

305. Karol Dziewoński und Tadeusz Stołyhwo: Über die Sulfoderivate des Acenaphthens. (I.)

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 12. August 1924.)

In der wissenschaftlichen Literatur fehlt es bisher an eingehenderen Studien über Sulfurierungsreaktionen des Acenaphthens. Von den vier theoretisch ableitbaren Acenaphthen-monosulfonsäuren¹⁾ (α , β_1 , β_2 und γ , bzw. 5, 4, 3 und 2 = 1) und den weit zahlreicheren Disulfoderivaten (17) ist bisher nur die einzige Acenaphthen- α -monosulfonsäure gut bekannt und von E. Olivieri-Mandalà²⁾ eingehend beschrieben worden. Die Strukturformel (III) dieser durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Acenaphthen erhaltenen Verbindung konnte auf dem Wege der Oxydation und Umwandlung des Oxydationsproduktes, der α -Sulfo-naphthalsäure (VII), durch Kalischmelze in die α -Oxy-naphthalsäure (X) ermittelt werden.

Eine Notiz über eine andere Acenaphthen-sulfonsäure findet sich außerdem noch in der Patentliteratur³⁾, wo aber das betreffende, sich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Acenaphthen bildende Produkt irrtümlich als das γ -Sulfoderivat des Kohlenwasserstoffs beschrieben wurde.

Beide genannten Literaturstellen enthalten nur spärliche und sogar einander widersprechende Angaben über den Verlauf der Sulfurierung von Acenaphthen. Während nämlich nach der bereits zitierten wissenschaftlichen Abhandlung bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff sich ausschließlich nur das α -Sulfoderivat bildet, sollten nach der erwähnten Patentbeschreibung auf diesem Wege überhaupt nur höher sulfonierte Produkte erhalten werden.

Unsere bisherigen Versuche über diesen Gegenstand gestatten uns nunmehr festzustellen, daß je nach den Bedingungen der Einwirkung, insbesondere der Menge des Sulfurierungsmittels, sich sowohl Mono- wie Disulfoderivate des Acenaphthens darstellen lassen. Was die Acenaphthen-monosulfonsäuren anbelangt, so bilden sich zwei dieser Art Derivate (α und β_2) bei Sulfurierung von Acenaphthen mit den theoretisch erforderlichen Mengen konz. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure. Wird dagegen ein größerer Überschuß dieser Agenzien angewandt, so treten hauptsächlich die Di- bzw. Trisulfoderivate des Acenaphthens als Sulfurierungsprodukte auf.

Charakteristisch ist weiterhin der Einfluß der Sulfurierungstemperatur auf die Eintrittsstelle von Sulfogruppen in die Acenaphthen-Molekel. Sulfuriert man den Kohlenwasserstoff bei niedrigerer Temperatur (0–10°) unter Anwendung der theoretisch berechneten Menge des Sulfurierungsmittels, so bildet sich als Hauptprodukt der Reaktion die in der Patentbeschreibung erwähnte und von uns als das β_2 -Sulfoderivat des Acenaphthens (IV) definierte Verbindung. Erfolgt dagegen die Sulfurierung bei erhöhter Temperatur (etwa 100°) mit konz. Schwefelsäure in demselben quantitativen Verhältnis, so wird hauptsächlich die Acenaphthen- α -sulfonsäure (III) erhalten.

¹⁾ Zur Bezeichnung der Stellung vergl. die Formeln I und II.

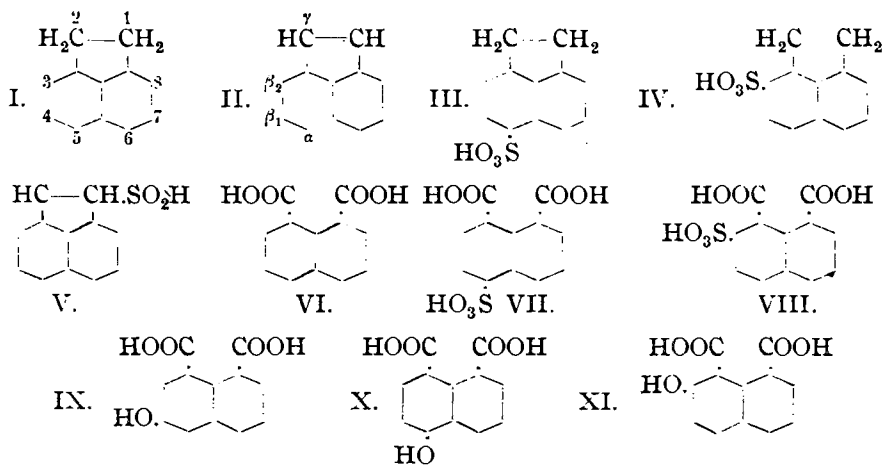
²⁾ R. A. L. 1912, 779.

³⁾ D. R. P. 248 994. Kl. 12 o. Kalle & Co., Akt.-Ges. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation XI, 226.

