

384. A. W. Hofmann: Ueber Amidonaphtylmercaptane.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I., No. DCLXXVI.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche sind auch einige Beobachtungen in der Naphthylreihe angestellt worden, welche hier kurz verzeichnet werden sollen. Ich will aber alsbald bemerken, dass sich die Naphtylkörper ungleich schwieriger bilden als die Phenylverbindungen, und dass ihre Eigenschaften weniger bestimmt ausgesprochen sind als die der letzteren. Sie sind deshalb auch nicht eingehend untersucht worden.

Versuche mit α -Naphtylamin.

Zunächst schien es von Interesse, die Benzenylverbindung des Amido- α -Naphtylmercaptans darzustellen, deren Analogon in der Phenylreihe sich mit solcher Leichtigkeit gewinnen lässt. Das Benzenylnaphtylamid oder Naphtylbenzamid ist bekannt, es ist sowohl von Church¹⁾ als auch von Ebell²⁾ dargestellt worden, sie erhielten es durch Behandlung von α -Naphtylamin mit Benzoylchlorid. Für meine Versuche wurde es durch Erhitzen von α -Naphtylamin mit Benzoëssäure dargestellt. Man erhält auf diese Weise nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol etwa 65—70 Procent der theoretischen Ausbeute. Die Eigenschaften des so gewonnenen stimmen mit den von Church und Ebell angegebenen überein. Der Schmelzpunkt wurde indessen zu 159—160°, einige Grade höher als der von Ebell angegebene (156°), gefunden.

Einwirkung von Schwefel auf α -Naphtylbenzamid.Benzenylamido- α -Naphtylmercaptan.

Erhitzt man 2 Gew.-Th. Naphtylbenzamid mit 1 Gew.-Th. Schwefel, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie in der Phenylreihe. Es entwickelt sich Wasser und Schwefelwasserstoff. Nach etwa zwei Stunden ist die Reaction vollendet; länger zu erhitzen ist nicht rätlich, weil sich die Ausbeute an dem darzustellenden Körper vermindern würde. Der in der Retorte zurückbleibende Harzkuchen wird nunmehr gepulvert und mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Benzenylverbindung als ein Brei nadelförmiger gelblicher Krystalle aus, die nahezu rein sind. Die Farbe gehört der Verbindung indessen nicht an: um sie zu entfernen, löst man die mit Wasser gewaschenen Kry-

¹⁾ Church, Chem. News V. 324.²⁾ Ebell, Lieb. Ann. CCVIII, 324.

stalle in heissem Alkohol und versetzt die erkaltete Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Opalescenz; die nach kurzer Frist sich absetzenden gelben Krystalle enthalten die ganze Menge der färbenden Substanz. Nach dem Abfiltriren derselben erhält man aus dem Filtrate auf Zusatz von mehr Wasser weisse büschelförmig gruppierte Nadeln, welche den Schmelzpunkt $100-101^{\circ}$ zeigen. Die Ausbeute ist nichts weniger als befriedigend. Man erhält ungefähr 10 Procent des in Arbeit genommenen Naphtylbenzamids.

Die Verbindung hat die nach der Erfahrung in der Phenylreihe zu erwartende Zusammensetzung:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$$

	Theorie.		Versuch.	
C ₁₇	204	78.16	77.75	—
H ₁₁	11	4.21	4.16	—
N	14	5.37	—	—
S	32	12.26	—	12.36
	261	100.00		

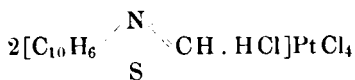
Die Naphtylverbindung ist wie der entsprechende Phenylkörper bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, die Dämpfe besitzen aber nicht den angenehmen Rosengeruch, welcher letzteren auszeichnet; von dem Phenylkörper unterscheidet sie sich überdies durch die viel weniger bestimmt ausgesprochenen basischen Eigenschaften; aus der heissen Lösung in concentrirter Salzsäure scheidet sie sich beim Erkalten so vollständig aus, dass die abfiltrirte Flüssigkeit auf Wasserzusatz kaum mehr getrübt wird. Es ist daher auch nicht gelungen, ein Platinsalz derselben zu erhalten. In anderer Hinsicht zeigen die beiden Substanzen viel Aehnlichkeit; beide lösen sich in Alkohol und Eisessig, ebenso in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher sie auf Wasserzusatz unverändert wieder gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkali verwandeln sich beide in Benzoëssäure und alkylirte Amidomercaptane. Das Amidonaphtylmercaptan wird aber bequemer auf anderem Wege gewonnen.

