

Tetralinsulfonsäuren und ihre Derivate. I

**Bereitung der Nitrotetralinsulfonsäuren
und ihrer Sulfochloride**

Von JAN KLOUBEK, JOSEF ŠÍP und VIKTOR ETTTEL

Inhaltsübersicht

Es wurden die 7-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-5- und 8-Nitro-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäuren und ihre Chloride hergestellt.

Die steigende Produktion von Alkylarylsulfonaten zeigt, daß diese eine bedeutende Gruppe von oberflächenaktiven Stoffen bilden. Sie sind deshalb oft Gegenstand von Forschungsarbeiten, deren Zweck es ist, die Beziehungen zwischen der Konstitution und Größe des hydrophoben Teiles des Moleküls und den Eigenschaften von wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen, wie zum Beispiel Oberflächenspannung, Schaumbildung usw.¹⁾²⁾, zu ermitteln. Eine bedeutende Rolle kann auch der Lage der Sulfongruppe³⁾ und der Anwesenheit von anderen Substituenten am aromatischem Kern zukommen. Geeignete Modellverbindungen für solche Untersuchungen sind die Tetrahydronaphthalinsulfonsäuren. Das Natriumsalz der 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure hat unter der Handelsbezeichnung Betan⁴⁾ oder Alkanol S⁵⁾ Anwendung gefunden.

Der Literatur entsprechend⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾ kann erwartet werden, daß die Alkylarylsulfonate als Flotationsreagenzien Anwendung finden. Mit Rück-

¹⁾ H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. T. KURZENDÖRFER, *Angew. Chem.* **73**, 290 (1961).

²⁾ H. KÖLBEL u. P. KÜHN, *Angew. Chem.* **71**, 211 (1959).

³⁾ F. W. GRAY u. I. J. KREMS, *J. Org. Chem.* **26**, 209 (1961).

⁴⁾ F. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 9, Urban und Schwarzenberg, München—Wien 1932.

⁵⁾ A. M. SCHWARTZ u. J. W. PERRY, *Surface Active Agents*, New York 1949.

⁶⁾ I. N. PLASKIN, A. M. OKOLOVICH, E. L. RAUCHVARGER u. V. V. SCHICHOVA-NEGINSKAJA, *Trudy Inst. Gornogo Dela AN SSSR* **3**, 239 (1956); *Chem. Abstr.* **51**, 7267 (1957).

⁷⁾ I. N. PLASKIN u. G. N. CHAZHINSKAJA, *Doklady AN SSSR, OTN* **114**, 1084 (1957).

⁸⁾ G. N. NEZAROVA u. A. M. OKOLOVICH, *Cvetnye Metally* **3**, 9 (1960).

⁹⁾ P. G. KIHLEDT, *Progr. in Mineral Dressing TIDM Congr.*, Stockholm (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 16139 (1958).

sicht darauf, daß in dieser Hinsicht die Nitrogruppe eine effekt-erhöhende Wirkung haben kann¹⁰⁾¹¹⁾, interessierte uns ein Vergleich der Eigenschaften der Tetralin- und Nitrotetralinsulfonsäuren. In dieser Arbeit beschreiben wir ihre Herstellung.

Die 7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure und die 8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure waren bisher nur in der Form ihrer Natriumsalze bekannt¹²⁾. Über die freien Säuren fanden wir keinerlei Informationen in der Literatur. Wir haben diese Stoffe aus reinen Isomeren des Nitrotetralins mittels Sulfonation mit Oleum hergestellt. Ferner stellten wir die bisher ebenfalls nicht beschriebenen Chloride dieser Säuren mittels Sulfonation mit Chlorsulfonsäure her. Durch Hydrolyse der Sulfochloride erhielten wir Säuren, deren Schmelzpunkte mit den Schmelzpunkten der vorgehenden Produkte übereinstimmten. Die Lage der Sulfongruppe bezeichnen wir der oben angeführten Arbeit¹²⁾ entsprechend.

Die Bereitung der 5- und 6-Isomere der 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-säuren ist in der Literatur beschrieben¹³⁾¹⁴⁾. Deshalb führen wir im weiteren nur einige für unsere weitere Arbeit wichtigen Einzelheiten an, die einmal das Studium der Eigenschaften von wäßrigen Lösungen verschiedener Sulfonsäuren und ihrer Salze betreffen¹⁵⁾¹⁶⁾, zum anderen die Bereitung einiger Derivate aus den Sulfochloriden¹⁷⁾. Über die Bereitung von Sulfochloriden durch Reaktion der Säuren oder ihrer Salze mit Thionylchlorid wird an anderer Stelle¹⁸⁾ berichtet.

Beschreibung der Experimente

7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure

20 g 6-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin¹⁹⁾ (Siedepunkt 137—139°/2,2 mm, Schmelzpunkt 31—32°) wurden 5 Stunden mit 48 ml 10% Oleum auf 85—90° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf eine flache Schale ausgegossen, wo sie kristallisierte. Das Produkt wurde abgesaugt und aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert. Es wurden 24,7 g Säure (75%) vom Schmelzpunkt 145—146° erhalten. Das Titrationsäquivalent wurde zu 297,9 bestimmt.

$C_{10}H_{11}NO_5S \cdot 2 H_2O$ (293,3) ber.: S 10,93;
gef.: S 11,08.

¹⁰⁾ A. FABRIKANT, Godišnik na minno-geološkija institut 5, No. 1, 179 (1957/58); Chem. Zentr. 17589 (1960).

¹¹⁾ O. NEUNHOEFFER, Metall u. Erz. 40, 174 (1943); Chem. Abstr. 38, 3225 (1944).

