, bei 211° schmelzende Substanz gar nicht, die beiden anderen Verbindungen ziemlich erheblich löslich, diese lassen sich aber mit Aether der Lösung unverändert entziehen. Ja selbst in Boraxlösung ist der dritte Körper vom Schmp. 166° noch reichlich, der zweite vom Schmp. 141° schwerer löslich, während sie beide in Wasser vollkommen unlöslich sind. Charakteristisch sind für alle drei Thioverbindungen die Bleisalze, in Wasser und in Alkohol unlösliche

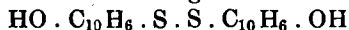
Niederschläge, die man durch Versetzen alkoholischer Lösungen der Substanzen mit alkoholischer Bleizuckerlösung erhält. Die Farbe des Bleisalzes der ersten Verbindung (S. P. 211°) ist schwach gelblich, während die beiden anderen von orangerother Farbe sind. Auf höhere Temperatur erhitzt spalten alle diese Verbindungen Naphtol ab unter Hinterlassung eines kohligten Rückstandes.

Die Constitution der beschriebenen drei Thioderivate konnte nun leicht aufgeklärt werden. Schon die Zusammensetzung des ersten derselben zeigte, dass ein Schwefel- auf zwei Naphtolreste eingetreten war, und da die Formeln des Bleisalzes, sowie der Acetylverbindung zugleich zeigten, dass der Körper zweibasisch war, so war für ihn die Formel $S(C_{10}H_6OH)_2$ äusserst wahrscheinlich gemacht. Dieselbe wird dadurch sicher bewiesen, dass dieselbe Verbindung durch Behandeln von Schwefeldichlorid mit β -Naphtol erhalten werden konnte. Bei der nach der Formel



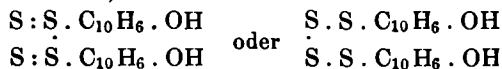
glatt verlaufenden Reaction ist die Bildung der Substanz ziemlich quantitativ. Die Bestimmung des Moleculargewichtes endlich bestätigte ebenfalls diese Formel. Ueber eine dritte und vierte Darstellungsmethode des als Dioxydinaphtylsulfid anzusprechenden Körpers weiter unten.

Die Formel der dritten, bei 166° schmelzenden Verbindung entspricht, wie die Bestimmung des Moleculargewichtes zeigte, nicht dem einfachen Werth $C_{10}H_7SO$, sondern dem doppelten, $C_{20}H_{14}S_2O_2$. Da ausserdem die Analyse ihres Bleisalzes, das auch hier normal zusammengesetzt ist, und der Acetylverbindung zeigte, dass auf jedes Schwefelatom eine saure Gruppe vorhanden ist, auch das Verhalten bei hoher Temperatur auf die Gegenwart unveränderter Naphtolreste hinweist, so ist die Formel eindeutig als



festgelegt; der Körper ist als Dioxydinaphtyldisulfid zu bezeichnen.

Die zweite, bei 141° schmelzende Thioverbindung endlich ergab bei der Bestimmung der Dampfdichte ebenfalls Werthe, die auf die verdoppelte Formel $C_{20}H_{14}S_4O_2$ gut stimmten, und da hier das Bleisalz und die Acetylverbindung je eine Hydroxylgruppe auf je zwei Atome Schwefel anzeigten, so ist jene Formel in $(S_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ aufzulösen. Ob nun dem Körper, der als Dithio-dioxydinaphtyl-disulfid bezeichnet wird, die Constitution

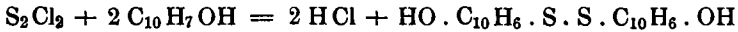


zuzuschreiben ist, muss unbestimmt bleiben. Die erstere dieser Formel wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass es gelang, diese Verbindung durch Schwefeladdition an den vorher geschilderten Körper



zu erhalten. Das Dithio-dioxydinaphtyldisulfid gehört hiernach einer als Persulfide anzusprechenden Gruppe von Körpern an.

Nunmehr ist auch die Art der Einwirkung des Chlorschwefels auf das β -Naphthol vollkommen verständlich. Die a priori zu erwartende Wechselwirkung



findet statt, aber nur in untergeordneter Weise. Daneben wirkt der Chlorschwefel der Hauptsache nach wie ein Gemisch von $\text{SCl}_2 + \text{S}$; es entsteht als Hauptproduct der Körper $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$ und der freie Schwefel wird theils als solcher abgespalten, theils addirt er sich der Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ an und bildet mit dieser das 4 Schwefelstoffatome enthaltende Derivat $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_4\text{O}_2$.