Einwirkung des Schwefels auf α -Naphtylformamid.

Methenylamido- α -Naphtylmercaptan.

Die Reaction zwischen den beiden im Titel genannten Körpern ist eine sehr lebhafte. Es entwickeln sich Ströme von brennbaren Gasen, vorzugsweise aus Schwefelwasserstoff bestehend. Die Vorlage enthält neben Wasser Naphtylamin und sein Formylderivat, aber gleichzeitig auch, obwohl in geringer Quantität, die Methenylbase

der Reihe. In diesem Stadium ist das Reactionsproduct noch vollständig in concentrirter Schwefelsäure löslich; aus der Lösung werden durch Wasser grüne Flocken gefällt. Auch in Nitrobenzol löst es sich mit graugrüner Farbe. Beim weiteren Erhitzen tritt unter starker Aufblähung Verkohlung ein, während gleichzeitig noch äusserst geringe Mengen von Methenylbase überdestilliren. Behandelt man das Destillationsproduct mit concentrirter Salzsäure und sendet durch die filtrirte Lösung einen Strom von Wasserdampf, so geht die Methenylbase über. Es ist eine in Wasser unlösliche öltartige Flüssigkeit, welche, soweit ich dieselbe untersucht habe, im Wesentlichen die Eigenschaften der entsprechenden Phenylverbindung besitzt. Obwohl sie sich durch Wasserdampf aus saurer Lösung übertreiben lässt, ist sie doch eine unzweifelhafte Base; die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid einen in gelben Nadelchen krystallisirenden Niederschlag, dessen Platingehalt auf die Formel:



hinweist. Derselben entsprechen 24.91 Procent Platin, gefunden wurden 25.22 Procent. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass das analysirte Salz von einer Probe der Methenylbase stammte, welche nach einem anderen Verfahren gewonnen worden war.

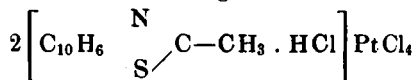
Einwirkung des Schwefels auf α -Naphtylacetamid.

Aethenyl- und Oxalylamido- α -Naphtylmercaptan.

Die Reaction verläuft unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff genau wie in der Phenylreihe, nur ausserordentlich viel schneller; in drei Stunden ist der Process zu Ende, während die entsprechende Reaction in der Phenylreihe die zehnfache Zeit in Anspruch nimmt. Man erkennt die Beendigung der Einwirkung daran, dass sich eine Probe der geschmolzenen Masse in concentrirter Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Das Reactionsproduct ist nunmehr eine schwarze dickflüssige Masse geworden, welche an den Wänden kleine Krystalle absetzt. In diesem Stadium muss man den Process unterbrechen; weiteres Erhitzen würde nur die schon an und für sich sehr mässige Ausbeute an Oxalylverbindung noch weiter herabstimmen.

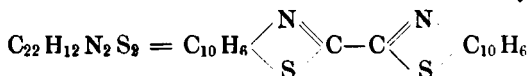
Die wässrige Flüssigkeit in der Vorlage enthält ausser Naphtylamin und Naphtylacetamid eine nennenswerthe Menge der Aethenylbase. Sie gleicht der Methenylbase und wird auch in ganz ähnlicher Weise gewonnen, obwohl sie mit Wasserdämpfen nicht ganz so leicht übergeht. Auch ist das Platinsalz etwas löslicher und kann

daher leicht in Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die Platinbestimmung liess die Zusammensetzung



erkennen; diese Formel verlangt 24.35 pCt. Platin, gefunden wurden 24.09 pCt.

