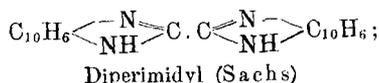


Gruppe C.C an die N-Atome des *peri*-Naphthylendiamins anlegen muß. Und das ist nun in der Tat der Fall, wie die beiden Formelbilder zeigen:



Die beiden Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften außerordentliche Ähnlichkeit, so daß man auch in diesem Fall von einer Ring-Äquivalenz Se, C.C sprechen kann.

	Schmelzpunkt	Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln	Farbe der Lösungen	Reaktion mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Diperimidyl . . . . .	über 300 <sup>o</sup>	sehr schwer löslich	rot	violett
Di- <i>peri</i> -naphthoselendiazol	do.	do.	rotbraun	do.

Die Theorie des Selen-Atoms wird also durch die vorliegende Abhandlung bestätigt.

Ich will nicht schließen, ohne der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Überlassung eines größeren Quantum's von *peri*-Naphthylendiamin meinen Dank auszusprechen.

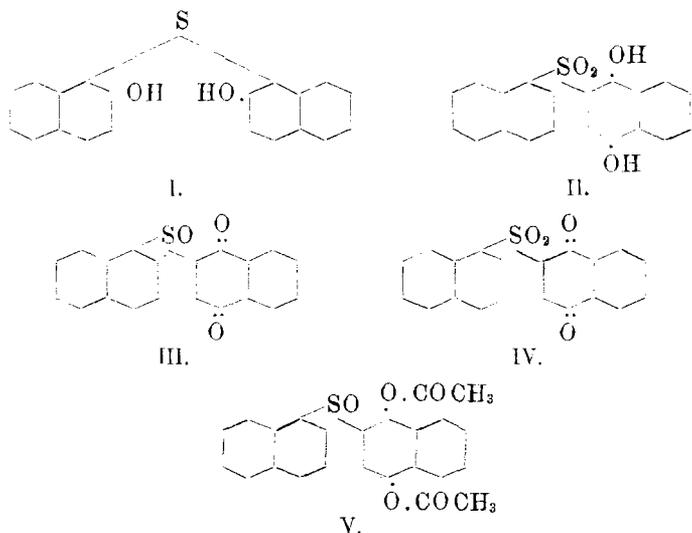
Freiburg i. B.

#### 4. O. Hinsberg: Derivate des Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1,4-dioxy-naphthalins.

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Das  $\beta$ -Naphtholsulfid (I), sowie eine Reihe seiner Derivate existiert, wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, in je zwei strukturidentischen Formen, welche durch eine am Schwefelatom haltende Raumisomerie miteinander verknüpft sind.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 90, 345 [1914]; 91, 307 [1915]; 93, 277 [1916].



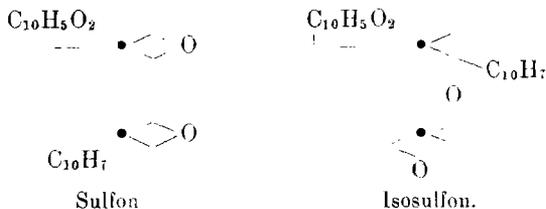
Es ist demnach in diesem Falle neben der normalen Reihe eine Reihe raumisomerer Verbindungen vorhanden, deren einzelne Glieder durch Vorsetzen der Silbe »Iso« unterschieden wurden.

Auf der Suche nach anderen isomeren Verbindungen dieser Art bin ich auf das  $\alpha$ -Naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalin (II.) gestoßen. Es entsteht durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthalin-sulfinsäure auf  $\alpha$ -Naphthochinon<sup>1)</sup> und gehört seinem ganzen Habitus nach zu der normalen Reihe der Sulfone. Beim Erhitzen auf 170° geht es in ziemlich glatter Reaktion in eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung über<sup>2)</sup>, welche ohne Zweifel ein Derivat des  $\alpha$ -Naphthochinons von der Formel III ist. Diese Verbindung wird durch ihre Leichtlöslichkeit, den niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt und starke Färbung als zu der Isoreihe gehörig charakterisiert. Wer einmal mit solchen Verbindungen gearbeitet hat, kann darüber keinen Zweifel hegen — es läßt sich aber auch der experimentelle Beweis dafür erbringen. Die eben erwähnte Verbindung läßt sich, nach Art der Sulfoxyde durch Wasserstoffsperoxyd in Eisessig, zu dem zugehörigen Sulfonchinon oxydieren, welchem die Formel IV zukommen muß. Es ist nun durchaus verschieden von dem Sulfonchinon, welches durch Oxydation des  $\alpha$ -Naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalins (II.) mit Chromsäure entsteht und dem gleichfalls die durch die Formel

<sup>1)</sup> Hinsberg, B. 50, 953 [1917].

