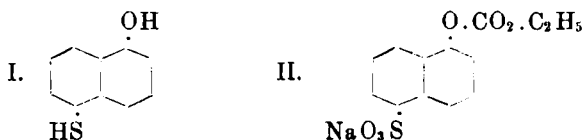


58. H. Rennert†: Über 1-Naphthol-5-mercaptan¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. März 1915.)

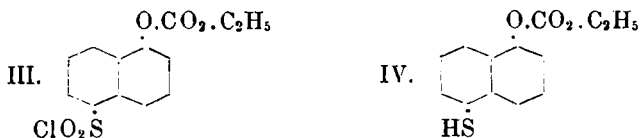
Die Untersuchung des 1.5-Naphthol-mercaptans (I), welches aus dem 1-Carbäthoxy-naphthol-sulfonsaurem Natrium (II)



leicht dargestellt werden kann, ist in der Voraussetzung unternommen worden, daß verschiedene seiner Derivate noch wie α -Naphthol reagieren würden, so namentlich die Alkylsulfide und deren Sulfoxyde und Sulfone. Bei der Einwirkung von Chlor auf derartige Verbindungen wurde die Bildung von Ketochloriden erwartet, die ähnliche Umwandlungen zeigen konnten, wie sie bei den Ketochloriden des α -Naphthols beobachtet worden sind²⁾. Eine Reihe interessanter Schwefelverbindungen wäre so leicht zugänglich geworden.

Diese Voraussetzung ist leider nicht eingetroffen; soweit die betreffenden Verbindungen untersucht werden konnten, hat sich ergeben, daß sie, ähnlich wie die Derivate des 1.4-Naphthol-mercaptans³⁾ unter dem Einfluß von Chlor in unkrystallisierbare, nicht zu definierende Produkte übergehen. Ein bemerkenswertes ganz unerwartetes Resultat ist dagegen mit den Carbäthoxyderivaten erhalten worden; das Mercaptan (IV) sowie dessen Benzylverbindung (IX) spalten bei der Einwirkung von Chlor den Schwefel ab und gehen in Chloroderivate des Carbäthoxy-naphthols über (vergl. unten).

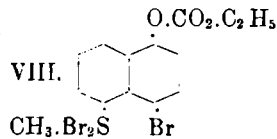
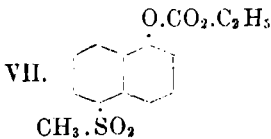
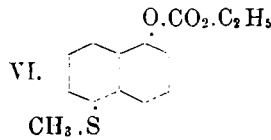
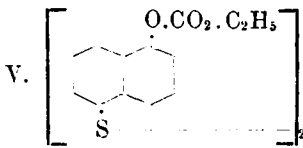
Zur Darstellung des 1.5-Naphthol-mercaptans (I) wird das carbäthoxy-naphthol-sulfonsaure Salz (II) in das Sulfochlorid (III) übergeführt, dieses zum Carbäthoxy-mercaptan (IV) reduziert und letzteres verseift.



¹⁾ Heinrich Rennert ist als Kriegsfreiwilliger im Kampfe für das Vaterland am 18. Oktober 1914 vor Iwangorod gefallen; er hat seine Dissertationsarbeit nicht mehr abschließen können. Die obige Mitteilung ist ein Auszug aus seinem Arbeitsjournal. Th. Zincke.

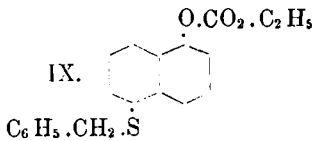
²⁾ B. 21, 1030 [1888]. ³⁾ B. 48, 120 [1915].

Aus dem Carbäthoxy-mercaptan sind verschiedene Derivate nach bekannten Methoden dargestellt, so das Disulfid (V), weiter das Methyl-sulfid (VI) und aus diesem das Sulfon (VII) und ein gebromtes Perbromid, dem Formel VIII zukommen dürfte.

