

Diacetat des Fisetol-4-monomethyläthers (Formel II), das aus Alkohol in weißen, stark glänzenden Schuppen erhalten wird, die bei 86° schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.3234 g CO₂, 0.0710 g H₂O.
 C₁₈H₁₄O₆. Ber. C 58.62, H 5.30.
 Gef. » 58.80, » 5.26.

Der Fisetol-4-monomethyläther (Formel III) entsteht aus seinem Diacetat durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird mit Äther behandelt. Diese läßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braunrotes Öl zurück, das in der Kälte erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton wird der Körper öfters aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so fast farblose Schuppen, die bei 128° schmelzen.

0.2044 g Sbst.: 0.4448 g CO₂, 0.0984 g H₂O.
 C₉H₁₆O₄. Ber. C 59.31, H 5.54.
 Gef. » 59.35, » 5.35.

Es bleibt noch die letzte Phase der Reaktion durchzuführen, die Entalkylierung des Fisetol-4-monomethyläthers, um zum Fisetol selbst zu gelangen.

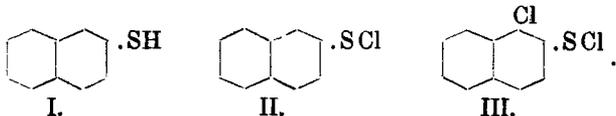
Bern, Universitätslaboratorium.

79. Th. Zincke und K. Eismayer: Über β -Naphthylschwefelchloride.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 5. Februar 1918.)

Naphthylschwefelchloride, der Formel II und III entsprechend, lassen sich leicht aus dem 2-Naphthylmercaptan (I.) durch Einwirkung der berechneten Menge von Chlor in Chloroformlösung darstellen. Bei Anwendung von überschüssigem Chlor geht die Einwirkung weiter, man erhält rote, nicht krystallisierende Öle, die stark nach Chlorschwefel riechen.



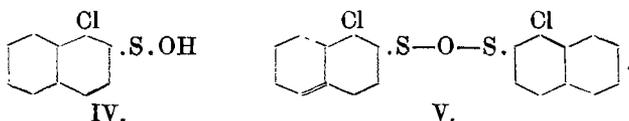
Die Verbindung II, das 2-Naphthylschwefelchlorid, ist wenig beständig, sie zersetzt sich schon an trockener Luft unter Bildung verschiedener Produkte, darunter das bekannte 2.2'-Dinaphthylsulfid.

Das 1-Chlor-naphthyl-2-schwefelchlorid (III.) ist dagegen beständig; es zeigt große Reaktionsfähigkeit und gleicht in dieser Beziehung den früher beschriebenen Nitroaryl-schwefelchloriden¹⁾. Augenscheinlich hat der Eintritt von Chlor wie auch der der Nitrogruppe Einfluß auf die Beständigkeit und das Verhalten der Arylschwefelchloride²⁾; die Farbe wird dagegen durch das Chlor nicht beeinflußt, sie hängt jedenfalls von der Gruppe .S.Cl ab; beide Verbindungen sind gelbrot, ebenso das schon beschriebene Diphenyl-dischwefelchlorid³⁾.

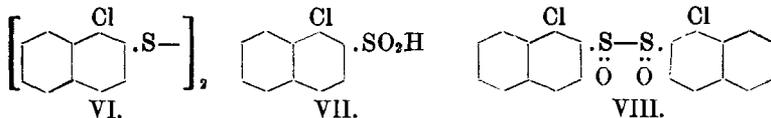
Die verschiedenen, aus dem Chlornaphthyl-schwefelchlorid dargestellten Verbindungen sind farblos, im Gegensatz zu den aus den Nitroaryl-schwefelchloriden erhaltenen; hier wird die Farbe durch die Nitrogruppe bedingt.

Eine Überführung des 1-Chlor-naphthyl-2-schwefelchlorids in das entsprechende Hydroxyd (IV.), in die Sulfensäure, ist nicht gelungen.

Das zugehörige Anhydrid, das 1-Chlor-naphthyl-2-schwefeloxyd (V.), läßt sich dagegen leicht darstellen; es entsteht bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol, Sodalösung und verdünntem Alkali auf das Chlorid.



Mit Hilfe von Phosphorpentachlorid läßt sich das Oxyd wieder in das Chlorid (III.) zurückverwandeln. Beim Erwärmen mit Alkali zersetzt sich das Oxyd; als Endprodukte der Zersetzung erhält man das Disulfid (VI.) und die Sulfinsäure (VII.); als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls zunächst das Hydroxyd (IV.), worauf auch die intensiv gelbe Farbe der Lösung hindeutet. Das Hydroxyd zersetzt sich dann weiter, wohl unter Bildung von Disulfid (VI.) und Disulfoxyd (VIII.), und letzteres reagiert von neuem mit dem Alkali.



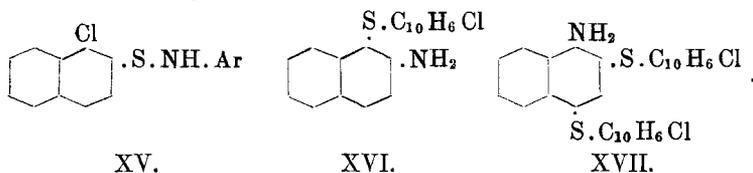
¹⁾ A. 391, 55 [1912]; 400, 1 [1913]; 406, 103 [1914].

