

Camphoceansäurenitril, $C_9H_{15}N$.

5 g des ungesättigten Nitrils wurden mit 0.05 g Palladium-Kolloid in 50 ccm Wasser suspendiert, mit Wasserstoff gesättigt und dann mit Wasserdampf übergeben. Dabei verdichtete sich das Reduktionsprodukt in Kühlrohr und Vorlage als weiße, undeutlich krystallinische Masse vom Schmp. 28—30°. Es ähnelt in seinem Geruch dem Camphoceansäurenitril und ist wie dieses außerordentlich flüchtig.

0.1804 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.1786 g H_2O .

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.72, H 11.08.
Gef. » 78.61, » 11.10.

Um es zur

Camphoceansäure, $C_9H_{16}O_2$ (IV.),

zu verseifen, erhitzen wir 2 g mit 10 ccm 5*n*-Salzsäure fünf Stunden auf 180°, nahmen die Rohsäure mit Äther auf, entzogen sie diesem durch Sodalösung und reinigten sie nach dem Wiederausfällen durch Destillation. Wir erhielten sie so wie Semmler¹⁾ als farbloses Öl, Sdp. 15 mm 136—138°.

0.1680 g Sbst.: 0.4244 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

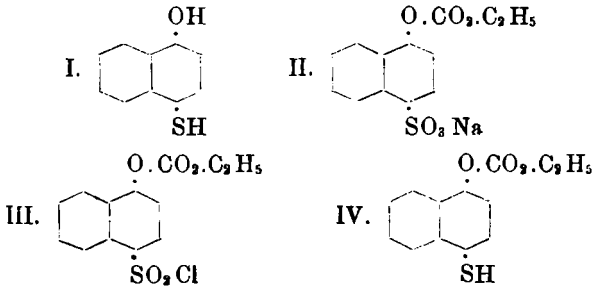
$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.14, H 10.38.
Gef. » 68.90, » 10.41.

18. Th. Zincke und J. Ruppertsberg: Über 1-Naphthol-4-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

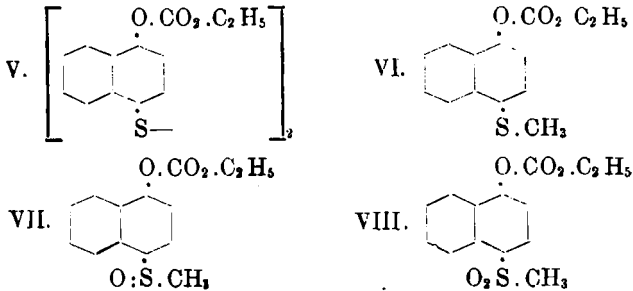
(Eingegangen am 19. Januar 1915.)

Das 1.4-Naphthol-mercaptan (I.), über welches noch keine Versuche vorliegen, läßt sich aus der α -Naphthol-sulfonsäure mit Hilfe der Carbäthoxyverbindung (II.) leicht darstellen; man führt diese mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid (III.) über, reduziert zum Carbäthoxy-mercaptan (IV.) und verseift:

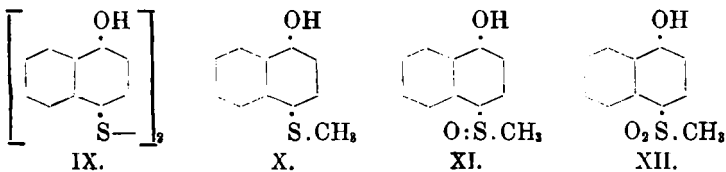


¹⁾ B. 39, 2581 [1906].