<sup>2)</sup> Andere Dioxysulfone dieser Art scheinen sich übrigens ähnlich zu verhalten.

IV ausgedrückte Struktur zukommt. Beide Verbindungen können nur raumisomer sein; ich gebe im Sinne meiner Theorie des Schwefelatoms<sup>1)</sup> die beiden folgenden Formulierungen:



Durch Reduktion des Isosulfoxyds III unter gleichzeitiger Acetylierung wird ein Diacetyl-dioxy-sulfoxyd (V) erhalten, welches sich durch seine Leichtlöslichkeit, den niedrigen Schmelzpunkt und die Fähigkeit, mit Krystall-Chloroform zu krystallisieren, gleichfalls als zur Isoreihe gehörig ausweist. Seine Raumformel, sowie die der übrigen hier erwähnten Verbindungen läßt sich aus dem oben Gegebenen leicht ableiten.

#### Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd- $\alpha$ -naphthochinon (III).

Etwa 5 g des Dioxy-sulfons von der Formel II wurden, in flacher Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet, 40 Minuten lang im Anilinbad auf 175° erwärmt. Behandelt man die resultierende braune Schmelze mit Eisessig, so bleibt ein grau gefärbtes, sehr schwer lösliches Nebenprodukt der Reaktion ungelöst. Die rotbraune Lösung gibt beim vorsichtigen Zusatz von Wasser (1/2 Volumen) eine gelbbraune Fällung, welche beim längeren Verweilen unter der Flüssigkeit rotbraun und krystallinisch wird. Sie wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein zweites Mal mit warmem Eisessig behandelt, wobei zuweilen noch kleine Mengen eines Nebenprodukts vom Schmp. 225° ungelöst bleiben, und dann wieder durch Wasser ausgefällt. Durch nochmaliges Wiederholen erzielt man ein analysenreines Präparat des Iso-sulfoxydchinons in Form eines braunroten Krystallpulvers, welches bei 85° sintert und bei 105° dünnflüssig wird. Die Verbindung ist in Aceton, Eisessig und Chloroform leicht löslich, in Methylalkohol dagegen schwer löslich.

0.115 g Subst. (im Vakuum getr.): 0.3026 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 72.28, H 3.62.

Gef. » 71.77, » 4.00.

Gewichtsverlust beim Erhitzen des Dioxysulfons:

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 93 302 [1916]

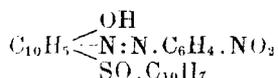
0.108 g Sbst. verloren bei 150° 0.0065 g. — 0.1946 g Sbst. verloren bei 180° 0.0126 g.

$C_{20}H_{14}SO_4$ . —  $H_2O$ . Ber. 5.14. Gef. 6.0, 6.4.

Verbindung mit *p*-Nitro-phenylhydrazin.  $\alpha$ -Naphthochinon verbindet sich mit 1 Mol. *p*-Nitro-phenylhydrazin unter Bildung von *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol. Ganz analog verhält sich — und dies ist beweisend für seine Konstitution — das Isosulfoxyd. Da die beim Zusammenbringen mit *p*-Nitro-phenylhydrazin entstehende Verbindung schlecht krystallisiert, wurde nur das Verhältnis festgestellt, in welchem die beiden Substanzen miteinander reagieren.

0.1739 g Isosulfoxyd wurden zusammen mit 0.0964 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in möglichst wenig warmer Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten und 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur fällte man das Einwirkungsprodukt durch Zusatz von viel Wasser aus und wusch es auf dem Filter sorgfältig mit Wasser aus. Das im Filtrat auf Zusatz von wenig Benzaldehyd ausfallende Benzal-*p*-nitrophenylhydrazon wurde auf dem Filter gesammelt, im Exsiccator getrocknet und gewogen. Auf diese Weise wurden 0.0069 g *p*-Nitro-phenylhydrazin zurückgewonnen. Demnach verbraucht 0.0895 g; berechnet für 1 Mol 0.0801 g.