²⁾ Nach vorläufigen Versuchen ist das Phenyl-schwefelchlorid ebenfalls unbeständig.

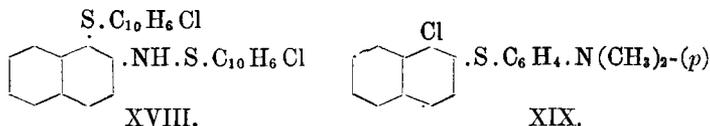
³⁾ B. 45, 3461 [1912].

(VI.). Der Verlauf der Reaktion ist schwer zu deuten; am nächsten liegt die Annahme, daß zunächst eine hydrolytische Spaltung in Methylamin und das Schwefeloxyd (V.) eintritt und das Oxyd dann durch das Methylamin zum Disulfid reduziert worden ist. Gegen diese Erklärung spricht aber die Tatsache, daß das Schwefeloxyd (V.) beim Kochen mit Eisessig und etwas Methylamin in Disulfid (VI.) und Disulfoxyd (VIII.) übergeht, und daß das Disulfoxyd auch bei längerem Kochen mit Eisessig unter Zusatz von Methylamin unverändert bleibt. Gegen Salzsäure ist das Methylimin (XIII.) in der Kälte beständig, beim Erhitzen entsteht Disulfid und Disulfoxyd.

Auch mit primären, aromatischen Aminen tritt das Chlornaphthyl-schwefelchlorid leicht in Reaktion; in indifferenten Lösungsmitteln bilden sich Aryl-schwefelamine, die sich durch Salzsäure spalten lassen. Dargestellt haben wir die Anilin- und die α - und β -Naphthylamin-Verbindung (Formel XV, Ar = C_6H_5 , $C_{10}H_7-\alpha$ und $C_{10}H_7-\beta$). In Eisessiglösung entstehen dagegen mit α - und β -Naphthylamin wirkliche Sulfide; in das α -Naphthylamin treten zwei Schwefelreste ein, in das β -Naphthylamin nur einer; die entstehenden Verbindungen entsprechen den Formeln XVI und XVII.



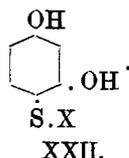
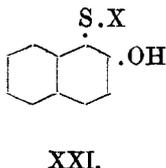
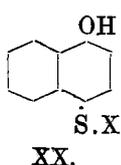
Als Aminoverbindungen lassen sich beide Sulfide diazotieren, sowie in Acetyl-derivate überführen; die β -Verbindung (XVI.) reagiert auch mit dem Chlornaphthyl-schwefelchlorid unter Bildung eines Schwefelamins, dem Formel XVIII zukommt. Der am Stickstoff gebundene Schwefelrest läßt sich durch Salzsäure abspalten unter Rückbildung der Verbindung XVI. Mit Dimethyl-anilin gibt das Chlornaphthyl-schwefelchlorid ein gut charakterisiertes Sulfid (XIX.).



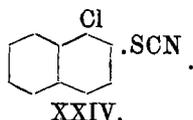
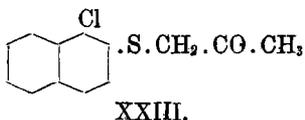
Bei diesen Reaktionen zeigt das organische Schwefelchlorid große Übereinstimmung mit den Diazoniumchloriden.

Weniger leicht als mit den Aminen reagiert das Chlornaphthyl-schwefelchlorid mit Phenolen: man muß längere Zeit erhitzen, um die

Reaktion zu Ende zu führen; das Hydroxyl bleibt intakt, es entstehen Oxy sulfide. Dargestellt wurde das α - und β -Naphthol-Derivat (XX und XXI) und das Resorcin-Derivat (XXII, X = C₁₀H₆Cl).



Sehr glatt reagiert das Schwefelchlorid mit verschiedenen Ketonen, mit Aceton, Acetophenon und Acetessigester; untersucht wurde aber nur die Aceton-Verbindung (XXIII). Auch die Überführung des Schwefelchlorids in ein Rhodanat (XXIV.) mit Hilfe von Cyankalium gelingt ohne Schwierigkeit.



Versuchs-Teil.

β -Naphthylmercaptan (Formel I).

Aus dem rohen β -Naphthalinsulfochlorid durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung dargestellt.

80 g Sulfochlorid werden mit 400 ccm Alkohol und 2 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, unter Umrühren 70 g Zinkstaub in kleinen Quantitäten eingetragen und das Gemisch noch etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden gut gerührt, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen soll. Der entstandene Brei wird dann in einen Kolben gebracht, allmählich erwärmt, nochmals 70 g Zinkstaub zugesetzt und dann 100 ccm konzentrierte Salzsäure unter ständigem Umschütteln zufließen gelassen. Schließlich wird im Kühler so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte Probe sich klar in Alkali löst; wenn nötig setzt man noch etwas Zinkstaub und konzentrierte Salzsäure zu, vermeidet aber ein zu langes Kochen. Die Flüssigkeit wird heiß in etwa 1.5 l mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen und der Rückstand noch zweimal mit etwas Alkohol unter Zusatz von Salzsäure ausgekocht.

