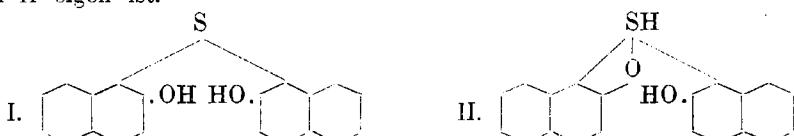


266. O. Hinsberg:
Die Isomerie des β -Naphthol-sulfids und seiner Derivate.
 (Eingegangen am 14. Mai 1923.)

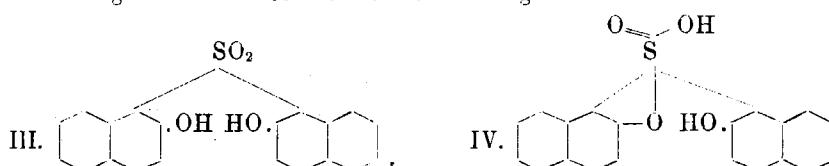
Kürzlich haben Lesser und Gad¹⁾ Versuche über das Iso- β -naphthol-sulfid publiziert, aus welchen hervorgeht, daß die bisherige Annahme der Strukturidentität der beiden Naphtholsulfide vom Schmp. 216° und 159° hinfällig ist, daß vielmehr, während dem Naphtholsulfid die ihm seit langem zugesprochene Formel I zukommt, dem Isosulfid die ungewöhnliche Struktur II eigen ist.



Die Gründe, welche Lesser und Gad für ihre Auffassung anführen, sind außerordentlich schwerwiegend, und man wird den Autoren zustimmen, daß zur Erklärung der Isomerie von β -Naphtholsulfid und -Isosulfid die Annahme einer besonderen Schwefel-Isomerie nicht mehr notwendig ist.

Wenn ich hier das Wort ergreife, so geschieht das, um darauf hinzuweisen, daß sich bei den Abkömmlingen der beiden isomeren Sulfide diese Beschränkung auf reine Strukturchemie nicht mehr durchführen läßt.

Zunächst kommen hierbei in Betracht zwei Oxydationsprodukte der Sulfide, das β -Naphtholsulfon und -Isosulfon (Schmp. 233° und 125°), welchen ich die gemeinsame Strukturformel III zugeteilt habe. Beide stehen in



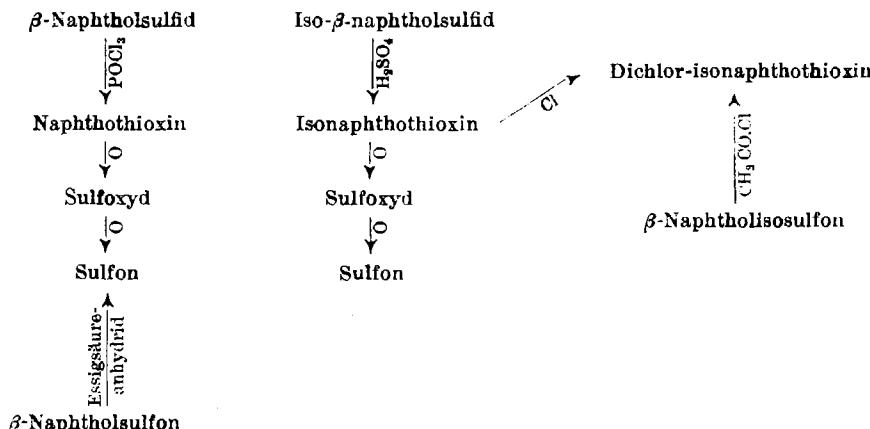
direktem Zusammenhang mit den entsprechenden Sulfiden. β -Naphtholsulfon entsteht durch Oxydation des Sulfids vom Schmp. 216° mit Hydroperoxyd. Das Isosulfon kann zwar nicht direkt aus dem Isosulfid hergestellt werden, geht aber durch Reduktion²⁾ in dieses über. Außerdem läßt sich ein Zusammenhang beider Sulfone untereinander nachweisen. Beide gehen bei der alkalischen Oxydation in das gleiche Dehydrosulfon über³⁾.

Es hält schwer, das Isosulfon nach Art des Isosulfids unter Annahme eines Thionylum-Rings zu formulieren. Man würde zu der Formel IV kommen, welche nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich hat und welche die eigenartigen Reaktionen des Isosulfons nicht wiederzugeben vermag. Ganz unhaltbar wird die Anwendung des Lesserschen Prinzips

aber bei den von Smiles und seinen Mitarbeitern entdeckten beiden Naphthothioxinen⁴⁾, welchen der englische Chemiker die gemeinsame Strukturformel V zugeteilt hat. Über ihren nahen Zusammenhang mit den beiden β -Naphtholsulfiden und Sulfonen gibt die folgende kleine Tabelle Aufschluß.

¹⁾ B. 56, 963 [1923]. ²⁾ J. pr. [2] 93, 297 [1916].

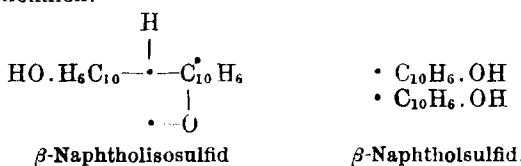
³⁾ J. pr. [2] 91, 323 [1915]. ⁴⁾ Soc. 93, 901 [1913].



Die beiden Thioxine sind hiernach als Anhydride der beiden Sulfide, Naphtholsulfid und Isosulfid, zu betrachten. Außerdem ist ein Übergang vom Naphthothioxinsulfon zum β -Naphtholsulfon und vom Naphtholisosulfon zum Dichlor-isonaphthothioxin vorhanden.

Es ist, wie gesagt, kaum möglich, die Verschiedenheit der beiden Naphthothioxine struktur-chemisch zu veranschaulichen, und man wird wohl oder übel genötigt sein, sich dieselbe durch die Annahme einer Schwefel-Isonerie zu erklären. Gibt man aber hier Schwefel-Isonerie zu, so ist es nur konsequent, wenn man auch die beiden Naphtholsulfide und -Sulfone in diesen Vorstellungskreis einbezieht.

Die abnorme Konfiguration des β -Naphtholisosulfids — nach der Lesser-Gadschen Formel liegt das innere Anhydrid einer Sulfoniumverbindung vor, welche zwei Naphthol-Reste und ein H-Atom als positive Liganden am Schwefel trägt — wird dann weiter dahin zu erklären sein, daß die beiden Naphthol-Reste im Falle des Isosulfids eine abnorme Stellung zum S-Atom einnehmen.



267. A. Heiduschka und J. Ripper: Über Heptadecylsäure.

[Aus d. Laborat. für Lebensmittel- u. Gärungs-Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden; (Eingegangen am 5. Mai 1923.)

Die Heptadecylsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, wurde zum ersten Male von W. Heintz¹⁾ und unabhängig von ihm auf nahezu demselben Wege von G. Becker²⁾ erhalten. Beide isolierten aus dem Walrat den Cetylalkohol, ohne ihn rein gewinnen zu können. Becker gelangt über das Jodcetyl, Heintz über cetylenschwefelsaures Kalium zum Cyancetyl, das sie verseifen. F. Krafft³⁾ und nach ihm A. Bömer und R. Limprich⁴⁾ unterwerfen

¹⁾ Pogg. Ann. 102, 257 [1857]. ²⁾ A. 102, 209 [1857]. ³⁾ B. 12, 1668 [1879].

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußm. 23, 641 (C. 1912, II 703).