

Notiz über das Trimerkapto- β -naphthol

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Eugen Riesz

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Ausgehend vom 2-Carbäthoxy-oxynaphthalin-3, 6, 8-trisulfochlorid waren am hiesigen Institut bereits verschiedene Derivate des 2-Oxytrimerkaptonaphthalins, u. zw. vornehmlich carbäthoxylierte, hergestellt worden¹. In vorliegenden Versuchen wurde nun freies 2-Oxynaphthalintrisulfochlorid reduziert, wobei aber das entsprechende 2-Oxytrimerkaptonaphthalin infolge seiner leichten Oxydierbarkeit genau so wenig rein gefaßt werden konnte, wie in der zitierten Arbeit, vielmehr analog nur in Form seines Bleisalzes abgeschieden wurde². Das 2-Oxytrimerkaptonaphthalin wurde durch sein Tripikrylderivat charakterisiert, dessen Überführung in ein einheitliches Phenoxthin bisher nicht gelang³. Schließlich wurde aus 2-Oxynaphthalintrisulfochlorid durch reduzierende Azetylierung das 2-Azetoxyltri-(azetylmerkapto)naphthalin erhalten.

Versuchsteil,

mitbearbeitet von Paul G. B u m.

Die azetonische Lösung von 5 g rohem 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid wurde mit 15 g Zinkstaub und portionenweise mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt und nach dem Nachlassen der anfangs sehr heftigen Reaktion noch einige Minuten am Wasserbade zur Vertreibung der Hauptmenge des Azetons erwärmt, wobei Dunkelfärbung erfolgte. Das nach möglichst schnellem Filtrieren und Ausgießen in Wasser sich in gelben Flocken abscheidende Merkaptan wurde ausgeäthert, wobei sich jedoch nach einiger Zeit neuerlich ätherunlösliche Oxydationsprodukte abschieden, weshalb aus der ätherischen, mit Alkohol versetzten Lösung der Äther im Stickstoffstrom möglichst vertrieben und hierauf durch Versetzen mit Bleiazetat das orangerote Bleimerkaptid ausgefällt wurde. Das mit Wasser mehrmals ausgekochte Produkt gab im Vakuum, über Chlorkalzium zur Konstanz gebracht, einen Bleiwert, welcher auf die Formel $(C_{10}H_5OS_3)_2Pb_3$ eines Bleisalzes des 2-Oxytrimerkaptonaphthalins hindeutete. Der zu niedrig gefundene Bleiwert ließ darauf schließen, daß auch das Bleisalz durch Oxydationsprodukte verunreinigt war, die sich nicht mehr völlig entfernen ließen.

¹ E. Blumenstock-Halward und E. Jusa, Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 123, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 599.

² Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 611,

³ Vgl. jedoch J. Pollak und E. Riesz, Monatsh. Chem., 50, 1928, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 727.

0·1563 g Substanz gaben: 0·1270 g PbSO_4 .

Ber. f. $(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OS}_3)_2\text{Pb}_3$: Pb 56·71%,

Gef.: Pb 55·51%.

Die nach Vertreiben des Äthers verbleibende alkoholische Lösung des Trimerkapto- β -naphthols wurde mit Pikrylchlorid unter Zusatz von etwas Natriumazetat einige Zeit erwärmt, wobei unter Dunkelfärbung der Lösung ein gelbes, in Azeton und Eisessig leicht, in Alkohol unlösliches Produkt ausfiel, das durch Lösen in Azeton und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde. Die beim Erhitzen verpuffende, im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für ein Tri-(pikrylmerkapto)-2-naphthol der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{N}_9\text{S}_3$ berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1632 g Substanz gaben 0·2293 g CO_2 , 0·0209 g H_2O

0·1300 g 0·1057 g BaSO_4

0·1447 g „ 18·24 cm^3 N (17°, 751 mm).

Ber. f. $\text{C}_{28}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{N}_9\text{S}_3$: C 38·47, H 1·27, S 11·02, N 14·44%.

Gef.: C 38·32, H 1·43, S 11·17, N 14·66%.

7 g 2-Naphthol-3,6,8-trisulfochlorid wurden allmählich in ein Gemenge von 30 g Zinkstaub, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g geschmolzenem Natriumazetat und 150 cm^3 Eisessig eingetragen, 4 Stunden zum Sieden erwärmt und nach neuerlicher Zugabe von 10 g Zink heiß filtriert. Nach dem Versetzen des Filtrates mit kaltem Wasser schied sich allmählich ein weißer Niederschlag ab, der, aus einem Benzol-Benzingemisch umkristallisiert, weiße Kristallbüschel vom konst. F. P. 134° lieferte. Die Verbindung konnte auch nach dem Ausfällen mit Wasser durch Ausäthern der verdünnt essigsauen Lösung gewonnen werden.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorkalzium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die auf das Vorliegen eines Azetoxyl-tri-(azetylmerkapto)-naphthalins von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_3$ hinwiesen.

4·732 mg Substanz gaben 9·144 mg CO_2 , 1·771 mg H_2O

0·1225 g „ 0·2080 g BaSO_4 .

Ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_3$: C 52·90, H 3·95, S 23·56%.

Gef.: C 52·70, H 4·19, S 23·32%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Blumenstock Eugen, Riesz Eugen

Artikel/Article: [Notiz über das Trimerkapto- \$\beta\$ -naphthol. 513-514](#)