

## Trimethylen-trisulfon.

0.25 g Trimethylen-trisulfoxyd werden in 100 ccm stark verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man fügt kalt gesättigte Permanganat-Lösung in kleinen Anteilen unter Umschütteln hinzu, bis deren Färbung auch nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet. Zum Schluß wird auf 30° erwärmt. Man entfärbt nun durch Schwefeldioxyd, macht mit Natronlauge alkalisch und filtriert vom Mangansuperoxyd ab. Im Filtrat wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Man reinigt es über das schwerlösliche Kaliumsalz. Die reine Verbindung zeigt alle Eigenschaften des Trimethylen-trisulfons, vor allem auch die Bildung des charakteristischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Kaliumsalzes beim Erwärmen mit Pottasche-Lösung.

Freiburg i. B.

## 166. O. Hinsberg:

**Derivate des Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalins (II.)<sup>1</sup>.**

(Eingegangen am 8. April 1924.)

Die weitere Untersuchung hat noch einige mitteilenswerte Resultate ergeben, welche anbei folgen sollen.

Iso- $\alpha$ -naphthalinsulfoxyd-1.4-naphthochinon.

Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an dieser Verbindung bedeutend besser wird (bis 60% d. Th.), wenn man das Ausgangsmaterial, das Naphthalinsulfon-1.4-dioxy-naphthalin, vor dem Erhitzen auf 175° 2-mal aus Essigsäure umkrystallisiert. Das Nebenprodukt vom Schmp. 225° konnte unter diesen Umständen nicht beobachtet werden. Das Sulfoxyd gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Farbenreaktion. Sehr bemerkenswert ist, daß die Verbindung bereits beim längeren (6-stdg.) Kochen einer Eisessig-Lösung des Dioxy-sulfons in reichlicher Menge entsteht; das Lösungsmittel wirkt hier offenbar wasserentziehend.

Die aus der Chloroform-Lösung durch Ligroin ausgefällte Verbindung, gelbbraune Krystalle, enthält nach dem Trocknen im Exsiccator  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Chloroform.

0.0876 g Sbst. verloren bei 110° 0.0125 g.

$C_{20}H_{12}O_3S + \frac{1}{2}CHCl_3$ . Ber.  $CHCl_3$  15.24. Gef.  $CHCl_3$  14.3.

Verhalten bei der Reduktion: Die gelbrote Auflösung des Sulfoxyd-chinons in Eisessig wird von Zinkstaub bereits in der Kälte bis zu Hellgelb entfärbt. Nach dem Entfernen des Zinkstaubs färbte sich die Lösung beim Schütteln an der Luft rasch wieder gelbrot. Offenbar liegt eine, leicht zu Chinon zurückoxydierbare Leukoverbindung vor. Eine ähnliche leicht oxydierbare Verbindung erhält man, wenn man einige Gramm Sulfoxyd-chinon im Mörser mit Zinkstaub und verd. Natronlauge unter Zusatz von 3—4 Tropfen konz. Ammoniak verreibt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. ist eine gelb gefärbte Lösung entstanden, die man vom Filter in verd. Salzsäure eintropfen läßt; der sich abscheidende, schwach graue Niederschlag verwandelt sich nach einigem Stehen in hellgelbe Kryställchen, welche nach dem Trocknen unter vorheriger Sinterung bei 110° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkali mit gelber Farbe. Sie wurde ihrer Unbeständigkeit wegen noch nicht näher untersucht.

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

Die Ausbeuten werden erheblich verbessert, wenn man das Sulfoxyd-chinon mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure-anhy-

<sup>1</sup>) I.: B. 52, 28 [1919].

drid, welche viel Acetpersäure enthält, oxydiert, etwa nach folgender Vorschrift.

1g Sulfoxyd-chinon wird, in einem Gemisch von 3,5g Essigsäure-anhydrid und 1g Eisessig aufgelöst, mit 0,5g Hydroperoxyd (30-proz.) versetzt. Man läßt zunächst 1Stde. bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann, bis der Farbenumschlag der Lösung von Braunrot zu Rötlich-gelb erfolgt ist. Die Aufarbeitung geschieht, wie früher angegeben<sup>2)</sup>; Ausbeute 70% der Theorie.

