

Zur Reinigung löst man in $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, verdünnt mit Wasser und setzt Salzsäure (1:3) hinzu. Es krystallisiert dann der Farbstoff in leuchtend roten, wetzsteinförmigen Gebilden aus, die meistens büschelförmig angeordnet sind.

0.1894 g Sbst.: 0.1522 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. S 10.94. Gef. S 11.04.

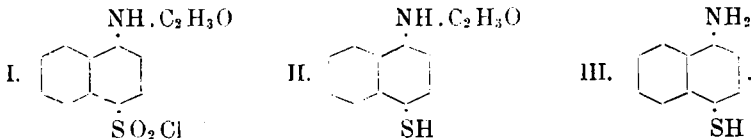
Der Farbstoff zeigt in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol²⁾ erhaltenen.

62. Th. Zincke und Fr. Schütz: Über 1.4-Amino-naphthyl-mercaptan. I.

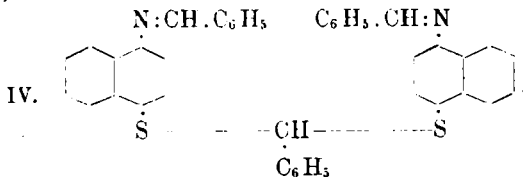
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

Das dem 1.4-Amino-phenyl-mercaptan¹⁾ entsprechende Naphthalinderivat (III) läßt sich leicht aus dem schon von Schroeter³⁾ beschriebenen 1.4-Acetaminonaphthalin-sulfochlorid (I) durch Reduktion und Verseifung des entsprechenden 1.4-Acetaminonaphthyl-mercaptans (II) darstellen.



In seinem Verhalten gleicht es der Phenylverbindung, ist aber eine weit schwächere Base; seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Mit Benzaldehyd reagiert es leicht unter Bildung der Verbindung:



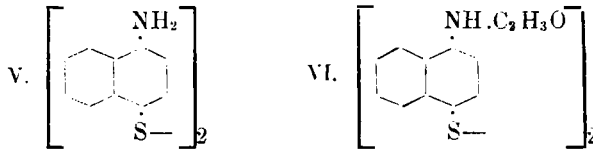
welche einerseits eine Schiffsche Base, andererseits ein Mercaptal ist. Säuren spalten leicht den am Stickstoff gebundenen Benzaldehydrest ab, Alkalien den an Schwefel gebundenen.

¹⁾ Hans Fischer und E. Bartholomäus, H. 76.

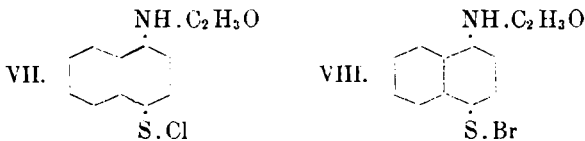
²⁾ Zincke und Jörg, B. 42, 3362 [1909]; 43, 3443 [1910]; 44, 614 [1911].

³⁾ B. 39, 1564 [1906].

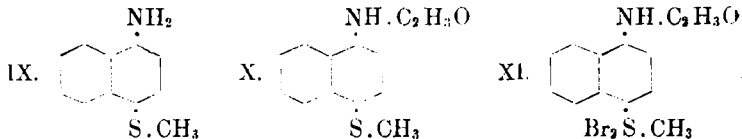
Durch geeignete Oxydationsmittel geht sowohl das Amino-mercaptan (III) als auch dessen Acetylverbindung (II) leicht in ein Disulfid über (V und VI).



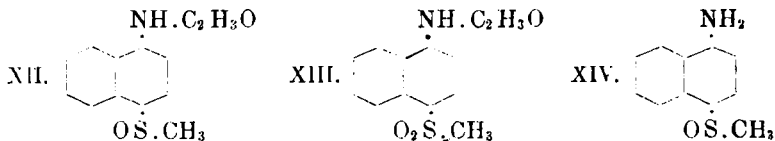
Aus dem Acetyl-mercaptan (II) hat sich durch Einwirkung von Chlor bzw. Brom ein Chlorid und ein Bromid darstellen lassen, welche zur Klasse der kürzlich aufgefundenen Arylschwefelhalogenide¹⁾ gehören; sie entsprechen den Formeln VII und VIII.