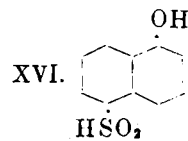
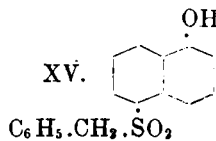
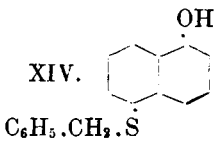
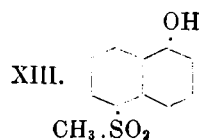
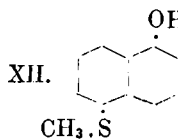
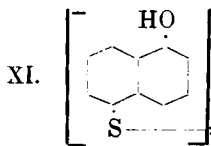


Durch Behandeln mit Wasser geht das Perbromid (VIII) in das entsprechende gebromte Sulfoxyd über. Das Sulfoxyd selbst fehlt noch, es hat sich hier ebensowenig wie in der 1.4-Reihe¹⁾ durch Oxydation des Methyl-sulfids (VI) mit Wasserstoffsperoxyd erhalten lassen, immer entstand das Sulfon (VII).

Leicht darstellbar ist auch das 1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid (IX); bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd liefert es das zugehörige Sulfon (X). Das Sulfoxyd konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.



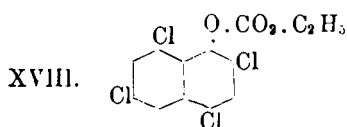
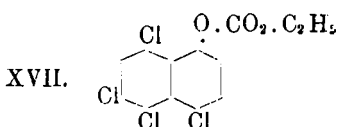
Die Carbäthoxyderivate lassen sich mit Alkali leicht verseifen und in die entsprechenden Derivate des 1.5-Naphthol-mercaptans überführen; dargestellt sind die Verbindungen XI bis XV.



¹⁾ B. 48, 120 [1915].

Auch die 1.5-Naphthol-sulfinsäure (XVI) hat sich aus dem Carbäthoxy-sulfochlorid (III) leicht darstellen lassen; ihr Methyläther ist identisch mit dem erwähnten Naphthol-methylsulfon (XIII); die Überführung der Sulfinsäure in das zugehörige 1.5-Naphthol-schwefelbromid mit Hilfe von Bromwasserstoff ist leider nicht gelungen.

Erfolgos waren auch die Versuche, aus dem Carbäthoxybenzylsulfid (IX) durch Einwirkung von Chlor das dem Bromid entsprechende Chlorid zu gewinnen. Es tritt hier, wie schon eingangs erwähnt wurde, eine weitergehende Zersetzung ein, man erhält eine schwefelfreie Verbindung, welche der Formel $C_{13}H_7O_2Cl_3$ entspricht. Der Schwefel spaltet sich als Chlorschwefel ab, während die Benzylgruppe in Benzyl- bzw. Benzalchlorid übergeht. Die Verbindung $C_{13}H_7O_2Cl_3$ bildet sich auch, wie zu erwarten war, aus dem Carbäthoxy-mercaptan (IV) bei der Einwirkung von Chlor. Ihrer Herkunft nach kann sie nur ein Derivat des Carbäthoxy-naphthols sein, am wahrscheinlichsten erscheint vorläufig Formel XVII:



Im Einklang mit dieser Auffassung steht die Beständigkeit des Chlorderivats gegen reduzierende Einflüsse; es wird in Eisessiglösung weder durch Zinnchlorür noch durch Jodkalium verändert. Andererseits läßt es sich aber durch Alkali zersetzen; es wird nicht nur die Carbäthoxygruppe eliminiert, sondern es tritt auch Chlor aus; wie es scheint, werden 2 Atome Chlor durch 2 OH-Gruppen ersetzt.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden Versuche mit dem leicht zugänglichen Carbäthoxy- α -naphthol begonnen. Bei erschöpfender Chlorierung erhält man in der Tat aus dem Naphtholderivat eine Verbindung, welche der oben erwähnten nahe zu stehen scheint; sie enthält 1 Atom Chlor weniger, was verständlich ist. Wahrscheinlich wird das an Stelle 5 stehende Wasserstoffatom durch Chlor nicht ersetzt, während bei der Abspaltung von SH oder S.CH₂.C₆H₅ hier Chlor eintritt. Somit würde Formel XVIII in Betracht kommen können.