Der günstige Einfluß, den die erhöhte Sulfurierungstemperatur auf die Eintrittsstellung α (5) der Sulfo-Gruppe in den Naphthalinkern des Acenaphthenkomplexes ausübt, bildet also das Gegenteil zu der beim Naphthalin selbst unter diesen Bedingungen erfolgenden Orientierung der betreffenden Gruppe in die β -Stelle.

Die Mono- und Disulfoderivate des Acenaphthens sind in Form ihrer Salze, wegen gewisser Ähnlichkeit dieser Substanzen, ziemlich schwer genau voneinander zu unterscheiden, es eignen sich aber zu diesem Zwecke sehr gut ihre Derivate, insbesondere die Amide, Substanzen von charakteristischen Krystallformen, Schmelztemperaturen und Löslichkeitseigenschaften. Die Monosulfonsäuren zeichnen sich doch durch die im Vergleich zu den Disulfonsäuren bedeutend schwerere Löslichkeit ihrer Natrium- bzw. Bariumsalze aus. In Form der ersteren lassen sie sich bereits aus saurer Lösung durch Zusatz von Kochsalz aussalzen. Die Acenaphthen- α -sulfonsäure (III) bildet ihrerseits etwas schwerer lösliche Salze als das ihr isomere β_2 -Sulfoderivat (IV). Zur Identifizierung beider Substanzen sind speziell ihre Ester oder Amide (α -Sulfamid, Schmp. 196—199°, β -Sulfamid Schmp. 222—223°), als prächtig krystallisierende und scharf schmelzende Körper, gut geeignet.

Die Konstitution der von uns als Acenaphthen- β_2 -sulfonsäure bezeichneten Verbindung konnte auf dem bereits erwähnten Wege der Umwandlung in Derivate der Naphthalsäure, also auf die nämliche Weise wie die Konstitution der α -Sulfonsäure, ermittelt werden. Bei der Oxydation dieser Substanz mittels Chromsäure wird nämlich eine Sulfo-naphthalsäure erhalten, die weiterhin beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd leicht und fast quantitativ in eine ebenfalls bisher unbekannte Oxy-naphthalsäure übergeht. Da nun für die beiden bereits bekannten Oxyabkömmlinge der Naphthalsäure die Stellung der Hydroxylgruppe im Naphthalinkern durch frühere Forschungen⁴⁾ als α (X) bzw. β_1 (IX) (denjenigen der Carboxylgruppen [1, 8] gegenüber) bewiesen wurde, ergibt sich für die jetzt erhaltene, isomere Oxy-naphthalsäure die Strukturformel des dritten bisher unbekanntten und letzten, theoretisch noch ableitbaren β_2 -Oxyderivates (XI).



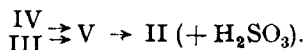
⁴⁾ B. 32, 3283 [1899]; A. 327, 77—103.

Diese Definition der Verbindung konnte auch durch Versuche über ihr Verhalten bei den Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen bestätigt werden. Wie dies in der Abhandlung über die Vergleichsversuche der Bildung von Azoderivaten aller drei der nunmehr bekannten Oxy-naphthalsäuren eingehender erörtert wird⁵⁾, kuppelt das neue β_2 -Oxyderivat der Naphthalsäure (im Gegensatz zu der normal kuppelnden β_1 -Oxy-naphthalsäure) mit Diazobenzolchlorid unter Verdrängung einer der beiden Carboxylgruppen, und zwar in der α -(1)-Stellung. Diese Tatsache läßt sich nun nur auf diese Weise erklären, daß die Hydroxylgruppe im Naphthalsäurekomplex des genannten Derivats die einer Carboxylgruppe benachbarte β_2 -Stellung einnimmt, und daß ihm in Anbetracht der bestzten *ortho*-ständigen α -Stellung jede Befähigung zur normalen Kupplung mit Diazosalzen abgehen muß. Da die betreffende Verbindung als das β_2 -Oxyderivat der Naphthalsäure (XI) definiert wird, sind somit auch ihre Stammkörper, aus denen sie (nach den Umwandlungsschemen IV \rightarrow VIII \rightarrow XI) entsteht, d. h. die neue Sulfo-naphthalsäure (VIII) und die fragliche Acenaphthen-sulfonsäure (IV), als β_2 -Abkömmlinge der Naphthalin-Gruppe zu betrachten.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist die in der zitierten Patentbeschreibung enthaltene Auffassung der eben erwähnten Sulfonsäure als des Acenaphthen- γ -sulfoderivats irrtümlich. Wäre sie nämlich richtig, so müßte bei der von uns verfolgten Oxydation der Verbindung mit Chromsäure keine Sulfo-naphthalsäure, sondern nach dem Umwandlungsschema V \rightarrow VI bloß die unsubstituierte Naphthalsäure erhalten werden. Nun stützt sich diese irrtümliche Annahme auf die interessante, in der genannten Patentschrift beschriebene Beobachtung, daß die betreffende Sulfonsäure beim Verschmelzen mit Ätzalkalien, statt das entsprechende γ -Oxyderivat des Acenaphthens zu bilden, die Sulfogruppe einfach, unter Umwandlung in das Acenaphthylen, $C_{12}H_8$, abspaltet. Diese Tatsache, die nach der Patentbeschreibung im Sinne der Umwandlungsschemas V \rightarrow II (+ H_2SO_3) zu erklären wäre, berechtigt nun aber, wie wir feststellten, absolut nicht dazu, die betreffende Verbindung als Acenaphthen- γ -sulfonsäure zu definieren. Die Bildung von Acenaphthylen unter diesen Bedingungen ist nämlich eine Erscheinung, die sich bei beiden Sulfonsäuren, sowohl dem α - als auch dem β -Sulfoderivat des Acenaphthens beobachten läßt. Sie tritt stets beim Erhitzen beider Substanzen auf, nicht nur bei der Kalischmelze, sondern auch bei deren Verschmelzen mit Cyankalium (oder Ferrocyanalkium), ja sogar bei deren Destillation unter vermindertem Druck. Neben dem Acenaphthylen, welches infolge seiner Flüchtigkeit beim Erhitzen aus der Schmelze entweicht, bildet sich dabei, und zwar viel reichlicher das sogenannte Polyacenaphthylen, $(C_{12}H_8)_{22}$, der hochmolekulare Kohlenwasserstoff, welcher stets als Produkt der Polymerisation von Acenaphthylen bei dessen Erhitzen auftritt. Die Bildung beider Kohlenwasserstoffe weist nun auf die große Beweglichkeit der Sulfogruppen in dem Molekelkomplex der Acenaphthen-sulfonsäuren hin. Bei ihrem Erhitzen tritt wahrscheinlich die Wanderung der Sulfogruppe von der α - bzw. β -Stellung des Naphthalinkerns in den Äthylseitenring ein, und das sich so bildende, unbeständige γ -Sulfoderivat des Acenaphthens erleidet Zersetzung, unter Abspaltung der Sulfogruppe und Bildung von Acenaphthylen, bzw. von dessen weiterem Umwandlungs-

⁵⁾ B. 57, 1540 [1924].

produkt, Polyacenaphthylen, nach dem Schema:



Sulfuriert man das Acenaphthen mit einem großen Überschuß konz. Schwefelsäure, bzw. mit rauchender Schwefelsäure, so bilden sich, wie dies bereits erwähnt wurde, die Disulfoderivate des Kohlenwasserstoffs. Es gelang uns bisher, zwei deutlich verschiedene Verbindungen dieser Art, die wir vorläufig als α - bzw. β -Disulfonsäuren bezeichnen wollen, zu isolieren. Die sogenannte β -Disulfonsäure (Amid: Schmp. 301⁰) wird bei der Sulfurierung von Acenaphthen mit etwa achtfacher Menge konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (10–20⁰) erhalten. Läßt man dagegen die Reaktion bei höherer Temperatur (100–120⁰) verlaufen, so bildet sich eine andere, die sogenannte α -Disulfonsäure (Amid: Schmp. 282⁰). Beide Substanzen zeichnen sich durch äußerst leichte Löslichkeit ihrer Bariumsalze in Wasser aus. Im Gegensatz zu den Monosulfonsäuren sind dagegen ihre Natriumsalze in Alkohol fast völlig unlöslich.

Die genaue Bestimmung der Stellung beider Sulfogruppen im Molekülkomplex der genannten Disulfonsäuren ließ sich bisher nicht ermitteln. Wir konnten nur auf dem Wege der Desulfurierung mittels Natriumamalgams feststellen, daß in beiden Verbindungen eine der Sulfogruppen die α -Stellung einnimmt. Die Substanzen liefern nämlich intermediär, infolge der stufenweise verlaufenden Abspaltung der Sulfogruppen, die Acenaphthen- α -monosulfonsäure.

Unterwirft man die Acenaphthen-sulfonsäuren der Einwirkung von konz. Salpetersäure, so werden sie leicht nitriert, insbesondere die α -Disulfonsäure geht in ein charakteristisches Nitroderivat über, welches sich in Form seines gut krystallisierenden Natriumsalzes rein isolieren läßt. Dies Verhalten weist auf das große Substitutionsvermögen des Kohlenwasserstoffs und seinen ausgeprägt aromatischen Charakter hin. Nur in einer Beziehung scheint seine alicyclische Natur hervorzutreten, und zwar in der bisher stets festgestellten Unfähigkeit, Oxyderivate von Phenolcharakter zu bilden.

Beschreibung der Versuche.

Acenaphthen-monosulfonsäuren.

Die bisher dargestellten Monosulfoderivate des Acenaphthens unterscheiden sich voneinander durch die ziemlich verschiedene Löslichkeit ihrer Salze. Während die α -Sulfonsäure sich bereits aus ziemlich verdünnter Lösung durch Zusatz von NaCl in Form ihres Natriumsalzes ausscheiden läßt, wird das betreffende leichter lösliche Salz der β -Sulfonsäure erst aus konz. Lösung ausgesalzen. Beide Säuren bilden außerdem charakteristische, gut krystallisierende, zu ihrer Identifizierung geeignete Derivate, wie z. B. die Äthylester (α -Säure-ester: Schmp. 87–88⁰, β -Säure-ester: Schmp. 137–139⁰) oder die Amide (α -Sulfamid: Schmp. 196–199⁰, β -Sulfamid: Schmp. 222–223⁰). Was ihre Darstellung anbelangt, so wird die α -Sulfonsäure am ausgiebigsten durch Erwärmen von Acenaphthen mit der theoretisch erforderlichen Menge konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 100⁰, die β -Sulfonsäure dagegen durch die Einwirkung von konz. (100-proz.) Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure (in berechneter Menge) auf Acenaphthen, bei einer Temperatur von etwa 0–5⁰, erhalten.

I. Acenaphthen- α -sulfonsäure (III)⁶⁾.

Man erwärmt ein Gemisch von 10 g Acenaphthen und 8 g konz. Schwefelsäure 12 Stdn. auf 100°. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser verdünnt und die Lösung von kleinen Mengen unverändert gebliebenen Acenaphthens abfiltriert. Das Hauptprodukt der Sulfurierung, die α -Sulfonsäure, scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Kochsalz in Form ihres Natriumsalzes ab, während das nebenher entstandene Disulfoderivat in Lösung verbleibt. Man reinigt nun das Natriumsalz durch nochmaliges Aussalzen aus der heiß gesättigten, wäßrigen Lösung, unter Verwendung einer ganz geringen Kochsalzmenge und schließlich durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol. Weiße, glänzende Blättchen.

0,1279, 0,0987 g Subst.: 0,0352, 0,0272 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 8,98. Gef. Na 8,91, 8,92.

Die α -Sulfonsäure bildet ein in Wasser schwerlösliches Bariumsalz. Dadurch unterscheidet sie sich von dem Nebenprodukt der beschriebenen Sulfurierungsreaktion, nämlich der Acenaphthen-disulfonsäure, deren Bariumsalz in Wasser äußerst leicht löslich ist.

Das Acenaphthen- α -sulfochlorid wird durch Zerreiben von 10 g trockenem Natriumsalz mit 12 g Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung in heftiger Weise ein. Das Produkt wird nach Auswaschen mit Wasser durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt und stellt eine mikrokristallinische, farblose Substanz vor.

Zur Gewinnung des Acenaphthen- α -sulfamids erwärmt man das Sulfochlorid etwa 15 Min. mit überschüssigem Ammoniak am Rückflußkühler. Das gebildete Sulfamid wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Weiße, glänzende Nadeln. Schmp. 196—199°. Sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es löst sich bereits in der Kälte in Ätzalkalien und wird aus alkalischer Lösung durch Ansäuern krystallinisch ausgefällt.

0,1648 g Subst.: 8,8 cem N (25°, 754 mm). — $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{N}$. Ber. N 6,01. Gef. N 5,88.

Acenaphthylen, C_{12}H_8 , (II) und Polyacenaphthylen, $(\text{C}_{12}\text{H}_8)_{22}$.

Wird das Natriumsalz der α -Sulfonsäure mit Ferrocyanalkalium erhitzt, so bildet sich, wie dies bereits früher⁷⁾ festgestellt wurde, statt des zu erwartenden Acenaphthen-nitrils das Acenaphthylen. Unsere Versuche, die erwünschte Umwandlung in Nitril durch Destillation des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid unter anderen Bedingungen, und zwar bei niedrigerer Temperatur und unter vermindertem Druck, herbeizuführen, ergaben die nämlichen Resultate. Als Destillationsprodukt wurde stets das Acenaphthylen (gelbe Blättchen, Schmp. 92—93°; Pikrat, Schmp. 201—202°) erhalten.

Auch bei der Alkalischemelze konnte die Bildung dieses gelben Kohlenwasserstoffs beobachtet werden. Als Hauptprodukt des Erhitzens des Natriumsalzes der α -Sulfonsäure mit Natriumhydroxyd auf eine Temperatur von 200—210° tritt außer dem krystallinischen, flüchtigen Acenaphthylen in der Schmelze eine amorphe, in Alkalien, Alkohol und Ligroin unlösliche, in Benzol dagegen äußerst leicht lösliche Substanz auf. Durch Kochen der Lösung in Benzol mit Tierkohle und Ausfällen mit Alkohol oder Ligroin

⁶⁾ R. A. I., 1912, 779.

⁷⁾ a. a. O.

gereinigt, stellt sie in trockner Form ein farbloses, amorphes, sich beim Zerreiben stark elektrisierendes Pulver dar. Schmp. 330—350° (unt. Zers.). Auf Grund der Analysen und der Untersuchung seiner Eigenschaften wurde der Körper als das sogenannte Polyacenaphthylen, $(C_{12}H_8)_{22}$, erkannt. Es ist dies das bereits bekannte, von dem einen von uns seinerzeit⁸⁾ beschriebene Thermopolymerisationsprodukt des Acenaphthylens, dessen Bildung stets beim Erhitzen von Acenaphthylen festgestellt wird, und zwar bereits bei bloßem Erhitzen oberhalb seiner Schmelztemperatur (93°). Sein reichliches Auftreten in der beschriebenen Schmelze erklärt sich leicht als Folge der Thermopolymerisation des primär sich bildenden Acenaphthylens.

0.1100 g Sbst.: 0.3798 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

$(C_{12}H_8)_{22}$. Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.16, H 5.45.

2. Acenaphthen-3(β_2)-sulfonsäure (IV).

Die einzige Notiz über diese Verbindung findet sich in der Patentliteratur, i. c., wo sie irrtümlich als die Acenaphthen-1(γ)-sulfonsäure beschrieben wird. Diese Auffassung erscheint durch die Tatsache begründet, daß die betreffende Sulfonsäure sich bei der Alkalischemelze unter Bildung von Acenaphthylen zersetzt. Ihre Darstellung geschieht nach dem patentierten Verfahren, durch die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf das in Nitrobenzol gelöste Acenaphthen bei niedriger Temperatur. Dieses Sulfurierungsmittel kann aber auch, wie wir fanden, durch absolute konz. (100-proz.) Schwefelsäure ersetzt werden.

Man tropft in die auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Acenaphthen in 100 g Nitrobenzol unter gutem Umrühren 7.8 g Chlorsulfonsäure. Nach Zufügen der ganzen Menge des Sulfurierungsmittels läßt man die Temperatur der Reaktionsmasse während $\frac{1}{2}$ Stde. auf 20° steigen und verdünnt sie hierauf mit Wasser. Nun wird die Nitrobenzol-Schicht abgehoben, mit Wasser ausgewaschen und die ganze wäßrige saure Lösung mit Soda neutralisiert, dann warm mit Kochsalz versetzt. Nach ihrem Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der β -Sulfonsäure krystallinisch aus. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und wiederholtes Aussalzen, schließlich aber durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Farblose Säulen.

Die Ausbeute an rohem Produkt der Sulfurierung beträgt etwa 75% des angewandten Acenaphthens.

0.1612, 0.1495 g Sbst.: 0.0446, 0.0415 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_8SO_3Na$. Ber. Na 8.98. Gef. Na 8.96, 8.99.

Wird die konz. Lösung des Natriumsalzes mit konz. Salzsäure versetzt, so scheidet sich die freie β -Sulfonsäure in Form einer krystallinischen, aus kleinen, dicken Nadeln bestehenden Masse aus. Das schwerlösliche Bariumsalz erhält man durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid.

Acenaphthen- β_2 -sulfochlorid: Man zerreibt 10 g trockenes Natriumsalz der β -Sulfonsäure mit 12 g Phosphorpentachlorid. Nach erfolgter Reaktion, die unter Erwärmung eintritt, wird die Masse noch kurze Zeit erhitzt und mit Wasser versetzt. Man filtriert das ausgeschiedene Produkt und wäscht es mit Wasser durch. Es kann durch Lösen in Benzol und Ausscheiden mit Ligroin gereinigt werden. Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver.

Acenaphthen- β_2 -sulfamid: Man erhält es durch Erhitzen von β -Sulfochlorid mit überschüssigem Ammoniak. Nach Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bildet es farblose, feine verfilzte Nadeln. Schmp. 222—223°. Das β -Sulfamid löst sich sehr leicht

⁸⁾ B. 47, 1685 [1914].

in Alkohol, sehr schwer in Ligroin, Benzol. Sehr leicht löslich in Alkalien, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt es krystallinisch aus.

0.1233 g Sbst.: 6.95 ccm N (23°, 754 mm). — $C_{12}H_{11}SO_2N$. Ber. N 6.01. Gef. N 6.27.

Acenaphten-3-sulfonsäure-äthylester: Man läßt Äthylalkohol auf das β -Sulfochlorid kochend 15—20 Min. am Rückflußkühler einwirken. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich der Ester krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt, bildet er weiße, glänzende Nadeln. Schmp. 137—139°.

0.1404 g Sbst.: 0.3286 g CO_2 , 0.0674 g H_2O .

$C_{14}H_{14}SO_3$. Ber. C 64.08, H 5.38. Gef. C 63.83, H 5.37.

Acenaphtylen, ($C_{12}H_8$), und Polyacenaphtylen, ($C_{12}H_8$)₂₂.

Versuche, die eben beschriebene β -Sulfonsäure durch Alkalischmelze in das entsprechende Oxy-acenaphten, bzw. durch Destillation mit Cyankalium in das Nitril umzuwandeln, scheiterten in ähnlicher Weise wie bei der α -Sulfonsäure. Trotz Anwendung verschiedener Temperatur- und Druckbedingungen ließen sich auch in diesem Fall, nur das Acenaphtylen, als das primäre, und Polyacenaphtylen, als das sekundäre Zersetzungsprodukt der β -Sulfonsäure erhalten. Die betreffende Umwandlung tritt hier sogar leichter, bei niedrigerer Temperatur (180°) ein, und daher ist auch die Ausbeute an Acenaphtylen etwas besser.

Oxydation der Acenaphten- β_2 -sulfonsäure:

$\beta_2(2)$ -Sulfo-naphtalsäure (VIII).

10 g Natriumsalz der β -Sulfonsäure, gelöst in etwa 100 ccm Eisessig, werden mit 30 g Natriumbichromat versetzt und 2 Stdn. bei etwa 120—125° auf dem Ölbad erhitzt. Die aus der erkalteten Lösung ausgeschiedene, schmutzig grüne, krystallinische Masse saugt man auf der Pumpe ab und wäscht sie mit kleinen Mengen Eisessig, zwecks Entfernung des anhaftenden Chromacetats, mehrmals durch. So erhält man eine fast farblose Substanz, die durch Lösen in heißem Wasser und Aussalzen, schließlich aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter gereinigt, glänzende, weiße Nadeln bildet. Das aus Alkohol umkrystallisierte, an der Luft getrocknete Produkt stellt der Analyse nach das saure, Krystallalkohol enthaltende Natriumsalz der Sulfo-naphtalsäure von der Formel $C_{10}H_6(COOH)_2 \cdot SO_3Na + \frac{1}{4} C_2H_6O$ vor.

0.4490 g der an der Luft getrockneten Sbst. verloren bei 170° 0.0382 g an Gewicht. Für 1 $H_2O + \frac{1}{4} C_2H_6O$ ber. 8.96; gef. 8.51.

Wird dies so bei 170° getrocknete Natriumsalz des Sulfo-naphtalsäure-anhydrids an der Luft aufbewahrt, so zieht es wieder Wasser an und geht in das alkoholfreie, saure Salz der Sulfo-naphtalsäure über.

0.1436 g der bei 170° getrockneten und hierauf längere Zeit an der Luft belassenen Sbst. verloren beim wiederholten Trocknen bei 170° 0.0076 g an Gewicht. Für 1 H_2O ber. 5.66; gef. 5.29.

0.1200 g Sbst. (des bei 170° getr. Salzes): 0.0282 g Na_2SO_4 . — 0.1330 g Sbst.: 0.0312 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_6(CO)_2O \cdot SO_3Na$. Ber. Na 7.66. Gef. Na 7.61, 7.60.

Das Bariumsalz ($C_{10}H_6(COOH)_2 \cdot SO_3$)₂Ba + 3 $\frac{1}{2}$ H_2O , scheidet sich aus der mit Bariumchlorid versetzten, konz. Lösung des Natriumsalzes krystallinisch aus. Weiße, glänzende Nadeln aus heißem Wasser.

0.1848 g der an der Luft getr. Sbst. verloren bei 170° 0.0234 g an Gewicht. Für 5 $\frac{1}{2}$ H_2O ber. 12.53; gef. 12.66.

0.079 g Sbst. (bei 170° getr.): 0.0266 g $BaSO_4$. — 0.0756 g Sbst. (bei 170° getr.): 0.0248 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{10}S_2O_{12}Ba$. Ber. Ba 19.87. Gef. Ba 19.82, 19.31.

Die β_2 -Stellung der Sulfogruppe in dem Molekelkomplex des beschriebenen Sulfoderivates der Naphthalsäure wurde auf Grund seiner Umwandlung in die $\beta_2(2)$ -Oxy-naphthalsäure durch die Alkalischmelze ermittelt. Die Beschreibung dieser Reaktion findet sich in der folgenden Abhandlung.

Acenaphthen-disulfonsäuren.

Beide bisher isolierten Disulfoderivate des Acenaphthens bilden sich bei der Einwirkung überschüssiger konz., bzw. rauchender Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff, und zwar wird die von uns als α -Disulfonsäure bezeichnete Verbindung am ausgiebigsten bei erhöhter Temperatur ($100-120^\circ$), die sogenannte β -Disulfonsäure dagegen durch Sulfurierung in der Kälte ($10-20^\circ$) dargestellt. Ihre Bariumsalze zeichnen sich im Gegensatz zu denen der Monosulfonsäure durch ihre sehr leichte Löslichkeit in Wasser aus. Man isoliert sie auch am besten in dieser Form aus den Sulfurierungsgemischen. Auch die Natriumsalze beider Sulfonsäuren sind bedeutend leichter in Wasser löslich als jene der Monosulfonsäuren, dagegen lösen sie sich im Gegensatz zu den letzteren fast gar nicht in konz. Alkohol. Zu ihrer Identifizierung sind am zweckmäßigsten die krystallinischen Amide (α -Disulfamid: Schmp. 282° ; β -Disulfamid: Schmp. 301°) zu verwenden. Beide Säuren lassen sich auch durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze unterscheiden. Während sich nämlich die α -Disulfonsäure aus saurer, konz. Lösung durch Kochsalz aussalzen läßt, wird das β -Disulfoderivat des Acenaphthens, dessen Natriumsalz in Wasser äußerst leicht löslich ist, auf diese Weise kaum ausgeschieden.

Acenaphthen- α -disulfonsäure.

Man erhitzt 10 g Acenaphthen, gelöst in 20 g konz. Schwefelsäure, 8 Stdn. auf dem Wasserbade. Die grünlichblaue, dickflüssige Reaktionsmasse wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, die Lösung nach Abfiltrieren geringer Mengen unveränderten Acenaphthens mit Bariumcarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert. Nun dampft man das Filtrat bis zur Trockne ab und reinigt das als Rückstand erhaltene Bariumsalz durch Lösen in kleiner Menge Wasser und Ausfällen aus konz. Lösung mit Alkohol. Es scheidet sich aus wäßrigen Lösungen durch langsames Zusetzen von Alkohol in farblosen Säulen aus.

0.1977 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1025 g BaSO_4 . — 0.2247 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1154 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$. Ber. Ba 30.56. Gef. Ba 30.51, 30.23.

Das Natriumsalz wird durch Aussalzen mit Kochsalz aus Lösungen der freien Sulfonsäure oder durch Umsetzung aus dem Bariumsalz erhalten.

Acenaphthen- α -disulfochlorid: 10 g Natriumsalz, zerrieben mit 16 g Phosphor-pentachlorid, werden auf dem Sandbad bei etwa $120^\circ \frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das nach Zusatz von Wasser ausgeschiedene, dickflüssige Produkt erstarrt nach einiger Zeit und wird durch Fällen aus Benzol-Lösungen mit Ligroin gereinigt. Man wendet es aber auch in rohem Zustande zur Darstellung anderer Derivate an.

Acenaphthen- α -disulfamid: Man erhitzt das α -Disulfochlorid mit überschüssigem konz. Ammoniak am Rückflußkühler etwa 1 Stde. Aus der erhaltenen, bräunlich-gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das rohe Reaktionsprodukt ab. Durch Ausziehen dieses mit kleinen Mengen kalten Wassers geht ein amorpher, brauner Begleitstoff in Lösung, während das krystallinische Disulfamid als Rückstand verbleibt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten werden kann. Lange, weiße, glänzende Nadeln. Schmp. 282° (unt. Zers.). Es löst sich leicht in Alkohol und Aceton, ebenso wie in Alkalien, dagegen sehr schwer in Benzol und Ligroin.

0.1887 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 758 mm). — $C_{12}H_{12}S_2O_4N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.02.

Acenaphthen- α -disulfonsäuremethyl ester: Man kocht das α -Disulfochlorid mit überschüssigem Methylalkohol am Rückflußkühler etwa 1 Stde. Aus der erhaltenen gelbroten Lösung scheidet sich nach Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt aus und wird aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 170—171°. Es löst sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Ligroin und Alkohol.

0.0987 g Sbst. (im Vakuum über konz. Schwefelsäure getr.): 0.1762 g CO_2 , 0.0389 g H_2O .

$C_{14}H_{14}S_2O_6$. Ber. C 49.09, H 4.12. Gef. C 48.69, H 4.41.

Nitro-acenaphthen- α -disulfonsäure.

10 g Natriumsalz der α -Disulfonsäure werden portionsweise in ein Gemisch von 6 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.49) und 3 ccm Eisessig bei etwa 15—20° eingetragen. Die Nitrierung tritt energisch und unter Erwärmen ein. Nach etwa 15 Min. dauernder Einwirkung versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit etwa 200 ccm Wasser und fügt der erhaltenen gelblich roten Lösung etwa 60 g Kochsalz zu. Den ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlag saugt man an der Pumpe ab und wäscht ihn mit Alkohol mehrmals durch. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man das Natriumsalz in Form von gelben Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen, schwer dagegen in Alkohol und Essigsäure.

0.1139 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.0396 g Na_2SO_4 . — 0.1535 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{12}H_7S_2O_8Na_2N$. Ber. Na 11.41, N 3.47. Gef. Na 11.26, N 3.59.

Acenaphthen- β -disulfonsäure.

Man bringt 10 g Acenaphthen bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur und unter Rühren portionsweise in 50 g konz. Schwefelsäure ein. Die erhaltene, grünlichblaue Lösung wird etwa 20 Stdn. stehen gelassen und nach Verdünnung mit etwa 500 ccm Wasser mit Bariumcarbonat neutralisiert. Man filtriert nun vom abgeschiedenen Bariumsulfat und dampft das Filtrat zur Trockne ab. Durch Lösen des Rückstandes in geringer Menge heißen Wassers und Wiederabscheiden mit Alkohol wird das reine Bariumsalz krystallinisch erhalten. Farblose Säulen.

0.2300 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1170 g $BaSO_4$. — 0.1430 g Sbst.: 0.0727 g $BaSO_4$.
 $C_{12}H_8S_2O_6Ba$. Ber. Ba 30.56. Gef. Ba 29.94, 29.92.

0.2300 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.1170 g $BaSO_4$. — 0.1430 g Sbst.: 0.0727 g $BaSO_4$.
 $C_{12}H_8S_2O_6Ba$. Ber. Ba 30.56. Gef. Ba 29.94, 29.92.

Die Alkalisalze der β -Disulfonsäure erhält man durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Alkalicarbonaten. Man kann sie auch direkt durch Auszallen aus der zuvor neutralisierten, rohen Sulfurierungsflüssigkeit gewinnen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, in der bei der α -Disulfonsäure beschriebenen Weise, wird das Natriumsalz in das β -Disulfochlorid umgewandelt.

Acenaphthen- β -disulfamid: Man erhitzt das β -Disulfochlorid mit konz. Ammoniak auf 100—120°. Das Reaktionsprodukt enthält ebenso wie das rohe α -Disulfamid neben den krystallinischen, eigentlichen β -Disulfamid, einen amorphen Begleitstoff, der sich durch Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers entfernen läßt. Man krystallisiert es schließlich aus heißem Wasser aus. Weiße, glänzende Nadelchen. Schmp. 301° (unt. Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Alkalien.

0.1097 g Sbst.: 8.6 ccm N (22°, 764 mm). — $C_{12}H_{12}S_2O_4N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.89

Desulfurierung der Acenaphthen-disulfonsäuren.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf beide beschriebenen Disulfonsäuren in wäßriger Lösung werden beide Sulfogruppen abgespalten, und zwar unter Bildung der Acenaphthen- α -monosulfonsäure als des primären und schließlich des Acenaphthens selbst als sekundären Desulfurierungsproduktes. Diese Umwandlung beweist, daß in beiden genannten Disulfonsäuren eine der in ihrem Molekül vorhandenen Sulfogruppen die nämliche α -Stellung einnimmt.

In eine Lösung von 10 g Natrium- bzw. Kaliumsalz der α -Disulfonsäure in etwa 250 ccm Wasser bringt man unter Einleiten von Kohlendioxid portionsweise 5-proz., frisch aus 10 ccm Quecksilber bereitetes Natriumamalgam ein. Nach 4–5-stdg. Einwirkung filtriert man das ausgeschiedene Acenaphthen ab und salzt aus dem Filtrat die Acenaphthen- α -monosulfonsäure durch Zusatz von Kochsalz aus. Die letztere Substanz (Ausbeute 25–35%) wurde als das α -Sulfoderivat in Form ihres Amids (Nadeln, Schmp. 196–199°), das Acenaphthen dagegen (Ausbeute 10–15%) als solches (Schmp. 95°), bzw. als Pikrat (Schmp. 160–161°), identifiziert.

Die Ergebnisse der äußerst leicht erfolgenden Desulfurierung beider Acenaphthen-disulfonsäuren weisen, ebenso wie die Resultate der Kalischmelze der Acenaphthen-monosulfonsäuren, auf die große Beweglichkeit der Sulfogruppen im Molekülkomplex der betreffenden Derivate des Kohlenwasserstoffs hin.

Krakau, II. Chem. Institut d. Universität.

306. Karol Dziewoński und Tadeusz Stołyhwo: Über die drei isomeren Oxy-naphthalsäuren und ihre Azoderivate. — Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Kupplungsreaktionen in der Naphthalin-gruppe.

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Von der Naphthalin-1.8-dicarbonensäure oder der sogenannten Naphthalsäure leiten sich drei Oxyderivate: das α (4) (I), β_1 (3) (II) und β_2 (2) (III), ab.

Zwei von diesen Verbindungen sind bekannt und in Form ihrer Anhydride beschrieben, insbesondere: die genau erforschte α -Oxy-naphthalsäure (Anhydrid: weiße Nadeln, Schmp. 257°) und die β_1 -Oxy-naphthalsäure (Anhydrid: gelbe Nadeln, Schmp. 287°), deren Strukturformel aber bisher nicht völlig einwandfrei ergründet und bewiesen ist. Die Konstitution der ersteren (I) wurde von K. Graebe und M. Guinsbourg¹⁾ auf Grund ihrer Synthese aus der α -Brom-naphthalsäure erforscht. Was das andere, isomere Oxyderivat der Naphthalsäure anbelangt, so ist es von F. Anselm und F. Zuckmayer²⁾ aus der entsprechenden Sulfo- bzw. Amino-naphthalsäure dargestellt worden und wurde zuerst als die α -Oxy-naphthalsäure (I) betrachtet. K. Graebe³⁾ gelang es indessen, das Ausgangsprodukt für ihre Synthese, d. h. die betreffende Amino-naphthalsäure zum β -Naphthylamin abzubauen und auf diese Weise den Beweis für die β -Stellung der Aminogruppe in

¹⁾ A. 327, 77–103.

²⁾ B. 32, 3283 [1899].

³⁾ I. c.