

Zur Kenntnis der α -Naphtholsulfosäuren

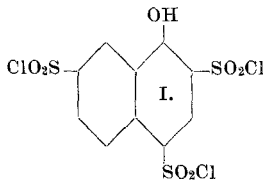
Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Andreas Glückmann

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 1-Naphthol war unter anderem ein 1-Naphtholdisulfochlorid und ein 1-Naphtholtrisulfochlorid erhalten worden¹. Für die Sulforeste des 1-Naphtholdisulfochlorids konnte die Stellung -2- und -4- äußerst wahrscheinlich gemacht werden, da das entsprechende Anilid mit diazotierten Basen nicht kuppelte. Das seinerzeit erhaltene 1-Naphtholtrisulfochlorid wurde als 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid (I) aufgefaßt.



Die Derivate desselben kuppelten nämlich beim vorsichtigen Versetzen mit diazotierten Basen ebenfalls nicht. (Hinweis, daß die beiden kupplungsfähigen Stellen -2- und -4- des 1-Naphthols besetzt waren.) Daß sich der dritte Sulforest in Stellung -7- befindet, wurde aus der Tatsache geschlossen, daß nach intensiver alkalischer bzw. saurer Verseifung infolge Abspaltung zweier Sulforeste eine 1-Naphtholmonosulfosäure hinterblieb, die auf Grund der Eigenschaften ihrer Salze als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufgefaßt wurde.

Im vorliegenden sollte vor allem die Stellung des vorerwähnten 1-Naphtholdi- und -trisulfochlorids auf anderem Wege einwandfrei erwiesen werden. Zum Nachweis, daß es sich tatsächlich um ein 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorid handle, wurde sowohl 1-Naphthol-2-sulfosäure als auch 1-Naphthol-4-sulfosäure der gemäßigten Einwirkung von Chlorsulfonsäure ausgesetzt. In beiden Fällen wurde ein und dasselbe Produkt erhalten, das sich auf Grund seines chemischen und physikalischen Verhaltens als identisch mit dem aus Chlorsulfonsäure und freiem 1-Naphthol direkt entstandenen Disulfochlorid erwies. Für dieses sowie für das aus 1-Naphthol-2- bzw. auch aus 1-Naphthol-4-monosulfo-

¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 191, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 137, 1928, S. 191.

säure entstandene Disulfochlorid erscheint daher die Stellung eines 1-Naphthol-2,4-disulfochlorides einwandfrei festgestellt.

Zum Nachweis, daß das mittels Chlorsulfonsäure aus 1-Naphthol erhaltene Trisulfochlorid tatsächlich ein 1-Naphthol-2,4,7-trisulfoderivat sei, wurde in Fortführung des beim 1-Naphthol-2,4-disulfochloride zur endgültigen Aufklärung führenden Gedankenganges durch lang andauernde Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1. auf 1-Naphthol-7-monosulfosäure, 2. auf 1-Naphthol-4-monosulfosäure, 3. auf 1-Naphthol-2-monosulfosäure, 4. auf freies 1-Naphthol und endlich 5. auf 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid ein und dasselbe Trisulfochlorid erhalten, wodurch dieses als 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid erkannt wurde.

Während die nach der Verseifung mit Salzsäure aus dem Trisulfochlorid erhaltliche Monosulfosäure bereits seinerzeit auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse der Salze als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufgefaßt wurde, konnte sie jetzt bei Fortsetzung der Versuche auf Grund des Schmelzpunktes des aus ihr bereiteten Carbäthoxyderivates und des Mischschmelzpunktes dieser Verbindung mit dem aus einwandfreier 1-Naphthol-7-monosulfosäure bereiteten Carbäthoxyderivat mit der genannten Säure identifiziert werden.