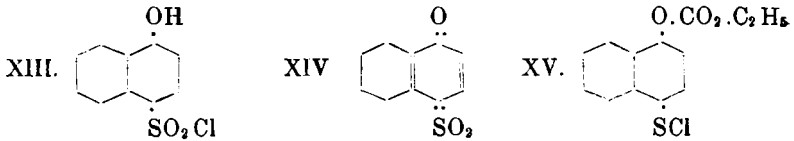
Aus dem Carbäthoxy-mercaptan (IV.) hat sich dann leicht das Disulfid (V.) und das Methylsulfid (VI.) darstellen lassen und weiter aus dem Sulfid das Sulfoxyd (VII.) und das Sulfon (VIII.):



Durch Verseifen dieser verschiedenen Carbäthoxyverbindungen mit Alkali konnten dann ohne Schwierigkeit die entsprechenden Naphthol-mercaptan-Derivate dargestellt werden (Formel IX—XII):



Eine Abspaltung der Carbäthoxygruppe aus dem Sulfochlorid (III.), um so zu dem Naphthol-sulfochlorid (XIII.) und weiter zu dem Sulfon-chinon (XIV.) zu gelangen, hat sich nicht erreichen lassen:



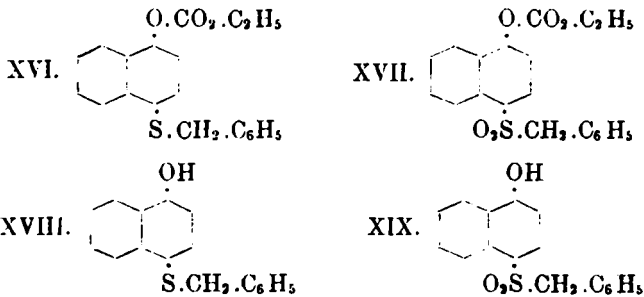
Ebensowenig Erfolg hatten Versuche, aus dem Disulfid (V.) oder aus dem Mercaptan (IV.) das Carbäthoxy-naphthol-schwefelchlorid darzustellen.

Auch die Überführung des einen oder andern Naphthol-Derivats in ein Ketochlorid ist nicht gelungen, immer wurden dunkle, braune Öle oder harzige Produkte erhalten, die auch durch Reduktion nicht in gut charakterisierte Verbindungen umgewandelt werden konnten.

Schließlich ist noch das Carbäthoxy-mercaptan (IV.) in das Benzylsulfid (XVI.) übergeführt worden und dieses der Einwirkung

von Chlor unterworfen, um so zu dem oben erwähnten Schwefelchlorid (XV.) zu gelangen. Es trat auch Abspaltung von Benzylchlorid oder Benzalchlorid ein, das gesuchte Arylschwefelchlorid konnte also entstanden sein. Das erhaltene braune Öl war aber nicht zum Krystallisieren zu bringen und gab mit verschiedenen Reagenzien, wie Aceton, Anilin, Ammoniak und Sodalösung, die sonst leicht mit Arylschwefelchloriden gut charakterisierte Verbindungen geben, nur schmierige, unerquickliche Produkte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Chlor eine weitergehende Zersetzung bewirkt hat.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd ist das Benzylsulfid (XVI.) noch in das Benzylsulfon (XVII.) übergeführt worden; das Sulfoxyd konnte nicht erhalten werden:



Durch Verseifen mit Alkali sind aus den beiden Carbäthoxybenzyl-Derivaten die entsprechenden Naphthol-Verbindungen (XVIII. und XIX.) dargestellt worden.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfonsaures Natrium (Formel II).

Man löst 100 g technisches α -naphthol-sulfonsaures Natrium (80 %) in 250 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, kühlt mit Eis und setzt unter kräftigem Schütteln nach und nach 40–45 g chlorkohlensaures Äthyl zu. Das Schütteln wird fortgesetzt, bis das Reaktionsprodukt einen dicken Krystallbrei darstellt; man läßt noch 24 Stunden stehen, saugt scharf ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Ausbeute 60–65 % der berechneten.

Schöne, lange, fast farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, namentlich in der Wärme. Konzentrierte Salzsäure scheidet das Salz aus der Lösung unverändert ab.