Chloroform-Verbindung: Man löst rohes, gut getrocknetes Iso-sulfon in wenig Chloroform und fügt Ligroin hinzu, bis die Abscheidung sich nicht mehr vermehrt. Zum Schluß wird diese mit Ligroin durchgeknetet. Man erhält so ein gelbrot gefärbtes, gut krystallisiertes Produkt, welches  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Chloroform enthält.

0,135g Stbst. (im Exsiccator getrocknet) verloren bei 110° 0,02g.

$C_{20}H_{12}O_4S + \frac{1}{2}CHCl_3$ , Ber.  $CHCl_3$  14,67. Gef.  $CHCl_3$  14,81.

Die isomere Verbindung der normalen Reihe gibt keine derartige Chloroform-Verbindung.

Verhalten bei der Reduktion: Etwa 2g Sulfon werden in heißem Eisessig gelöst; man fügt einige Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure und soviel konz. wäßrig-schweflige Säure hinzu, daß ein schwacher Niederschlag entsteht, der durch Zusatz von Eisessig wieder in Lösung gebracht wird. Nun wird auf dem Wasserbade erwärmt und nach Ablauf von 20 Min. abermals schweflige Säure hinzugefügt, bis zum Ausfällen eines Teils der in Lösung befindlichen Substanz. Man erwärmt noch  $\frac{1}{2}$  Stde., läßt erkalten, verdünnt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Die nach längerem Stehen anschließenden Krystalle zeigen die Eigenschaften des Iso-sulfoxyd-chinons: braune Krystalle, welche bei 85° sintern und bei 105° schmelzen; schwer löslich in Methylalkohol + Ammoniak.

Es ist unwahrscheinlich, daß die Reduktion der  $SO_2$ -Gruppe zur  $SO$ -Gruppe auf direktem Wege erfolgt. Wahrscheinlicher ist der folgende Vorgang:  $C_{10}H_7SO_2 \cdot C_{10}H_5O_2 + H_2 = C_{10}H_7SO_2 \cdot C_{10}H_5(OH)_2 = C_{10}H_7SO \cdot C_{10}H_5O_2 + H_2O$ .

Das Iso-dioxyd-sulfon von der hier angegebenen Formel hat anscheinend (ähnlich wie in der Benzolreihe<sup>3)</sup> starke Tendenz, durch Abspaltung von Wasser in das entsprechende Sulfoxyd-chinon überzugehen<sup>4)</sup>.

Charakteristische Reaktion: Sulfoxyd und Sulfon zeigen in Farbe und Schmelzpunkt keine allzugroße Verschiedenheit; durch die nachstehende Reaktion lassen sich beide aber leicht unterscheiden.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird mit Methylalkohol und einigen Tropfen konz. Ammoniakflüssigkeit übergossen. Das Sulfon löst sich beim schwachen Erwärmen mit brauner Farbe auf; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Anders verhält sich das Sulfoxyd; es geht nur zum kleinen Teil in Lösung, auch wenn man zum Sieden erhitzt; die hellgelb gefärbte Lösung trübt sich nach dem Zusatz von Wasser.

Verhalten gegen Natronlauge: Iso-naphthalinsulfon- $\alpha$ -naphtho-chinon wird, im Gegensatz zum Sulfoxyd, von verd. Natronlauge rasch verändert. Einige Gramm der Verbindung werden im Mörser mit wenig Methylalkohol benetzt und dann unter Zusatz von verd. Natronlauge zu einem Brei verrieben. Die gelbe Farbe des Sulfons geht dabei rasch in Grau über, und die überstehende Flüssigkeit färbt sich schwach rot. Der graue Nie-

<sup>2)</sup> B. 52, 33 [1919].    <sup>3)</sup> B. 56, 2008 [1923].