Das ausgeschiedene Mercaptan wird abgesaugt, in Äther gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat gefroren, der Äther abdestilliert und der Rückstand im luftverdünnten Raum fraktioniert. Unter 15 mm Druck geht das Mercaptan bei 153—154° über. Ausbeute 75—80 % der berechneten.

Das so dargestellte Mercaptan schmolz bei 81°, seine Acetylverbindung bei 53—54°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Bourgeois¹⁾, Krafft und Schönherr²⁾.

¹⁾ R. 18, 426 [1899].

²⁾ B. 22, 824 [1889].

Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung. Überführung in das Sulfochlorid. Das Mercaptan wird in 10 Tln. Eisessig gelöst und Chlor eingeleitet; es scheidet sich Disulfid aus, das mit rotgelber Farbe wieder in Lösung geht. Bei weiterem Einleiten von Chlor wird die Lösung hellgelb; man läßt noch eine Stunde stehen, dunstet das Chlor ab, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzin um. Glänzende Blättchen vom Schmp. 76° , identisch mit dem aus dem sulfonsauren Salz dargestellten Chlorid.

β -Naphthyl-schwefelchlorid (Formel II).

5 g Mercaptan werden in 30 ccm trockenem Chloroform gelöst und die berechnete Menge Chlor (1 Mol.) unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingeleitet. Das zunächst sich abscheidende Disulfid geht mit gelbroter Farbe wieder in Lösung. Nach kurzem Stehen dunstet man das Chloroform im Vakuum ab, bringt den Rückstand auf Ton und trocknet über Schwefelsäure.

Das β -Naphthyl-schwefelchlorid bildet, so dargestellt, ein gelbrotes, krystallinisches Pulver, zwischen 50 und 60° schmelzend. Es ist wenig beständig; beim Aufbewahren entfärbt es sich rasch unter Abgabe von Chlor und Salzsäure. Als Hauptprodukt entsteht hierbei das Disulfid neben kleinen Mengen eines schwach grünen Produktes. Mit Alkali, Alkohol, Aceton, Anilin, β -Naphthol gibt das Schwefelchlorid stets das Disulfid.

0.1519 g Sbst.: 0.1063 g AgCl, 0.1816 g BaSO₄.

C₁₀H₇ClS. Ber. Cl 18.22, S 16.48.

Gef. » 17.31, » 16.42.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefelchlorid (Formel III).

Man löst 5 g Mercaptan in 40 ccm trockenem Chloroform und leitet in die Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit die mit 4 g Kaliumpermanganat entwickelte Menge Chlor. Die Lösung bleibt verschlossen einige Zeit stehen, dann wird das Chloroform im Vakuum verdunstet, der Rückstand auf Ton getrocknet und aus Hexan umkrystallisiert. Ausbeute 6 g.

Das Chlorid bildet kleine, harte, gelbrote Krystalle vom Schmp. 74 – 75° , in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin und in Hexan.

0.2147 g Sbst.: 0.2664 g AgCl, 0.2152 g BaSO₄.

C₁₀H₆Cl₂S. Ber. Cl 30.96, S 13.97.

Gef. » 30.70, » 13.77.

Im Verhalten gleicht das Chlornaphthyl-schwefelchlorid dem Nitrophenyl-schwefelchlorid; die verschiedenen Umsetzungen sind in der Einleitung zusammengestellt, die entstehenden Verbindungen unten beschrieben.

Einwirkung von Chlor und von Salpetersäure in Eisessiglösung. Salpetersäure und noch leichter Chlor oxydieren das Schwefelchlorid zu dem schon von Cleve¹⁾ dargestellten 1-Chlor-naphthyl-2-sulfochlorid. Man übergießt das Schwefelchlorid mit 8—10 Tln. Eisessig und leitet Chlor ein, bis die gelbrote Farbe der Lösung verschwunden ist, läßt das überschüssige Chlor abdunsten, gießt in Wasser und krystallisiert aus Benzin um.

Schöne, dicke Nadeln vom Schmp. 84—85° (Cleve 80°), leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

0.1148 g Sbst.: 0.1254 g AgCl, 0.1042 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₂Cl₂S. Ber. Cl 27.17, S 12.29.

Gef. » 27.02, » 12.47.

Das durch Erwärmen mit Anilin dargestellte Anilid bildete, aus Benzol umkrystallisiert, kleine, dicke Krystalle vom Schmp. 171—172°.

Methylester, 1,2-C₁₀H₆Cl.S.OCH₃.

Man löst 5 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 60 ccm Hexan und setzt unter Umschütteln so lange überschüssiges trocknes Natriummethylat zu, bis die Lösung sich vollständig entfärbt hat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel im luftverdünnten Raum ab.

Fast farbloses Öl, wenig beständig²⁾. Beim Stehen an der Luft zersetzt es sich nach einigen Stunden unter Bildung von Disulfid (VI.) und Disulfoxyd (VIII.); konzentrierte Salzsäure spaltet es unter Rückbildung des Chlorids.

0.2547 g Sbst.: 0.1500 g AgCl, 0.2483 g BaSO₄.

C₁₁H₉OClS. Ber. Cl 15.80, S 14.29.

