

Zur Konstitutionsermittlung der β -Naphtholdisulfochloride

Von

Jakob Pollak und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Wie in der letzten Mitteilung „Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole“¹ mitgeteilt wurde, entstanden bei der Einwirkung derselben auf β -Naphthol bei Zimmertemperatur zwei β -Naphtholdisulfochloride (F. P. 111°, bzw. 177°), deren Konstitution nicht a priori feststand, da es doch möglich ist, daß Chlorsulfonsäure den Eintritt der substituierenden Gruppen an anderen Stellen bewirkt wie Schwefelsäure. Um eine Entscheidung bezüglich der Stellung der Sulfochloridreste in diesen beiden Disulfochloriden herbeizuführen, wurden zunächst die 2-Naphthol-6-, bzw. die 2-Naphthol-8-sulfosäure der Einwirkung von Chlorsulfonsäure unterworfen, in der Erwartung, daß analog zur Überführung der genannten zwei β -Naphtholmonosulfosäuren mittels Schwefelsäure in die beiden auch aus β -Naphthol erhältlichen β -Naphtholdisulfosäuren auch bei dieser Reaktion dieselben Disulfochloride entstehen würden, die sich aus β -Naphthol bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure gebildet hatten. Es zeigte sich, daß aus der erstgenannten Säure tatsächlich das vorher erwähnte β -Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 111° erhalten wurde, während die zweitgenannte Säure ein drittes β -Naphtholdisulfochlorid (F. P. 161—162°) lieferte, dessen Anilid von den Aniliden der beiden aus β -Naphthol erhaltenen β -Naphtholdisulfochloride verschieden war.

Um die dem 2-Naphthol-6, 8-, bzw. dem 2-Naphthol-3, 6-disulfochlorid entsprechenden Anilide auf einwandfreiem Wege herzustellen, wurden hierauf in der G-, bzw. R-Säure zunächst die Hydroxylgruppen durch Acetylieren, bzw. vorteilhafter durch Verestern mit Chlorkohlensäureäthylester geschützt, dann die so erhaltenen Produkte chloriert, hierauf die Chloride in die Anilide übergeführt und durch Verseifen die Hydroxylgruppe frei gemacht. Die so bereiteten Anilide erwiesen sich von denjenigen der aus β -Naphthol dargestellten zwei Chloride verschieden. Das aus der 2-Naphthol-6, 8-disulfosäure erhaltene konnte jedoch mit dem dritten aus der 2-Naphthol-8-monosulfosäure bereiteten identifiziert werden. Die 2-Naphthol-8-sulfosäure war also bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure in das 2-Naphthol-6, 8-disulfochlorid übergegangen. In den beiden aus

¹ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1928).

β -Naphthol bereiteten Disulfochloriden können, wie die besprochenen Versuche zeigen, die Sulfochloridreste sich nicht in der Stellung 3, 6, bzw. 6, 8 befinden; sie müssen vielmehr an anderen Stellen eingetreten sein, wie die Sulforeste in den bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden zwei β -Naphtholdisulfosäuren. Dies erscheint bei entsprechender Prüfung des bereits in der Literatur angeführten Tatsachenmaterials nicht überraschend, da doch Chlorsulfonsäure bekanntlich β -Naphthol in der Kälte in Stelle 1 substituiert und auch die 2-Naphthol-7-sulfosäure, die mit Schwefelsäure eine 2-Naphthol-3, 7-disulfosäure liefert, nach O. Dressel und R. Köthe² mit Chlorsulfonsäure eine 2-Naphthol-1, 7-disulfosäure gibt.

Um die Frage nach der Stellung der Substituenten in den beiden aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloriden womöglich aufzuklären, wurde hierauf 2-Naphthol-1-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure in der Kälte behandelt, wobei dann das bereits aus β -Naphthol, bzw. aus 2-Naphthol-6-sulfosäure erhaltene Disulfochlorid vom F. P. 111° entstand, welches folglich als 2-Naphthol-1, 6-disulfochlorid aufzufassen ist und nicht, wie dies W. Steinkopf³ annimmt, als α -Naphthol-3, 6-disulfochlorid.

Ob das von obgenanntem Autor aus β -Naphthol bei der Einwirkung von Fluorsulfonsäure erhaltene Disulfofluorid die Substituenten an den von ihm angenommenen Stellen enthält oder ob auch bei dieser Reaktion die Substituenten analog eintreten wie bei derjenigen mit Chlorsulfonsäure, kann ohne eigene Versuche nicht festgestellt werden.