Mit Leichtigkeit läßt sich auch die Methylverbindung des Mercaptans darstellen (IX); sie ist gegen Oxydationsmittel empfindlich, hat aber nicht wie das entsprechende Phenylderivat in eine gut charakterisierte Farbbase²⁾ umgewandelt werden können. Beständiger ist dagegen die Acetylverbindung (X):



sie verhält sich wie ein einfaches Sulfid, gibt ein Dibromadditionsprodukt (XI) und läßt sich zum Acetsulfoxyd (XII) und Acetsulfon (XIII) oxydieren.

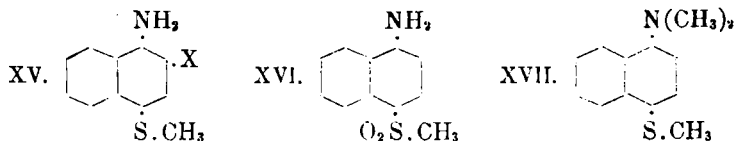


Das Acetsulfoxyd (XII) gleicht in seinem Verhalten dem entsprechenden Phenylderivat, Bromwasserstoffgas führt es in das Dibromid (XI) über; seine Verseifung bietet Schwierigkeiten, läßt sich aber mit alkoholischem Kali erreichen (vergl. den exp. Teil).

¹⁾ Zincke, B. **44**, 769 [1911].

²⁾ B. **44**, 614 [1911].

Das Sulfoxyd (XIV) reagiert in Eisessiglösung auffallend leicht mit Salzsäure und mit Bromwasserstoff; es tritt Reduktion des Sulfoxyds ein unter Bildung von Halogenderivaten des Sulfids (XV, X = Cl und Br)¹⁾. Die Bromverbindung kann auch aus dem Dibromid (XI) erhalten werden.



Das Acetsulfon (XI) läßt sich dagegen ohne Schwierigkeiten mit alkoholischer Salzsäure zum Sulfon (XIV) verseifen.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl geht das Aminomethylsulfid (IX) in eine tertiäre Base, in das Dimethylderivat (XVII), über; eine quaternäre Verbindung hat sich nicht darstellen lassen, ebensowenig ein Sulfoniumsalz.

Sehr leicht tritt die Aminoverbindung (IX) auch mit Benzaldehyd in Reaktion: die entstehende Schiffsche Base wird durch verdünnte Säuren sofort zerlegt, gibt aber bei Abschluß von Wasser intensiv rote Salze.

Experimenteller Teil²⁾.

1.4-Amino-naphthyl-mercaptan (Formel III).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des 1.4-Aminonaphthylmercaptans dient das von Schroeter³⁾ beschriebene 1.5-Acetaminonaphthalin-sulfochlorid (I), das leicht in größerer Menge aus Natriumnaphthionat dargestellt werden kann⁴⁾; es wird mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert.

¹⁾ Vergl. Zincke und Jörg, B. 42, 3364 [1909].

²⁾ Vergl. auch die Dissertation. Marburg 1911.

³⁾ Schroeter, B. 39, 1564 [1906].

⁴⁾ Die Darstellung der Acetverbindung gelingt am besten, wenn man das krystallwasserhaltige, und nicht, wie Schroeter vorschreibt, das wasserfreie Salz verwendet. 300 g Naphthionat erwärmt man mit 500 g Essigsäureanhydrid 1 Tag lang in einer bedeckten Schale auf dem Wasserbad und trocknet dann bei 100°, bis alles zu einem weißen Pulver zerfallen ist. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Überführung in das Chlorid verreibt man 200 g der Acetverbindung mit 250 g Phosphorpentachlorid; die Reaktion tritt sofort ein, und das Gemisch verflüssigt sich. Nach etwa 1 Stunde trägt man die Masse in Eis ein, wobei sich das Chlorid als weißes, sandiges Pulver abscheidet. Man wäscht durch Dekantieren aus, saugt ab und trocknet an der Luft. Ausbeute bis 70% der berechneten.

