

Zur Kenntnis der β -Naphtholdisulfochloride

Von

Jakob Pollak, Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen
Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

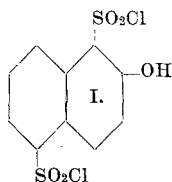
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphthol wurden seinerzeit in der Hauptsache zwei isomere Naphtholdisulfochloride erhalten¹, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten. Für das eine der beiden 2-Naphtholdisulfochloride (F. P. 111°) konnte bereits damals² die Formel eines 2-Naphthol-1,6-disulfochlorides festgelegt werden. Die Konstitution des zweiten isomeren 2-Naphtholdisulfochlorides (F. P. 177°) wurde nun in vorliegender Arbeit einwandfrei aufgeklärt.

Das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 177° entstand nämlich auch aus 2-Naphthol-5-sulfosäure sowie aus dem Kaliumsalze der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure in der Kälte, u. zw. in letzterem Falle unter Abspaltung der Carbäthoxygruppe. Durch diese zwei Darstellungsweisen erscheint für den einen der beiden Sulforeste die Stellung 5 erwiesen. Für den zweiten, bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphtholsulfosäuren eingeführten Sulforest konnte nach den bisher gemachten Beobachtungen a priori die Stellung 1 als wahrscheinlich angenommen werden, was durch die Feststellung, daß in dem fraglichen 2-Naphtholdisulfochloride eine Sulfogruppe durch konzentrierte Salzsäure abspaltbar war, erhärtet wurde. Daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur die in Stellung 1 befindlichen Sulfogruppen abspaltbar sind, ist schon in der Literatur bekannt. Bezüglich des 2-Naphthol-5-sulfochlorides wurde auch in vorliegender Arbeit experimentell bewiesen, daß es bei der oben angeführten Behandlung unverändert bleibt. Die aus dem fraglichen Disulfochloride entstandene 2-Naphtholmonosulfosäure konnte durch Carbäthoxylieren und nachheriges Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Übereinstimmung mit den Erwartungen in das auch aus 2-Naphthol-5-sulfosäure dargestellte 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid übergeführt werden. Das fragliche Disulfochlorid ist also das 2-

¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülneegg und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 187.

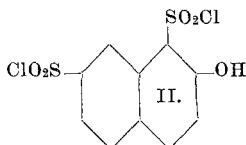
² J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 203.

Naphthol-1, 5-disulfochlorid. Mit dieser Konstitution (I) steht auch das Verhalten bei der Kuppelung der alkalischen Lösung des



Anilides in Übereinstimmung, da der hiebei entstehende Niederschlag nur schwach gefärbt ist. (Abnormale Kuppelung³ oder teilweise Verdrängung des in 1 befindlichen Substituenten.)

Ein weiteres 2-Naphtholdisulfochlorid (F. P. 169⁰, F. P. seines Anilides 233⁰) konnte im Verlaufe der vorliegenden Versuche erhalten werden, als die 2-Naphthol-7-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure längere Zeit in Reaktion gebracht wurde. Da bisher die Chlorsulfonsäure in β -Naphtholderivaten — eventuell neben anderweitiger Substitution — stets auch in Stellung 1 substituierend gewirkt hat, muß angenommen werden, daß dies auch bei vorliegendem Naphtholdisulfochloride der Fall ist, es folglich das 2-Naphthol-1, 7-disulfochlorid (II) darstellt. Diese Überlegung



diente auch bereits im D. R. P. 77.596, nach welchem aus 2-Naphthol-7-sulfosäure bei der Sulfurierung mit Chlorsulfonsäure die 2-Naphthol-1, 7-disulfosäure entsteht, zur Konstitutionsermittlung, indem aus der Abspaltbarkeit des einen Sulforestes mittels Salzsäure auf die Stellung 1 für denselben geschlossen wurde. Das nach diesem Patente hergestellte Kaliumsalz der 2-Naphtholdisulfosäure konnte auch durch Verseifung des vorher besprochenen 2-Naphtholdisulfochlorides vom F. P. 169⁰ erhalten werden. Zur einwandfreien Identifizierung der auf beiden Wegen dargestellten Kaliumsalze untereinander sowie zur Festlegung des Zusammenhanges mit dem aus 2-Naphthol-7-sulfosäure direkt erhaltenen Naphtholdisulfochloride führte der Mischschmelzpunkt der aus den beiden Kaliumsalzen mittels Chlorsulfonsäure neuerlich dargestellten 2-Naphtholdisulfochloride.