0.2004 g Sbst.: 0.0446 g Na_2SO_4 . — 0.1505 g Sbst.: 0.1120 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa}$. Ber. Na 7.23, S 10.08.

Gef. » 7.21, » 10.22.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid (Formel III).

25 g trocknes Natriumsalz werden in einer Porzellanschale sorgfältig mit 20 g Phosphorpentachlorid gemischt und das Gemisch dann auf dem Wasserbade erhitzt, bis es in eine zähflüssige Masse übergegangen ist. Man läßt erkalten und verreibt das harte Reaktionsprodukt solange mit Eis, bis es in einen feinen Brei übergegangen ist und die noch anhängenden Phosphorchloride sich vollständig gelöst haben, saugt ab, wäscht gut aus und trocknet auf Ton über Schwefelsäure. Ausbeute bis 90% der berechneten. Zur Reinigung kann man aus Eisessig oder Benzin umkrystallisieren.

Das 1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid krystallisiert aus Eisessig oder aus Benzol (Verdunsten der Lösung) in schönen monoklinen Krystallen, aus Benzin in weißen Prismen. Es schmilzt bei 84°, löst sich leicht in Benzol, etwas weniger in Eisessig, Benzin und Äther.

0.1370 g Sbst.: 0.1047 g BaSO₄, 0.0611 g AgCl.

C₁₃H₁₁O₃SOCl. Ber. S 10.19, Cl 11.27.

Gef. » 10.50, » 11.03.

Alkali zersetzt das Sulfochlorid leicht unter Rückbildung der Sulfonsäure, gegen konzentrierte Salzsäure ist es sehr beständig. Die Umwandlung in das Naphtholsulfochlorid gelang nicht.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfochlorid und 1-Naphthol-4-sulfanilid.

Man erwärmt das Sulfochlorid vorsichtig mit überschüssigem Anilin und krystallisiert das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschene Anilid aus Alkohol um. Zur Überführung in das Naphtholsulfanilid löst man in wenig Alkohol, setzt Natronlauge zu und erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst, fällt mit Salzsäure aus, löst in Methylalkohol, schüttelt mit Tierkohle und bringt durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation.

Das 1-Carbäthoxy-naphthol-4-sulfanilid krystallisiert aus Alkohol in gut ausgebildeten, glashellen Krystallen vom Schmp. 149°; in Alkohol ist es leicht löslich, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin.

0.1858 g Sbst.: 0.1194 g BaSO₄.

C₁₉H₁₇O₃SN. Ber. S 8.64. Gef. S 8.83.

Das 1-Naphthol-4-sulfanilid krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, bei 199—200° schmelzenden Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger in Benzol und Benzin.

0.0778 g Sbst.: 0.0604 g BaSO₄.

C₁₆H₁₃O₃SN. Ber. S 10.72. Gef. S 10.67.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-mercaptan (Formel IV).

Man löst 50 g Sulfochlorid (trocknes Rohprodukt) in der Kälte in 250 ccm Alkohol, setzt 25 g Zinktaub (70—75-proz.) zu und nach gutem Durch-

schütteln 3—4 Tropfen konzentrierte Salzsäure. Es tritt heftige Reaktion ein, die man, wenn nötig, durch Abkühlen mäßig; man schüttelt, bis sich ein festes, hellgraues Zwischenprodukt abscheidet und setzt dann soviel konzentrierte Salzsäure zu, daß der Kolbeninhalt wieder dünnflüssig wird. Nach Zusatz von weiteren 25 g Zinkstaub wird am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und sich der Zinkstaub zusammenballt. Durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen von konzentrierter Salzsäure und Zinkstaub kann die Reduktion jetzt leicht zu Ende geführt werden. Die Lösung ist dann nahezu farblos und eine mit Wasser ausgefällte Probe löst sich klar in Alkali. Man filtriert siedend heiß unter Umschütteln in stark verdünnter Salzsäure, setzt genügend Wasser zu, wäscht mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser gut aus, saugt ab und krystallisiert sofort aus Alkohol um. Ausbeute 50—55 % der berechneten.