50 g Sulfochlorid werden in einem geräumigen Rundkolben mit 250 ccm Alkohol und 2 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und dann unter häufigem Umschwenken 80 g 70-proz. Zinkstaub in der Weise eingetragen, daß man zunächst nur kleine Mengen zusetzt, so daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Ist etwa die Hälfte des Zinkstaubs verbraucht, so läßt man 50 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen, wobei sich die dickbreiige Masse größtenteils löst. Man erwärmt jetzt noch 1/2 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und trägt den Rest des Zinkstaubs unter Zusatz von 50 ccm konzentrierter Salzsäure nach und nach ein. Zuweilen scheidet sich gegen Ende der Reduktion *p,p'*-Diacetamino-dinaphthyl-disulfid in kleinen, gelblichen Nadeln ab, die aber bei Zugabe von Zinkstaub und Salzsäure bald in Lösung gehen. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe klar alkaliflöslich ist. Man saugt dann heiß vom unverbrauchten Zink ab und gießt das Filtrat in 1 l Wasser, wobei sich das Acetamino-naphthylmercaptan in dicken, weißen Flocken abscheidet. Die Ausbeute beträgt 75–80% der Theorie¹⁾.

Die so erhaltene Acetverbindung ist zur Verarbeitung auf das Aminomercaptan genügend rein. 50 g werden mit 250 ccm Alkohol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter Zusatz einiger Stücke Zink gekocht, bis völlige Lösung eingetreten ist und das salzsaure Aminomercaptan sich in kleinen, mattglänzenden Nadeln abscheidet. Man läßt erkalten, saugt ab, verteilt gut in genügend Äther und schüttelt mit der nötigen Menge Ammoniakwasser durch, wobei die Base vom Äther aufgenommen wird. Sie bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braungelbes, beim Abkühlen grobkrySTALLINISCH erstarrendes Öl zurück.

In schön krystallisiertem Zustande, jedoch mit geringerer Ausbeute, erhält man das Mercaptan in folgender Weise. 5 g salzsaures Salz wird mit 50 ccm Alkohol erwärmt, 1 g Schwefelnatrium in konzentrierter alkoholischer Lösung zugesetzt, heiß vom Chlornatrium abfiltriert und erkalten gelassen. Ein Teil des Mercaptans scheidet sich in gelben Nadeln ab, der Rest kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gewonnen werden.

Das 1.4-Amino-naphthyl-mercaptan krystallisiert in gelben, das Licht brechenden Nadeln vom Schmp. 91–93°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Bezzin. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum zersetzt es sich unter Bildung von α -Naphthylamin. In reinem Zustand läßt es sich unverändert aufbewahren, in alkalischer Lösung oxydiert es sich rasch zum Disulfid.

0.1130 g Sbst.: 0.1513 g BaSO₄.

C₁₀H₉NS. Ber. S 18.31. Gef. S 18.38.

Das Aminomercaptan zeigt nur schwach basische Eigenschaften, seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Das salzsaure Salz, in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure dargestellt,

¹⁾ Die wäßrige Flüssigkeit enthält noch geringe Mengen des Mercaptans; ihre Verarbeitung auf das schwerlösliche Disulfid lohnt nicht.

bildet farblose Nadeln. Das schwefelsaure Salz, in gleicher Weise bereitet, bildet unregelmäßig begrenzte, schwach gelbliche Blättchen.

Acetylverbindung (Formel II). In der oben beschriebenen Weise durch Reduktion des Acetaminonaphthalin-sulfochlorids dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 173°, leicht löslich in heißem Eisessig, aus dem es sich in fast farblosen Nadeln abscheidet.

0.2061 g Sbst.: 0.4992 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1793 g Sbst.: 0.1944 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁NSO. Ber. C 66.01, H 5.08, S 14.88.

Gef. » 66.06, » 5.14, » 14.96.

Diacetylverbindung, C₂H₃O.NH.C₁₀H₆.S.C₂H₃O. Mit Essigsäureanhydrid aus der soeben erwähnten Monoacetylverbindung dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Undeutliche weiße Krystalle, die bei 152° schmelzen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin und Äther, leicht löslich.

0.1576 g Sbst.: 0.1426 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃NSO₂. Ber. S 12.37. Gef. S 12.42.

Einwirkung von Benzaldehyd (Verbindung IV). Der Körper entsteht leicht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen seiner Bestandteile. Feinkrystallines, gelbes Pulver vom Schmp. 68°, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzin und Alkohol. Es wird sowohl durch Säuren, wie durch Laugen zersetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

0.1506 g Sbst.: 0.1140 g BaSO₄.

C₄₁H₃₀N₂S₂. Ber. S 10.44. Gef. S 10.41.

p,p'-Diamino-dinaphthyl-disulfid (Formel V).