Das durch Zusatz von Wasser aus der Essigsäurelösung ausgefällte Kondensationsprodukt bildet ein rotes Pulver, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Es löst sich in verdünnter Natronlauge, der einige Tropfen Methylalkohol zugefügt sind, mit blauer, etwas ins grüne spielender Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in violettblau übergeht. *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthol zeigt eine ganz ähnliche Farbenreaktion: mit Natronlauge und wenig Alkohol rein blau, beim Verdünnen in Violettblau übergehend. Die Verbindung ist hier nach ohne Zweifel als Azofarbstoff von der Formel



aufzufassen:

Nebenprodukte. Verbindung vom Schmp. 225°.

Wie weiter oben erwähnt, bleibt beim Auflösen des rohen Isosulfoxydchinons in Eisessig ein grauer, sehr schwer löslicher Niederschlag (5—10 % der angewandten Substanz) zurück. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht. Ein zweites Nebenprodukt bleibt zurück, wenn man das einmal aus Eisessig umgelöste Isosulfoxydchinon nochmals in Essigsäure auflöst; es ist auch zuweilen in dem ersten grau gefärbten Rückstand enthalten und kann aus ihm durch Erwärmen mit Aceton, wobei es in Lösung geht, erhalten werden. Seine Menge ist nur gering. Es krystallisiert aus Aceton in gelblich

gefärbten Kryställchen vom Schmp. 225° (Zersetzung). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Von verdünnter Natronlauge wird es erst beim Kochen und zwar mit gelber Farbe aufgenommen. Methylalkohol, dem etwas Natronlauge zugefügt ist, löst aber rasch schon in der Kälte; die gelben Lösungen enthalten eine niedrig schmelzende Substanz, anscheinend ein Dioxysulfon. Nach einstündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad ist die Verbindung unverändert, sie enthält demnach keine freien Phenol-Hydroxyle. Beim  $\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzen auf 170° geht sie unter Gasentwicklung (Wasserdampf) in Iso-sulfoxydchinon über<sup>1)</sup>. Die Verbindung ist hiernach vielleicht das erste Umwandlungsprodukt des Naphthalinsulfon-1,4-dioxy-naphthalins, welches beim weiteren Erhitzen auf 175° in Iso-sulfoxydchinon übergeht. Die Zusammensetzung der Verbindung ist noch die des Dioxy-sulfons: Molekulargröße und Konstitution sind noch zweifelhaft.

0.1513 g Subst. (Vakuum getr.): 0.318 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 68.57, H 4.00.

Gef. » 68.80, » 4.07.

Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd-1,4-diacetyl-dioxy-  
naphthalin (V.).

Ein weiterer Beweis für die Konstitution des Iso-sulfoxydchinons ist seine Überführbarkeit in eine diacetylierte Dioxyverbindung durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid; die Sulfoxydgruppe bleibt dabei erhalten.

Am besten verfährt man wie folgt: Etwa 10 g Iso-sulfoxydchinon werden in warmem Essigsäure-anhydrid gelöst, mit Zinkstaub in kleinen Anteilen versetzt. Man erwärmt unter öfterem Umschwenken 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Hierauf filtriert man die schwachgelb gefärbte Flüssigkeit vom Zinkstaub ab und wäscht mit heißem Eisessig nach. Das sich im Filtrat nach Zusatz von viel Wasser allmählich in farblosen Flocken abscheidende Rohprodukt wird in wenig warmem Eisessig gelöst. Beim längeren Stehen der Lösung scheidet sich die Acetylverbindung in amorphen, hellgelben Massen ab; die letzten Mutterlaugen enthalten etwas Nebenprodukt, welches in farblosen Drüsen krystallisiert. Um das amorphe Produkt in krystallisierte Form überzuführen, wird es in Chloroform gelöst und dann durch Zusatz von Petroläther wieder zur Ausscheidung gebracht. Es scheidet sich zunächst als dickes Öl ab, welches aber nach dem

<sup>1)</sup> Der Versuch bedarf der Wiederholung.

öfteren Verreiben mit Petroläther erstarrt und in ein hellgelb gefärbtes Krystallpulver übergeht.