Im Anschluß hieran wurden aus den Monosulfosäuren des 1-Naphthols die bisher noch nicht bekannten Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride dargestellt und in einer Reihe von Fällen durch Überführung in die entsprechenden Anilide charakterisiert. Bei der Darstellung der Derivate der 1-Naphthol-8- sowie 1-Naphthol-3-monosulfosäure wurden abnormale Reaktionen beobachtet. Den erwähnten zwei Sulfosäuren kommen bekanntlich gewisse besondere Eigenschaften zu, auf die W. P. W y n n e² anläßlich der Besprechung der Substitutionsgesetzmäßigkeiten im Naphtholkern bereits hingewiesen hat.

Die Carbäthoxylierung der 1-Naphthol-2-monosulfosäure und Überführung des Kaliumsalzes der 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfosäure in das 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfochlorid (F. P. 130°) konnte in Wiederholung der Versuche von Rudolf Lesser und Georg Gad³ glatt ausgeführt werden.

Aus 1-Naphthol-3-monosulfosäure konnte das 1-Carbäthoxynaphthol-3-sulfochlorid (F. P. 140°) erhalten werden. Infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit der -3-Stellung in 1-Naphthol gelang jedoch die Überführung in 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfanilid nicht. Vielmehr entstand hiebei eine sauerstofffreie Verbindung (F. P. 153°), deren Analysenzahlen vorläufig keinen einwandfreien Schluß auf ihre Konstitution gestatten und die mit Kalilauge in eine stickstoff- und schwefelfreie, sauerstoffhaltige Substanz (F. P. 236°) überzugehen scheint.

² Van der Kam, Tabellarische Übersicht der Naphtholderivate XVIII, 1927.

³ Ber. D. ch. G. 58, S. 2551.

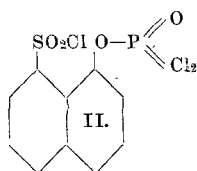
Aus 1-Naphthol-4-monosulfosäure war bereits erstmalig von Zincke⁴ das entsprechende Carbäthoxynaphtholsulfchlorid und -anilid hergestellt worden.

Wurde 1-Naphthol-5-sulfosäure in analoger Weise carbäthoxyliert, chloriert, mit Anilin versetzt und dann noch verseift, so wurde das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorid (F. P. 80°), das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfoanilid (F. P. 127°) bzw. 1-Naphthol-5-monosulfanilid (F. P. 201°) erhalten.

Auch die 1-Naphthol-6-monosulfosäure lieferte, in analoger Weise behandelt, das entsprechende 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfochlorid (F. P. 112°), 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfoanilid (F. P. 140°) sowie nach der Verseifung das freie 1-Naphthol-6-monosulfanilid (F. P. 181°).

Aus 1-Naphthol-7-monosulfosäure wurde das 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorid (F. P. 105°) sowie nach der Verseifung des nicht isolierten 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfoanilids das entsprechende freie 1-Naphthol-7-monosulfoanilid (F. P. 155°) dargestellt.

Aus 1-Naphthol-8-monosulfosäure wurde das Kaliumsalz der 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfosäure bereitet. Dieses Produkt gab jedoch bei der auf übliche Weise vorgenommenen Chlorierung mittels Phosphorpentachlorid nicht das erwartete 1-Carbäthoxynaphthol-8-monosulfochlorid, sondern unter Austausch der Carbäthoxygruppe gegen einen phosphorhaltigen Rest eine Verbindung vom F. P. 78°, wahrscheinlich der Formel (II).



Im Verlaufe der Untersuchungen zur Aufklärung des 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorides⁵ wurde seinerzeit auch bei der Verseifung mit Kalilauge bzw. bei der entsprechenden Behandlung mit Salzsäure unter Abspaltung bloß eines Sulforestes eine 1-Naphtholdisulfosäure erhalten. Das aus der carbäthoxylierten Säure über das Chlorid bereitete Anilid kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu einem roten Azofarbstoff. Auf Grund der bekannten, zum erstenmal von Friedländer und Lucht⁶ gemachten Beobachtungen muß angenommen werden, daß bei dieser Abspaltung der in Stellung -4- befindliche Sulfoest ausgetreten ist. Der bei der Carbäthoxylierung und Chlorierung der vorliegenden Disulfosäure erhaltenen Verbindung kommt folglich offenbar die Formel eines 1-Carbäthoxynaphthol-2, -7-disulfochlorides zu (F. P. 156°).