Mit der auf Grund der oben besprochenen Versuche festgestellten Konstitution des β -Naphtholdisulfochlorids vom F. P. 111° steht auch das Verhalten beim Kuppeln mit diazotierten Basen in Übereinstimmung, indem eine normale Farbstoffbildung nur allmählich (offenbar nach erfolgtem Austritt der in Stellung 1 befindlichen Sulfochloridgruppe) vor sich geht. Bezüglich eventuell intermediär eintretender Bildung von Sauerstoffdiazöthern siehe die vorläufige Mitteilung von J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg (Anz. d. Ak. d. Wiss. 1926, Nr. 17).

Das 2-Naphthol-1, 6-disulfochlorid ging bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, wie dies in der vorstehenden Mitteilung gezeigt wurde, in das 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid über. Dies steht mit der oben ermittelten Stellung der Substituenten in den Disulfochloriden nicht im Widerspruch, da diese Überführung in der Hitze erfolgt, wobei die in der labilen 1-Stellung befindliche Sulfochloridgruppe wandert.

Da die Chlorsulfonsäure in der Kälte in β -Naphthol zunächst in Stellung 1 eintritt, so lag es auf Grund des vorstehend besprochenen Befundes nahe, auch für das zweite aus β -Naphthol bei Zimmertemperatur entstehende Disulfochlorid eine

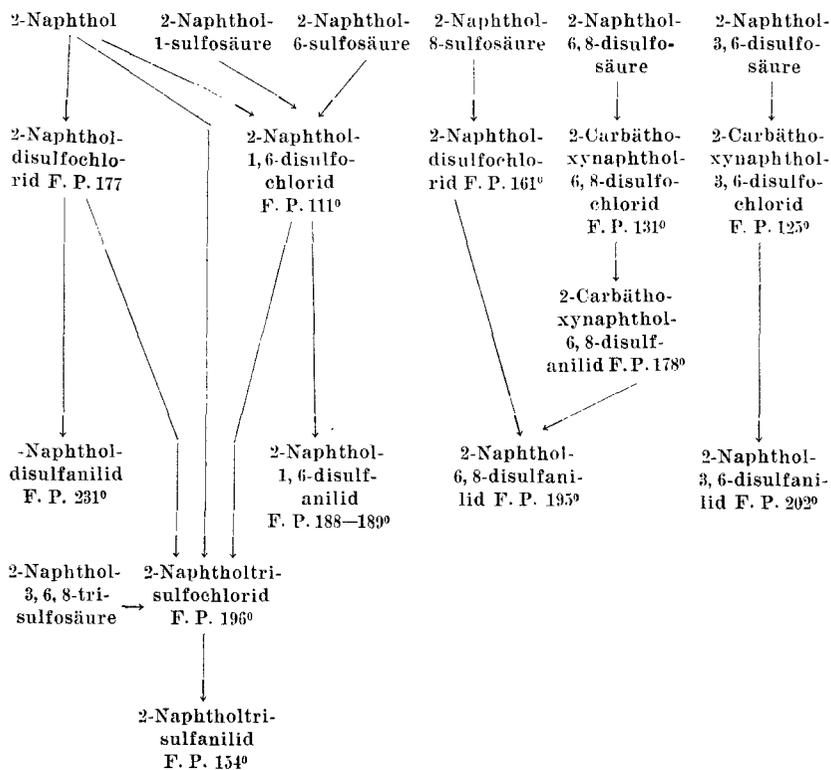
² Ber. 27, 1193 (1894), D. R. P. 77.596; Friedländer IV, 536.

³ Journ. f. prakt. Chemie 117, 76 (1927).

gungen noch vor Eintritt einer Kondensation die in Stelle 1 befindliche Sulfochloridgruppe wandert.