Gegen Zinnchlorür ist auch diese Verbindung beständig, Alkali greift sie an, es tritt Verseifung und gleichzeitig Abspaltung von scheinbar einem Atom Chlor ein. Das Verseifungsprodukt gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure einen chinonartigen Körper, der ein gut krystallisierendes dunkelrotes Anilid liefert,

woraus man wohl schließen darf, daß in dem Produkt noch ein Naphthalinderivat vorliegt und nicht etwa Spaltung eingetreten ist. Analysen dieser Verbindungen sind nicht ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfonsaures Natrium (Formel II).

Die Verbindung läßt sich in ausreichender Reinheit aus dem technischen 1.5-naphtholsulfonsaurem Natrium darstellen, wenn man die färbenden Verunreinigungen mit Hilfe von Schwefelblei entfernt.

Man löst 100 g des technischen Salzes in 1 l Wasser, setzt 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-Bleiacetatlösung zu und dann 20 ccm n-Natriumsulfidlösung, schüttelt gut durch und filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages. Das Filtrat wird mit 20 g Ätznatron versetzt und unter starkem Schütteln nach und nach 40—45 g Chlorkohlensäureester zugesetzt. Die Reaktion tritt rasch ein, ist sie beendet, so wird der entstandene Ester abgesaugt und aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Fast farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, in Alkohol fast unlöslich.

0.2729 g Sbst.: 0.0599 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa}$. Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.11.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfochlorid (Formel III).

Man verreibt in einer Porzellanschale 50 g des sulfonsauren Salzes mit 60 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid; die Einwirkung stellt sich bald ein und unter starker Erwärmung verflüssigt sich die Masse. Man läßt unter Umrühren erkalten, setzt zur Zersetzung der Phosphorchloride ausreichend Eis zu, saugt ab und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute bis 90% der berechneten. Zur Reinigung wird aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblöse, lange Nadeln vom Schmp. 79° , leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwerer löslich in Benzin.

0.2004 g Sbst.: 0.1498 g BaSO_4 . — 0.1526 g Sbst.: 0.0678 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SCl}$ Ber. S 10.19, Cl 11.27.

Gef. » 10.02, » 10.98.

Alkali zersetzt das Chlorid leicht unter Rückbildung der Sulfonsäure, gegen Salzsäure ist es dagegen sehr beständig.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-sulfanilid.

Das Sulfochlorid wird mit 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. Anilin kurze Zeit gekocht, die Lösung erkalten gelassen, verdünnte Salzsäure zugesetzt und das sich ausscheidende Anilid nach dem Erstarren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose bei 129° schmelzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzin.

0.1835 g Sbst.: 0.1147 g BaSO₄.

C₁₉H₁₇O₃SN. Ber. S 8.64. Gef. S 8.58.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-mercaptan (Formel IV).

50 g Zinkstaub werden in 200 cem Alkohol gut verteilt, nach und nach 50 g Sulfochlorid zugesetzt und dann unter kräftigem Schütteln in kleinen Mengen allmählich 100 cem konzentrierte Salzsäure zugefügt; wird die Einwirkung zu heftig, so muß etwas gekühlt werden. Ist alle Salzsäure eingetragen, so wird zur Beendigung der Reaktion am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbad erhitzt, wenn nötig unter Zusatz von etwas Alkohol und kleinen Mengen von Zinkstaub und Salzsäure. Sobald eine mit Wasser ausgefällte Probe sich klar in Alkali löst, filtriert man in salzsäurehaltiges Eiswasser und wäscht den Zinkstaub mit heißem Alkohol aus. Das Mercaptan scheidet sich krystallinisch ab, man läßt längere Zeit stehen, saugt ab, trocknet und krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute 50–60% der berechneten.

Farblose Krystallkrusten vom Schmp. 41–42°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig; schwerer löst es sich in Benzin. An der Luft ist es sehr beständig, die alkalische Lösung oxydiert sich aber rasch.

0.2010 g Sbst.: 0.1899 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₃S. Ber. S 12.92. Gef. S 12.49.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Lange, weiße, seidenartige Nadeln vom Schmp. 86°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1188 g Sbst.: 0.0943 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄O₄S. Ber. S 11.05. Gef. S 10.91.

1.1'-Carbäthoxy-naphthol-5.5'-disulfid (Formel V).

Man löst das Carbäthoxymercaptan in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt so lange konzentrierte Eisenchloridlösung zu, als diese noch verbraucht wird, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Disulfid nach dem Trocknen aus Benzin um.