⁴ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 123.

⁵ l. c.

⁶ Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 1460.

Nachdem, wie bereits erwähnt, aus den 1-Naphthol-2-, -4- bzw. -7-monosulfosäuren in der Kälte durch lange Einwirkungsdauer von Chlorsulfonsäure ein und dasselbe 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorid entstanden war, sollten auch die anderen bekannten 1-Naphtholmonosulfosäuren den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen werden, um aus diesen Trisulfochloride darzustellen. In allen Fällen konnten wohlkristallisierte Körper gefaßt werden, die in drei Fällen als Trisulfochloride erkannt wurden, während im vierten Falle anscheinend ein Chlornaphtholdisulfochlorid sich bildete.

Sämtliche erhaltenen Trisulfochloride — ausgenommen das aus der 1-Naphthol-3-monosulfosäure gewonnene Produkt — sind dadurch charakterisiert, daß sie sich aus dem chlorsulfonsauren Reaktionsgemenge leicht in gut ausgebildeten Kristallen abscheiden. Die Kristallisation war eine so weitgehende, daß die Trisulfochloride direkt aus dem Reaktionsgemenge durch Filtration abgetrennt werden konnten. Die hiebei erhaltenen Filtrate wurden im Falle der aus 1-Naphthol-4-, -5- und -7-monosulfosäure entstandenen Trisulfosäurederivate durch Ausgießen in konzentrierte Salzsäure aufgearbeitet. Die Vermutung, in derselben Disulfochloride aufzufinden, wurde jedoch nicht bestätigt, vielmehr konnten hiebei lediglich weitere Mengen der entsprechenden Trisulfochloride gefaßt werden. Die Ausbeuten ließen bei den genannten Darstellungsmethoden der Trisulfochloride nichts zu wünschen übrig. Die genaue Konstitutionsermittlung der Trisulfochloride — mit Ausnahme des 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorides — muß allerdings weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Mit diazotierten Basen kuppeln alle aus den verschiedenen Trisulfochloriden erhaltenen Anilide, mit Ausnahme des schon früher dargestellten 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfanilides. A priori könnte die Kuppelung auch unter Austritt eines Sulforestes erfolgen. Gegen diese Annahme spricht der negative Verlauf der Kuppelungsreaktion beim 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfanilid.

Aus 1-Naphthol-3-sulfosäure entstand mit Chlorsulfonsäure ein Sulfochlorid, dessen Reinigung bisher nicht gelang und das beim Überführen in das Anilid ein Chlor-1-naphtholdisulfanilid gab. Die Stellung des Chloratoms bzw. diejenige der beiden Sulfanilidreste ist noch unbestimmt.

In dem aus der 1-Naphthol-5-monosulfosäure entstandenen Produkt können die drei Sulforeste sich in den Stellungen -2, 5, 7- oder -3, 5, 7- befinden.

Aus der 1-Naphthol-6-monosulfosäure kann sowohl das -2, 6, 8- als auch das -3, 6, 8- bzw. das -4, 6, 8-Trisulfochlorid entstanden sein.

Eine Entscheidung soll, abgesehen vom rein chemischen Wege, in diesem Falle auch durch das Studium der färberischen Eigenschaften der Derivate dieses Trisulfochlorides gefällt werden. Ist nämlich die Stellung -2- in diesen Produkten frei, so

entstünden mit diazotierten Basen die nicht wertvollen, unechten 1-Naphthol-2-azofarbstoffe.