Der Rückstand in der Retorte besteht zum grossen Theile aus der Oxalylverbindung. Dieselbe wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, welcher verschiedene Nebenproducte entfernt, und alsdann, ähnlich wie dies für die Darstellung des Phenylkörpers beschrieben worden ist, im Luftstrom sublimirt. Diese Operation ist leider mit noch viel grösseren Verlusten verbunden als die entsprechende in der Phenylreihe. Aber alle Versuche, dieselbe durch Anwendung von Lösungsmitteln zu umgehen, sind leider fehlgeschlagen. Bei der Sublimation bläht sich das Rohproduct gewaltig auf; man darf daher nicht in zu kleinen Gefässen arbeiten. Selbst bei der grössten Vorsicht beträgt die Ausbeute schliesslich nicht mehr als etwa 10 pCt. des angewendeten Naphtylacetamids. Die reine Substanz besteht aus goldgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt weit jenseits 300° liegt, bei welcher Temperatur sie zum grossen Theile verkohlen. Von 5 g der reinen Substanz wurden bei einer neuen Sublimation nur 1 g wiedergewonnen. Die durch Sublimation gereinigte Oxalylverbindung ist selbst in der Siedehitze in Alkohol kaum, aber doch noch so weit lösbar, dass sie demselben einen bitteren Geschmack ertheilt; ebenso wenig löst sie sich in Aether, Amylalkohol, Benzol und Toluol; in hochsiedendem Steinkohlentheeröl ist sie etwas löslicher und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch daraus aus. Siedendes Anilin nimmt sie reichlich auf, lässt sie aber beim Erkalten im amorphen Zustande ausfallen. Das beste Lösungsmittel des Körpers ist Nitrobenzol, welches ihn in der Wärme ziemlich leicht löst und beim Erkalten krystallinisch absetzt. Schwefelsäure löst ihn mit prächtiger rother Farbe, durch Wasserzusatz fällt er aber wieder in amorphen gelben Flocken aus. Dass hier wirklich die erwartete Oxalylverbindung



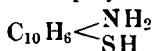
vorlag, erhellt aus folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C ₂₂	264	71.74	71.14	—
H ₁₂	12	3.26	3.34	—
N ₂	28	7.61	—	—
S ₂	64	17.39	—	16.96
	368	100.00		

Einen weiteren Beweis liefert die Kalischmelze.

Amido- α -Naphtylmercaptan.

Die Verschmelzung erfolgt am besten, wenn man auf 1 Gewichtstheil des Oxalylkörpers 3 Gewichtstheile Kalihydrat in Anwendung bringt. Die Reaction geht nicht ganz so leicht von Statten wie in der Phenylreihe; man hat aber ein bequemes Mittel, ihre Beendigung zu erkennen. Wenn eine Probe der Schmelze, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, nicht mehr die schöne rothe Farbe zeigt, ist die Spaltung vollendet. Löst man die Schmelze, welche nunmehr Amidonaphtylmercaptan und Oxalsäure enthält, in Wasser auf, so beobachtet man, wie die im ersten Augenblick vollkommen klare Lösung von der Oberfläche aus schnell eine starke Trübung erfährt, offenbar von dem Uebergange des gelösten Mercaptans in Disulfid herrührend. Diese leichte Oxydirbarkeit des Mercaptans erschwert in hohem Grade seine Reindarstellung. Ich bin in der That nicht im Stande gewesen, diesen Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Am besten gelingt es noch eine einigermaassen reine Substanz zu gewinnen, wenn man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure ansäuert und alsdann mit Aether ausschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt das Mercaptan als ein schmieriges Oel zurück, welches aber schon erhebliche Mengen des Disulfids enthält. Dass hier nämlich im Wesentlichen das Amidonaphtylmercaptan



vorlag, ergab sich aus dem Verhalten dieses Oels gegen verschiedene Reagentien. Durch Digestion mit Benzoylchlorid lieferte es die Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 100—101°. Durch Behandlung mit Ameisensäure entstand die Methenylbase; die vorstehend angeführte Platinbestimmung ist in der That mit einem Salze angestellt, welches aus so gewonnener Base bereitet worden war. Beim längeren Kochen endlich mit Essigsäureanhydrid wurde die Aethenylbase erhalten. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass die Eigenschaften der Mercaptankörper der Naphtylreihe minder bestimmt ausgesprochen sind als die der Phenylgruppe. Das fällt zumal bei dem Naphtylmercaptan selber auf. Es löst sich nur noch schwierig in Salzsäure auf; in der von dem ungelöst gebliebenen Mercaptan abfiltrirten salzsauren Lösung bringt Eisenchlorid kaum mehr einen Niederschlag von Disulfid hervor.