Gef. » 14.57, » 13.39.

Die Substanz war 3 Stunden über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum getrocknet worden

Di-1-chlor-naphthyl-2-schwefeloxyd (Formel V).

Man löst 10 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 150—160 ccm Benzin und schüttelt die Lösung 20—30 Minuten mit 200 ccm *n*-Sodalösung; die rote Farbe der Lösung verschwindet rasch, und das Reaktionsprodukt scheidet sich hellgelb aus. Es wird scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt und dann nochmals mit warmem Wasser ausgewaschen. Für die meisten Verwendungen ist das Oxyd genügend rein; um es völlig zu reinigen, wird es aus siedendem Toluol umkrystallisiert, wobei langes Kochen zu vermeiden ist.

1) B. 24, 3474 [1891].

2) Das isomere Sulfoxyd bildet bei 102—103° schmelzende Blättchen.

Das Schwefeloxyd bildet kleine, hellgelbe, harte Kryställchen, es schmilzt unter Schwärzung bei 149°; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich; auch in Toluol löst es sich nicht leicht.

0.1703 g Sbst.: 0.1200 g AgCl, 0.1996 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂OCl₂S₂. Ber. Cl 17.59, S 15.91.

Gef. » 17.43, » 16.01.

Phosphorpentachlorid führt das Oxyd wieder in das Chlorid (III.) über; Alkali zersetzt es beim Erwärmen, es entsteht Disulfid (VI.) und Sulfinsäure (VII.); durch Kochen mit Eisessig wird es unter Bildung von Disulfid und Disulfoxyd (VIII.) zersetzt.

Di-1-chlor-naphthyl-2-disulfid und 1-Chlor-naphthyl-2-sulfinsäure (Formel VI und VII).

Beide Verbindungen entstehen neben einander bei der Einwirkung von Alkali auf das Oxyd.

10 g des Schwefeloxyses werden nach dem Befeuchten mit Alkohol mit 100 ccm *n*-Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Es tritt intensive Gelbfärbung ein, die aber rasch unter Abscheidung des Disulfids verschwindet. Man läßt erkalten, saugt das Disulfid ab und krystallisiert es aus Eisessig um.

Das Disulfid bildet dünne, glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 141—142°, in Benzol ist es ziemlich löslich, weniger löslich in Eisessig und Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Farbeneerscheinungen, ein Thianthren bildet sich augenscheinlich nicht ¹⁾.

0.1601 g Sbst.: 0.1177 g AgCl, 0.1965 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂Cl₂S₂. Ber. Cl 18.32, S 16.57.

Gef. » 18.19, » 16.68.

Die Sulfinsäure wird aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine, filzige Nadeln, bei 138—139° unter Schwärzung schmelzend; bei längerem Erwärmen tritt auch schon unter 100° Schwarzfärbung ein. In Alkohol ist die Säure leicht löslich, weniger in Eisessig, schwer in Benzol ²⁾.

0.1032 g Sbst.: 0.0656 g AgCl, 0.1068 g BaSO₄.

C₁₀H₇O₂ClS. Ber. Cl 15.65, S 14.15.

Gef. » 15.74, » 14.22.

Der Methylester, mit Hilfe des Silbersalzes dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet schöne, lange Nadeln vom

¹⁾ Vergl. Fries u. Volk, B. 42, 1175 [1909].

²⁾ B. 9, 1504 [1876], wird von E. Geßner eine Chlornaphthyl-sulfinsäure beschrieben, der Schmelzpunkt aber nicht angegeben.

Schmp. 139—140°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

0.1533 g Sbst.: 0.0912 g AgCl, 0.1520 g BaSO₄.

C₁₁H₉O₂ClS. Ber. Cl 14.74, S 13.33.

Gef. > 14.72, > 13.59.

Der Ester ist identisch mit dem aus 1-Chlor-naphthyl-2-methylsulfid darstellbaren Sulfon.

Di-1-chlor-naphthyl-2-disulfoxyd (Formel VIII).

Das Disulfoxyd bildet sich beim Kochen des Schwefeloxyds (V.) mit Eisessig, es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor-naphthyl-schwefelchlorid (III.) auf das Silbersalz der Sulfin-säure, auf diesem Wege kann es leicht rein erhalten werden.

Man verteilt das Silbersalz in Benzol, setzt die berechnete Menge Chlornaphthyl-schwefelchlorid zu, erhitzt eine Stunde zum Sieden, filtriert heiß und versetzt mit ausreichend Benzin. Das Disulfoxyd scheidet sich aus, durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin unter Zusatz von Tierkohle wird es gereinigt.

Zur Darstellung aus dem Schwefeloxyd erhitzt man 3 g des Oxyds mit 50 ccm Eisessig am Rückflußkühler zum Sieden; nach 25—30 Minuten ist alles unter vorübergehender intensiver Gelbfärbung in Lösung gegangen. Man läßt erkalten, saugt die ausgeschiedenen Krystalle, der Hauptsache nach Disulfid, ab und dunstet das Filtrat ein. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird das Disulfid gereinigt, das Disulfoxyd bleibt gelöst. Aus dieser Lösung wird zunächst der durch Eindunsten erhaltene Rückstand umkrystallisiert, es scheiden sich dicke Nadeln vom Disulfoxyd aus, die durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin weiter gereinigt werden.