Für das Trisulfochlorid aus der 1-Naphthol-8-monosulfosäure kommt a priori die Stellung 2, 4, 8-, -4, 6, 8- oder -2, 6, 8- für die drei Sulfogruppen in Betracht. Die erstgenannte Formel erscheint jedoch unwahrscheinlich, da das aus dem Trisulfochlorid erhaltene Anilid, wie bereits erwähnt, mit diazotierten Basen kuppelt.

Versuchsteil.

I. Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride.

Zu 16 g Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure wurden 5 g in möglichst wenig Wasser gelöstes Ätzkali hinzugefügt. Zu der gut abgekühlten Mischung wurden unter ständiger Kühlung und Schüttelung 10 g Chlorameisensäureäthylester hinzugegeben. Die nahezu fest gewordene Reaktionsmischung wurde mittels einer Schüttelmaschine 5–6 Stunden lang geschüttelt, reichlich mit Alkohol versetzt und filtriert, dann der abgeseugte Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute an noch chlorkaliumhaltigem Kaliumsalz der 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfosäure beträgt 14–15 g.

Die vollständig getrocknete Substanz wird zerrieben, portionweise mit der 1½ molaren Menge Phosphorpentachlorid gut durchgemischt und hierauf in einem mit Steigrohr versehenen Kolben eine Stunde lang bis auf 140° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der halb fest gewordene Kolbeninhalt in einer Porzellanschale mit Eis durchgemischt, schnell filtriert und reichlich mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann auf einen Tonteller gebracht und im Vakuum vollständig getrocknet. Die getrocknete Substanz löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzin. Sie wird aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, wobei sich sehr schöne weiße Kristalle bilden.

Die 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfochloride scheinen sich ganz allgemein aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen, manchmal mehrere Quadratcentimeter großen Kristallen abzuscheiden. In reinem Zustand sind die Kristalle äußerst beständig, so daß selbst bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge in der Kälte durch mehrere Tage weder die Carbäthoxylgruppe noch das Chloratom abgespalten wird.

Nach dem Trocknen im Vakuum stimmt der Analysenwert der bei 130° konstant schmelzenden Substanz mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-2-monosulfochlorides gut überein.

4·629 mg Substanz gaben 1·420 mg H_2O , 8·370 mg CO_2 ,

6·761 mg " " " 3·042 mg $AgCl$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27%.

Gef.: C 49·32, H 3·43, Cl 11·13%.

Die Darstellung und Reinigung des 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorides erfolgt analog wie bei der oben besprochenen isomeren Ver-

bindung. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz konstant bei 140°. Die Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol- β -monosulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

0·1024 g Substanz gaben 0·0295 g H_2O , 0·1860 g CO_2
 0·1223 g „ „ 0·0570 g $AgCl$, 0·0918 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19%.
 Gef.: C 49·54, H 3·22, Cl 11·53, S 10·31%.

Auch das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorid wurde analog bereitet, nur trat in diesem Falle die Chlorierung bereits bei Zimmertemperatur ein. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmelzen die im Vakuum getrockneten, wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 174°. Die Analysenwerte stimmen mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfochlorides gut überein.

1·891 mg Substanz gaben 1·542 mg H_2O , 8·860 mg CO_2 .

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52%.
 Gef.: C 49·40, H 3·53%.

Die Darstellung des 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfochlorides erfolgt auch wie oben besprochen. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmelzen die wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 112°. Nach dem Trocknen im Vakuum geben die Analysenwerte mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

4·973 mg Substanz gaben 1·562 mg H_2O , 8·986 mg CO_2
 4·721 mg „ „ 2·148 mg $AgCl$
 6·444 mg „ „ 4·871 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, Cl 11·27, S 10·19%.
 Gef.: C 49·40, H 3·52, Cl 11·26, S 10·38%.

1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorid wurde analog dargestellt und aus Schwefelkohlenstoff öfters umkristallisiert. Die wohlausgebildeten Kristalle schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum konstant bei 105°. Die Analysen ergaben mit der Formel $C_{13}H_{11}O_5SCl$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-7-monosulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·071 mg Substanz gaben 1·566 mg H_2O , 9·187 mg CO_2
 6·232 mg „ „ 4·737 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: C 49·59, H 3·52, S 10·19%.
 Gef.: C 49·41, H 3·46, S 10·44%.