Das so hergestellte reine Präparat enthält nach dem Trocknen im Exsiccator  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Chloroform. Die Schmelzpunktbestimmung ergab bei  $73^{\circ}$  Gasentwicklung bei  $105^{\circ}$  völliges Schmelzen. In Eisessig, Chloroform und Aceton ist die Verbindung fast zerfließlich, wird aber von Methylalkohol nur schwierig aufgenommen<sup>1)</sup>.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Verbindung verseift, indem sie mit gelber Farbe in Lösung geht. Wahrscheinlich entsteht Iso-dioxydsulfoxyd.

Erwärmt man den Diacetylkörper mit Kaliumbichromat in stark essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad, so tritt alsbald Braunrotfärbung der Flüssigkeit ein; sie enthält jetzt reichliche Mengen von Iso-sulfoxydchinon. Das Oxydationsmittel hat demnach unter Beseitigung der beiden Acetylgruppen die Chinongruppe wieder hergestellt.

0.2274 g Sbst. (aus  $\text{CHCl}_3$  mit Petroläther gef., im Exsiccator getrocknet) verloren bei  $130^{\circ}$  0.0307 g. — 0.2624 g Sbst. gaben ab bei  $130^{\circ}$  0.03 g. — 0.3224 g Sbst. gaben ab bei  $120^{\circ}$  0.0409 g. — 0.1353 g Sbst. (bei  $130^{\circ}$  getr.): 0.3435 g  $\text{CO}_2$ , 0.0536 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{SO}_5 + \frac{1}{2}\text{CHCl}_3$ . Ber.  $\text{CHCl}_3$  12.49. Gef.  $\text{CHCl}_3$  13.5, 11.42, 12.69

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{SO}_5$ . Ber. C 68.9, H 4.31.

Gef. » 69.23, » 4.40.

#### Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1.4-naphthochinon.

Etwa 5 g Iso-sulfoxydchinon werden in Eisessiglösung mit einem Überschuß ( $1\frac{1}{2}$ —2 Mol) von Wasserstoffsuperoxyd (30 %) versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis die rotbraune Farbe der Lösung in Gelb übergegangen ist und gießt sie sodann nach dem Abkühlen in eine verdünnte Kochsalzlösung ein. Der ausfallende Niederschlag wird nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen in kaltem Aceton gelöst, worauf man Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung zufügt. Beim Verdunsten der Lösung an der Luft scheidet sich das Iso-sulfonchinon in gelbbraunen Krusten am Boden des Gefäßes ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Methylalkohol wird ein analysenreines Präparat gewonnen.

<sup>1)</sup> Wie schon in der Einleitung bemerkt, sind die Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindung (Leichtlöslichkeit, niedriger Schmelzpunkt, Fähigkeit, mit Lösungsmitteln zu krystallisieren) ausgesprochen die einer Isoverbindung der Schwefelreihe. Die Bindung von Krystall-Chloroform findet sich z. B. bei dem der Isoreihe angehörenden Derivat des  $\beta$ -Naphtholsulfids,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{SO}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SO}_2 + \text{CHCl}_3$  (J. pr. [2] 91, 318).

Das Isosulfonderivat krystallisiert aus Aceton-Methylalkohol beim Verdunsten an der Luft in gelbbraunen, verfilzten Nadelchen oder Krusten, welche nach dreiwöchigem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol. Schmp. 110—115° unter Gasentwicklung. Der Chinon-Charakter verrät sich durch das Verhalten gegen Anilin und *p*-Nitro-phenylhydrazin. Mit ersterem Reagens gibt die Verbindung in Eisessiglösung beim Erwärmen eine intensiv rote Färbung. *p*-Nitro-phenylhydrazin wirkt gleichfalls in Eisessig bereits in der Kälte ein; das entstehende Produkt zeigt die Farbenreaktion des *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -naphthols — blau bis blaugrüne Färbung mit NaOH und CH<sub>3</sub>.OH — und legitimiert sich hierdurch als ein Abkömmling dieser Verbindung.

Das isomere  $\alpha$ -Naphthalinsulfon- $\alpha$ -naphthochinon zeigt — wie schon erwähnt — ganz andere Eigenschaften; es ist rein gelb gefärbt, schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln und schmilzt bei 227° <sup>1)</sup>).

Durch Reduktion mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid geht das Isosulfonderivat in eine farblose Verbindung — wahrscheinlich Iso-naphthalinsulfon-1.4-diacetoxy-naphthalin — über. Leider sind die Ausbeuten an Iso-sulfonchinon so schlecht, daß die Untersuchung an dieser Stelle abgebrochen werden mußte.