<sup>4)</sup> Der Vorgang beweist, daß der Sauerstoff, welcher bei der Behandlung des Iso-sulfoxyd-chinons mit Hydroperoxyd aufgenommen wird, nicht in Form einer OH-Gruppe in einen der Naphthalin-Kerne eintritt.

derschlag wird nach dem Trocknen mit Benzol ausgezogen, das etwas unverändert gebliebenes Sulfon aufnimmt, und dann aus Alkohol krystallisiert. Man erhält so gelbbraune Nadelchen, welche sehr schwer löslich in Wasser, mäßig löslich in verd. Methylalkohol sind. Die Analyse zeigt, daß ein Natriumsalz und zwar sehr wahrscheinlich das Salz des Iso-naphthalinsulfon-oxy-naphthochinons,  $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_4O_2(OH)$ , vorliegt. Die Bildung dieser Verbindung war von vornherein zu erwarten, da auch das unsubstituierte  $\alpha$ -Naphthochinon beim Behandeln mit Natronlauge in die Oxyverbindung übergeht.

0.0213 g Sbst. verloren bei  $100^\circ$  0.0006 g. — 0.0207 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.0034 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{20}H_{11}O_5SNa + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  2.28. Gef.  $H_2O$  2.5.

$C_{20}H_{11}O_5SNa$ . Ber. Na 5.96. Gef. Na 5.32.

Schlußbemerkung: Von den hier beschriebenen Verbindungen der Isoreihe binden die meisten, im Gegensatz zu den Verbindungen der normalen Reihe,  $\frac{1}{2}$  Mol. Chloroform, wenn sie aus diesem Lösungsmittel krystallisiert werden. Die Fähigkeit, mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Lösungsmittel zu krystallisieren, kommt offenbar einer großen Zahl von Verbindungen der Isoreihe zu und kann unter Umständen dazu dienen, sie als solche zu identifizieren. Charakteristisch für die Verbindungen der Isoreihe ist ferner ihr niedriger (und oft unscharfer) Schmelzpunkt.

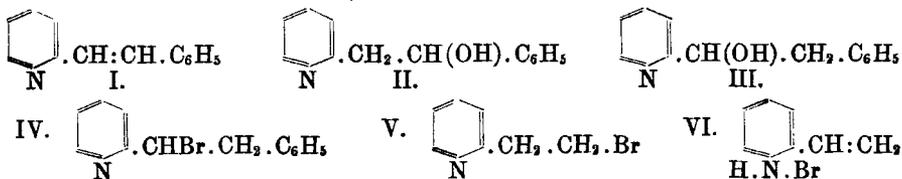
Freiburg i. B.

### 167. C. Râth: Über die Konstitution des $\alpha$ -Stilbazol-alkins von Roth<sup>1)</sup> und die Synthese des $\alpha$ -Stilbazol-iso-alkins.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1924.)

Läßt man  $\alpha$ -Picolin und Benzaldehyd bei höherer Temperatur und Gegenwart von wasser-entziehenden Mitteln aufeinander einwirken, so erhält man das  $\alpha$ -Stilbazol (I)<sup>2)</sup>. Nimmt man diese Umsetzung bei niedriger Temperatur und Gegenwart von Wasser vor, so gelangt man zu dem  $\alpha$ -Stilbazol-alkin (II) von der wahrscheinlichen unten angenommenen Konstitution. Für Zwecke einer Synthese war es für mich von Wichtigkeit, festzustellen, ob die Hydroxylgruppe des Alkins tatsächlich in Nachbarestellung zum Benzolring steht und sich nicht an dem, dem Pyridinkern benachbarten C-Atom befindet, eine Ansicht, die schon von Roth (l. c.) vertreten wurde. Um diese Frage zu entscheiden, war es erforderlich, das fragliche Alkin (II) oder sein Isomeres (III) auf einem Wege darzustellen, der durch den Verlauf der Synthese die Konstitution bestimmte.



Dieses Ziel schien am leichtesten erreichbar zu sein, indem man an das Stilbazol (I) Bromwasserstoff anlagerte. Hierbei war anzunehmen, der

<sup>1)</sup> B. 33, 3176 [1900].

<sup>2)</sup> B. 21, 821 [1888].