Bei der auf übliche Weise vorgenommenen Carbäthoxylierung und anschließender Chlorierung des Kaliumsalzes der 1-Naphthol-8-monosulfosäure wurde nicht das entsprechende Carbäthoxynaphthol-8-monosulfochlorid, sondern vielmehr eine phosphorhaltige, ziemlich unbeständige Verbindung gefaßt. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmolz die im Vakuum getrocknete Substanz konstant bei 78°. Die

Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{10}H_6O_4S_2Cl_3P$ (II) gut übereinstimmende Resultate.

4·969 mg Substanz gaben 0·853 mg H_2O , 6·145 mg CO_2
 7·025 mg " " 8·380 mg AgCl
 6·836 mg " " 4·488 mg $BaSO_4$
 0·1378 g " " 0·6983 g $(NH_4)_3PO_4$ · 12 MoO_3 .

Ber. für $C_{10}H_6O_4S_2Cl_3P$: C 33·38, H 1·68, Cl 29·58, S 8·92, P 8·63%.

Gef.: C 33·73, H 1·92, Cl 29·51, S 9·02, P 8·38%.

Im Anschluß soll auch das 1-Carbäthoxynaphthol-2,7-disulfochlorid besprochen werden. Bei entsprechender Behandlung des 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorides mit Salzsäure wurde seinerzeit⁷ unter Abspaltung bloß eines Sulforestes eine 1-Naphtholdisulfosäure erhalten. Wurde diese wie oben bei den 1-Naphtholsulfosäuren besprochen, carbäthoxyliert und chloriert, so wurde nach mehrmaliger Umkristallisation eine Verbindung von konstantem F. P. 156° erhalten, deren Analysen mit der Formel $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-2,7-sulfochlorides gut übereinstimmende Resultate gaben.

5·027 mg Substanz gaben 1·082 mg H_2O , 6·902 mg CO_2
 5·498 mg " " 3·876 mg AgCl.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_7S_2Cl_2$: C 37·76, H 2·44, Cl 17·17%.

Gef.: C 37·45, H 2·41, Cl 17·44%.

II. 1-Carbäthoxynaphthol und 1-Naphtholmonosulfanilide.

Die ätherische Lösung von 5 g 1-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid wurde mit der $2\frac{1}{2}$ molaren Menge Anilin, ebenfalls in Äther gelöst, vermischt und am Rückflußkühler 3—4 Stunden lang gekocht. Das vom Anilinchlorhydrat abgetrennte, mit Salzsäure nachgewaschene und auf dem Tonteller im Vakuum getrocknete Anilid wurde aus Benzol umkristallisiert.

Im allgemeinen lösen sich die 1-Carbäthoxynaphtholmonosulfanilide leicht in Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Beim Lösen in Alkohol und Eisessig, welches auch glatt vor sich geht, kann durch Verseifung die Carbäthoxygruppe leicht austreten.

Das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid schmolz nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol konstant bei 127°. Die Analysen ergaben mit der Formel $C_{19}H_{17}O_5SN$ gut übereinstimmende Werte.

5·200 mg Substanz gaben 2·272 mg H_2O , 11·735 mg CO_2
 0·1945 g " " 6·25 cm^3 N (22°, 755 mm).

Ber. für $C_{19}H_{17}O_5SN$: C 61·42, H 4·61, N 3·77%.

Gef.: C 61·55, H 4·89, N 3·69%.

⁷ l. c.

1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfanilid wurde analog dargestellt wie das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid. Nach öfterer Umkristallisation aus Benzol schmolzen die wohlausgebildeten Kristalle konstant bei 140°. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz stimmten mit der Formel $C_{19}H_{17}O_5SN$ eines 1-Carbäthoxynaphthol-6-monosulfanilides gut überein.