¹²⁾ G. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 426, 139 (1922).

¹³⁾ G. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 426, 112 (1922).

¹⁴⁾ F. BERGMANN, J. SMUSZKOVICZ u. G. FAVANZ, J. Amer. chem. Soc. 69, 1776 (1947).

¹⁵⁾ J. KLOUBEK u. P. KONDELÍK, J. prakt. Chem. 21, 77.

¹⁶⁾ J. KLOUBEK u. P. KONDELÍK, J. prakt. Chem. 21, 89.

¹⁷⁾ J. KLOUBEK u. A. MARHOUL, Coll. Czech. Chem. Commun. 28, 1016 (1963).

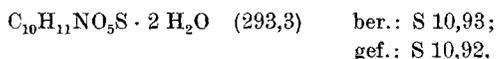
¹⁸⁾ J. KLOUBEK u. A. MARHOUL, Coll. Czech. Chem. Commun. 28, 1076 (1963).

¹⁹⁾ G. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 426, 39 (1922).

Bei der Arbeit mit dieser Säure haben wir gefunden, daß bei der Neutralisation ihre Lösung sich im pH-Gebiet 6—6,3 rot färbt, bei höherer Verdünnung orange-farben. Diese Färbung ist noch bei einer 0,02 N Lösung gut kenntlich, sie ist beständig und reversibel. Mit einer näheren Untersuchung dieser Eigenschaft haben wir uns nicht befaßt, und es ist nicht auszuschließen, daß die Färbung durch Spuren von Verunreinigungen verursacht war.

8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure

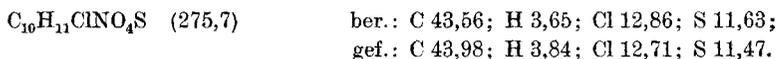
15 g 5-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin¹⁹⁾ (Siedepunkt 118—121°/1,2 mm, Schmelzpunkt 32—34°) wurden 2,5 Stunden mit 36 ml 10% Oleum auf 80° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde danach in eine flache Schale gegossen, wo sie aber zum Unterschied vom vorgehenden Isomer kein kristallines Produkt lieferte. Die Säure wurde deshalb in Chloroform ausgeschüttelt und aus dem Extrakt wurde 16,45 g (66%) eines Stoffes erhalten, der nach Kristallisation aus Butylbromid einen Schmelzpunkt von 71—73° und ein Titrationsäquivalent von 295,8 aufwies.



Nach Sulfonation einer Mischung von 5- und 6-Nitrotetralin, ausgeführt in derselben Weise wie im Falle von reinen Isomeren, kristallisierte aus der Reaktionsmischung Nitrotetralin-5-sulfonsäure.

7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfochlorid

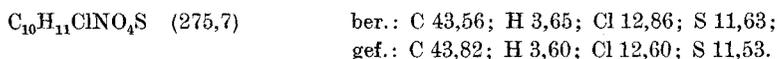
1,65 g 6-Nitrotetralin wurde 2 Stunden mit 3 ml Chlorsulfonsäure auf 70—80° und dann 15 Minuten auf 120° erhitzt. Nach dem Kühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Es schied 2,2 g (86%) des Produktes aus, der nach Kristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 87—88° aufwies.



Das Chlorid wurde mit Wasserdampf hydrolysiert. Nach Abdampfen der wäßrigen Lösung wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 145—146° erhalten.

8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfochlorid

Die Reaktion von 5-Nitrotetralin mit Chlorsulfonsäure wurde in derselben Weise, wie im vorhergehenden Falle mit gleicher Ausbeute ausgeführt. Das erhaltene Sulfochlorid hatte einen Schmelzpunkt von 65° (Petroläther).

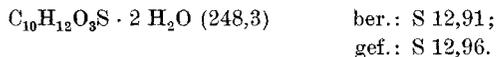


Mittels Hydrolyse des Chlorids mit Wasserdampf wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 71—72° erhalten.

1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure

Eine Mischung von 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfochlorid und -6-sulfochlorid, die durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Tetralin erhalten wurde¹³⁾, wurde mittels Kristallisieren aus einer Petroläther-Äther-Mischung getrennt. Bei -15° kristallisierte 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfochlorid vom Schmelzpunkt 68—70°. Durch Hydrolyse dieses Sulfochlorids mit Wasserdampf wurde die Sulfonsäure hergestellt, die ebenfalls

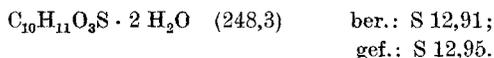
durch Kristallisieren der Mischung von Säuren aus Chloroform erhalten wurde¹³⁾. Nach Kristallisieren aus Benzen wies das Produkt einen Schmelzpunkt von 113—114° und einen Titrationsäquivalent von 251,0 auf.



In der Literatur¹³⁾ wird diese Säure als Monohydrat mit Schmelzpunkt 105—110° angeführt.

1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure

Die Säure wurde mittels Sulfonation von Tetralin mit konzentrierter Schwefelsäure^{13) 14)} bereitet und mittels Kristallisieren des Bariumsalzes gereinigt. Nachdem die Säure aus dem Salze freigelegt war, wurde sie aus einer Mischung von Petroläther und Chloroform kristallisiert, wies einen Schmelzpunkt von 76—77° [Lit.¹³⁾ gibt 75° an] und ein Titrationsäquivalent von 247,1 auf.



Praha (ČSSR), Institut für Geochemie und mineralische Rohstoffe, Abteilung für organische oberflächenaktive Reagenzien.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1963.