Aus dem Mercaptan durch Oxydation mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd in alkoholischer oder alkalischer Lösung dargestellt. Zur Reinigung löst man in 100 Tln. siedendem Alkohol und verdünnt mit dem gleichen Volumen heißem Wasser. Das Disulfid scheidet sich in messingglänzenden Nadelchen vom Schmp. 168° ab, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig, namentlich in der Hitze, beim Erkalten findet aber keine Abscheidung statt. Das Disulfid ist eine schwache Base, seine Salze werden leicht hydrolytisch gespalten.

0.1298 g Sbst.: 0.1746 g BaSO₄.

C₂₀H₁₆N₂S₂. Ber. S 18.41. Gef. S 18.44.

Diacetylverbindung (Formel VI). Mit Essigsäureanhydrid dargestellt und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Entsteht auch bei der Reduktion des Acetaminonaphthalin-sulfochlorids, sowie bei der Oxydation des Acetaminomercaptans. Feine, verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 265°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Eisessig, kaum löslich.

0.1590 g Subst.: 0.1738 g BaSO₄.

C₂₄H₂₀S₂N₂O₂. Ber. S 14.83. Gef. S 15.01.

Einwirkung von Halogenen auf 1.4-Acetamino-naphthyl-mercaptan.

Die bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf diese Verbindung erhaltenen Körper gehören zu der Klasse der Schwefelhalogenide (vergl. Einleitung). Leider ist es uns nicht gelungen, sie in analysenreiner Form abzuscheiden, doch lassen ihre Umwandlungsprodukte keinen Zweifel an ihrer Konstitution obwalten.

1.4-Acetamino-naphthyl-schwefelchlorid (Formel VII).

Man suspendiert 2 g der Acetaminoverbindung in 20 ccm trockenem Chloroform oder 30 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und leitet unter Abkühlen mit einer Kältemischung ein Mol.-Gew. getrocknetes Chlor ein. Zunächst tritt Bildung des Disulfids ein (vergl. oben), das allmählich mit intensiv gelber Farbe in Lösung geht. Verdunstet man das Lösungsmittel im Vakuum, so bleibt das Schwefelchlorid als braungelbes Öl zurück, das beim Anreiben mit Benzin krystallin erstarrt. Man wäscht mit Benzin aus und trocknet im Vakuum; eine weitere Reinigung konnte nicht erzielt werden. Es ist ein hellgelbes Pulver, das sich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit intensiv gelber Farbe löst. Weniger leicht löst es sich in Äther, kaum in Benzin. Das Schwefelchlorid ist sehr reaktionsfähig; Alkohol, Eisessig, Ameisensäure führen Bildung des Disulfids herbei, mit Aceton entsteht dagegen eine Acetonylverbindung.

0.1484 g Subst.: 0.0921 g AgCl, 0.1257 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀ONSCl. Ber. S 12.74, Cl 14.09.

Gef. » 11.63, » 15.34.

1-Acetamino-naphthyl-4-acetonylsulfid, C₂H₅O.NH.C₁₀H₆.S.CH₂.CO.CH₃. Das Schwefelchlorid wird in Chloroform gelöst und Aceton im Überschuß zugesetzt. Die gelbe Farbe des Chlorids verschwindet sofort, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine bräunliche Masse, welche beim Anreiben mit Wasser krystallinisch wird. Man reinigt durch Lösen in verdünntem Methylalkohol und Schütteln mit Tierkohle, fällt mit Wasser aus, löst in Essigester und läßt verdunsten. Weiße, feinkrystallinische Masse, die bei 155–160° unscharf schmilzt.

Die gleiche Verbindung erhält man in glatter Reaktion durch Einwirkung von Chloraceton (2.5 g) auf eine Lösung von 1.4-Acetamino-naphthyl-mercaptan (5 g) in stark verdünnter Natronlauge (etwa 100 ccm). So dargestellt, krystallisiert das Sulfid aus Alkohol in Blättchen, die bei 163° scharf schmelzen. In heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger leicht löst es sich in Alkohol. Eine Mischprobe mit dem bei 155–160° schmelzenden Produkt zeigte keine Depression.

0.1624 g Sbst.: 0.1399 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅NSO₂. Ber. S 11.74. Gef. S 11.83.

1.4-Acetamino-naphthyl-schwefelbromid (Formel VIII).