Das Di-1-chlor-naphthyl-2-disulfoxyd krystallisiert in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 152—153°; in Benzol ist es leicht löslich, weniger in Eisessig und in Benzin, schwer in Alkohol.

I. 0.1581 g Sbst.: 0.1051 g AgCl, 0.1802 g BaSO₄. — II. 0.1180 g Sbst.: 0.0770 g AgCl, 0.1258 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂O₂Cl₂S₂. Ber. Cl 16.92, S 15.30.

Gef. > 16.45, 16.87, > 15.66, 15.29.

Substanz II aus Sulfin-säure dargestellt. Aus Jodkalium macht das Disulfoxyd in Eisessiglösung Jod frei, beim Kochen mit Alkali zersetzt es sich unter Bildung von Disulfid und Sulfin-säure.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefelamin (Formel X).

Man löst 5 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 50—60 ccm Äther und setzt diese Lösung unter stetem Schütteln zu 50 ccm Ammoniak (25-proz.), die vorher mit einer Ätherschicht bedeckt sind. Wenn alles eingetragen ist, wird noch kurze Zeit geschüttelt, die rote Äther-

schicht getrennt, einigemal mit Wasser gewaschen und der Äther im luftverdünnten Raum abgedunstet. Der Rückstand ist halbfest, intensiv rot; er wird mit kaltem Methylalkohol ausgezogen, der das Amin löst, während die roten Nebenprodukte als schmierige Masse zurückbleiben. Man fällt mit Wasser und krystallisiert aus Benzin um oder löst in Methylalkohol und setzt vorsichtig Wasser zu.

Das Amin bildet kleine dicke Nadeln, die leicht rötlich werden; bei etwa 95° färbt es sich rot, beginnt gegen 105—110° sich zu zersetzen und schmilzt bei ungefähr 160°. In Benzol, Alkohol, Äther ist es leicht löslich, weniger in Benzin.

0.1561 g Sbst.: 0.1047 g AgCl, 0.1732 g BaSO₄. — 0.2931 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 733 mm).

C₁₀H₅NCIS. Ber. Cl 16.92, S 15.30, N 6.63.

Gef. » 16.59, » 15.24, » 6.63.

Konzentrierte Salzsäure spaltet das Amin schon in der Kälte unter Rückbildung des Chlorids, verdünnte Salzsäure führt es in das Imin über, ebenso Eisessig.

Benzaldehyd-Verbindung, C₁₀H₆Cl.S.N:CH.C₆H₅. Man löst das Amin in 15 Tln. Methylalkohol, setzt 1 Tl. Benzaldehyd zu und läßt 24 Stunden stehen. Die Verbindung scheidet sich in kleinen harten Krystallen ab, die durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser gereinigt werden. Kleine, fast farblose Nadelchen vom Schmp. 106—107°, leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol.

0.1057 g Sbst.: 0.0495 g AgCl, 0.0857 g BaSO₄.

C₁₇H₁₂NCIS. Ber. Cl 11.91, S 11.59.

Gef. • 11.59, » 11.14.

Di-1-chlor-naphthyl-2-schwefelimin (Formel XI).

Das Imin kann aus dem Amin durch Behandeln mit Eisessig in der Kälte dargestellt werden. Es bildet sich auch beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung des Schwefelchlorids (1:10); gemischt mit Salmiak und roten Nebenprodukten scheidet es sich ab. Sobald Ammoniak im Überschuß vorhanden ist, filtriert man, wäscht mit Wasser und trocknet. Zur Reinigung wird das Imin mit der 4-fachen Menge Tetrachlor-äthan zum Sieden erhitzt, die doppelte Menge Benzol zugesetzt, heiß filtriert und mit heißem Benzol nachgewaschen. Das Imin bleibt als krystallinisches Pulver ungelöst, ist aber noch schwach gefärbt.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Imin sehr schwer löslich; Xylol und Tetrachlor-äthan lösen es in der Siedehitze, beim Erkalten scheidet es sich in rötlichen Flocken ab. Schmp. 213—214°.

I. 0.1584 g Sbst.: 0.1129 g AgCl, 0.1840 g BaSO₄. — II. 0.1599 g Sbst.: 5.9 ccm N (17°, 751 mm).

C₂₀H₁₃NCl₂S₂. Ber. Cl 17.63, S 15.95, N 3.48.
Gef. » 17.63, » 15.96, » 4.17.

I. mit Ammoniak dargestellt, II. aus dem Amin mit Eisessig.

Von konz. Salzsäure wird es in der Kälte nicht zersetzt, beim Erhitzen treten Disulfid und Disulfoxyd auf. Konz. Schwefelsäure löst unter Zersetzung mit blauschwarzer Farbe.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefel-methylamin (Formel XII).

Man löst 2 g Schwefelchlorid in 20 ccm trockenem Äther und läßt die Lösung unter starkem Schütteln zu 3 ccm einer 30-proz. Methylaminlösung zufließen. Die Ätherschicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen, der Äther verdunstet, der Rückstand mit Methylalkohol angerieben und auf Ton abgepreßt. Zur Reinigung löst man in 20 ccm Methylalkohol, setzt Wasser bis zur bleibenden Trübung zu und läßt stehen, das Produkt scheidet sich krystallinisch ab.