Die Acetylderivate des 2-Naphthol-6-sulfochlorids, bzw. des 2-Naphthol-8-sulfochlorids wurden zur weiteren Charakterisierung auch in die entsprechenden Anilide und durch deren Verseifung in die Anilide der betreffenden freien 2-Naphtholsulfochloride übergeführt. Das erstere der hiebei erhaltenen Naphtholsulfanilide wurde bereits im D. R. P. 278.091⁷ aus dem 2-Naphthol-1-carbonsäure-6-sulfochlorid unter Abspaltung der Carboxylgruppe hergestellt, ferner von Th. Zincke und R. Dereser⁸ von 2-Carbäthoxynaphthol-6-sulfosäure ausgehend. Der im D. R. P. angegebene Schmelzpunkt weicht von dem von Zincke beobachteten wesentlich ab. Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung wurde der von Zincke angegebene Schmelzpunkt einmal beobachtet, während in der Regel eine Verbindung erhalten wurde, die den im D. R. P. angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Es handelt sich offenbar um zwei

Tabellarische Übersicht der β -Naphtholdisulfochloride.



⁷ Friedländer XII, 178.

⁸ Ber. 57, 352 (1918).

Formel anzunehmen, in welcher eine Sulfochloridgruppe sich in Stellung 1 befindet. Als solche kam zunächst diejenige eines 2-Naphthol-1,8-disulfochlorids in Betracht. Versuche, diese Peristellung, für welche einzelne Beobachtungen sprechen, nachzuweisen, blieben vorläufig erfolglos. Gegen diese Formel spricht die von Armstrong und Wynne⁴ aufgestellte Regel, nach der Sulfogruppen in Naphthalinderivate niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander eintreten können. Ausnahmen von dieser Regel haben aber bereits O. Dressel und R. Köthle⁵ zumindest bezüglich des Eintrittes in ortho-Stellung aufgefunden. Versuche zur Ermittlung der Stellung der Sulforeste in der zweiten der beiden aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloride sind im Gange.

Da, wie in der letzten Mitteilung über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole gezeigt worden ist, auf diesem Wege keine Monosulfosäuren hergestellt werden konnten, so wurden Derivate derselben auf anderem Wege bereitet, worüber im Anschlusse berichtet werden soll.

Das freie 2-Naphthol-1-sulfochlorid hatte bereits Anschütz⁶ über die Acetylverbindung hergestellt. Die hiebei gemachte auffällige Beobachtung, daß bei entsprechender Behandlung trotz ortho-Stellung von Sulfochloridrest und Hydroxylgruppe kein Sulfonylid sich bildet, könnte ihre Ursache zunächst darin haben, daß bereits bei der Sulfurierung, bzw. bei der Chlorierung eine Wanderung der in Stellung 1 befindlichen labilen Sulfogruppe eingetreten ist, wodurch dann die Sulfonylidbildung selbstverständlich unmöglich wird. Das von Anschütz erhaltene β -Naphtholmonosulfochlorid müßte in diesem Falle nicht das 2-Naphthol-1-sulfochlorid, sondern eine mit diesem isomere Verbindung sein. Um diesbezüglich Klarheit zu schaffen, wurden die Acetylderivate des 2-Naphthol-6-, bzw. des 2-Naphthol-8-sulfochlorids mit Phosphorpentachlorid chloriert. Versuche, diese Verbindungen analog zu entacetylieren, wie dies Anschütz bei dem von ihm dargestellten Sulfochloride vorgenommen hatte, blieben erfolglos, indem bei Anwendung von stark verdünnter Lauge die Acetylgruppen nicht verseift wurden, während bei Anwendung von stärkerer Kalilauge die Verseifung auch auf die Sulfochloridgruppen übergriff. Es zeigte sich jedoch, daß die Schmelzpunkte der neu hergestellten zwei Acetylnaphtholsulfochloride (103, bzw. 129°) von demjenigen des von Anschütz bereiteten Acetylnaphtholsulfochlorids (115·5°) verschieden waren, so daß kein Grund vorliegt, an eine Wanderung der Sulfochloridgruppen bei den durch Anschütz durchgeführten Versuchen zu denken. Daß sich kein Sulfonylid herstellen ließ, könnte seine Erklärung darin finden, daß unter den für die Sulfonylidbildung erforderlichen Bedin-

⁴ Proc. Chem. Soc. 1890, 130.

⁵ Ber. 27, 1193 (1894).

⁶ Ann. 475, 90 (1918).

Modifikationen, von denen die höher schmelzende, stabilere im D. R. P. beschrieben erscheint. Die nach der Vorschrift von Zincke über die Carbäthoxyderivate hergestellten Anilide erwiesen sich bei beiden Naphthosulfochloriden als mit den über die Acetylverbindungen bereiteten identisch.

Versuchsteil.