Nur als Hydrobromid entsprechend der Formel HBr, C₇H₅O.NH.C₁₀H₆.SBr erhalten. 2 g Acetamino-mercaptan verreibt man mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff zu einem gleichmäßigen Brei und gibt, nachdem im Kältegemisch abgekühlt wurde, 0.5 ccm Brom, mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam unter Umrühren zu. Ohne daß sich die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar macht, verwandelt sich das Mercaptan in einen gelben, krystallinischen Körper, der nach halbstündigem Stehen abgesaugt, wiederholt mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und dann im Vakuum getrocknet wird. Eigelbes, krystallinisches Pulver; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure wird Bromwasserstoff abgespalten, wobei es in eine orange gefärbte, amorphe, spröde Masse übergeht. Äthylalkohol und Eisessig zersetzen das Schwefelbromid unter Bildung des bei 265° schmelzenden Acetamino-disulfids; die gleiche Umwandlung erfolgt bei der Einwirkung von α-Naphthol, Anilin und Dimethylanilin in Benzollösung. Diese Umsetzungen zeigen, daß kein Brom in den Kera eingetreten ist.

0.1538 g Sbst: 0.1436 g AgBr, 0.1080 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀ONNSBr, HBr. Ber. Br 42.41, S 8.50.

Gef. » 39.71, » 9.64.

Einwirkung von überschüssigem Brom auf 1.4-Acetamino-mercaptan. Hierbei wird die Mercaptangruppe abgespalten und durch Brom ersetzt; man erhält das Hydrobromid des 4-Brom-1-acetnaphthalids, HBr, C₂H₅O.NH.C₁₀H₆.Br. 2 g Mercaptan in 10 ccm Chloroform verteilt, versetzt man unter Wasserkühlung mit 1 ccm Brom, in wenig Chloroform gelöst. Der anfangs ölige Körper wird bald krystallinisch und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig strohgelbe Nadeln, die bei 180—200° erweichen und bei 205° unter Schäumen sich zersetzen. Mit Natriumacetat oder Ammoniak behandelt, geht es leicht in 4-Brom-1-acetnaphthalid (Schmp. 193°) über, aus dem durch Verseifen mit alkoholischem Kali das bei 102° schmelzende 4-Brom-1-naphthylamin gewonnen wurde.

[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel IX).

Aus dem 1.4-Acetaminonaphthyl-methylsulfid, das später beschrieben wird, durch Abspalten der Acetylgruppe dargestellt. Man kocht 50 g der Acetverbindung mit 500 ccm Alkohol und fügt 100 ccm konzentrierte Salzsäure allmählich zu. Bald scheidet sich das salzsaure

Salz in kleinen, flachen, fast weißen Nadeln aus, das ohne weitere Reinigung in die freie Base verwandelt wird. 50 g des salzsauren Salzes, mit 200 ccm Alkohol überdeckt, versetzt man in der Wärme solange mit 30-proz. Natronlauge, bis es sich unter Abscheidung von Chlornatrium völlig zersetzt hat. Das Filtrat wird in der Kälte langsam mit Wasser gefällt, wobei sich die Base in langen, meist rötlich gefärbten Nadeln abscheidet, die zur Reinigung aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfid bildet lange, farblose Nadeln, die bei 54° schmelzen; es ist in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Aceton und Äther leicht löslich, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Benzin. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Am Licht färben sich die Krystalle violett. Gegen Oxydationsmittel ist das Sulfid ziemlich empfindlich, doch hat mit keinem Oxydationsmittel eine gut charakterisierte Verbindung erhalten werden können. Mit Hilfe von Amylnitrit läßt es sich diazotieren; die Verbindung soll später beschrieben werden.

0.1435 g Stbst.: 0.3656 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1096 g Stbst.: 0.1362 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NS. Ber. C 69.78, H 5.86, S 16.95.

Gef. » 69.49, » 6.01, » 17.06.

Das salzsaure Salz wird in großen, glänzenden Blättern beim Versetzen einer heißen Eisessiglösung der freien Base mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens konzentrierter Salzsäure erhalten. Von Wasser wird es stark hydrolytisch gespalten, verdünnte Salzsäure löst es in der Hitze in geringer Menge. Wie oben erwähnt, ist es das Zwischenprodukt bei der Darstellung der freien Base.