Dioxydinaphtylsulfid.

Dasselbe bildet farblose und durchsichtige, kleine, rundum ausgebildete Krystalle von starkem Glanz. Aus sehr concentrirter alkoholischer oder Essigäther-Lösung erhält man mitunter lange, seidenglänzende Nadeln, die aber mit der Zeit in dem Lösungsmittel von selbst in die erste Modification übergehen. Schmelzpunkt beider Modificationen 211° . Das Dioxydinaphtylsulfid ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in siedendem Alkohol oder Eisessig und am leichtesten in Essigäther und in Amylalkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_2$.

Procente: C 75.47, H 4.40, S 10.07.

Gef. » » 75.23, » 4.85, » 10.25, 10.32, 10.33.

Von den Schwefelbestimmungen ist die erste mit Substanz ausgeführt, die mit Halbchlorschwefel, die zweite mit solcher, die mit Schwefeldichlorid erhalten wurde, während die dritte mit der Verbindung erhalten wurde, die aus Naphthol durch Kochen mit Schwefel in alkalischer Lösung entsteht (s. u.).

Die Bestimmung des Moleculargewichts wurde nach der Siedepunktmethode in Essigäther ausgeführt und ergab:

Theorie: 318.

Gef.: 350.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung beim Erwärmen langsam mit blaugrüner Farbe gelöst. Silbersalze spalten aus ihr in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung kein Schwefelsilber ab. Mit Diazverbindungen combinirt sich das Dioxydinaphtylsulfid momentan. Es entstehen so aber die normalen Azofarbstoffe des Naphthols, während der Schwefel abgespalten wird. Es wird hierdurch wahrscheinlich, dass der Schwefel an derselben Stelle des Naphthalinringes, wie der Stickstoff der Azofarbstoffe sitzt, in α_1 .

Das Bleisalz ist unlöslich in Alkohol und Wasser; es bildet einen schwach gelben, amorphen Niederschlag, dessen Entstehung bereits erwähnt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2Pb$.

Procente: Pb 39.58.

Gef. » » 39.61.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron wird der Körper unschwer acetylirt. Die Acetylverbindung, die beträchtlich leichter löslich ist, als ihre Ausgangssubstanz, krystallisirt aus Eisessig in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 193° .

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6O \cdot C_2H_3O)_2S$.

Procente: S 7.96.

Gef. » » 8.14.

Besonders charakteristisch für das Dioxidydinaphtylsulfid ist sein Oxydationsproduct, das beim Versetzen der alkalischen Lösung mit rothem Blutlaugensalz momentan als ziegelrother Niederschlag ausfällt, und auf das ich weiter unten zurückkomme.

Dithiodioxidydinaphtyldisulfid.

Der Körper, dessen Isolirung oben bereits beschrieben wurde, bildet grosse, schwefelgelbe, flächenreiche Krystalle vom Schmelzpunkt 141° . Er ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether ziemlich leicht, etwas schwieriger in Alkohol löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}S_4O_2$.

Procente: C 57.97, H 3.38, S 30.91.

Gef. » » 57.77, » 3.71, » 30.68.

Die Moleculargrösse wurde vermitteltst der Siedepunktmethode mit Chloroform bestimmt:

Theorie: 414.

Gef.: 403.

Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung scheidet beim Kochen mit Silberlösung Schwefelsilber ab. In Alkalien löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe.

Bleizucker fällt aus seiner alkoholischen Lösung das orange-farbene Bleisalz, $C_{20}H_{12}S_4O_2Pb$.

Analyse: Ber. Procente: Pb 33.44.

Gef. » » 33.08.

Mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron acetylirt sich die Verbindung leicht. Das Acetylproduct krystallisirt aus Eisessig oder Essigäther in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 164° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_4O_2(C_2H_3O)_2$.

Procente: S 25.70.

Gef. » » 25.38.