Das Disulfid ist im reinen Zustande ein goldgelbes, in Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welches sich aber in concentrirter Schwefelsäure, schwieriger in Eisessig löst. Aus beiden Lösungen wird es durch Wasser in gelben Flocken gefällt. Alle Versuche, die Verbindung in Krystallen zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Auch das Disulfid hat keine basischen Eigenschaften mehr. In Salzsäure ist es vollkommen unlöslich.

Versuche mit β -Naphtylamin.

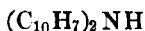
Bei der Beschreibung derselben darf ich mich kurz fassen, da sie eigentlich gar nichts anderes sind, als eine Wiederholung der mit der α -Verbindung angestellten.

Bezüglich des für die Darstellung der Benzenylverbindung verwendeten β -Naphtylbenzamids will ich nur bemerken, dass es am besten nach dem von Cosiner ¹⁾ eingeschlagenen Verfahren, Behandlung des Amins mit Benzoylchlorid, gewonnen wird. Man erhält auf diese Weise eine reichliche Ausbeute des Körpers in grossen weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen, während Cosiner den Schmelzpunkt bei 141—143° angiebt. Der höhere Schmelzpunkt war übrigens auch schon von Klopsch ²⁾, der das Amid auf dieselbe Weise dargestellt hatte, beobachtet worden.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass der Versuch, das β -Naphtylbenzamid ähnlich wie die α -Verbindung, nämlich durch die Einwirkung von Benzoësäure auf β -Naphtylamin darzustellen, ein sehr unbefriedigendes Ergebniss geliefert hat. Es bilden sich dabei unter lebhafter Ammoniakentwicklung reichliche Mengen (40—50 pCt.) von Dinaphtylamin



welches sowohl durch den Schmelzpunkt (170°), als auch durch die blaue Fluorescenz der alkoholischen Lösung, wie endlich durch die Analyse identificirt wurde. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	89.22	89.34
Wasserstoff	6.25	6.37

Das Dinaphtylamin ist in der That in ganz ähnlicher Weise auch von Jacobson ³⁾ bei der Einwirkung von Eisessig auf β -Naphtylamin als Nebenproduct erhalten worden.

Benzenylamido- β -Naphthylmercaptan.

Darstellung und Eigenschaften des Körpers gleichen denen der α -Verbindung. Der Schmelzpunkt der aus Salzsäure in verfilzten Nadeln krystallisirenden Substanz liegt indessen etwas höher, nämlich bei 107°, auch zeigt die alkoholische Lösung eine grünliche Fluorescenz, welche der α -Verbindung abgeht. Ferner scheinen ihre basischen Eigenschaften etwas bestimmter ausgesprochen, wenigstens krystalli-

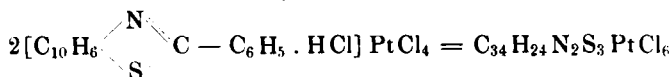
¹⁾ Cosiner, diese Berichte XIV, 59.

²⁾ Klopsch, diese Berichte XVIII, 1585.

³⁾ Jacobson, diese Berichte XIV, 1301.

sirt die Verbindung beim Erkalten der salzsauren Lösung nicht vollständig aus; aus der Lösung fallen auf Wasserzusatz noch erhebliche Mengen aus.

Dass sich beim Schmelzen des β -Naphthylbenzamids mit Schwefel wirklich die Benzenylverbindung gebildet hat, wurde durch die Analyse eines gut charakterisirten schwerlöslichen Platinsalzes festgestellt, welches man auf Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure vermischten alkoholischen Lösung erhält. Der Zusammensetzung



entsprechen folgende Werthe:

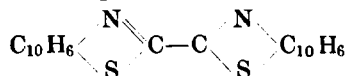
	Theorie.		Versuch.	
C_{34}	408	43.79	43.44	—
H_{24}	24	2.59	3.09	—
N_2	28	3.00	—	—
S_3	64	6.86	—	—
Pt	194.6	20.89	—	20.48
Cl_6	213	22.87	—	—
	931.6	100.00		

Die Benzenylverbindung bildet auch ein in Nadeln krystallisirendes Goldsalz.