Einwirkung von Benzaldehyd. Die Verbindung C₆H₅.CH:N.C₁₀H₆.S.CH₃, durch Vereinigung ihrer Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet dünne, glänzende Nadeln von schwefelgelber Farbe, die unter vorherigem Erweichen bei 56° schmelzen. In indifferenten Mitteln leicht löslich, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig. Von verdünnten Säuren wird sie bereits in der Kälte momentan gespalten, mit gasförmigem Chlorwasserstoff gibt sie in trockenem Äther ein feurigrotes Salz, das im Vakuum den Chlorwasserstoff leicht wieder abgibt und die Benzylidenverbindung zurückbildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe.

0.1304 g Stbst.: 0.1122 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NS. Ber. S 11.57. Gef. S 11.81.

[1.4-Acetamino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel X).

Diese Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für das oben beschriebene Aminonaphthyl-methyl-sulfid und viele andere Verbindungen bildet, erhält man aus dem schon erwähnten 1.4-Acetaminonaphthylmercaptan. Man löst in wenig mehr als der berechneten Menge

10-proz. Natronlauge und schüttelt mit der nötigen Menge Dimethylsulfat unter Wasserkühlung. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Nadeln, die bei 186—187° schmelzen und durch weiteres Umkrystallisieren von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung nicht befreit werden können. Verwandelt man das Sulfid jedoch in sein Dibromadditionsprodukt und zerlegt dies durch schweflige Säure, so wird das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid in rein weißen, schönen Nadeln gewonnen, die bei 193° scharf schmelzen. Leicht ist es in reinem Zustand auch aus dem Aminonaphthyl-methyl-sulfid mit Essigsäureanhydrid darstellbar. In heißem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Aceton und Chloroform, weniger in Benzol, Benzin und Äther.

0.1272 g Sbst.: 0.1287 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSO. Ber. S 13.87. Gef. S 13.89.

Bromadditionsprodukt (Formel XI). Man verreibt 2.3 g der Acetverbindung mit 10 ccm Eisessig und gibt 1.6 g Brom in 5 ccm Eisessig zu. Das anfänglich harzige Produkt zerfällt nach kurzem Stehen zu einem dunkelroten, krystallinischen Pulver, das durch Auswaschen mit Eisessig und dann mit Äther gereinigt wurde; bei 157° schmilzt es unter Zersetzung. In Eisessig, Chloroform und Benzol ist es kaum löslich, in Äther unlöslich. Trotz häufigem Bemühen ist es nicht gelungen, den Körper analysenrein zu erhalten; er zeigte stets einen zu hohen Bromgehalt. An feuchter Luft zersetzt er sich langsam.

0.1290 g Sbst.: 0.1315 g AgBr. — 0.1584 g Sbst.: 0.0857 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSOBr₂. Ber. Br 40.89, S 8.20.

Gef. » 43.38, » 7.43.

Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung ein, ein Bromatom wandert in den Kern. Natriumbisulfid entzieht Brom unter Bildung des oben beschriebenen Acetaminonaphthyl-methyl-sulfids (193°). Mit Wasser reagiert es nur langsam unter Bildung von Sulfoxyd; die Reaktion erfolgt aber wenig glatt.

[1.2.4-Amino-brom-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XV).

Aus dem Bromadditionsprodukt der Acetylverbindung dargestellt. Man kocht das Dibromid mit 10 Tln. Eisessig kurze Zeit und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Produkt ist stark verunreinigt, es enthält bereits Aminoverbindung. Man erhitzt es mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, fällt mit Wasser aus und krystallisiert die Acetylverbindung aus Eisessig um.

Zur Bereitung der freien Base kocht man die gereinigte Acetylverbindung 1 Stunde mit alkoholischer Salzsäure am umgekehrten

Kühler und zerlegt das abgeschiedene salzsaure Salz mit Natronlauge. Aus 50-prozentigem Alkohol krystallisiert die Base in langen, farblosen Nadeln, die bei 138° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin und kochendem Wasser.

0.1387 g Sbst.: 0.0973 g AgBr, 0.1225 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀NSBr. Ber. Br 29.82, S 11.96.

Gef. » 29.85, » 12.13.

Acetylverbindung, aus Eisessig umkrystallisiert, bildet weiße, lange Nadeln, die bei 232° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, kaum in Benzol und in Äther.

0.1467 g Sbst.: 0.0885 g AgBr, 0.1124 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂NSOBr. Ber. Br 25.78, S 10.34.

Gef. » 25.67, » 10.52.

[1.4-Dimethylamino-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XVII).