4·871 mg Substanz gaben 2·161 mg H_2O , 11·039 mg CO_2 .
0·2131 g " " 7·35 cm^3 N (24°, 745 mm).

Ber. für $C_{19}H_{17}O_5SN$: C 61·42, H 4·61, N 3·77%.
Gef.: C 61·81, H 4·96, N 3·88%.

Bei den Versuchen, aus 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfochlorid das entsprechende 1-Carbäthoxynaphthol-3-monosulfanilid analogerwise darzustellen, wurde nicht das letztere gefaßt, vielmehr entstand hierbei eine sauerstofffreie Verbindung, deren Analysenzahl vorläufig keinen einwandfreien Schluß auf ihre Konstitution gestattet und die mit Kalilauge in eine stickstoff- und schwefelfreie, sauerstoffhaltige Substanz überzugehen scheint. Die erstere, schwefel- und stickstoffhaltige Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert, wobei prächtige weiße Kristalle entstanden, die, im Vakuum getrocknet, konstant bei 153° schmelzen.

5·067 mg Substanz gaben 2·395 mg H_2O , 12·555 mg CO_2
4·875 mg " " 2·226 mg H_2O , 12·050 mg CO_2
5·151 mg " " 0·578 cm^3 N (24°, 748 mm)
6·025 mg " " 0·671 cm^3 N (27°, 752 mm)
6·517 mg " " 6·286 mg $BaSO_4$
7·833 mg " " 7·906 mg $BaSO_4$.

Gef.: C 67·58, 67·41; H 5·29, 5·11; N 12·69, 12·83; S 13·25, 13·86%.

Die aus diesem Produkt durch Kochen mit Kalilauge bereitete schwefel- und stickstofffreie Substanz wurde aus 30—40%igem Alkohol umkristallisiert, wobei schöne lange Nadeln entstanden, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 236° konstant unter Verkohlung schmelzen.

4·915 mg Substanz gaben 2·565 mg H_2O , 13·122 mg CO_2 .
Gef.: C 72·80, H 5·84%.

Das 1-Carbäthoxynaphthol-5-monosulfanilid wurde in Alkohol gelöst und mit Kalilauge zwecks Verseifung am Rückflußkühler 5—6 Stunden lang gekocht. Der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefallte und abfiltrierte, mit Wasser nachgewaschene Niederschlag wurde wiederholt in Kalilauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure neuerlich gefällt, bis ein vollständig weißer Niederschlag entstand. Dieser wurde aus 30—40%igem Alkohol umkristallisiert. Der konstante Schmelzpunkt der vollständig gereinigten und im Vakuum getrockneten Substanz lag bei 201°. Die Verbrennungsergebnisse stimmten mit den für die Formel $C_{16}H_{13}O_5SN$ eines 1-Naphthol-5-monosulfanilides berechneten gut überein.

5·198 mg Substanz gaben 2·089 mg H_2O , 12·231 mg CO_2 .

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.

Gef.: C 64·17, H 4·50%.

1-Naphthol-6-monosulfanilid wurde wie das soeben besprochene 1-Naphthol-5-monosulfanilid dargestellt. Die Kristalle schmelzen konstant unter Verkohlung bei 181° und die Analysenwerte stimmten mit der Formel $C_{16}H_{13}O_3NS$ gut überein.

5·087 mg Substanz gaben 2·143 mg H_2O , 11·950 mg CO_2 .

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.

Gef.: C 64·07, H 4·71%.

1-Naphthol-7-monosulfanilid wurde aus dem rohen Carbäthoxyderivat ebenfalls analog dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol umkristallisierten, im Vakuum getrockneten Kristalle schmelzen bei 155°. Die Verbrennungsergebnisse ergaben mit der Formel $C_{16}H_{13}O_3NS$ gut übereinstimmende Werte.

5·239 mg Substanz gaben 2·045 mg H_2O , 12·292 mg CO_2 .