Die Verbindung wurde auch erhalten durch längeres Kochen des um 2 Schwefelatome ärmeren Dioxidydinaphtyldisulfids in Aetzalkali-Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefel. Doch geht die Schwefel-

addition unter diesen Umständen nur äusserst langsam vor sich, und es bleiben stets erhebliche Mengen des Ausgangsproductes unverändert. Durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wurden die beiden Thioverbindungen getrennt.

Dioxydinaphtyldisulfid.

Das Dioxydinaphtyldisulfid ist in allen organischen Lösungsmitteln reichlich löslich und wird in weichen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 166° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 68.57, H 4.00, S 18.28.

Gef. » » 68.71, » 3.84, » 18.56.

Es acetylirt sich ebenso wie die vorige Verbindung und liefert ein Acetylproduct, das noch schwerer löslich ist, als das dort beschriebene, bei 194° schmilzt, übrigens aber jenem vollständig gleicht.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_2O_2(C_2H_3O)_2$.

Procente: S 15.29.

Gef. » » 14.95.

Das Bleisalz ist orangefarben und gleicht dem des schwefelreicheren Körpers durchaus.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}S_2O_2Pb$.

Procente: Pb 37.30.

Gef. » » 37.48.

Auch diese Verbindung spaltet mit Silberlösungen Schwefelsilber ab. Die Bestimmung des Moleculargewichts (Siedepunktmethode, Chloroform) ergab folgende Werthe:

Theorie: 350. Gef.: 377, 366.

Thioderivate des β -Naphtols sind — vom eigentlichen Thionaphtol, $C_{10}H_7.SH$, abgesehen — auch schon früher gewonnen worden. Im D. R.-P. 35788 wird, von Dahl & Co. in Barmen, die Entstehung einer Schwefelverbindung aus Naphtol durch Erhitzen mit Schwefel und Bleioxyd auf $180 - 200^{\circ}$ beschrieben, die bei 214° schmelzen soll, auf deren Zusammensetzung aber nicht näher eingegangen wird. Später hat dann M. Lange¹⁾ durch Kochen von Naphtol in alkalischer Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefel zwei Schwefelverbindungen erhalten, von denen die erste, überwiegend entstehende als ein weisser, in Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 210° beschrieben wird. Nach einer vollständigen; gut stimmenden Analyse wird ihm die Formel $S_2(C_{10}H_6OH)_2$ zugeschrieben und ausserdem nachgewiesen, dass er mit der Dahl'schen Verbindung identisch sei. Die grosse Aehnlichkeit dieses Körpers mit meinem um ein Schwefelmolekül ärmeren Dioxydinaphtylsulfid liessen mich vermuthen, dass hier die gleiche Substanz vorläge, und

¹⁾ Diese Berichte 21, 260.

in der That konnte ich mich durch Wiederholung der Lange'schen Versuche überzeugen, dass meine Vermuthung gerechtfertigt war. Die überaus charakteristische Reaction mit rothem Blutlaugensalz zeigte sofort, dass Lange's Disulfid nichts anderes als mein Monosulfid war, und eine Schwefelbestimmung, die oben bereits aufgeführt wurde, bestätigte dies Ergebniss. Woher die Fehler von etwa 8 pCt. Schwefel und 7 pCt. Kohlenstoff in Lange's Analysen rühren, weiss ich nicht. Ausserdem beschreibt Lange noch ein zweites Thioderivat vom Schmelzpunkt $160 - 170^{\circ}$, für dessen Constitution er die Wahl zwischen den Formeln $S_2(C_{10}H_6OH)_2$ und $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ offen lässt. Dieser Körper hat sich mit meinem Dioxydinaphtyldisulfid als vollkommen identisch erwiesen, wogegen auch ich die Bildung des höchstgeschwefelten Thioderivats, des Dithiodioxydinaphtyldisulfids, in dem nach Lange dargestellten Körpergemisch nicht auffinden konnte. Nach den oben mitgetheilten Versuchen ist es aber unzweifelhaft, dass sich auch diese Verbindung unter Umständen, besonders bei Anwendung von mehr Schwefel, wird in dem Reactionsproduct auffinden lassen.

Ganz neuerdings haben Loth und Michaelis ¹⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Naphtoläther die Verbindung $S(C_{10}H_6OC_2H_5)_2$ gewonnen. Dieselbe ist jedenfalls als Aethyläther meines Dioxydinaphtylsulfids zu bezeichnen. Uebrigens reagiren auch Chlorschwefel und Naphtoläther in ganz glatter Weise auf einander und werden jedenfalls den gleichen Körper erzeugen.