Schöne, seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 64°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzin. In Alkali ist das Mercaptan leicht löslich; die Lösung oxydiert sich rasch an der Luft unter Abscheidung von Disulfid. Beim Erwärmen mit Alkali tritt Verseifung ein. Auf die Haut gebracht, bewirkt das Mercaptan starke Reizerscheinungen.

0.2230 g Sbst.: 0.2112 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₃S. Ber. S 12.92. Gef. S 13.01.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Feine glänzende Blättchen vom Schmp. 65°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1524 g Sbst.: 0.1254 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₄S. Ber. S 11.05. Gef. 11.30.

1.1'-Carbäthoxy-naphthol-4.4'-disulfid (Formel V).

Man löst das Carbäthoxy-naphtholmercaptan in 5 Tln. Eisessig, setzt konzentrierte Eisenchloridlösung in geringem Überschuß hinzu und schüttelt das ausgeschiedene Öl unter Abwaschen mit Wasser solange, bis es erstarrt ist, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Auch mit Schwefelsäure in einer Lösung von Essigsäureanhydrid läßt sich die Oxydation ausführen, weniger gut gelingt sie in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oder Ferricyankalium.

Feine Nadeln vom Schmp. 118°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzin.

0.1594 g Sbst.: 0.1486 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂O₆S₂. Ber. S 12.98. Gef. S 12.81.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfid (Formel VI).

20 g Carbäthoxymercaptan werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, die Lösung abgekühlt und unter starkem Schütteln rasch 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Soda-

lösung zugesetzt. Dann versetzt man mit 8 ccm Methylsulfat und schüttelt unter Kühlung mit Wasser einige Zeit gut durch. Das Sulfid scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald; es wird abgesaugt, mit verdünnter Eisigsäure und Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert.

Schöne, glänzende, bei 55° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0.1523 g Sbst.: 0.1367 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 12.23. Gef. S 12.33.

Bei erschöpfender Chlorierung in Chloroformlösung entsteht ein bräunliches Öl, mit Brom bildet sich ein gut charakterisiertes Additionsprodukt; Salpetersäure oxydiert die Eisessiglösung zum Sulfoxyd, gleichzeitig entsteht etwas Nitro-sulfoxyd.

Einwirkung von Brom. Dibrom-Additionsprodukt. Man löst das Methylsulfid in wenig Chloroform, setzt die berechnete Menge von Brom zu und verdünnt nach und nach mit Äther. Das Dibromid scheidet sich in rotbraunen, glänzenden Blättern aus, die mit Äther gewaschen und kurze Zeit im Vakuum getrocknet wurden.

0.1342 g Sbst.: 0.1130 g AgBr, 0.0694 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃SBBr₂. Ber. Br 37.87, S 7.60.

Gef. » 35.83, » 7.10.

Das Dibromid verändert sich beim Aufbewahren rasch unter Abgabe von Brom; beim Schütteln mit Natriumbisulfid wird das Methylsulfid zurückgebildet, beim Behandeln mit Wasser entsteht das unten beschriebene Methylsulfoxyd. Auch beim Kochen mit Eisessig entsteht das Sulfoxyd, gleichzeitig findet aber Substitution statt, ein Bromatom tritt in das Brom ein, es bildet sich ein Monobromderivat des Methylsulfids¹⁾.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfoxyd (Formel VII).

Aus dem Dibromid durch Einwirkung von Wasser dargestellt. Man verteilt das Dibromid möglichst fein in Eiswasser und schüttelt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, saugt ab und krystallisiert zunächst aus Benzol-Benzin, dann aus verdünntem Methylalkohol um. Ausbeute 75—80% der berechneten. Auch mit Hilfe von Salpetersäure läßt sich das Sulfoxyd darstellen, als Nebenprodukt erhält man ein Nitroderivat. Man löst 3 g Sulfid in 5 ccm Eisessig, setzt unter Köhlen nach und nach 1 ccm Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) zu und erwärmt vorsichtig. Die Reaktion tritt rasch ein, man kühlt ab und fällt durch Zusatz von Wasser die entstandene Nitroverbindung²⁾ aus, saugt ab und schüttelt das Filtrat mit Chloroform aus, dunstet ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, schüttelt mit Tierkohle und scheidet das Sulfoxyd durch Zusatz von Benzin ab. Ausbeute 1.2 g.