Mitbearbeitet von Alexander Schlesinger, Viktor Weinmayr und Kurt Winter.

Wurde 2-Naphthol-6-sulfosäure in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei deutliche Reaktion eintrat, dann nach längerem Stehen in Wasser gegossen, so schied sich eine nach wiederholtem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 111° konstant schmelzende Verbindung ab. Behufs Aufarbeitung kann auch zunächst die beim Eingießen in Wasser erhaltene Abscheidung mit Äther aufgenommen und dann der Rückstand der ätherischen Lösung aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden. Der Mischschmelzpunkt des so dargestellten Chlorids mit dem aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloride vom gleichen F. P.⁹ gab keine Depression.

Wurde 2-Naphthol-1-sulfosäure analog mit Chlorsulfonsäure behandelt, so entstand ebenfalls ein Sulfochlorid vom F. P. 111°, dessen Mischschmelzpunkt mit dem aus β -Naphthol, bzw. aus 2-Naphthol-6-sulfosäure bereiteten Chloride ebenfalls keine Depression zeigte.

Wurde 2-Naphthol-8-sulfosäure analog mit Chlorsulfonsäure behandelt, so schied sich beim Eingießen in Eiswasser eine braune, klebrige Gallerte aus, deren ätherische, über Chlorcalcium getrocknete Lösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein dickflüssiges Öl (2.5 g aus 5 g) hinterließ. Aus der Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff schieden sich dann Kristalldrusen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus dem genannten Lösungsmittel den konstanten F. P. von 161—162° zeigten. Die gegen Wasser sehr beständige, in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer lösliche Verbindung, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung zeigte, gab nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz mit der Formel eines Naphtholdisulfochlorids übereinstimmende Werte

0.1230 g Substanz:	0.0262 g H ₂ O,	0.1591 g CO ₂ .
0.1405 g ..	0.0262 g H ₂ O,	0.1807 g CO ₂ .
0.1520 g ..	0.1256 g AgCl,	0.2114 g BaSO ₄ .
0.1376 g ..	0.1141 g AgCl,	0.1922 g BaSO ₄ .

Ber. für: C₁₀H₆O₈S₂Cl₂: C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: C 35.28, 35.08; H 2.38, 2.09; Cl 20.44, 20.51; S 19.10, 19.18.

Mischschmelzpunkte des vorliegenden Chlorids mit den beiden aus β -Naphthol hergestellten Naphtholdisulfochloriden⁹ ergaben deutliche Depressionen.

⁹ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1928).

Aus dem Naphtholdisulfochloride vom F. P. 161—162° wurde auf dem üblichen Wege ein Anilid bereitet, welches, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. 195° zeigte. Die Analysen der vakuumkonstanten Verbindung gaben mit den für die Formel eines Naphtholdisulfanilids berechneten übereinstimmende Werte.

5·046 mg Substanz: 1·974 mg H₂O, 10·762 mg CO₂ (nach Pregl).

4·070 mg „ 0·231 cm³ N (21°, 737 mm) (nach Pregl).

0·1057 g „ 0·1077 g BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂NaS₂: C 58·11; H 3·99; N 6·17; S 14·12.

Gef.: C 58·17; H 4·38; N 6·39; S 13·99.

Wurde 2-Naphthol-6,8-disulfosäure zunächst in einer 50%igen Lösung der berechneten Menge Ätzkali gelöst, dann mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester eine Stunde geschüttelt, so schied sich das Kaliumsalz des Carböthoxyderivats ab (aus 20 g 22 g). Wurde dieses mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid zwei Stunden im Ölbade auf 130° erhitzt, dann auf Eis gegossen, so erhielt man aus 20 g 17 g einer Verbindung, die sich aus Schwefelkohlenstoff in Form schöner, großer Nadeln abschied. Zur weiteren Reinigung war es vorteilhaft, die Substanz aus ihrer Lösung in Chloroform, in dem sie sich leicht löst, mit Schwefelkohlenstoff auszufällen, wobei Kristalle vom konstanten F. P. von 131° erhalten wurden. Die Analysen des im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes wiesen auf das Vorliegen des 2-Carbäthoxynaphthol-6,8-disulfochlorids hin.

0·1209 g Substanz: 0·0859 g AgCl.

0·1136 g „ 0·1312 g BaSO₄.

0·2040 g „ 0·1085 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₁₃H₁₀O₂S₂Cl₂: Cl 17·17; S 15·53; OC₂H₅ 10·90.

Gef.: Cl 17·59; S 15·86; OC₂H₅ 10·20.

Wurde hierauf die ätherische Lösung der carbäthoxylierten Verbindung mit überschüssigem Anilin eine Stunde gekocht, der Äther dann abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, das dabei fest werdende, ungelöst verbleibende Anilid (aus 10 g 8 g) aus Benzol bis zur Konstanz des F. P. umkristallisiert, so zeigte es den konstanten F. P. von 178°. Die Äthoxybestimmung der vakuumkonstanten Verbindung ergab einen mit der Formel eines 2-Carbäthoxynaphthol-6,8-disulfanilids übereinstimmenden Wert.

0·1450 g Substanz: 0·0620 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₂₅H₂₂O₂S₂N₂: OC₂H₅ 8·56.

Gef.: OC₂H₅ 8·20.

Wurde hierauf mit alkoholischer Lauge sechs Stunden gekocht, dann der Alkohol zum Teil abdestilliert und die verbleibende Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, so fiel eine Verbindung aus, die, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. von 196° zeigte und deren Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen aus dem Disulfochloride vom

F. P. 161—162° erhaltenen Disulfanilide (F. P. 195°) keine Depression gab. Dieses stellt also das 2-Naphthol-6,8-disulfanilid dar.

Aus der 2-Naphthol-3,6-disulfosäure konnte durch Schüttern mit Chlorkohlensäureäthylester in alkalischer Lösung die carbäthoxylierte Verbindung dargestellt werden, die dann, mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid vermischt, 1½—2 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten auf Eis gegossen, schied sich eine ölige, rasch erstarrende Substanz ab, die, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, schöne weiße Nadeln vom konstanten F. P. von 125° gab. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz wiesen auf das Vorliegen eines 2-Carbäthoxynaphthol-3,6-disulfochlorids hin.

0·1074 g Substanz: 0·0752 g AgCl, 0·1251 g BaSO₄.

0·2156 g „ 0·1137 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₁₃H₁₀O₇S₂Cl₂: Cl 17·17; S 15·53; OC₂H₅ 10·90.

Gef.: Cl 17·32; S 16·00; OC₂H₅ 10·12.

Dieses Chlorid wurde, wie üblich, durch Erhitzen mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid (aus 6 g 5 g) übergeführt. Das Rohprodukt zeigte den F. P. von 153—163°. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt mit alkoholischer Lauge verseift. Das nach entsprechender Aufarbeitung erhaltene Produkt (aus 4 g des carbäthoxylierten Anilids 3 g) zeigte den konstanten F. P. 202° und gab, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse Werte, welche mit den für ein 2-Naphthol-3,6-disulfanilid berechneten übereinstimmten.

0·1542 g Substanz: 0·0583 g H₂O, 0·3287 g CO₂.

0·1107 g „ 6·25 cm³ N (24°, 745 mm).

Ber. für C₂₀H₁₃O₃N₂S₂: C 58·11; H 3·99; N 6·17.

Gef.: C 58·14; H 4·23; N 6·36.

Ein Mischschmelzpunkt dieses Anilids (F. P. 202°) mit dem aus dem Disulfochloride vom F. P. 111° erhaltenen vom F. P. 188—189°¹⁰ gab eine deutliche Depression (170—175°), ein mit dem bei 231° schmelzenden Anilide¹⁰ des β -Naphtholdisulfochlorids vom F. P. 177° angestellter gab ebenfalls eine Depression (191—193°).

Trockenes Schäffer-, bzw. Croceinsalz wurde durch etwa achtstündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat, Eingießen nach dem Erkalten in gesättigte Natriumacetatlösung, Nachwaschen des entstandenen abgesaugten Niederschlages mit wenig Alkohol, Trocknen bei 100° in die entsprechenden Acetylnaphtholsulfosäuren übergeführt. Die 2-Acetylnaphthol-6-sulfosäure gab beim Eintragen in die zweifach molare Menge Chlorsulfonsäure nur wasserlösliche Derivate, während mit der vierfach molaren Menge bereits das Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 111° erhalten wurde. Wurde 2-Acetyl-

¹⁰ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1928).

naphthol-6-sulfosäure, analog wie dies Anschütz¹¹ bei der 2-Acetylnaphthol-1-sulfosäure beschrieben hat, in Chloroformlösung (30 g in 250 cm³) mit Phosphorpentachlorid (25 g) am Wasserbade vier Stunden erwärmt, dann filtriert und die Lösung eingengt, so schied sich 2-Acetylnaphthol-6-sulfochlorid kristallinisch ab. Das gleiche Produkt wurde dann in besserer Ausbeute (30 g) durch Verreiben des acetylierten Produktes mit einem größeren Überschuß an Phosphorpentachlorid in einer vorgewärmten Reibschale, kurzes Digerieren auf dem Wasserbade und nachheriges Eintragen in Eiswasser bereitet. Die in Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Benzin schwer lösliche Verbindung konnte am vorteilhaftesten durch Auflösen in kaltem Eisessig oder Alkohol und Fällen mit viel Wasser gereinigt werden. Konstanter F. P. 103°. Aus Benzin kristallisierte die Verbindung in groben Prismen, aus Chloroform in Spießen, sie kuppelte nicht mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin. Die vakuumtrockene Substanz gab Analysenwerte, die mit den für ein 2-Acetylnaphthol-1-sulfochlorid berechneten übereinstimmten.

0·1236 g Substanz: 0·0355 g H₂O, 0·2307 g CO₂.

0·1458 g „ 0·0769 g AgCl, 0·1220 g BaSO₄.

0·1329 g „ 0·0682 g AgCl, 0·1116 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₂SCl: C 50·60; H 3·19; Cl 12·46; S 11·27.

Gef.: C 50·91; H 3·21; Cl 13·05, 12·70; S 11·49, 11·53.

Aus der 2-Acetylnaphthol-8-sulfosäure wurde auf dem soeben besprochenen Wege ein Sulfochlorid vom konstantem F. P. von 129° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben entsprachen denen der vorher behandelten Verbindung. Die Analysen gaben auch in diesem Falle Werte, welche mit den für die Formel eines 2-Acetylnaphthol-8-sulfochlorids berechneten übereinstimmten.

0·1082 g Substanz: 0·0319 g H₂O, 0·1992 g CO₂.

0·0978 g „ 0·0296 g H₂O, 0·1805 g CO₂.

0·1372 g „ 0·0688 g AgCl, 0·1121 g BaSO₄.

0·1502 g „ 0·0766 g AgCl, 0·1246 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₂SCl: C 50·60; H 3·19; Cl 12·46; S 11·27.

Gef.: C 50·21, 50·34; H 3·30, 3·39; Cl 12·41, 12·62; S 11·22, 11·39.

Versuche, durch Verseifung aus den beiden acetylierten Verbindungen die ihnen zugrunde liegenden freien Naphthol-sulfochloride analog herzustellen, wie es Anschütz bei der 2-Naphthol-1-sulfosäure durchgeführt hat, blieben erfolglos, indem entweder die unveränderten Ausgangsmaterialien erhalten wurden oder gleichzeitig mit dem Austritt der Acetylgruppe auch Verseifung des Chloridrestes eintrat.

Wurde das 2-Acetylnaphthol-6-sulfochlorid mit der zweifach molaren Menge Anilin in ätherischer Lösung eine halbe Stunde gekocht, so verblieb nach dem Abdestillieren des Äthers

¹¹ l. c.

ein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erstarrendes Öl. Das nach dem Waschen mit Wasser verbleibende Rohanilid gab dann, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, weiße feine Nadeln vom konstanten F. P. von 95° . Durch zehnstündiges Kochen mit 25%iger alkoholischer Kalilauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure konnte das freie 2-Naphthol-6-sulfanilid als weißes Pulver gefaßt werden. Aus verdünntem Alkohol wiederholt umkristallisiert, schieden sich dann feine weiße Nadeln vom konstanten F. P. 161° ab. Das Anilid gab in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung und kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu einem roten Farbstoff. Die Analysen der vakuumkonstanten Substanz gaben mit den für ein 2-Naphthol-6-sulfanilid berechneten übereinstimmende Werte.

0·1183 g Substanz; 49 cm^3 N (24° , 752 mm).

0·1271 g „ 0·1023 g BaSO₄.

Ber. für C₁₆H₁₃O₂NS: N 4·68; S 10·72.

Gef.: N 4·71; S 11·05.

Wurde 2-Acetylnaphthol-8-sulfochlorid analog in das Anilid übergeführt, dieses dann mit Alkali verseift, so konnten weiße, in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht lösliche Blättchen erhalten werden, deren konstanter F. P. bei 195° lag und die in alkoholischer Lösung eine grüne Fluoreszenz zeigten, sowie mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung gaben. Auch dieses Anilid kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin. Die Analysen der vakuumtrockenen Verbindung ergaben auch in diesem Falle Werte, die mit den für ein 2-Naphthol-8-sulfanilid berechneten übereinstimmten.

3·564 mg Substanz; 0·146 cm^3 N (24° , 740 mm) (nach Pregl).

3·238 mg „ 0·128 cm^3 N (24° , 740 mm) („ „).

0·1038 g „ 0·0794 g BaSO₄.

Ber. für C₁₆H₁₃O₂NS: N 4·68; S 10·72.

Gef.: N 4·58, 4·42; S 10·51.

Da der oben angegebene F. P. des 2-Naphthol-6-sulfanilids mit dem von Zincke und Dereser¹² anlässlich der Bereitung dieser Verbindung über das Carbäthoxyderivat beobachteten nicht übereinstimmte, wurden die Versuche von Zincke und Dereser wiederholt. 2-Naphthol-6-sulfosäure wurde auf dem üblichen Wege in das Carbäthoxyderivat umgewandelt, hierauf mit Phosphorpentachlorid chloriert, dann mit Anilin in das Anilid übergeführt und dieses mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das so erhaltene Rohanilid gab, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in Übereinstimmung mit den Angaben von Zincke einen konstanten F. P., der bereits unter 100° begann, aber erst bei 105° zu einer vollständig klaren Schmelze führte. Als hierauf das Anilid aus Benzol umkristallisiert wurde, konnte der konstante F. P. bei 160 – 161° beobachtet

¹² l. c.

werden. Es zeigte sich ferner, daß die aus verdünntem Alkohol erhaltenen lufttrockenen Kristalle (vom F. P. von 105°), auf etwa 120° erhitzt, nach vorübergehendem Schmelzen neuerlich erstarrten, hiebei einen Gewichtsverlust erlitten, der zwei Molekeln Wasser entspricht, und nach diesem Trocknen ebenfalls den konstanten F. P. von 160—161° zeigten. Es gelang bisher nicht, durch neuerliches Umkristallisieren dieser höher schmelzenden Kristalle aus verdünntem Alkohol (10—30%ig), bzw. aus Wasser die niedriger schmelzende labile Form wiederherzustellen.

0·0582 g lufttrockene Substanz: 0·0064 g Gewichtsverlust (bei 120°).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS + 2H_2O$: H_2O 10·75.

Gef.: H_2O 11·00.

Auch das aus der 2-Naphthol-8-sulfosäure mittels Chlor-kohlensäureäthylester bereitete Carbäthoxyderivat wurde durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in das 2-Carbäthoxynaphthol-8-sulfochlorid umgewandelt, das nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den konstanten F. P. von 118° zeigt und nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse mit den berechneten übereinstimmende Werte gab.

0·1403 g Substanz: 0·0649 g AgCl, 0·1062 g BaSO₄.

0·2292 g „ 0·1631 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $C_{13}H_{11}O_3SCl$: Cl 11·27; S 10·19; OC_2H_5 14·32.

Gef.: Cl 11·44; S 10·39; OC_2H_5 13·65.

Das Chlorid wurde dann auf dem üblichen Wege in das Carbäthoxynaphtholsulfanilid übergeführt und dann ohne weitere Reinigung der Verseifung unterworfen. Der F. P. des aus Alkohol umkristallisierten 2-Naphthol-8-sulfanilids lag in Übereinstimmung mit demjenigen des über die Acetylverbindung dargestellten Anilids bei 195° und gab die Analyse auch bei dem auf diesem Wege bereiteten Produkte mit der Formel übereinstimmende Werte.

0·1123 g Substanz: 0·0420 g H₂O, 0·2636 g CO₂.

0·1386 g „ 5·85 cm³ N (20°, 745 mm).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·17; H 4·36; N 4·63.

Gef.: C 64·02; H 4·19; N 4·75.

Die für die Konstitutionsermittlungen verwendeten Sulfosäuren des β -Naphthols verdanken wir der Liebenswürdigkeit der I. G. Farbenindustrie-A.-G., wofür ihr unser herzlichster Dank gebührt.