Von den Umsetzungsproducten der beschriebenen drei Thioverbindungen sind weitaus am interessantesten diejenigen des ersten, des Dioxydinaphtylsulfids, und zwar steht hier obenan das Oxydationsproduct dieses Körpers, dessen bereits kurz Erwähnung geschah.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Dioxydinaphtylsulfid mit rother Blutlaugensalzlösung, so fällt momentan ein ziegelrother voluminöser Niederschlag, der als ein ausgezeichnetes Reagens auf die Ausgangssubstanz zu bezeichnen ist. Die anderen Thioderivate des Naphtols geben ebenso behandelt lediglich gelblich-weiße Ferricyanverbindungen. Die Menge Blutlaugensalz, die zur vollständigen Bildung des rothen Körpers erforderlich ist, entspricht, wie quantitativ festgestellt wurde, einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül des Sulfids. Die neue Verbindung wurde vorläufig bezeichnet als

Dehydrodioxydinaphtylsulfid.

Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus Aether, Eisessig oder Alkohol um, in welchen

¹⁾ Diese Berichte 27, 2546.

Lösungsmitteln er reichlich löslich ist. Man erhält den Körper so in grossen, hochrothen Krystallen. Schmelzpunkt: 155° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2$.

Procente: C 75.95, H 3.80, S 10.12.

Gef. » » 76.12, » 4.19, » 10.29, 10.33.

Moleculargewicht:

Theorie: 316.

Gef.: 305, 301.

Die Verbindung ist mithin durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome entstanden, und zwar müssen dieselben den Hydroxylgruppen entnommen sein, da der Dehydrokörper keine sauren Eigenschaften mehr zeigt, sondern vollkommen neutral ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelblauer Farbe.

Nicht nur die Körperfärbung der Verbindung, sondern auch manche andere Eigenschaft derselben gemahnen an die Klasse der Chinone. So reagirt er äusserst leicht mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Mit dem ersten Reagens ist es mir allerdings bisher nicht gelungen, zu analysenreinen Derivaten zu gelangen, stets tritt Verschmierung ein, ob man nun mit freiem, essigsaurem oder salzsaurem Hydroxylamin operirt. Dagegen geht die Umsetzung mit Phenylhydrazin vollkommen glatt vor sich, und es bildet sich ein Hydrason, das aber nicht, wie bei den Chinonen der Fall, durch Austausch eines Sauerstoffs durch den Phenylhydrazinrest entsteht, sondern in dem zwei-derartige Reste beide Sauerstoffatome ersetzt haben.

Dihydrason des Dehydrodioxydinaphtylsulfids.

Man erhält dasselbe am einfachsten, wenn man eine kochende Lösung des Dehydrokörpers in Eisessig mit seinem gleichen Gewicht an Phenylhydrazin versetzt. Unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit erstarrt die Masse alsbald zu einem dicken Brei ziegelrother Nadeln, deren Gewicht fast dem der angewandten Ausgangssubstanz gleichkommt. Sie stellen das Hydrason in nach dem Abfiltriren und Auswaschen durchaus reiner Form dar. Das so gewonnene Hydrason ist in allen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer löslich als die Ausgangssubstanz.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5)_2S$.

Procente: C 77.42, H 4.84, S 6.45.

Gef. » » 77.78, » 5.06, » 6.66.

Schmelzpunkt: 184° .

i-Dioxydinaphtylsulfid.

Das Dehydrodioxydinaphtylsulfid lässt sich sehr leicht wieder reduciren, am glattesten durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub. Das Reactionsproduct krystallisirt aus der filtrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung in langen, hellgelb gefärbten Nadeln aus.

deren Zusammensetzung dieselbe ist wie die des Dioxydinaphtylsulfids.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2$.

Procente: C 75.47, H 4.40, S 10.07.

Gef. » » 75.35, » 4.47, » 10.16.