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die primäre Base oder deren Acetverbindung dargestellt. 25 g der Acetverbindung werden mit 50 g Jodmethyl und 50 ccm Methylalkohol 15 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene jodwasserstoffsaurer Salz wird zur Reinigung aus 12 Tln. Methylalkohol umkrystallisiert, mit verdünnter Natronlauge zersetzt und das gebildete Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

Das 1.4-Dimethylamino-naphthyl-methyl-sulfid ist ein unter 16—17 mm Druck bei 199° siedendes, fast farbloses Öl von schwachem Geruch. Es mischt sich mit den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Methyl- und Äthylalkohol, in jedem Verhältnis. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

0.1606 g Sbst.: 0.1754 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NS. Ber. S 14.75. Gef. S 14.99.

Durch Oxydation der Dimethylaminoverbindung konnte kein Sulfoxyd oder Sulfon erhalten werden, dagegen führt die Einwirkung von salpetriger Säure zu dem später zu beschreibenden 4-Sulfmethyl-1.2-naphthochinon. Die Salze der tertiären Base werden von Wasser stark hydrolytisch gespalten.

Jodwasserstoffsaurer Salz. Seine Darstellung wurde oben erwähnt. Es krystallisiert aus Methylalkohol in kaum gefärbten, großen, regulären oder quadratischen Tafeln. Zersetzungspunkt 171—173°. Löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol. In methylalkoholischer Lösung mit Jod zusammengebracht, entsteht ein Perjodid. Schöne, grüne, metallisch glänzende Nadeln, in der Wärme ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig löslich.

0.2021 g Subst. verbrauchten 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_{13}H_{16}NS.HJ.J_2$. Ber. J 42.39. Gef. J 42.77.

[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfoxyd (Formel XIV).

Aus dem Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid durch Oxydation und nachherige Verseifung dargestellt.

10 g Acetverbindung werden in 60 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und ehe die Krystallisation beginnt, 5 g 30-prozentiges Wasserstoffsperoxyd zugesetzt und 2 Tage kalt stehen gelassen. Dann gießt man in 400 ccm 10-prozentiger Natronlauge, wobei sich das Sulfoxyd als rötliche, zähe Masse ausscheidet, die nach kurzer Zeit in ein feinkrystallinisches Pulver zerfällt. Das Filtrat zieht man zweimal mit kleinen Mengen Chloroform aus, verdunstet und krystallisiert die Rohprodukte zusammen aus viel heißem Wasser um.

Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt nur mit alkoholischem Kali. Auf 10 g Acetverbindung verwendet man 15 ccm Alkohol und 15 ccm 30-prozentiger Kalilauge und erhitzt 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 100°. Der Rohrinhalt wird nach dem Erkalten ausgegossen, wobei sich das Sulfoxyd in rein weißen, kleinen Krystallen abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol wird es gereinigt.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfoxyd bildet schöne, glänzende, farblose Krystalle, die bei 171—172° schmelzen. In Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Chloroform und kaum in Benzin. Seine Lösungen zeigen blaue Fluoresceuz.

0.1485 g Subst.: 0.1712 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}NSO$. Ber. S 15.59. Gef. S 15.83.

Das Sulfoxyd ist eine stärkere Base als die zugrunde liegende Aminoverbindung. Die Salze sind in Wasser löslich und nur wenig hydrolytisch gespalten.

Das salzsaure Salz, aus der alkoholischen Lösung der Base mit der nötigen Menge Salzsäure in der Kälte hergestellt, bildet kleine, weiße Nadeln, die sich zu warzenförmigen Gebilden vereinigen. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung zersetzt sich beim Kochen, neben gefärbten, amorphen Massen entsteht ein gechlortes Methylsulfid. (Vergl. unten.)

Das schwefelsaure Salz, in analoger Weise wie das Chlorid hergestellt, bildet kleine, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Blättchen. Seine Lösungen zersetzen sich gleichfalls beim längeren Kochen unter Bildung von schwarzen, amorphen Produkten.

Acetylverbindung (Formel XII). Ihre Darstellung aus dem Methylsulfid wurde oben bereits angegeben. Das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid krystallisiert aus heißem Wasser in schwach rötlichen, glänzenden Blättchen, die sich zu Büscheln vereinigen und bei 183—184° schmelzen. In Chloroform und Eisessig ist es sehr

leicht löslich, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther und Benzol, kaum in Benzin. In der Siedehitze löst es sich in etwa 25 Tln. Wasser, in der Kälte nur in geringer Menge.