0.1196 g Sbst.: 0.295 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O. — 0.0853 g Sbst. (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getr.) verloren bei 120° 0.0023 g.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Ber. C 67.22, H 3.64, H<sub>2</sub>O 2.68.

Gef. » 67.26, » 3.76, » 2.52.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über die Ursachen des hier beschriebenen Überganges Dioxysulfon  $\rightarrow$  Iso-sulfoxydchinon.

Das Dioxysulfon zeigt bei höherer Temperatur die Tendenz zur Abspaltung von H<sub>2</sub>O aus seinem Molekül, und zwar auf Kosten der beiden II-Atome der Hydroxylgruppen und eines O-Atoms der SO<sub>2</sub>-Gruppe. Nun ist diese ohne Zweifel — wie bei allen normalen Sulfonen — äußerst stabil und wenig geneigt, Sauerstoff abzugeben.

Um den Austritt von H<sub>2</sub>O aus dem Molekül zu realisieren, muß also zunächst eine in Bezug auf den Sauerstoff weniger stabile Form gebildet werden, die des Iso-naphthalinsulfon-dioxynaphthalins. Aus dieser entsteht dann durch Wasserabspaltung das Iso-sulfoxydchinon <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Hinsberg, B. 50, 958 [1917].

<sup>2)</sup> Eine weitere intermediäre Verbindung ist vielleicht die früher erwähnte Substanz vom Schmp. 225°. Die Umwandlung ging dann in folgender Weise vor sich: Dioxysulfon  $\rightarrow$  Verb. vom Schmp. 225°  $\rightarrow$  Iso-dioxysulfon  $\rightarrow$  Iso-sulfoxydchinon.

Daß derartige Verbindungen leicht Wasser abspalten, geht aus dem Verhalten des früher beschriebenen  $\beta$ -Naphthol-isosulfons<sup>1)</sup> hervor, welches schon beim Erwärmen mit Eisessig unter Wasserabgabe in ein Sulfoxydderivat übergeht

Freiburg i. B.

**5. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XIV: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitriten mit autooxydablen Verbindungen.**

(Eingegangen am 30. August 1918.)

Das eigentümliche Verhalten der Alkalinitrite gegenüber autooxydablen Verbindungen wurde in der XIII. Mitteilung<sup>2)</sup> über dieses Thema genauer ausgeführt, jedoch konnte keine allgemein befriedigende Erklärung gegeben werden, warum sowohl Eisen als auch Sauerstoff für die Reduktion nötig sind. Das weitere Studium über komplexe Eisensalze hat nun Aufklärung gebracht, und man kann jetzt auf der allgemeinen Basis der Wernerschen Anschauungen über Komplexsalze einen tieferen Einblick in diesen eigenartigen chemischen Prozeß gewinnen.

Aus der XII.<sup>3)</sup> und XIII. Mitteilung ist zu ersehen, daß das dreiwertige Eisen nur in komplexer Form befähigt ist, Alkalinitrite zu Stickoxyd oder Ammoniak zu reduzieren. Die dort angeführten Eisenkomplexsalze entsprechen dem Typus der Phenolato- und Salicylato-salze, deren konstitutioneller Aufbau durch die wichtigen Arbeiten Weinlands und seiner Schüler bekannt geworden ist.

Aus den klassischen Untersuchungen A. Werners wissen wir, daß die Komplexsalze konstitutionell den Metallammoniaken gleichen und sich diese beide Gruppen gegenseitig umwandeln lassen. Bei den Eisensalzen wurde das von K. A. Hofmann festgestellt, der aus Ferro- und Ferricyansalzen,  $[\text{FeCy}_6]\text{R}_4$  bzw.  $[\text{FeCy}_6]\text{R}_2$ , mit Ammoniak die entsprechenden Salze der Pentacyanreihe  $[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix}]\text{R}_3$  bzw.  $[\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{Cy}_5 \end{smallmatrix}]\text{R}_2$  herstellte. Besonders leicht läßt sich nach K. A. Hofmann im Prussinonitronatrium der Stickoxydrest durch Ammoniak ersetzen, was beim Einleiten von Ammoniak in die wäßrige

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 93, 290 [1016].

<sup>2)</sup> B. 51, 793 [1918].

<sup>3)</sup> B. 50, 652 [1917].