Trotzdem ist die neue Verbindung von diesem Körper vollkommen verschieden: Sie ist gelb, schmilzt fast 60° niedriger, bei 152° , ist im Unterschied zu jener Verbindung leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt stets in Nadeln, und giebt eine ebenfalls gelbe, in kleinen kurzen Kryställchen schmelzende Acetylverbindung vom Schmelzpunkt $147-148^\circ$. Trotzdem ist auch die neue Verbindung ein zweibasisches Phenol, wie die Analyse des gelblichen Bleisalzes ergiebt, das demjenigen des Dioxydinaphtylsulfids vollkommen gleicht und ebenso dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2Pb$.

Procente: Pb 39.58.

Gef. » » 39.35.

Auch die Moleculargrösse entspricht dieser Formel durchaus:

Theorie: 318.

Gef.: 309, 322.

Durch rothes Blutlaugensalz wird die neue Verbindung leicht wieder zu dem rothen Dehydrokörper oxydirt. Versetzt man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so fällt ein weisses Silbersalz aus.

Diese vom Dioxydinaphtylsulfid so verschiedene Verbindung lässt sich nun aber mit grösster Leichtigkeit in dieselbe zurückverwandeln. Es genügt, ihre Lösung in Aetzalkalien einige Zeit zu kochen, um beim Ansäuern das schwer lösliche ursprüngliche Isomere zurückzuerhalten, das, mit Alkohol gewaschen, sofort den richtigen Schmelzpunkt 211° zeigt. Diesem Verhalten entspricht auch vollkommen dasjenige gegen Diazoverbindungen. Versetzt man die kalt bereitete alkalische Lösung mit Diazosulfanilsäure, so tritt keine Farbstoffbildung ein, lässt man dann aber das Gemisch einige Zeit stehen, so färbt es sich bald intensiv roth, indem unter Schwefelaustritt die Azoverbindung des Naphtols entsteht.

Dinaphtylenthiophen.

Am schwerwiegendsten unterscheidet sich die als *i*-Dioxydinaphtylsulfid bezeichnete Verbindung von ihren normalen Isomeren durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Wie dieses, so geht auch jenes mit intensiv blau-grüner Farbe allmählich in Lösung, nur dass das neue Isomere bedeutend leichter, schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird. Dabei tritt aber hier eine Condensation eigenthümlicher Art ein, und es bildet sich ein sauerstofffreier, neutraler Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6)_2S$. Aus dem gewöhnlichen Dioxydinaphtylsulfid entsteht diese Verbindung auch nicht

einmal spurenweise. Da dieser sauerstofffreie Körper seinerseits von Schwefelsäure leicht weiter verändert wird, so thut man wohl, zur Erzielung guter Ausbeuten genau folgende bisher am besten befundene Versuchsbedingungen inne zu halten.

Man übergiesst *i*-Dioxydinaphtylsulfid mit der 20fachen Menge englischer Schwefelsäure und erwärmt das Gewicht rasch unter fortwährendem Schütteln auf 100°, wobei reichliche Mengen schwefeliger Säure entweichen. Alsdann entfernt man sofort die Flamme und überlässt die Masse freiwilliger Erkaltung. Ist diese eingetreten, so verdünnt man mit Wasser, wobei eine graublau, harzige Masse ausfällt, und übersättigt nun direct mit Natronlauge. Dabei gehen alle Schmierer und etwas unangegriffen gebliebene Ausgangssubstanz mit brauner Farbe in Lösung, und es bleibt die neue Verbindung fast rein als hellgelbes Krystallpulver zurück. Die Ausbeute beträgt unter diesen Umständen bis zu 60 pCt. von der Ausgangssubstanz.

Die so erhaltene Substanz, die als Dinaphtylthiophen bezeichnet wird, ist ziemlich schwer in Aether und Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in eigelben, leichten Nadelchen vom Schmp. 147° aus. Sie ist vollkommen neutral und lässt sich, im Gegensatz zu allen bisher behandelten Thiokörpern, unzersetzt destilliren. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit blau-grüner Farbe.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6)_2S$.

Procente: C 84.51, H 4.22, S 11.27.

Gef. » » 84.93, » 3.69, » 11.55.