2-Naphthol-5- bzw. 6-monosulfosäure konnten analog zu der Vorschrift des oben zitierten Patentes bzw. durch entsprechende Abänderung derselben ebenfalls in Kaliumsalze von Naphtholdisulfosäuren übergeführt werden. Der Zusammenhang dieser Salze mit den — wie bereits in einer früheren Mitteilung⁴ bzw.

³ J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 316, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 786.

⁴ J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1923, S. 203.

im vorhergehenden Abschnitte beschrieben — aus 2-Naphthol-6- bzw. -5-sulfosäure bei energischerer Einwirkung von Chlorsulfonsäure hergestellten Naphtholdisulfochloriden wurde analog zu dem soeben besprochenen Vorgang ermittelt.

Das bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-4-sulfosäure entstandene, bisher nicht analysenrein erhaltene Chlorierungsprodukt wurde in ein 2-Naphtholdisulfanilid vom F. P. 290° übergeführt. Da Armstrong und W y n n e⁵ bereits vor längerer Zeit darauf hinwiesen, daß die bei der Sulfurierung von Naphtholen entstandenen Disulfoderivate die zwei Sulfogruppen nicht in Ortho-, Para- oder Peri-Stellung enthalten, dürfte die zweite Sulfogruppe in diesem Falle im Gegensatz zu den Befunden bei den isomeren Säuren sich nicht in Stellung 1 befinden. Die experimentelle Entscheidung bezüglich der Formel des vorliegenden Naphtholdisulfanilides steht noch aus.

Versuchsteil.

Bearbeitet von Alexander Schlesinger und Hans Stehner

1. Über das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F.P.177°.

Beim allmählichen Eintragen von 10 g 2-Naphthol-5-sulfosäure bei Zimmertemperatur in die zehnfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure und Ausgießen der hierbei sich verfärbenden Flüssigkeit auf Eis scheidet sich ein festes Sulfochlorid ab. Abgesaugt, auf einen Tonteller abgepreßt und mehrmals aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, liegt der konstante F. P. desselben bei 177°. Der Mischschmelzpunkt dieses Chlorides mit dem aus β -Naphthol mit Chlorsulfonsäure dargestellten Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177°⁶ ergab keine Depression, wies also auf die Identität der beiden Verbindungen hin. Auch das aus dem vorliegenden Disulfochloride auf üblichem Wege bereitete Anilid (F. P. 231°) konnte durch den Mischschmelzpunkt mit dem seinerzeit von β -Naphthol ausgehend erhaltenen Anilide vom gleichen F. P. identifiziert werden. Der Stickstoffwert des aus 2-Naphthol-5-sulfosäure hergestellten 2-Naphtholdisulfanilides stand mit der Formel eines 2-Naphtholdisulfanilides in guter Übereinstimmung.

4·824 mg Substanz gaben 0·276 cm³ N (20°, 734 mm).

Ber. für C₂₂H₁₈O₅S₂N₂: N 6·17 %.

Gef.: N 6·44 %.

Das bei der Behandlung von 2-Naphthol-5-sulfosäure in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester entstandene Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure wurde in die zehnfache Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure eingetragen. Wurde nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes in Wasser ausgegossen, so schied sich ein fast rein weißer, fester Körper ab, der, nach dem Absaugen und Trocknen aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, weiße Kristalle vom F. P. 99° gab. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid (F. P. 101°, siehe weiter unten) lag bei 100° und wies auf die Identität der beiden Produkte hin. Die Chlorsulfonsäure hatte also

⁵ Proc. Chem. Soc. London 133, 1890 (Ber. D. ch. G. 34, R. 718).

⁶ l. c.

bei kurzer Einwirkung auf das Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure ebenso wie Phosphorpentachlorid nur chlorierend gewirkt.

Der Hauptteil des chlorsulfonsauren Reaktionsgemisches schied bereits nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur Kristalle ab, die nach dem Absaugen und Trocknen in das Anilid übergeführt wurden, das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den F. P. von 225° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt des vorliegenden Anilides mit 2-Naphthol-1,5-disulfanilid (F. P. 231°) lag bei 227°, wies also auf die Identität der beiden hin. Es zeigte sich also, daß Chlorsulfonsäure bei längerer Einwirkung auf das Kaliumsalz der 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfosäure nicht bloß chlorierend, sondern auch unter Abspaltung der Carbäthoxygruppe substituierend gewirkt hatte.