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64·18, H 4·38%.

Gef.: C 63·99, H 4·37%.

III. 1-Naphtholtrisulfochloride.

10 g Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure wurden bei Zimmertemperatur partienweise in 100 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Bei mehrwöchigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches erfolgt Abscheidung von Kristallen, von denen die Chlorsulfonsäure durch einen Tiegel mit porösem Glaseinsatz abgesaugt wurde. Die auf einem Tonteller abgepreßte und im Vakuum über festem Ätzkali vollständig getrocknete Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert, wobei Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt von 174° entstanden, die mit dem seinerzeit bereiteten 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochloride (F. P. 172°) beim Mischschmelzpunkt keine Depression gaben.

10 g Kaliumsalz der 1-Naphthol-3-monosulfosäure wurden auch mit Chlorsulfonsäure wie oben behandelt, jedoch scheiden sich nach fünf- bis sechswöchigem Stehenlassen im Kolben keine Kristalle ab. Der Kolbeninhalt wurde aus einem Topftrichter in gekühlte konzentrierte Salzsäure fließen gelassen, der entstandene abgesaugte, grüne Niederschlag auf einen Tonteller gepreßt und dann im Vakuum über festem Ätzkali getrocknet. Hierauf wurde die gut zerriebene Substanz aus Benzol umkristallisiert. Da die Kristalle infolge der beigemengten Verunreinigungen nicht durch Umkristallisation analysenrein erhalten werden konnten, wurden sie in das entsprechende Anilid (siehe weiter unten) übergeführt.

10 g Kaliumsalz der 1-Naphthol-4-sulfosäure wurden analog behandelt wie das Kaliumsalz der 1-Naphthol-2-monosulfosäure, wobei das gleiche, bereits seinerzeit bereitete 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid (auch aus dem Filtrat der primären Abscheidung) erhalten werden konnte.

Aus dem Kaliumsalz der 1-Naphthol-5-monosulfosäure wurde, wie beschrieben, ebenfalls ein Trisulfochlorid erhalten. Die getrocknete pulverisierte Substanz löste sich leicht in Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Die aus Benzol erhaltenen leicht verwitternden Kristalle wurden zum Schluß aus Schwefelkohlenstoff bis zum konstanten Schmelzpunkt von 140° umkristallisiert. Die Analysenresultate ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphtholtrisulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·067 mg Substanz gaben 0·626 mg H_2O , 5·075 mg CO_2

9·614 mg " " 9·272 mg AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.

Gef.: C 27·32, H 1·38, Cl 23·86%.

Auch 10 g Kaliumsalz der 1-Naphthol-6-monosulfosäure wurden, wie oben besprochen, in ein Trisulfochlorid übergeführt. Das grau gefärbte Rohprodukt wurde in einer Ausbeute von 23 g erhalten; es wurde erst aus Benzol, dann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die wohlausgebildeten, im Vakuum getrockneten, weißen Kristalle zeigten den konstanten Schmelzpunkt unter Verkohlung bei 203° . Die Analysenwerte ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphtholtrisulfochlorides gut übereinstimmende Resultate.

5·256 mg Substanz gaben 0·614 mg H_2O , 5·223 mg CO_2

6·306 mg " " 6·179 mg AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.

Gef.: C 27·10, H 1·31, Cl 24·24%.

Wurde das Kaliumsalz der 1-Naphthol-7-monosulfosäure analog behandelt wie dasjenige der 1-Naphthol-2- bzw. 4-monosulfosäure, so wurde neuerlich das 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid gefaßt.

Wurde das Kaliumsalz der 1-Naphthol-8-monosulfosäure analog wie die Kaliumsalze der isomeren 1-Naphtholmonosulfosäuren behandelt, so konnten aus diesem Kristalle gefaßt werden, die nach der Umkristallisation aus Benzol rasch verwitterten. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff schmolzen die im Vakuum getrockneten, wohlausgebildeten Kristalle konstant unter Verkohlung bei 217° . Die Analysenresultate ergaben mit der Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ eines 1-Naphtholtrisulfochlorides gut übereinstimmende Werte.