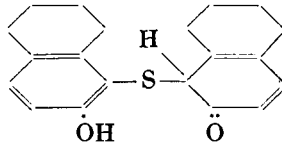
Wie ist nun die Constitution des Oxydationsproductes von dem gewöhnlichen Dioxydinaphtylsulfid und der davon sich ableitenden Verbindungen zu erklären? Für das erstere, das Dehydrodioxydinaphtylsulfid, sind mehrere Formeln discutabel. Es konnte die Oxydation von $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ derartig erfolgen, dass sich ein Körper $O : S(C_{10}H_6)_2O$ bildet, also ein Sulfoxyd. Diese Formel würde aber voraussetzen, dass die beiden Naphtolreste sich unter Wasseraustritt mit einander verbänden, eine Reaction, die mittels wasserentziehender Mittel auf keine Weise zu erreichen war. Vollends fällt die Möglichkeit dieser Constitution aber durch die Ergebnisse der Reduction, da dieselbe offenbar für den Fall der Richtigkeit obiger Formel zu einer einbasischen Verbindung $O : S < \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6 \cdot OH \end{matrix}$ hätte führen müssen.

Die an die Chinone gemahnenden Eigenschaften des Oxydationsproductes liessen ferner eine beim Oxydiren erfolgende Umlagerung

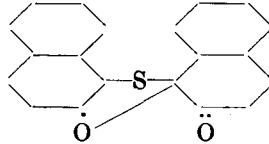
zu $S < \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_6 < \overset{\cdot}{O} \end{matrix}$ möglich erscheinen, wonach der Körper ein substi-

tuirtes Naphtochinon wäre. Stimmt hierzu aber schon das Verhalten gegen Phenylhydrazin nicht, das dann wohl, wie im Naphtochinon nur ein Sauerstoffatom hätte ersetzen dürfen, so waren vor allem die Eigenschaften des Reductionsproducts auf keine Weise mit denen eines substituirten Naphtohydrochinons zu vereinen, weder die Beständigkeit gegen Metallsalzlösungen, noch vor allem die Abspaltung beider Hydroxylgruppen mit Schwefelsäure.

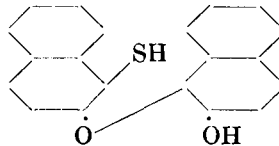
Eine dritte Möglichkeit bestand darin, dass das Dioxydinaphtylsulfid beim Oxydiren hätte in der tautomereren Form



reagiren können. Alsdann hätte das Oxydationsproduct

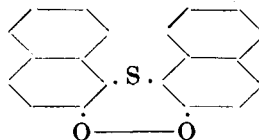


und daraus durch Reduction ein Körper



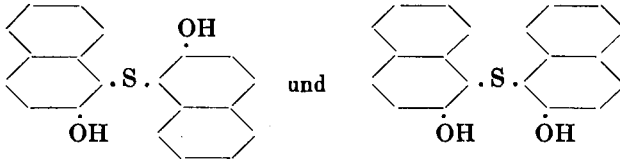
sich bilden können. Es würde dann aber die erstaunliche Thatsache vorliegen, dass ein Körper $O \begin{matrix} \leftarrow C_{10}H_6 \cdot OH \\ C_{10}H_6 \cdot SH \end{matrix}$ durch einfaches Kochen mit Alkali in das isomere $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ überginge, was der Festigkeit, mit der derartige Brücken-Sauerstoff- resp. Schwefelatome gebunden sind, durchaus widerspräche. Uebrigens trägt auch diese Formel dem Verhalten gegen Schwefelsäure durchaus nicht Rechnung.

So bleibt denn, da doch die Oxydation die sauren Gruppen beseitigt, nur eine vierte, anscheinend die einfachste Möglichkeit bestehen, dass nämlich beim Abspalten der zwei Wasserstoffatome aus $S(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ die beiden Sauerstoffatome mit einander in Bindung treten, und so ein siebengliedriger Ring entsteht, wie ihn das Schema aufweist:



Dehydrodioxydinaphthylsulfid.

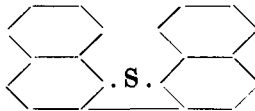
Durch Reduction einer solchen Verbindung kann aber stets nur ein mit dem ursprünglichen Dioxydinaphtylsulfid structuridentisches zweiatomiges Phenol gebildet werden. So bleibt, soviel ich sehen kann, nur eine Möglichkeit bestehen, dass wir nämlich hier zwei stereoisomere Dioxydinaphtylsulfide vor uns haben, deren Verschiedenheit sich durch die Schemata kennzeichnet:



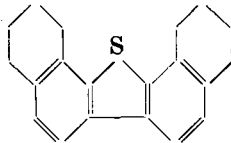
normales Dioxydinaphtylsulfid.

i-Dioxydinaphtylsulfid.

