

Mononatriumsalz; nach obiger Vorschrift durch 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat ausfallend; hellgelb, enthält Krystallalkohol.

$C_{12}H_{11}O_6Cl_2Na, C_2H_6O$. Ber. Na 5.26. Gef. Na 5.10.

Aus der farblosen, ätherischen Lösung werden beim Einleiten von Ammoniak oder Aminen als saure Salze von deutlich gelber Farbe gefällt:

Mon ammoniumsalz.

$C_{12}H_{11}O_6Cl_2.NH_4$. Ber. NH_3 5.00. Gef. NH_3 4.90.

Die farblosen Trialkylammoniumsalze (vom Phenoltypus) entstehen analog; sie sind auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol absolut farblos und werden von Wasser nur schwer, aber natürlich mit gelber Farbe (also unter Atomverschiebung), gelöst.

Trimethylammoniumsalz: Blätter.

Ber. $N(CH_3)_3$ 15.44. Gef. $N(CH_3)_3$ 15.10.

Triäthylammoniumsalz:

Ber. $N(C_2H_5)_3$ 23.82. Gef. $N(C_2H_5)_3$ 24.01.

Tripopylammoniumsalz: Bildet besonders schöne, durchsichtige Blätter ohne jeden gelblichen Stich.

Die Versuche, aus diesen farblosen Salzen auch farblose Alkalisalze vom Phenoltypus zu erhalten, waren erfolglos.

495. Carl Schwalbe: Reduction von aromatischen Sulfosäuren zu Mercaptanen vermittelt Alkalisulphydrat.

(Eingegangen am 15. August 1906.)

Zur Darstellung von aromatischen Mercaptanen kommen zur Zeit zwei Methoden in Betracht. Die eine von Leuckardt¹⁾ angegebene beruht auf der Darstellung des Thionkohlen säureesters des Mercaptans aus Diazverbindung und Xanthogenat mit nachfolgender Verseifung des Esters. Die zweite Methode führt über das Sulfochlorid durch Zinkstaubreduction zum Mercaptan²⁾.

Vergegenwärtigt man sich die weitgehende Analogie zwischen Phenol und Mercaptan, ferner diejenige zwischen Natriumhydroxyd und Natriumsulphydrat, so liegt der Versuch nahe, vermittelt einer der üblichen Phenolschmelze ganz analogen Reaction unter Verwendung von Sulphydrat an Stelle von Hydroxyd von den Sulfosäuren zu den Mercaptanen zu gelangen.

In der That gelingt dies, wie ich zeigen werde, wenn man der leichten Zersetzlichkeit der Sulphydrate Rechnung trägt, die Reaction unter Druck vor sich gehen lässt, also eine Druckschmelze anwendet.

¹⁾ Leuckardt, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 179.

²⁾ Man vergleiche die vorzüglichen Vorschriften von Bourgeois, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 426 [1899].

Bei der grossen Zahl von Sulfosäuren, deren Ueberführung in Mercaptane Interesse bietet, besonders in einer Zeit, da man in den so werthvollen Schwefelfarbstoffen die Gegenwart von Sulfhydrylgruppen mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen hat ¹⁾, habe ich mich bisher auf einige wenige Fälle beschränken müssen, um so mehr, als die Reaction in vielen Fällen sehr complex verläuft.

1. Reduction der β -Naphtalin-sulfosäure.

25 g β -naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 100 g einer 50-procentigen Lösung von Kaliumsulfhydrat angeteigt und in einem Eisentiegel, der auf einen zweiten leeren, umgestülpten Tiegel in einem der üblichen Laboratoriumsautoclaven mit Bügelverschluss ruht, auf Temperaturen von ca. 200—220° und 10—12 Atmosphären Druck 3 Stdn. lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und die Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure ²⁾ eingegossen. Man erhält eine milch- bis gelblich-weiße, flockige Ausscheidung, die man zum grossen Theil mit Aether aufnehmen kann. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbliches, rasch erstarrendes Oel. Die krystallinische Masse löst sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Sie ist zum Theil in Alkali löslich. Aus der alkalischen Lösung lassen sich mit Säuren wieder weissgelbe Flocken abscheiden, die bei fractionirter Krystallisation aus Aether sich in zwei Stoffe trennen lassen, deren einer, der schwerer lösliche, sich als β -Naphtol vom Schmp. 122°, der andere als β -Thionaphtol vom Schmp. 81° erweist; besser als Aether eignet sich Petroläther zur Trennung, in welchem β -Thionaphtol sehr leicht, β -Naphtol schwer löslich ist. Das Thionaphtol liefert in alkoholischer Lösung mit Bleiacetatlösung rothe bis dunkelbraune Niederschläge; mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung entsteht ein weissgelber Niederschlag. Ein vergleichsweise nach Bourgeois dargestelltes Präparat zeigte völlig analoges Verhalten. Die Ausbeuten sind ausserordentlich wechselnd, ohne dass es bisher gelungen wäre, die Ursache aufzuklären. Möglicher Weise ist die Erhitzung zu unvollkommen; bei dem üblichen Laboratoriumsautoclaven ragt die Thermometerhülse kaum aus dem Deckel hervor, die Heizung mit directer Flamme ist ungleichmässig, und zwischen den im Tiegel befindlichen Mengen und dem Fassungsvermögen des Autoclaven besteht ein Missverhältniss. Wesentlich scheint die Anwendung eiserner Gefässe zu sein. In Glasröhren lässt sich übrigens nicht arbeiten, da diese regelmässig zerplatzen. Kaliumsulfhydrat

¹⁾ Vergl. z. B. Gnehm, diese Berichte 39, 1020 [1906].