5·091 mg Substanz gaben 0·652 mg H_2O , 5·146 mg CO_2

7·254 mg " " 7·159 mg AgCl.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27·29, H 1·14, Cl 24·20%.

Gef.: C 27·57, H 1·43, Cl 24·41%.

IV. 1-Naphtholtrisulfanilide.

Von den im vorstehenden Kapitel besprochenen 5 Sulfochloriden, von denen eines nicht analysiert werden konnte, war das sowohl aus der 1-Naphthol-2- wie aus der 1-Naphthol-4- bzw. 1-Naphthol-7-monosulfosäure erhaltene mit dem von P e t e r t i l dargestellten identische 1-Naphthol-2,4,7-trisulfochlorid bereits seinerzeit in das entsprechende Trisulfanilid übergeführt worden.

Das aus 1-Naphthol-5-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid gab, wie üblich in das Anilid übergeführt, ein Trisulfanilid, welches mit di-

azotierten Basen zu einem roten Farbstoff kuppelt. Es löst sich analog wie die übrigen 1-Naphtholtrisulfanilide leicht in Alkohol und Eisessig. In Benzol ist die Löslichkeit bedeutend geringer als diejenige der 1-Naphtholmonosulfanilide. Das aus Benzol umkristallisierte, im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt unter Verkohlung konstant bei 227°. Die Analysenwerte ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphtholtrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

4·999 mg Substanz gaben 1·737 mg H_2O , 10·062 mg CO_2 .

Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: C 55·14, H 3·80 %.

Gef.: C 54·90, H 3·89 %.

Das aus der 1-Naphthol-6-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid wird analog, wie oben besprochen, in das entsprechende Anilid übergeführt; nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz unter Verkohlung bei 203°. Das Produkt kuppelt ebenfalls mit diazotierten Basen. Die Analysenresultate ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphtholtrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

6·082 mg Substanz gaben 0·387 cm^3 N (31°, 750 mm).

Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: N 6·90 %.

Gef.: N 7·05 %.

Auch das aus der 1-Naphthol-8-monosulfosäure bereitete Trisulfochlorid wird analog in das entsprechende Anilid übergeführt. Das Produkt kuppelt mit diazotierten Basen unter Bildung eines roten Farbstoffes. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus 30—40%igem Alkohol schmilzt die im Vakuum getrocknete Substanz konstant unter Verkohlung bei 240°. Die Analysenresultate ergeben mit der Formel $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$ eines 1-Naphtholtrisulfanilides gut übereinstimmende Resultate.

5·069 mg Substanz gaben 0·314 cm^3 N (30°, 750 mm).

Ber. für $C_{28}H_{23}O_7S_3N_3$: N 6·90 %.

Gef.: N 6·88 %.

Bei den Versuchen, das aus 1-Naphthol-3-sulfosäure erhaltene, nicht analysierte Sulfochlorid in das Anilid überzuführen, wurde beim Umkristallisieren aus 30—40%igem Alkohol eine bei 250° unter Verkohlung schmelzende Verbindung erhalten, deren Analysenwerte auf das Vorliegen eines Chlornaphtholdisulfanilides von der Formel $C_{22}H_{17}O_5S_2N_2Cl$ hinwiesen.

4·928 mg Substanz gaben 1·661 mg H_2O , 9·812 mg CO_2

5·955 mg " " 1·684 mg AgCl

5·941 mg " " 0·316 cm^3 N (31°, 748 mm).

Ber. für $C_{22}H_{17}O_5S_2N_2Cl$: C 54·00, H 3·73, N 5·73, Cl 7·25 %.

Gef.: C 54·30, H 3·77, N 5·87, Cl 7·00 %.

Die in vorliegender Arbeit verwendeten α -Naphtholsulfosäuren verdanken wir Spenden der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.