Das Schwefelmethylamin bildet sehr kleine Blättchen vom Schmp. 89—90°, in Benzol und Äther ist es leicht löslich, ziemlich leicht auch in Alkohol.

0.1074 g Sbst.: 0.0686 g AgCl, 0.1128 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀NClS. Ber. Cl 15.86, H 14.34.
Gef. » 15.80, » 14.43.

Konz. Salzsäure spaltet die Verbindung unter Rückbildung des Chlorids, verdünnte Salzsäure führt in das Methylimin über, gleichzeitig entsteht etwas Schwefeloxyd, glatter verläuft die Einwirkung von Eisessig.

Di-1-chlor-naphthyl-2-schwefel-methylimin (Formel XIII).

Zu einer Lösung von 2 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 40 ccm trockenem Äther läßt man unter Umschütteln 3 ccm einer 30-proz. Methylaminlösung zutropfen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in weißen Flocken ab, es wird abfiltriert, ausgewaschen und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Kleine glänzende Blättchen vom Schmp. 177—178°, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig.

0.1289 g Sbst.: 0.0884 g AgCl, 0.1470 g BaSO₄.

C₂₁H₁₅NCl₂S₂. Ber. Cl 17.04, S 15.41.
Gef. » 16.97, » 15.67.

Konzentrierte Salzsäure greift das Methylimin in der Kälte nicht an, in der Wärme tritt weitgehende Zersetzung ein. Eisessig löst es in der Siedehitze langsam unter Zersetzung auf, als Haupt-

produkt entsteht merkwürdigerweise das Disulfid (VI.) (vergl. die Einleitung).

1-Chlor-naphthyl-2-schwefelanilid (Formel XV, Ar = C₆H₅).

Man löst 5 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 20 ccm Benzol, setzt etwas mehr als die berechnete Menge Anilin (2 Mol.) zu und erwärmt. Die Lösung entfärbt sich rasch, und salzsaures Anilin scheidet sich ab. Von diesem wird abfiltriert, das Benzol verdunsten gelassen, der Rückstand mit Methylalkohol angerieben, abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert.

Das Anilid bildet prismatische Nadeln vom Schmp. 132°, in Alkohol, Äther, Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Benzin.

0.1192 g Sbst.: 0.0594 g AgCl, 0.0998 g BaSO₄. — 0.1926 g Sbst.: 0.1608 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂NCIS. Ber. Cl 12.41, S 11.23.

Gef. » 12.32, » 11.50, 11.47.

Konzentrierte Salzsäure spaltet das Anilid, meist unter Bildung von Disulfid (VI.) und Disulfoxyd (VIII.); das Schwefelchlorid konnte nicht isoliert werden.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefel- α -naphthalidid

(Formel XV, Ar = C₁₀H₇- α).

4 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid werden in 50 ccm Benzol gelöst, 5 g α -Naphthylamin zugesetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert und das Filtrat abgedunstet. Das zurückbleibende Öl wird beim Anreiben mit Benzin fest, man preßt ab und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Kleine, harte, farblose Kryställchen vom Schmp. 154°, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und in Benzin.

0.1033 g Sbst.: 0.0431 g AgCl, 0.0739 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄NCIS. Ber. Cl 10.56, S 9.56.

Gef. » 10.32, » 9.83.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt die Verbindung, man erhält Disulfid (VI.) und Disulfoxyd (VIII.); mit Diazobenzolchlorid entsteht ein roter Farbstoff.

2.4-Di-[chlor-1'-naphthyl-2'-schwefel]- α -naphthylamin

(Formel XVII).

Chlornaphthyl-schwefelchlorid wird heiß in 10 Tln. Eisessig gelöst und 0.5 Tle. α -Naphthylamin, gelöst in 6 Tln. Eisessig, zugesetzt. Die Farbe des Schwefelchlorids verschwindet fast momentan und macht einer blauroten Platz. Beim Erkalten scheidet sich die

Verbindung als salzsaures Salz ab, man filtriert, löst in Alkohol, setzt etwas Ammoniak und dann allmählich Wasser zu. Das sich auscheidende Produkt wird nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz zum Umkrystallisieren gebracht.

Fast farblose Kryställchen vom Schmp. 85—87°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

0.1087 g Sbst.: 0.0588 g AgCl, 0.0937 g BaSO₄.

C₃₀H₁₉NCl₂S₂. Ber. Cl 13.43, S 12.14.

Gef. » 13.38, » 11.84.

In Eisessiglösung läßt sich das Aminodisulfid diazotieren. Die Diazoverbindung gibt mit β -Naphthol einen roten Farbstoff.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Kleine, bei 144—145° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und in Eisessig.

0.0991 g Sbst.: 0.0502 g AgCl, 0.0843 g BaSO₄.

C₈₂H₂₁ONCl₂S₂. Ber. Cl 12.70, H 11.49.

Gef. » 12.52, » 11.68.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefel- β -naphthalidid
(Formel XV, Ar = C₁₀H₇- β).

Die Verbindung wird in derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das α -Naphthalidid.