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 87°, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, weniger in Benzin.

0.1381 g Sbst.: 0.1332 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂O₆S₂. Ber. S 12.98. Gef. S 13.21.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-methylsulfid (Formel VI).

Man löst das Carbäthoxymercaptan in 5 Tln. Alkohol, setzt 10 Tle. 2*n*-Sodalösung und 0.5 Tle. Methylsulfat zu und schüttelt dauernd. Das

Methylsulfid scheidet sich ab, es wird abgesaugt und aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 79°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzin.

0.1648 g Sbst.: 0.1454 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 12.23. Gef. S 12.12.

Die Einwirkung von Chlor führt sowohl in Eisessig- wie auch in Chloroform-Lösung zu schmierigen Produkten, aus denen auch durch Verseifung keine krystallisierbaren Substanzen gewonnen werden konnten.

Einwirkung von Brom. Überführung in ein Bromperbromid und in ein Bromsulfoxyd. Bei der Einwirkung von Brom tritt zunächst Substitution, dann Addition ein; man erhält ein Carbäthoxy-brom-naphthol-methylsulfid-perbromid, dem wahrscheinlich Formel VIII zukommt.

Man verteilt 1 Tl. Methylsulfid in 5 Tln. Eisessig und setzt Brom in geringem Überschuß zu; unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff tritt Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich das Perbromid in schönen, rotbraunen Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eisessig, dann mit Benzin aus und preßt auf Ton ab. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 103°. Die Verbindung ist leicht veränderlich und hat bei der Analyse nur annähernde Zahlen ergeben.

0.1188 g Sbst.: 22.86 ccm $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfat. — 0.1234 g Sbst.: 0.1322 g AgBr.

C₁₄H₁₃O₃SBr₂. Ber. Br₂ 31.92, Br₂ 47.89.

Gef. » 30.75, » 45.59.

Durch Wasser wird das Perbromid zersetzt und in das entsprechende Sulfoxyd übergeführt. Man verreibt das Perbromid gut mit kaltem Wasser und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis die rotbraune Farbe verschwunden ist, saugt ab und krystallisiert aus Benzin um.

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 119—120°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Benzin.

0.1221 g Sbst.: 0.0842 g BaSO₄. — 0.2208 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

C₁₄H₁₃O₄SBr. Ber. S 9.37, Br 23.38.

Gef. » 9.47, » 23.09.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-methylsulfon (Formel VII).

Man verteilt 1 Tl. des Carbäthoxy-methylsulfids in 5 Tln. Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu und erwärmt auf dem Wasserbade; unter schwacher Dunkelfärbung tritt Lösung ein. Man setzt das Erhitzen einige Zeit fort, läßt dann erkalten, fällt mit Wasser aus und krystallisiert das Sulfon aus Benzol-Benzin um.

Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 94—95°; in Alkohol, Benzol, Eisessig ziemlich löslich, weniger in Benzin.

0.1335 g Sbst.: 0.1043 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. S 10.87. Gef. S 10.75.

1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid (Formel IX).

10 g Carbäthoxymercaptan werden in der Kälte in Alkohol gelöst, 100 ccm *n*-Sodalösung zugesetzt und die Mischung andauernd mit 6 g Benzylchlorid geschüttelt. Nach beendeter Einwirkung wird der Benzyläther abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Farblose Blättchen vom Schmp. 136—137°; in Benzol und Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Alkohol, wenig löslich in Benzin.

0.1489 g Sbst.: 0.1050 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₃S. Ber. S 9.48. Gef. S 9.68.

Einwirkung von Chlor. Läßt man Chlor auf die Benzylverbindung in Eisessiglösung unter guter Kühlung einwirken, so erhält man in verhältnismäßig guter Ausbeute das oben beschriebene Carbäthoxy-sulfochlorid vom Schmp. 79° (Formel III). Die Benzylgruppe wird in Form von Benzylchlorid bzw. Benzalchlorid abgespalten.

In ganz anderer Weise verläuft die Reaktion in Chloroformlösung; unter Abspaltung der Schwefelgruppe entsteht ein gechlorter Carbäthoxy-naphtholäther, der sich auch durch Chlorieren des Carbäthoxymercaptans darstellen läßt (vergl. unten).