Oxalylamido- β -Naphthylmercaptan.

Das β -Naphthylacetamid ist schon früher von Cosiner¹⁾ durch Behandlung der Base mit Eisessig dargestellt worden. Für die hier zu erwähnenden Versuche wurde die Verbindung durch Digestion von β -Naphthylamin mit Essigsäureanhydrid gewonnen, ein bequemes, aber nicht gerade ökonomisches Verfahren. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 132°, der schon früher ermittelten Temperatur, beobachtet.

Die Einwirkung des Schwefels auf das β -Naphthylacetamid erfolgt unter denselben Bedingungen, wie die auf die α -Verbindung, ebenso die Reindarstellung des Oxalylkörpers aus dem Rohproducte der Schmelze. Der durch Sublimation im Luftstrom gereinigte Körper stellt gelbe Krystallblättchen dar, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind, sich aber aus Nitrobenzol umkrystallisiren lassen. Dass hier wirklich die Verbindung



vorlag, wurde durch eine Schwefelbestimmung festgestellt. Der angeführten Formel entsprechen 17.39 pCt. Schwefel, gefunden wurden 17.32 pCt.

¹⁾ Cosiner, diese Berichte XIV, 59.

Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Oxalsäure und Amido- β -Naphthylmercaptan. Bei raschem Uebersättigen der Lösung der Schmelze mit concentrirter Salzsäure scheidet sich an der Oberfläche ein schwarzes Harz ab, welches das Mercaptan und bereits gebildetes Disulfid enthält. Durch Aether lässt sich das Mercaptan ausziehen; nach dem Verdunsten desselben bleibt ein gelbes Oel zurück, welches sich schnell zu Disulfid oxydirt. Letzteres gleicht in allen Eigenschaften dem der α -Reihe. Mercaptan und Disulfid sind nicht weiter untersucht worden.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen ist mir Hr. Stud. Fritz Förster in sehr dankenswerther Weise behülflich gewesen.

385. Fr. Kehrmann: Ueber Phosphorwolframsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Jahre 1863 entdeckte Hr. Marignac¹⁾ die Eigenschaft gewisser löslichen Alkalisalze der Wolframsäure, besonders der sog. Parawolframate Laurent's, frisch gefälltes Kieselsäurehydrat aufzulösen, und dabei in die Salze eigenthümlicher hochmolecularer Verbindungen stark saurer Natur überzugehen, in die von Ihm ausführlich untersuchten Kieselwolframate. Etwas später fand Scheibler²⁾, dass auch die Orthophosphorsäure ähnliche Verbindungen zu liefern im Stande sei, und es gelang ihm in Verfolg dieser Entdeckung eine Reihe von krystallisirten Salzen darzustellen, unter diesen auch eine der gewöhnlichen Phosphormolybdänsäure analoge Phosphorwolframsäure, welche aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung in farblosen Würfeln krystallisirt.

Nachdem einige andere weniger ausführliche Arbeiten über den gleichen Gegenstand erschienen waren, die im Ganzen wenig Neues brachten, nahm im Jahre 1877 W. Gibbs, Marignac's³⁾ und Scheibler's Versuche wieder auf und gelangte durch umfassende bis in die neueste Zeit fortgeführte Untersuchungen zu interessanten Resultaten, indem er zeigte, dass ausser Kieselsäure und Orthophosphorsäure noch eine ganze Reihe anderer anorganischer Säuren der Silicium- und Stickstoffgruppe, ferner Vanadinsäure, Platindioxyd mit Wolframsäure und Molybdänsäure derartige von Ihm sogenannte complexe anorganische Säuren zu bilden vermögen. Klein⁴⁾ entdeckte und untersuchte die

¹⁾ Compt. rend. 55, 888. — Ann. Chem. Pharm. 125, 362.

²⁾ Diese Berichte V, 801.

³⁾ Americ. Chem. Journ. 3, 14; 3, 402; 2, 217; 2, 281 und weitere Publicationen im gleichen Journal.

⁴⁾ Compt. rend. 91, 415, 474, 495; 93, 492 und Bull. soc. chim. II, 33, 466; 34, 23; 36, 547; 37, 202 u. s. w.