Kleine, farblose, bei 132—133° schmelzende Nadelchen, leicht löslich in Äther und in Benzol, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.1192 g Sbst.: 0.0514 g AgCl, 0.0892 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄NClS. Ber. Cl 10.56, S 9.56.

Gef. » 10.67, » 9.71.

Konzentrierte Salzsäure spaltet die Verbindung; beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure geht sie in das isomere Sulfid über. (Siehe die folgende Verbindung).

α -1-Chlor-naphthyl-2-schwefel- β -naphthylamin
(Formel XVI).

1 g der isomeren, vorhin beschriebenen Verbindung wird mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm mit Salzsäure gesättigtem Eisessig kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich vorübergehend gelbrot und scheidet beim Erkalten die neue Verbindung als salzsaures Salz ab; man zersetzt es in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Direkt aus dem Chlornaphthyl-schwefelchlorid entsteht das Sulfid, wenn das Schwefelchlorid mit 20 Tln. Eisessig und 0.65 Tln. β -Naphthylamin erwärmt wird; das salzsaure Salz scheidet sich beim

Erkalten oder bei vorsichtigem Zusatz von Wasser ab und wird wie oben gereinigt.

Schöne, fast farblose Prismen und Nadeln vom Schmp. 183—184°, leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, schwer in Benzin.

0.1122 g Sbst.: 0.0476 g AgCl, 0.0798 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄NClS. Ber. Cl 10.56, S 9.56.

Gef. » 10.67, » 9.71.

In Eisessig läßt sich die Verbindung diazotieren. Das Diazosalz gibt mit β -Naphthol einen roten Farbstoff.

Diacetylverbindung. Wie die entsprechenden *o*- und *p*-Nitrophenyl-schwefelverbindungen¹⁾ gibt auch die Naphthylverbindung beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es kleine, bei 153—154° schmelzende Nadelchen, löslich in Eisessig und in Alkohol.

0.1116 g Sbst.: 0.0390 g AgCl, 0.0628 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈O₂NClS. Ber. Cl 8.45, S 7.64.

Gef. » 8.65, » 7.73.

1-Chlor-naphthyl-2-schwefelverbindung des α -1-Chlor-naphthyl-2-schwefel- β -naphthylamins (Formel XVIII).

Chlornaphthyl-schwefelchlorid und α -Chlornaphthyl-schwefel- β -naphthylamin (1 Mol. : 2 Mol.) werden in Benzollösung (auf 1 Tl. Chlorid 20 Tle. Benzol) kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Reaktion tritt rasch ein, und salzsaures Aminosulfid scheidet sich ab; man filtriert, verdünnt mit dem gleichen Volum Benzin, läßt erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Benzol-Benzin um.

Fast farblose, dünne Nadelchen vom Schmp. 187—188°, leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.1557 g Sbst.: 0.0842 g AgCl, 0.1414 g BaSO₄.

C₃₀H₁₉NCl₂S₂. Ber. Cl 13.43, S 12.14.

Gef. » 13.38, » 12.48.

Durch Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure kann der an Stickstoff gebundene Schwefelrest leicht abgespalten werden.

1-Chlor-naphthyl-2-*p*-dimethyl-aminophenyl-sulfid (Formel XIX).

Man löst das Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 5 Tln. Benzol, setzt die berechnete Menge Dimethylanilin (2 Mol.) zu, erwärmt kurze Zeit und dunstet dann das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Öl wird beim Anreiben mit Methylalkohol fest, man preßt ab und krystallisiert aus Benzin um.

¹⁾ A. 391, 83 (ber. S 8.44, gef. S 8.50); A. 400, 23.

Farblose Prismen und Nadeln vom Schmp. 120—121°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin.

0.1537 g Sbst.: 0.0711 g AgCl, 0.1161 g BaSO₄.

C₁₈H₁₆NClS. Ber. Cl 11.30, S 10.20.

Gef. » 11.44, » 10.38.

Das Sulfid hat schwach basische Eigenschaften.

α' -[1-Chlor-naphthyl-2-schwefel]- α -naphthol
(Formel XX, X = C₁₀H₆Cl).

Man löst Chlornaphthyl-schwefelchlorid in 12 Tln. Benzol, setzt die berechnete Menge α -Naphthol (1 Mol.) zu und kocht am Rückflußkühler, bis die rote Farbe des Schwefelchlorids verschwunden ist. Das Benzol wird bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, der Rückstand in Methylalkohol gelöst, das Produkt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ausgefällt, abgesaugt, wieder in Methylalkohol gelöst und Wasser bis zur eintretenden Trübung zugesetzt; beim Stehen scheidet sich das Sulfid krystallisiert ab.

Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 116—118°, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, weniger in Benzin.

I. 0.1117 g Sbst.: 0.0457 g AgCl, 0.0815 g BaSO₄. — II. 0.1182 g Sbst.: 0.0487 g AgCl, 0.0863 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈OClS. Ber. Cl 10.53, S 9.53.

Gef. » 10.12, 10.19, » 10.02, 10.03.

II. zweimal umkrystallisiert.

n-Alkali löst das Sulfid in der Wärme vollständig, beim Erkalten und beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich teilweise wieder aus. Durch Oxydationsmittel (Brom und Alkali) geht es in einen blaugrünen Körper über.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, harte Krystalle vom Schmp. 138—139°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.1268 g Sbst.: 0.0474 g AgCl, 0.0804 g BaSO₄.