¹⁾ Vergl. Dissertation S. 39.

²⁾ Vergl. die Dissertation S. 46.

Das Carbäthoxy-naphthol-methylsulfoxyd krystallisiert in farblosen glänzenden Blättern oder schönen Nadeln vom Schmp. 81°; in Benzol, Eisessig, Äther und Alkohol ist es leicht löslich, schwer löst es sich in Benzin, sehr schwer in Wasser.

0.1454 g Sbst.: 0.1195 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₄S. Ber. S 11.53. Gef. S 11.29.

Aus Jodwasserstoff macht die Verbindung Jod frei, in Chloroformlösung mit Bromwasserstoff behandelt geht sie in das oben beschriebene Dibromid über.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-methylsulfon (Formel VIII).

Man löst das oben beschriebene Sulfid in wenig Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt nach und nach so lange Perhydrol hinzu, als dieses noch verbraucht wird. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des entstandenen Sulfons aus, der Rest wird durch Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol-Benzin gereinigt.

Schöne farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 128—129°, leicht löslich in der Wärme in Alkohol und in Eisessig, weniger in der Kälte, leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin.

0.1720 g Sbst.: 0.1384 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 10.87. Gef. S 11.05.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-benzylsulfid (Formel XVI).

20 g Carbäthoxymercaptan werden kalt in Alkohol gelöst und die Lösung unter starkem Schütteln rasch mit 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung gemischt, 12 g Benzylchlorid zugesetzt und andauernd geschüttelt. Das Benzylsulfid scheidet sich krystallinisch aus, es wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Lange, seideglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 99°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Eisessig und Äther.

0.1218 g Sbst.: 0.0863 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₃S. Ber. S 9.48. Gef. S 9.73.

Einwirkung von Chlor. Bei der Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung tritt Abspaltung von Benzylchlorid bezw. von Benzalchlorid ein. Ob gleichzeitig das zugehörige Arylchwefelchlorid entsteht oder ob die Spaltung weiter geht, haben wir nicht entscheiden können. Das Reaktionsprodukt war ein gelbes Öl, das durch die verschiedensten Reagenzien nicht in feste Produkte übergeführt werden konnte.

1-Carbäthoxy-naphthol-4-benzylsulfon (Formel XVII).

Man löst 2 g des Benzylsulfids in 15 ccm Eisessig und setzt, zunächst in der Kälte, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade, so lange Perhydrol in kleinen Mengen zu, bis dieses vorwaltet und läßt erkalten. Ein Teil des entstandenen Sulfons krystallisiert aus, der Rest wird durch Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig. Ausbeute 2 g.

Feine, bei 130° schmelzende Nadeln, leicht löslich in der Wärme in Alkohol und in Eisessig, weniger in der Kälte, leicht löslich auch in Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1111 g Sbst.: 0.0708 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₅S. Ber. S 8.66. Gef. S 8.76.

1-Naphthol-4-mercaptan (Formel I).

Aus der oben beschriebenen Carbäthoxyverbindung durch Verseifung dargestellt.

30 g Carbäthoxy-mercaptan werden in 150 ccm Wasser gut verteilt, eine Lösung von 15 g krystallisiertem Natriumsulfid in 300 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge zugesetzt und auf dem Wasserbad unter Umschütteln erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man schüttelt dann mit etwas Tierkohle und filtriert in 600 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure, saugt das ausgeschiedene Mercaptan ab und krystallisiert es aus Alkohol unter Zusatz von wenig Zinkstaub und Salzsäure um. Zur weiteren Reinigung kann es aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden.