0.1372 g Sbst.: 0.1303 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSO₂. Ber. S 12.97. Gef. S 13.04.

Das Acetsulfoxyd kann auch mit einem halben Molekül Krystallwasser verbunden erhalten werden, wenn man die Mutterlauge, aus der sich beim Abkühlen die bei 183—184° schmelzende Form abgeschieden hat, mit einem Glasstab anreibt. Die wasserhaltige Form besteht aus sehr kleinen Krystallen, die schon unter siedendem Wasser schmelzen, fast völlig farblos sind und sich bei 109—111° verflüssigen. Wird die wasserhaltige Form aus organischen Lösungsmitteln oder siedendem Wasser umkrystallisiert, so erhält man stets die wasserfreie, bei 183—184° schmelzende Form.

0.1278 g Sbst.: 0.1176 g BaSO₄. — 0.3276 g Sbst.: 0.0104 g H₂O.

C₁₃H₁₃NSO₂ + ½H₂O. Ber. S 12.51, H₂O 3.51.

Gef. » 12.69, » 3.18.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsulfoxyd kann das Acetsulfoxyd in das entsprechende Sulfon umgewandelt werden. In Chloroformlösung mit trockenem Bromwasserstoff behandelt, geht das Oxyd in das schon beschriebene Dibromadditionsprodukt (XII) über. Man erhält es in Form eines leuchtend roten krystallinischen Pulvers; der Zersetzungspunkt liegt bei 151°. Die Analyse hat annähernd richtige Zahlen ergeben.

0.1482 g Sbst.: 0.1399 g AgBr, 0.0837 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSOBr₂. Ber. Br 40.89, H 8.19.

Gef. » 40.18, » 7.76.

[1.2.4-Amino-chlor-naphthyl]-methyl-sulfid (Formel XV)¹⁾.

2 g 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfoxyd löst man in 20 ccm Eisessig und setzt 1 ccm konzentrierter Salzsäure zu. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen, verfilzten Nadeln ab. Zur Überführung in die Base wird es mit Alkohol übergossen und solange konzentriertes Ammoniak zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist, und dann vorsichtig mit Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzin um. Fast farblose, bei 71° schmel-

¹⁾ Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Aminosulfoxyd erhält man in gleicher Weise die entsprechende Bromverbindung, welche auch durch Umlagerung des Dibromids in siedendem Eisessig entsteht und schon oben beschrieben worden ist.

zende, nadelförmige Krystalle; leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzin und Äther. Die Lösungen fluorescieren blau.

0.1541 g Sbst.: 0.0992 g AgCl, 0.1640 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀NSCl. Ber. Cl 15.86, S 14.34.

Gef. » 15.92, » 14.61.

[1.4-Amino-naphthyl]-methyl-sulfon (Formel XVI).

Man löst 5 g 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfid in 35 ccm Eisessig auf dem Wasserbade und gibt 7 g Perhydrol (25 % Überschuß) hinzu. Nach einstündigem Erwärmen läßt man das Gefäß über Nacht stehen, wobei sich das entstandene Sulfon (5 g) ausscheidet. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird es mit 4 Tln. Alkohol und 2 Tln. konzentrierter Salzsäure eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wird mit warmem Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat in Lösung gebracht und dann zur Ausfällung des Sulfons mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers verdünnt.

Das 1.4-Aminonaphthyl-methyl-sulfon bildet, so gereinigt, große, glänzende, schwach rot gefärbte Blätter vom Schmp. 175°, deren Färbung nicht beseitigt werden konnte. In heißem Eisessig ist es leicht, in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer löslich.

0.1465 g Sbst.: 0.1567 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NSO₂. Ber. S 14.47. Gef. S 14.69.

Das salzsaure Salz, bei der Verseifung der Acetylverbindung erhalten, ist ein schweres, weißes Krystallpulver, das sich ziemlich schwer in kochendem Wasser löst und bei etwa 247° sich zersetzt.

Acetylverbindung. Sie bildet sich, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation des Acetamino-methylsulfids mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd. Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man das 1.4-Acetaminonaphthyl-methyl-sulfon in kaum gefärbten, schiefwinkligen, glänzenden Blättern vom Schmp. 236° erhält. In siedendem Eisessig ziemlich leicht löslich, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Benzol, Chloroform und Benzin.