1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfon (Formel X).

In essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt; die Oxydation erfolgt leicht; sie tritt auch in der Kälte ein und geht immer über das Sulfoxyd hinaus.

Man verteilt das Benzylsulfid in 5—6 Tln. Eisessig, setzt Perhydrol im Überschuß zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade oder läßt unter öfterem Umschütteln 3—4 Tage in der Kälte stehen. Das Sulfid geht in Lösung, und ein Teil des Sulfons scheidet sich aus; man setzt Wasser zu, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um.

Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 130°, in Eisessig und Benzol ziemlich löslich, weniger in Alkohol, sehr schwer in Benzin.

0.1619 g Sbst.: 0.1036 g BaSO₄. — 0.1541 g Sbst. (in der Kälte dargestellt): 0.0988 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈O₃S. Ber. S 8.66. Gef. S 8.78, 8.80.

1-Naphthol-5-mercaptan (Formel I).

Das oben beschriebene Carbäthoxymercaptan wird unter Zusatz von etwas Natriumsulfid kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge gekocht, die Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, das abgeschiedene Mercaptan

abgesaugt und aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 131—132°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. Die alkalische Lösung oxydiert sich leicht an der Luft.

0.1330 g Sbst.: 0.1739 g BaSO₄.

C₁₀H₈OS. Ber. S 18.21. Gef. S 18.00.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, spießige Nadeln vom Schmp. 149—150°, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.1308 g Sbst.: 0.1186 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₃S. Ber. S 12.33. Gef. S 12.45.

1.1'-Naphthol-5.5'-disulfid (Formel XI).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen in alkoholischer Lösung dargestellt und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 212°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzin schwer löslich. Alkali löst ohne Veränderung.

0.1632 g Sbst.: 0.2162 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₂S₂. Ber. S 18.31. Gef. S 18.20.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 154°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

1-Naphthol-5-methylsulfid (Formel XII).

Aus der Carbäthoxyverbindung durch Verseifen mit alkoholischem Alkali dargestellt.

Das Sulfid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen, aus Benzol-Benzin in wasserhellen Nadeln. Schmp. 154—155°. In Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzin.

0.1409 g Sbst.: 0.1690 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀OS. Ber. S 16.87. Gef. S 16.68.

Die Einwirkung von Chlor wurde in Chloroform und in Eisessig-Lösung vorgenommen; im ersten Fall wurden braune, amorphe Produkte erhalten, welche auch durch Reduktion nicht in krystallisierbare Körper übergeführt werden konnten. Im zweiten Fall entstanden braune, schmierige Substanzen.

Auch durch Oxydationsmittel ließen sich aus dem Methylsulfid keine gut charakterisierten Verbindungen erhalten.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadelchen vom Schmp. 77–78°, leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol.

0.1501 g Sbst.: 0.1504 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. S 13.81. Gef. S 13.76.

Methylverbindung. Kann sowohl aus dem Naphtholmercaptan, als auch aus dem Carbäthoxymercaptan dargestellt werden. Man löst die Mercaptane in ausreichend *n*-Natronlauge, setzt Dimethylsulfat in geringem Überschuß zu und schüttelt andauernd gut durch. Der abgeschiedene Methyläther wird abgesaugt und aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Silberglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 134°, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich.

0.1264 g Sbst.: 0.1404 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂OS. Ber. S 15.78. Gef. S 15.29.

1-Naphthol-5-methylsulfon (Formel XIII).

Die entsprechende Carbäthoxyverbindung wird, in wenig Alkohol gelöst, mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt, stark mit Salzsäure angesäuert, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Weißer Nadeln vom Schmp. 163°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

0.1498 g Sbst.: 0.1592 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₂S. Ber. S 14.43. Gef. S 14.59.

Das Methylsulfon ist identisch mit dem Methyläther der unten beschriebenen Sulfinsäure.

1-Naphthol-5-benzylsulfid (Formel XIV).

Man kocht das Carbäthoxy-benzylsulfid in alkoholischer Lösung solange mit Alkali, bis vollständige Verseifung eingetreten ist, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle aus.

Feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 130°, in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.1311 g Sbst.: 0.1142 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄OS. Ber. S 12.05 Gef. S 11.96.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 157°, in Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.1503 g Sbst.: 0.1160 g BaSO₄.

C₁₉H₁₆O₂S. Ber. S 10.41. Gef. S 10.60.

1 Naphthol-5-benzylsulfon (Formel XV).

Aus dem Carbäthoxysulfon durch Verseifen dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 234°, in Eisessig und in Alkohol in der Wärme ziemlich löslich, weniger in der Kälte.

0.1507 g Sbst.: 0.1172 g BaSO₄.

C₁₇H₁₄O₃S. Ber. S 10.76. Gef. S 10.68.

Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) wirkt nitrierend auf das Sulfon. Die Überführung in ein Chinon ist nicht gelungen. Durch Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung geht das Sulfon anscheinend in ein Ketochlorid über; näher untersucht ist die Verbindung noch nicht.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 118°. Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig.

0.1596 g Sbst.: 0.1099 g BaSO₄.

C₁₉H₁₆O₄S. Ber. S 9.43. Gef. S 9.52.

1-Naphthol-5 sulfinsäure (Formel XVI).

10 g Carbäthoxy-naphthol-sulfochlorid werden mit 5.5 g Natriumbicarbonat innig gemischt und diese Mischung nach und nach in eine Lösung von 10 g krystallisiertem Natriumsulfid in 50 g Wasser eingetragen, die man langsam auf 50—60° erwärmt. Unter Gelbfärbung und regelmäßiger Entwicklung von Kohlendioxyd geht das Sulfochlorid in Lösung. Nach weiteren ¾ Stunden ist alles gelöst, man läßt erkalten und fällt die Sulfinsäure mit Salzsäure aus. Ausbeute 80% der berechneten Menge. Zur Reinigung löst man in Äther, setzt Benzin zu und läßt auskrystallisieren.

Farblose, kleine Krystalle, welche sich oberhalb 120° unter Schwärzung zersetzen, löslich in Alkohol, Äther und Wasser, wenig löslich in Benzin.

0.1657 g Sbst.: 0.1843 g BaSO₄.

C₁₀H₈O₃S. Ber. S 15.41. Gef. S 15.27.

Die Darstellung des 1-Naphthol-5-schwefelbromids aus der Sulfinsäure durch Einwirkung von Bromwasserstoff ist nicht gelungen, der Hauptsache nach scheint das oben beschriebene Disulfid (Formel XI) zu entstehen.

Methyläther. Aus dem Silbersalz der Säure durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt. Der Äther ist identisch mit dem oben beschriebenen 1-Naphthol-5-methylsulfon.

0.1170 g Sbst.: 0.1251 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S. Ber. S 14.43. Gef. S 14.67.

Dimethyläther. In alkalischer Lösung durch Schütteln mit Dimethylsulfat dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Seide

glänzende, dünne Nadeln vom Schmp. 98°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin.

0.1531 g Sbst.: 0.1521 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₂S. Ber. S 13.58. Gef. S 13.64.

Einwirkung von Chlor auf 1-Carbäthoxy-naphthol-5-benzylsulfid und auf 1-Carbäthoxy-naphthol-5-mercaptan.

Beide Verbindungen liefern bei erschöpfender Einwirkung von Chlor in Chloroformlösung dasselbe Produkt, ein gechlortes Carbäthoxy-naphthol, dem wahrscheinlich Formel XVII zukommt (vergl. die Einleitung).

Man verteilt 2 g des Benzylsulfids bzw. des Mercaptans in 10 ccm Chloroform, kühlt mit einer Kältemischung (Kochsalz und Eis) gut ab, sättigt mit Chlor und dunstet nach kurzem Stehen im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur ab. Der krystallinische Rückstand wird mit kaltem Methylalkohol angerieben, abgesaugt, auf Ton gut abgepreßt und aus Benzin umkrystallisiert.

Weiß, lange Nadeln vom Schmp. 129—130°, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger löslich in Benzin.

I. 0.1613 g Sbst.: 0.3001 g AgCl. — II. 0.1346 g Sbst.: 0.2489 g AgCl.

C₁₃H₇O₂Cl₂. Ber. Cl 45.65. Gef. Cl 46.00, 45.72.