C₂₂H₁₈O₂ClS. Ber. Cl 9.37, S 8.47.

Gef. » 9.25, » 8.71.

α -[1-Chlor-naphthyl-2-schwefel]- β -naphthol
(Formel XXI, X = C₁₀H₆Cl).

Molekulare Mengen von Chlornaphthyl-schwefelchlorid und β -Naphthol werden innig gemischt und 10—15 Minuten unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten löst man unter Zusatz von Alkali in wenig Alkohol, gießt in Wasser, saugt das ausgeschiedene Produkt ab und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Schöne, große Nadeln vom Schmp. 142—143°, leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig, schwer in Benzin.

0.1764 g Sbst.: 0.0727 g AgCl, 0.1242 g BaSO₄.

C₂₀H₁₃OClS. Ber. Cl 10.53, S 9.53.

Gef. » 10.20, » 9.67.

Eine Überführung der Verbindung in ein Naphthoxthin durch Abspaltung von Salzsäure ist nicht gelungen; beim Erhitzen mit Anilin und Chinolin bleibt sie unverändert. Alkali wirkt lösend, auf Zusatz von Wasser erfolgt wieder Ausscheidung des Sulfids.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine Nadelchen vom Schmp. 123—124°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1827 g Sbst.: 0.0697 g AgCl, 0.1147 g BaSO₄.

C₂₂H₁₅O₂ClS. Ber. Cl 9.37, S 8.47.

Gef. » 9.44, » 8.63.

[1'-Chlor-naphthyl-2'-schwefel]-4-resorcin
(Formel XXII, X = C₁₀H₆Cl).

4 g Chlornaphthyl-schwefelchlorid und 2 g Resorcin werden mit 50 ccm Benzol 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die Lösung abgedunstet, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Resorcin mit Wasser ausgekocht und dann aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 153—154°, leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Benzin. Löslich auch in verdünntem Alkali.

0.1870 g Sbst.: 0.0891 g AgCl, 0.1397 g BaSO₄.

C₁₆H₁₁O₂ClS. Ber. Cl 11.72, S 10.60.

Gef. » 11.79, » 10.26.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, farblose Nadeln, bei 83—84° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzin.

0.1231 g Sbst.: 0.0450 g AgCl, 0.0753 g BaSO₄.

C₂₀H₁₅O₄ClS. Ber. Cl 9.17, S 8.29.

Gef. » 9.04, » 8.18.

[1-Chlor-naphthyl-2-schwefel]-aceton (Formel XXXIII).

Chlornaphthyl-schwefelchlorid wird mit 3—4 Tln. Aceton so lange erhitzt, bis die Lösung fast farblos geworden ist, dann das überschüssige Aceton abgedunstet, der Rückstand abgepreßt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 70—71°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Benzin.

0.1554 g Sbst.: 0.2052 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁OCIS. Ber. S 12.80. Gef. S 12.84.

Mit Phenylhydrazin gibt die Verbindung ein Hydrazon, das in glänzenden Blättchen vom Schmp. 202° krystallisiert.

1-Chlor-naphthyl-2-rhodanid (Formel XXIV).

Man löst das Chlornaphthyl-schwefelchlorid heiß in 15 Tln. Eisessig, setzt 0.5 Tle. feingepulvertes Cyankalium zu und schüttelt. Die Lösung wird rasch entfärbt; man läßt erkalten, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle um.

Kleine Krystallwarzen vom Schmp. 118—119°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin.

0.1675 g Sbst.: 0.1112 g AgCl, 0.1792 g BaSO₄.

C₁₁H₈NCIS. Ber. Cl 16.15, S 14.60.

Gef. > 16.42, • 14.70.

80. Richard Willstätter und Daniel Jaquet: Über Hydrierung mit sauerstoff-haltigem Platin.

(III. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin¹.)

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. Februar 1918.)

Aktivierung des Platins durch Sauerstoff.

Die katalytische Hydrierung mit Hilfe der Platinmetalle nach der Methode von Fokin und von Willstätter und nach der erfolgreich mit ihr konkurrierenden von Paal und von Skita hat sich für ein großes Anwendungsgebiet brauchbar gezeigt. Sie ist der älteren Methode der Hydrierung mit Nickel nach Sabatier und Senderens überlegen in der Meßbarkeit des Verlaufs und in der Anwendbarkeit für Stoffe, die nicht flüchtig sind oder die sich unter den Bedingungen der Arbeit mit Nickel zersetzen oder verändern²).

¹) Frühere Mitteilungen: R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912]; R. Willstätter und V. L. King, B. 46, 527 [1913]. Die hier mitgeteilten Versuche sind größtenteils vor einigen Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt worden; sie sind in der Promotionsarbeit von D. Jaquet (Zürich 1914) ausführlicher beschrieben.

²) Z. B. Cyclo-octatetraen; Sabatier nimmt irrtümlich an (Die Katalyse in der organischen Chemie, übersetzt von H. Finkelstein, Leipzig 1914, S. 105), die Hydrierung des Kohlenwasserstoffs sei von Willstätter und Waser (B. 44, 3428 [1911]) durch Überleiten der Dämpfe über Platinschwarz bewirkt worden.