²⁾ 100 g Salzsäure spec. Gewicht 1.18 und 200 g Wasser.

scheint besser zu wirken als Natriumsulfhydrat; die Lösungen sind jedoch stets leicht zersetzlich, worin auch eine Ursache der wechselnden Versuchsergebnisse liegen mag. Höhere Temperatur führt zu theilweiser Verkohlung, die Bildung von β -Naphtol wird begünstigt, zugleich findet Abscheidung von Naphtalin statt, das sich in glänzenden, stark riechenden Krystallblättern an den Wänden des Autoclaven vorfindet. Enthält die Kaliumsulfhydratlauge noch Kaliumsulfid, so wird anscheinend die Bildung von β -Naphtol begünstigt, z. B. wenn 25 g Natriumsalz der β -Naphtalinsulfosäure mit 50 g Kaliumsulfhydratlösung (50-procentig) und 50 g Schwefelkaliumlösung (50-procentig) erhitzt werden.

Der in verdünntem Alkali nicht lösliche Theil des Aetherausuges erweist sich zum grössten Theil als β -Naphtyldisulfid, lässt sich aus Alkohol krystallisiren und zeigt rein den Schmp. 139°. Durch Erhitzen mit Kaliumsulfhydratlösung unter Zugabe von etwas Alkohol erfolgt Reduction des Disulfides zum Mercaptan, das durch Eingiessen in Säure, Ausäthern u. s. w. wie oben gewonnen werden kann.

β -Thionaphtol liefert interessante Combinationen mit Diazoverbindungen. Kuppelt man es mit diazotirtem Safranin, so erhält man einen gut lichtechten Farbstoff von Bordeaux-Nuance, der ein vollkommenes Analogon des Indoïnblaus ist. Ueber diesen Farbstoff und andere Mercaptanazofarbstoffe wird später berichtet werden.

2. Benzol-sulfosäure.

Wird das Natriumsalz dieser Säure (30 g) mit 100 g einer gesättigten Kaliumsulfhydratlösung auf 275° und ca. 35 Atmosphären 3 Std. lang erhitzt, so bildet sich hauptsächlich ein brauner Farbstoff. Durch Auflösen der Schmelze in Wasser, Eingiessen in verdünnte Salzsäure und Abblasen mit Wasserdampf lassen sich Spuren eines stark mercaptanartig riechenden Oeles gewinnen¹⁾.

Der braunschwarze Farbstoff erweist sich in seinen färberischen Eigenschaften als ein Schwefelfarbstoff. Er ist bemerkenswerth chlorecht im Gegensatz zu den meisten Schwefelfarben.

Da der Farbstoff aus stickstofffreiem Ausgangsmaterial²⁾ entsteht, konnte Bildung von Oxthinen³⁾ in Frage kommen. Versuche,

¹⁾ Stadler, diese Berichte 17, 2080 [1884], hat durch Destillation von benzolsulfosaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat Thiophenol erhalten.

²⁾ Man vergleiche D. R.-P. 95918: Schwefelfarben aus β_1 -Naphtol- β_4 -monosulfosäure; D. R.-P. 98439: Schwefelfarbstoff aus $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Naphtalintrisulfosäure; D. R.-P. 101541: Schwefelfarben aus β -Naphtol und Dioxynaphthalinen.

³⁾ Mauthner, diese Berichte 38, 1411 [1905]; 39, 1340 [1906].

aus Resorcin und Thiophenol durch Erhitzen mit Natronsulphhydrat gefärbte Abkömmlinge dieses Ringgebildes zu erzielen, waren erfolglos. Auch Erhitzen von Thiophenol allein führte nicht zur Farbstoffbildung.

3. *m*-Benzol-disulfosäure.

Das Natriumsalz der Säure, mit Sulphhydratlösung erhitzt, ergibt bei 150–180° kleine Mengen eines durch Ausäthern u. s. w. so wie oben gewinnbaren braunen Syrups von starkem Mercaptangeruch. Bei einer Schmelztemperatur von 200° (10 Atmosphären) entsteht ein olivgrüner Farbstoff.

4. Primulin.

Da sich, wie oben nachgewiesen, β -Naphthalinsulfosäure in das Mercaptan durch Sulphhydrat überführen lässt, konnte man versuchen, in Farbstoffsulfosäuren den Sulfonsäurerest durch den Mercaptanrest zu ersetzen. Als Primulin bei 170–180° mit Kaliumsulfhydrat verschmolzen wurde, war die Einwirkung gering, bei 200° entstand ein braunschwarzer Farbstoff mit den Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes.

5. Thioflavin S.

Das Natriumsalz des methylirten Primulins, das Thioflavin S. (Cassella), ein kanariengelber, substantiver Farbstoff, geht beim Verschmelzen mit Sulphhydrat bei 200° in einen Farbstoff von Bronce-ton über. In seinen färberischen Eigenschaften verhält er sich wie ein Schwefelfarbstoff; die Chlorenchtheit ist jedoch besser, als der Durchschnitt der Schwefelfarben sie aufweist.

Es wurde natürlich auch versucht, noch Repräsentanten anderer Farbstoffklassen in Mercaptane überzuführen, so z. B. Safraninsulfosäure. Die erhältlichen Producte erwiesen sich jedoch meist nur als mehr oder weniger farblose Reductionsproducte, zeigten aber nicht Schwefelfarbstoff-Eigenschaften.

Darmstadt, 14. August. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule.