

151. Inter- und intramolekulare Umlagerung der Sulfo­gruppe in 2-Naphtol-1-sulfonsäure

von **P. B. Fischer** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(8. VI. 70)

Summary. The isomerisation of 2-naphthol-1-sulfonic acid (potassium salt) into 2-naphthol-6-sulfonic acid has been studied using labelled sulfuric acid ($H_2^{36}SO_4$). In 40 to 50% aqueous sulfuric acid the reaction takes place exclusively by an intermolecular mechanism (protio-desulfonation and resulfonation). In glacial acetic acid, in the presence of an excess of sulfuric acid, the rearrangement is partly intramolecular. With an equimolar amount of sulfuric acid the rearrangement is completely intramolecular. This reaction is first order with respect to 2-naphthol-1-sulfonic acid and zeroth order with respect to excess of sulfuric acid. A mechanism for the reaction is proposed

Aus der Literatur sind sowohl Isomerisierungen von Arylsulfonsäuren bekannt, die intermolekular über eine primäre Protiodesulfonierung und eine anschliessende Resulfonierung ablaufen, als auch solche, bei denen die Sulfo­gruppe intramolekular umgelagert wird (Zusammenfassung s. [1]).

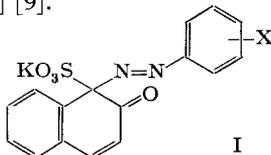
Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin zu zeigen, unter welchen Reaktionsbedingungen ein und dieselbe Umlagerung, diejenige von 2-Naphtol-1-sulfonsäure in das 2,6-Isomere, intra- bzw. intermolekular abläuft. Bis jetzt sind die beiden Mechanismen nur an verschiedenen Verbindungen oder – abgesehen von Umlagerung von 1- in 2-Naphtalinsulfonsäure (vgl. unten) – nicht direkt vergleichbaren Bedingungen an der gleichen Sulfonsäure beobachtet worden.

In weitaus den meisten Fällen wird der intermolekulare Mechanismus beobachtet [2], wobei Schwefelsäure hoher Konzentration, in einigen Beispielen auch Oleum, als Lösungsmittel dient. Durch Markierung des sulfierenden Reagens' mit ^{35}S konnte der intermolekulare Sulfo­gruppenaustausch bei 2,4,6-Toluoltrisulfonsäure und bei 2,4,6-Phenoltrisulfonsäure beobachtet werden [3]. *o*-Toluolsulfonsäure wird praktisch vollständig unter Schwefelaustausch in das *p*-Isomere [4] umgewandelt. Die Isomerisierung von 1-Naphtalinsulfonsäure in das 2-Isomere verläuft bei niederen Schwefelsäurekonzentrationen (70–80%) praktisch vollständig unter Schwefelaustausch, während sich bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen (91–97%) ein beträchtlicher Anteil ohne Schwefelaustausch isomerisiert [5]. Die Tatsache des unvollständigen Schwefelaustausches veranlasste *Vorozhtsov* [6], einen Mechanismus mit einem Donator-Akzeptor-Komplex als Zwischenprodukt in Betracht zu ziehen. Dieser Komplex müsste entweder symmetrisch sein in bezug auf alle 4 β -Stellungen am Naphtalin (keine dieser Stellungen wird bevorzugt), oder die Sulfo­gruppe müsste innerhalb des π -Elektronensystems frei beweglich sein.

Naphtolsulfonsäuren neigen in hohem Mass zur Isomerisierung. Wie *Iida & Ohkawa* [7] zeigten, entsteht aus 2-Naphtol-1-sulfonsäure in 96-proz. Schwefelsäure bei 80°C ein Gemisch der 6- und 8-Sulfonsäuren in etwa gleichem Verhältnis.

Unsere eigenen Versuche mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure wurden durchwegs mit dem Monokaliumsalz durchgeführt. Sie ergaben bereits in schwach saurer wässriger Lösung eine hydrolytische Abspaltung der Sulfogruppe. Beim längeren Erhitzen in schwefelsaurer Lösung (40-proz. Schwefelsäure, 100°) wurde Isomerisierung in die 2-Naphtol-6-sulfonsäure beobachtet.

Die Kupplung mit Diazonium-Ionen stellt eine sehr einfache Methode dar, Isomerisierungen bei Naphtolsulfonsäuren zu verfolgen. Alle 2-Naphtol-monosulfonsäuren, mit Ausnahme des in 1-Stellung sulfonierten Isomeren, bilden mit Diazonium-Ionen Azo-Substitutionsprodukte, die sich je nach der Stellung der Sulfogruppe im Spektrum unterscheiden. 2-Naphtol-1-sulfonsäure bildet jedoch bei der Kupplung eine Additionsverbindung der Struktur I [8] [9].



Wir konnten durch Verwendung von mit ³⁵S markierter wässriger Schwefelsäure zeigen, dass bei relativ niederen Temperaturen und kleiner Schwefelsäurekonzentration die Isomerisierung in 2-Naphtol-6-sulfonsäure intermolekular erfolgt: Die Prüfung der erhaltenen Produkte auf Radioaktivität ergab, dass ein Sulfogruppenaustausch mit dem Lösungsmittel stattgefunden hatte (Tab.1). Die Übereinstimmung der auf radiometrischem und spektrophotometrischem Wege ermittelten Werte lässt darauf schliessen, dass die Umsulfonierung *vollständig* auf intermolekularem Wege erfolgt war. Dieser Schluss wird auch durch die Tatsache gestützt, dass zu Beginn der Reaktion 2-Naphtol im Reaktionsgemisch festgestellt werden konnte.

Tabelle 1. Umlagerung von 2,1- in 2,6-Naphtolsulfonsäure (K-Salz) in wässriger H₂³⁵SO₄ (100°C, 15 Std.; Mittel aus je 3 Ansätzen)

[H ₂ ³⁵ SO ₄] %	gebildete 2,6-Naphtolsulfonsäure, in %	
	radiometrisch	photometrisch
40	13,0	10,0
50	25,8	25,0

Die von *Shilov et al.* [10] angeführte Beobachtung, dass Naphtalinsulfonsäuren selbst in neutralen Medien zur Isomerisierung befähigt sind, konnte im Falle der von uns untersuchten Säure nicht bestätigt werden. In Wasser konnte nach längerem Erhitzen lediglich eine geringe Menge 2-Naphtol nachgewiesen werden. Zusätze von Salzsäure erhöhten die Ausbeute an 2-Naphtol erheblich, ohne dass wir isomere Naphtolsulfonsäuren hätten finden können.

Da *Shilov et al.* [10] bei 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure in Naphtalin als Lösungsmittel in Gegenwart von Na₂³⁵SO₄ bei 190° in beträchtlichem Masse eine (vorwiegend intramolekulare) Umlagerung in das 1,2-Isomere beobachteten, führten wir analoge Versuche mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure durch. Aus flüssigem Naphtalin konnten wir jedoch nur unverändertes Ausgangsprodukt isolieren.

Andere Ergebnisse lieferten jedoch unsere Versuche in Eisessig mit verschiedenen Konzentrationen von ³⁵S-haltiger Schwefelsäure.

Ohne Schwefelsäurezusatz lagert sich 2-Naphtol-1-sulfonsäure in diesem Lösungsmittel nur bei höherer Temperatur und in geringem Ausmasse in das 2,6-Isomere um.

Höhere Ausbeuten am Isomerisierungsprodukt lieferten bei 100° Zusätze von konzentrierter Schwefelsäure. Wir prüften die Reaktion radiometrisch, indem wir der Lösung $9,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l markierter Schwefelsäure zusetzten (Tab. 2). Bei äquimolarer Konzentration der Naphtolsulfonsäure gegenüber der Schwefelsäure wurde bei 30 bis 37% Isomerisierungsausbeute kein markierter Schwefel im Produkt gefunden, was auf eine intramolekulare Isomerisierung schliessen lässt. Wurde hingegen die Naphtolsulfonsäure in zehnmal kleinerer Konzentration ($9,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) als die Schwefelsäure verwendet, so enthielt das Produkt radioaktiven Schwefel, wobei aber hier (bei gleicher Reaktionszeit und -temperatur) 40–45% 2,6-Naphtolsulfonsäure als Produkt beobachtet werden konnte. Rund ein Achtel des umgelagerten Produktes enthielt ^{35}S , war also intermolekular entstanden.

Tabelle 2. Umlagerung von 2,1- in 2,6-Naphtolsulfonsäure in Eisessig (100° C, 15 Std.)
 $[\text{H}_2^{35}\text{SO}_4]: 9,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Versuchsreihe	2,1-Naphtolsulfonsäure (K-Salz)	gebildete 2,6-Naphtolsulfonsäure in %	
		radio- metrisch	photo- metrisch
I	$9,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	0,01	35
		0	30
		0	37
II	$9,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l	5,2	40
		4,9	45
		5,1	41

Aus den radiometrischen Resultaten der Tab. 2 ergibt sich, dass von der photometrisch bestimmten Totalausbeute von $42 \pm 3\%$ bei der Reihe II 5% intermolekular und deshalb $37 \pm 3\%$ durch intramolekulare Umlagerung entstanden sind. Diese letztere Ausbeute entspricht innerhalb der Fehlergrenze der Ausbeute bei der Reihe I nach gleicher Zeit ($34 \pm 4\%$). Die intramolekulare Reaktion ist deshalb 1. Ordnung bezüglich 2,1-Naphtolsulfonsäure.

Da bei beiden Versuchsreihen die Schwefelsäurekonzentration gleich ist, lässt sich zunächst nichts über die kinetische Ordnung bezüglich der Schwefelsäure aussagen. Es fällt jedoch auf, dass in der Reihe I (äquimolares Verhältnis Naphtolsulfonsäure: H_2SO_4) überhaupt kein Schwefelisotopenaustausch nachweisbar ist. Ausserdem wäre es ein grosser Zufall, wenn – sofern die intramolekulare Umlagerung 1. Ordnung in bezug auf Schwefelsäure wäre – ein gleicher Umsatz nach 15 Std. für Versuchsreihe I mit Gesamtordnung 2 und für Reihe II mit pseudoerster Gesamtordnung resultieren würde.

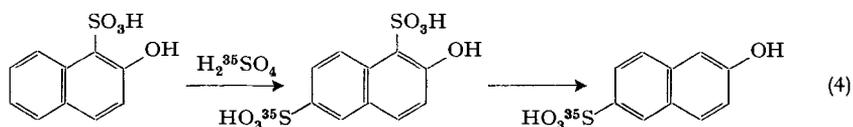
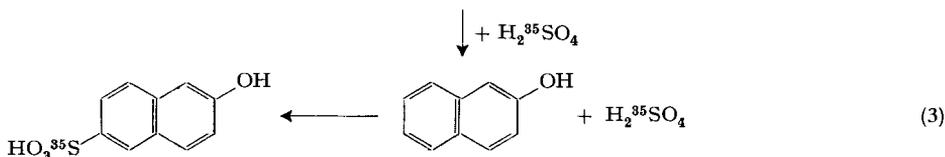
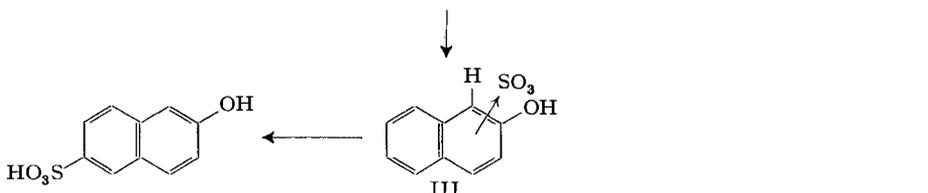
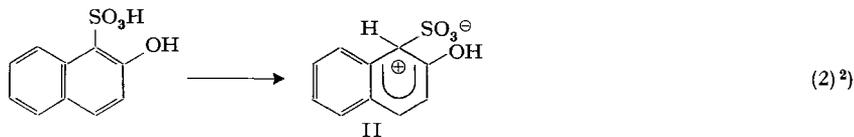
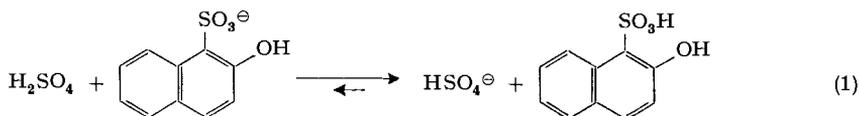
Wir schliessen aus diesen Resultaten folgendes:

1. In einem raschen *vorgelagerten Gleichgewicht* protoniert die Säure H_2SO_4 das Naphtolsulfonat-Ion. Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite von (1), da H_2SO_4 eine stärkere Säure als die Naphtolsulfonsäure ist¹⁾.

¹⁾ Vgl. dazu Tab.12.1 im Buch von *Cerfontain* [1].

2. In der *intramolekularen Umlagerung* besteht der geschwindigkeitsbestimmende Teil (2) der Reaktion in der Bildung des zwitterionischen σ -Komplexes II. Dabei ist wesentlich, dass das Proton in 1-Stellung entweder intramolekular von der Sulfo-Gruppe stammt oder vom Lösungsmittel geliefert wird, nicht aber in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Schwefelsäure. Die Reaktion ist deshalb *nullter* Ordnung bezüglich Schwefelsäureüberschuss (1 Äquivalent H_2SO_4 wurde für das vorgelagerte Gleichgewicht «verbraucht»). In Folgestufen wird der π -Komplex III (mit einer SO_3 -Molekel als Elektronenakzeptor) gebildet, aus dem dann, über den σ -Komplex in 6-Stellung, das thermodynamisch stabilste Substitutionsprodukt, die 2,6-Naphtolsulfonsäure entsteht. Dieser π -Komplex erklärt auch das erwähnte Postulat von *Vorozhtsov* [6], wonach bei der intramolekularen Umlagerung von Naphtalin-1- in -2-sulfonsäure alle 4 β -Stellungen gleichwertig sind (also gewissermassen neben der 2- auch die «Naphtalin-3-, -6- und -7-sulfonsäuren» entstehen).

3. Am reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Teil der *intermolekularen Umlagerung* muss ein (oder mehrere) Äquivalent(e) H_2SO_4 beteiligt sein. Da bei äquimolarem Ansatz (Reihe I) die vorhandene Schwefelsäure grösstenteils für das vorgelagerte Gleichgewicht verbraucht wurde, kann praktisch keine intermolekulare Reaktion mehr erfolgen: Man findet kein ^{35}S im Produkt. In der Reihe II sind jedoch noch 9



²⁾ Bildung von II und Zerfall von III erfolgen vermutlich über je 2 Stufen (vgl. Text).

Äquivalente H_2SO_4 vorhanden! – Welches ist die Funktion dieser überschüssigen Schwefelsäure? Wir nehmen an, dass sie als Akzeptor für SO_3 als Abgangsgruppe aus dem π -Komplex III dient. Es entsteht $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und 2-Naphtol, das dann resulfoniert wird (3).

Für diese Deutung spricht die Beobachtung, dass in wässriger Schwefelsäure überhaupt keine intramolekulare Umlagerung nachweisbar ist (Tab. 1): $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ist ein gutes, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^\ominus$ ein mässiges und Eisessig mit nur einem Äquivalent (bezogen auf Naphtolsulfonsäure) Hydrogensulfat ein sehr schlechtes Akzeptorsystem für SO_3 . Der Anteil der intermolekularen Reaktion nimmt deshalb in dieser Reihe von 100% bis 0% ab.

Die Möglichkeit, dass 2,1-Naphtolsulfonsäure durch den Schwefelsäureüberschuss der Reihe II zuerst in 2-Naphtol-1,6-disulfonsäure übergeführt und dann protiodesulfiert wird (4), erachten wir als unwahrscheinlich, da wir diese Disulfonsäure nicht nachweisen konnten und weil *Briner, Hoekstra & Susz* [11] zeigten, dass die Sulfonierung von Naphtol mit Schwefelsäure in Eisessig nicht gelingt.

Der Mechanismus (1)–(2) erklärt zwanglos, warum wir aus dem Kaliumsalz der 2,1-Naphtolsulfonsäure in Naphtalin keine Umlagerungsprodukte erhalten konnten. Dies steht nicht im Gegensatz zu *Shilov's* Versuchen [10]: Naphtylaminsulfonsäuren liegen wohl im Wasser, nicht aber in einem unpolaren Medium als Zwitterionen vor: Die unserer Stufe (2) entsprechende Reaktion dürfte deshalb bei einer Naphtylaminsulfonsäure ohne weiteres, mit oder ohne Zusatz von Natriumsulfat, möglich sein.

Wir danken den Herren Prof. Dr. *H. Zahn* und Dr. *D. Brandenburg* für ihr Entgegenkommen, die Radioaktivitätsmessungen am *Deutschen Wollforschungsinstitut*, Technische Hochschule Aachen, durchführen zu können. Der Aufenthalt in Aachen wurde in verdankenswerter Weise vom Stipendienfonds der *Internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine* finanziert.

Experimentelles. – 2-Naphtol-1-sulfonsäure (*K-Salz*) wurde aus 2-Naphtol (*Merck*) durch Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure hergestellt [12] und aus Äthanol bis zur papierchromatographischen Einheitlichkeit mehrmals umkristallisiert.

Tabelle 3. Messresultate mit $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$
(Messungen nach 15 Std. bei 100°)

2,1-Naphtol-sulfonsäure	Lösungsmittel	Zusätze	Impulsmessung			Ausbeute radio-metrisch
			Blind (1 Min.)	1 Min.	5 Min.	
0,1 mMol/l	40% $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	–	180	442	2210	12,7
			180	424	2120	12,0
			180	466	2331	13,9
			180	457	2287	13,6
0,1 mMol/l	50% $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	–	179	595	2977	26,4
			179	585	2929	25,8
			179	579	2894	25,4
9,3 mMol/l	Eisessig	9,3 mMol $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4/\text{l}$	2030	2097	10486	0,01
			2030	1992	9963	0
			2030	2034	10174	0
0,93 mMol/l	Eisessig	9,3 mMol $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4/\text{l}$	2030	5350	26800	5,2
			2030	5191	25954	4,9
			2030	5345	26730	5,1

98-proz. Schwefelsäure ($H_2^{35}SO_4$) wurde vom «Radiochemical Center», Amersham, GB, bezogen.

Die radiometrischen Messungen wurden bei konstanter Reaktionszeit und -temperatur durchgeführt. Die spezifische Aktivität des zugesetzten Sulfates betrug 0,01–0,013 Ci/Mol. Das überschüssige Sulfat wurde mit Bariumchlorid gefällt, die überstehende Sulfonsäurelösung eingedampft und auf ihre Strahlung geprüft.