I. aus dem Benzylsulfid, II. aus dem Mercaptan dargestellt.

Die Verbindung ist schwefelfrei, sie verhält sich wie ein Chlorsubstitutionsprodukt des Carbäthoxy-naphthols, nicht wie ein Chloradditionsprodukt; sie macht in Eisessiglösung aus Jodkalium kein Jod frei und wird von Zinnchlorür nicht verändert; auch Anilin ist ohne Einwirkung. Alkali wirkt verseifend, die Carbäthoxygruppe wird abgespalten, gleichzeitig tritt auch Chlor aus, wahrscheinlich unter Ersatz durch OH. Eine Abspaltung der Carbäthoxygruppe mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure oder alkoholischer Salzsäure gelang leider nicht.

Verseifung der Chlorverbindung durch Alkali. 1 g des Chlorderivates wird in 15 ccm heißem Alkohol gelöst, die Lösung unter Umschütteln erkalten gelassen, mit Eis gekühlt, nach und nach 3 ccm 30-proz. Kalilauge zugesetzt und tüchtig geschüttelt. Es tritt vollständige Lösung ein und sobald eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser und gießt in überschüssige, verdünnte Salzsäure. Zur Reinigung wird das abgesaugte und getrocknete Produkt aus Benzin umkrystallisiert.

Weißer Nadeln vom Schmp. 172°, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich.

Die Analyse hat Zahlen ergeben, die dafür sprechen, daß neben der Carbäthoxygruppe noch 2 Atome Chlor durch Hydroxyl ersetzt worden sind. ($C_{10}H_5O_3Cl_3$. Ber. Cl 38.07. Gef. Cl 38.17)¹⁾.

59. August Albert: Über Thioamide.

[Aus dem Chemisch-techn. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. März 1915.)

Die schwefelhaltigen Analoga der Säureamide, die Thioamide ($R.C(:S).NH_2$) entstehen durch Schwefelwasserstoff-Anlagerung an Säurenitrile. Während solche Schwefelwasserstoff-Anlagerungsprodukte an Säurenitrile seit einer Reihe von Jahren bekannt sind²⁾, sind Thioamide aus Oxysäurenitrilen bisher noch nicht beschrieben.

α -Oxysäurenitrile sind durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone leicht zu erhalten. Schützt man die durch Blausäure-Anlagerung mitentstandene Hydroxylgruppe durch einen Säurerest, beispielsweise durch eine Acetyl- oder Benzoylgruppe gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so addiert sich der Schwefelwasserstoff in glatter Reaktion an die ungesättigte Nitrilgruppe an, und man erhält aus Cyanhydrinen von Aldehyden Thioamide folgender Konstitution: $R.CH(O.CO.CH_3)C(:S).NH_2$, wobei R aliphatischer oder aromatischer Natur sein kann³⁾. Der Schwefelwasserstoff lagert sich an acylierte α -Oxysäurenitrile, bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel meist schon in der Kälte an. Enthalten jedoch die Oxynitrile gegen Schwe-

¹⁾ Da das aus den beiden Schwefelverbindungen erhaltene Chlorprodukt augenscheinlich ein Derivat des α -Carbäthoxy-naphthols ist, so ist auch dieses der Einwirkung von Chlor unterworfen. Bei erschöpfender Chlorierung in Chloroformlösung (Kältemischung) liefert das α -Carbäthoxy-naphthol tatsächlich eine Verbindung, welche der oben beschriebenen ähnlich ist, sie krystallisiert in Blättchen, schmilzt bei 126–127° und entspricht der Formel $C_{12}H_8O_3Cl_4$. (Ber. C 44.09, H 2.28, Cl 40.08. Gef. C 43.51, H. 3.57, Cl 39.36, 39.77). Beim Behandeln mit Alkali wird außer der Carbäthoxygruppe auch Chlor abgespalten; das Verseifungsprodukt läßt sich in Eisessiglösung durch Salpetersäure und durch Chromsäure zu einem dunkelgelben Chinon oxydieren, das ein in schönen, dunkelroten Nadeln krystallisierendes Anilid (Schmp. 209°) liefert (vergl. auch die Einleitung).

²⁾ Vergl. beispielsweise B. 11, 340 [1878]; A. 192, 46; B. 23, 158 [1890].

³⁾ Vergl. D. R.-P. 259502 [1911].