Feine, farblose, bei 114° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Benzin. Auf der Haut wirkt es ähnlich wie die Carbäthoxyverbindung. In alkalischer Lösung oxydiert sich das Mercaptan leicht zum Disulfid.

0.1142 g Sbst.: 0.1538 g BaSO₄.

C₁₀H₈OS. Ber. S 18.21. Gef. S 18.50.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kleine, farblose, bei 77° schmelzenden Nadelchen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1712 g Sbst.: 0.1562 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₄S. Ber. S 12.33. Gef. S 12.53.

1.1'-Naphthol-4.4'-disulfid (Formel IX).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Feine, bei 152° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Benzol, sowie in Alkali, schwer löslich in Benzin.

0.1246 g Sbst.: 0.1688 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₂S₂. Ber. S 18.31. Gef. S 18.61:

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 112°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1320 g Sbst.: 0.1448 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈O₄S₂. Ber. S 14.77. Gef. S 15.07.

1-Naphthol-4-methylsulfid (Formel X).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali (gleiche Volumen Alkohol und $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge) dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 110°, leicht löslich in Alkali, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1863 g Sbst.: 0.2305 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀OS. Ber. S 16.87. Gef. S 17.00.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Spießförmige Nadeln vom Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

0.1362 g Sbst.: 0.1400 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. S 13.81. Gef. S 14.12.

Methylverbindung. Aus dem Naphtholmercaptan dargestellt. Man löst 2 g Mercaptan in wenig Alkohol, setzt 20 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung zu und schüttelt dann mit 3.5 ccm Dimethylsulfat andauernd gut durch. Der Methyläther scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 63°, unlöslich in Alkali, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1808 g Sbst.: 0.2074 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. S 15.78. Gef. S 15.76.

Einwirkung von Brom. Das 1-Naphthol-4-methylsulfid gibt in Eisessiglösung mit Brom ein in schönen, rotbraunen Nadelchen krystallisierendes Additionsprodukt, das aber wenig beständig ist und an der Luft in eine grüne Verbindung übergeht. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch Bromwasser.

1-Naphthol-4-methylsulfoxyd (Formel XI).

Aus der entsprechenden Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali (gleiche Vol. Alkohol und $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge) dargestellt und aus Chloroform-Benzin oder aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Derbe Krystalle (aus Chloroform) oder feine, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), bei 157° unter Aufschäumen und starker Schwärzung schmelzend. In Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Benzol und in Benzin; etwas löslich auch in Wasser.

0.1046 g Sbst.: 0.1207 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S. Ber. S 15.56. Gef. S 15.85.

1-Naphthol-4-methylsulfon (Formel XII).

Aus dem Carbäthoxy-sulfon in derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehende Verbindung aus dem Carbäthoxysulfoxyd und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Große, derbe Krystalle vom Schmp. 227°, ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

0.1664 g Sbst.: 0.1744 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S. Ber. S 14.43. Gef. S 14.40.

1-Naphthol-4-benzylsulfid (Formel XVIII).

Man kocht das Carbäthoxy-naphthol-benzylsulfid in alkoholischer Lösung so lange mit Natronlauge, bis vollständige Verseifung eingetreten ist, läßt erkalten, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Schöne, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 105°, die beim Aufbewahren an der Luft leicht etwas bläulich werden. Außer in Benzin ist das Sulfid in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1450 g Sbst.: 0.1298 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄OS. Ber. S 12.05. Gef. S 12.22.

1-Naphthol-4-benzylsulfon (Formel XIX).

Aus der oben beschriebenen Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit Alkali unter Zusatz von Alkohol dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 210°, in Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich, schwer löslich in Benzol und in Benzin.

0.1786 g Sbst.: 0.1422 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄O₃S. Ber. S 10.76. Gef. S 10.94.