Diese Formeln, denen keine Eigenschaft der beschriebenen Körper widerspricht, würden also die Oxydation derart erklären, dass im ursprünglichen »Anti«-Sulfid durch die beim Oxydiren erfolgende Bindung der beiden Sauerstoffe der eine Naphtalinring gleichsam herumklappt, und so ein Körper entsteht, der befähigt ist, beim Reduciren in die »Syn«-form überzugehen. Die Abspaltung der beiden Hydroxylgruppen aus dieser Verbindung, ebenso wie die Unmöglichkeit der gleichen Reaction bei den Isomeren, liesse sich dann leicht verstehen; es würde im ersteren Fall entstehen:



oder anders geschrieben:



Dinaphylthiophen.

Ist diese Erklärungsweise richtig, so läge hier das erste Beispiel vor, dass bei einfachen Schwefelverbindungen Stereoisomerie beobachtet wurde, ebenso wie eine derartige verschiedene Gruppierung der Naphtalinringe gegen einander bisher nicht nachgewiesen wurde. Es seien daher die aufgestellten Formeln mit aller Reserve gegeben. Auch ich würde jede Deutung im geometrischen Sinne bevorzugen, wenn es mir möglich wäre, Formelbilder zu finden, die allen von mir beschriebenen Beobachtungen entsprächen, was nicht der Fall. Durch das Studium der Oxydationsproducte der neuen Verbindungen hoffe ich, die gegebenen Formeln weiter stützen zu können.

Zum Schluss sei erwähnt, dass es mir bisher nicht gelungen ist, ähnliche Oxydationsproducte von Thioverbindungen wie beim β -Naphtol

in anderen Reihen zu erhalten. Das wäre bei Körpern mit unbesetzter Parastellung ja weiter nicht auffallend, denn hier wäre es erklärlich, dass der Schwefel zur Hydroxylgruppe in 1.4-Stellung einträte, wodurch Ringbildung durch Oxydation ausgeschlossen wäre. Aber auch Substanzen, wo dies nicht der Fall, wie *p*-Kresol und Hydrochinon, bilden, nach vorläufigen Versuchen, Körper von ähnlichen Eigenschaften nicht.

Meinem Assistenten, Hrn. S. Minikes, der die meisten der vorstehend erwähnten Analysen ausgeführt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

547. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber die angebliche Nichtexistenz des Isopropylen-*p*-amidophenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. November.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Benzaldehyd auf *p*-Amidophenol¹⁾ machte E. Haegele die Beobachtung, dass sich die letztgenannte Verbindung in essigsaurer Lösung sehr leicht mit Aldehyden condensire und sich, wenn auch weniger leicht, mit Aceton umsetze²⁾. Hr. Haegele untersuchte dies Verhalten auf meine Veranlassung näher und kam zu dem Resultat, dass sich »Amidophenole und zwar namentlich die Paraverbindung fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren.«

Die Herren A. Hantzsch und H. Freese³⁾ suchten nun vor Kurzem auf diese Angabe hin ein Condensationsproduct des Methyläthylketons mit *p*-Amidophenol darzustellen, fanden jedoch, dass ein solches nicht erhalten werden kann, und wiederholten deshalb die Versuche Haegele's mit Aceton. Sie kommen zu dem Resultat, dass auch hier keine Condensation erfolgt. »Die auffälligen Beobachtungen Haegele's, wie die Wasserlöslichkeit, leichte Bildung des angeblichen Condensationsproductes u. a. m.« erklären sich nach ihnen dadurch, »dass eben gar keine Condensation stattgefunden hat.« »Nur bleibt«, wie die HH. Hantzsch und Freese fortfahren, »unerklärt, wie Haegele bei der Analyse die für das Condensationsproduct berechneten Zahlen gefunden hat.«

Da die Arbeit des Hrn. Haegele im hiesigen chemischen Institut auf meine Veranlassung ausgeführt war, so habe ich nicht versäumt,

1) Ann. d. Chem. 274, 244.

2) Diese Berichte 25, 2753.

3) Diese Berichte 27, 252S.