Die Strahlungsmessungen wurden mit einem Methandurchfluss-Scintillationszähler FH 407 (Frieske & Hoepfner GmbH, Erlangen) vorgenommen. Einzelheiten zur Auszählung vgl. [9].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Cerfontain*, «Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation», Kap. 13, Interscience Publ., New York 1968.
- [2] *H. E. Fierz-David & C. Richter*, *Helv.* 28, 257 (1945); *F. M. Vainstein & E. A. Shilov*, *Ž. obšč. Chim.* 28, 782 (1958) [Chem. Abstr. 52, 17156c]; *R. Sureau*, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 32.
- [3] *A. Koeberg, A. J. Prinsen & H. Cerfontain*, *J. chem. Soc.* 1969B, 1004.
- [4] *Y. K. Syrkin, V. T. Yakerson & S. E. Shnol*, *Ž. obšč. Chim.* 29, 189 (1959) [Chem. Abstr. 53, 21764g]; *E. A. Shilov & F. M. Vainstein*, *Ukr. Khim. Zh.* 21, 58 (1955) [Chem. Abstr. 49, 8845c].
- [5] *F. H. Megson*, *Dissertation Abstr.* 18, 793 (1958); *S. E. Shnol, Y. K. Syrkin, V. I. Yakerson & L. A. Blyumenfeld*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 101, 1075 (1955) [Chem. Abstr. 50, 3354h]; *F. M. Vainstein & E. A. Shilov*, *Ž. obšč. Chim.* 27, 2559, 2616 (1957) [Chem. Abstr. 52, 7246c].
- [6] *N. N. Vorozhissov Jr., V. A. Koptiyug & A. M. Komagorov*, *Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obshchestva Im. D. I. Mendeleeva* 5, 232 (1960) [Chem. Abstr. 54, 20997e].
- [7] *H. Iida & M. Ohkawa*, *J. chem. Soc. Japan* 58, 995 (1955).
- [8] *F. M. Rowe et al.*, *J. chem. Soc.* 1928, 2550, 2556; 1937, 1065, 1067, 1073, 1918; 1932, 11, 473, 1118; 1935, 1796.
- [9] *P. B. Fischer*, *Dissertation ETH Zürich* 1968.
- [10] *J. A. Shilov, M. N. Bogdanov & A. E. Shilov*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 92, 93 (1953) [Chem. Abstr. 48, 10695]; *A. E. Shilov & F. Vainstein*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 100, 727 (1955) [Chem. Abstr. 49, 8894b].
- [11] *E. Briner, J. W. Hoekstra & B. Susz*, *Helv.* 18, 684 (1935).
- [12] *H. Schauder*, «Wissenschaftliche Zwischenproduktsberichte der IG.-Farben», Ludwigshafen 1933.

152. Synthèses dans la série des bis-indéno-fluorènes, VI [1]

Dihydro-12, 15-6H-bis-indéno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorène et dihydro-14, 15-8H-bis-indéno[2.1-a; 2'.1'-h]fluorène

par **Thomas Stauner, Lajos Avar** et **Louis Chardonnens**

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

(11 VI 70)

Summary. Starting from cyclohexene and 2,2',5,5'-tetramethylbiphenyl the linear bis-indenofluorene 12,15-dihydro-6H-diindeno[1.2-b; 2'.1'-h]fluorene (XX) has been synthesized in 5 steps (overall yield 27%). As an intermediate product the 6,12,15-trioxo-derivative XIX (greyish green crystals, blue alkaline vat) was obtained. By a side way, the 6-oxo-derivative of XX and the already known monoangular bis-indenofluorene 14,15-dihydro-8H-diindeno[2.1-a; 2'.1'-h]fluorene (XXVII) were also obtained. XX can also be prepared in several steps starting from 3-methylfluorene or fluorene.

D'après *Chardonnens & Stauner* [1], la bis-cyclohexylation du tétraméthyl-2,2',4,4'-biphényle (I) par le cyclohexène fournit essentiellement le tétraméthyl-2,2',4,4'-di-