Zum Zwecke der Konstitutionsermittlung wurden 1.5 g des aus 2-Naphthol-5-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure erhaltenen Naphtholdisulfochlorides vom F. P. 177° (I) anderthalb Stunden lang mit Salzsäure (70 Teile konzentrierte Salzsäure und 30 Teile Wasser) gekocht. Die verseifte klare Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, stark alkalisch gemacht und mit Chlorkohlensäureäthylester im Überschusse geschüttelt. Das hiebei ausgefallene, abgesaugte, mit Alkohol nachgewaschene und abgepreßte Carbäthoxyderivat gab mit der anderthalbmolaren Menge Phosphorpentachlorid, im Ölbad auf 130—140° erhitzt, auf Eis gegossen, ein Carbäthoxynaphtholsulfochlorid. Dieses zeigte nach dem Trocknen und mehrmaligen Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den F. P. 101° und konnte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem aus 2-Naphthol-5-sulfosäure durch Carbäthoxylieren mit Chlorkohlensäureäthylester und Chlorieren mit Phosphorpentachlorid erhaltenen und aus Schwefelkohlenstoff zur Konstanz umkristallisierten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid vom F. P. 101° identifiziert werden. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben mit dieser Formel übereinstimmende Werte.

4.669 mg Substanz gaben 1.446 mg H₂O, 8.438 mg CO₂.
0.1074 g „ „ 0.0492 g AgCl, 0.0816 g BaSO₄.

Ber. für C₁₃H₁₁O₅ClS: C 49.58, H 3.52, Cl 11.27, S 10.19%.
Gef.: C 49.29, H 3.47, Cl 11.33, S 10.43%.

Bei einem mit 3 g 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid analog unter Anwendung von Salzsäure durchgeführten Spaltversuche wurde das aus dem wasserlöslichen Reaktionsprodukte nach dem Verdampfen zur Trockne, Alkalischemachen und Schütteln mit Chlorkohlensäureäthylester erhaltene Carbäthoxyderivat, analog wie vorher beschrieben, der Einwirkung von Chlorsulfonsäure in der Kälte durch etwa 20 Stunden unterworfen. Das beim Ausgießen in Wasser erhaltene, durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigte Reaktionsprodukt zeigte den F. P. von 95° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt von 98° mit dem auf normalem Wege hergestellten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid (F. P. 101°) als identisch. Durch die konzentrierte Salzsäure konnte also diese Sulfogruppe (analog wie vorher durch ein Gemisch aus 70 Teilen Salzsäure und 30 Teilen Wasser) ebenfalls nicht abgespalten werden.

Zur Charakterisierung der 2-Naphthol-5-sulfosäure wurde aus dem aus ihr dargestellten 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid durch Erhitzen in ätherischer Lösung mit Anilin auf üblichem Wege das Anilid bereitet (aus Alkohol umkristallisiert, F. P. 188°). Das hiezu erforderliche Chlorid konnte aus dem 2-carbäthoxynaphthol-5-sulfosauren Kalium statt mit Hilfe von Chlorsulfonsäure auch durch Erhitzen mit der dreifachen Gewichts-

menge Phosphorpentachlorid und Ausgießen auf Eis erhalten werden. Das 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfanilid ergab, mit alkoholischer Lauge verseift, nach dem Verdampfen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, Trocknen des abgeschiedenen Anilides und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol eine konstant bei 186° schmelzende Verbindung, deren Analysenwerte mit den für das 2-Naphthol-5-sulfanilid berechneten übereinstimmen.

4·205 mg Substanz gaben 1·598 mg H_2O , 9·826 mg CO_2 .
 0·1323 g " " 0·0507 g H_2O , 0·3097 g CO_2 .
 4·842 mg " " 0·193 cm^3 N (14° , 742 mm).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3SN$: C 64·18, H 4·38, N 4·68%.
 Gef.: C 63·73, 63·85; H 4·25, 4·29; N 4·63%.

2. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-7-, -6-, -5- bzw. -4-sulfosäure.

Im Verlaufe der zur Aufklärung der Stellung der Substituenten im β -Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° ausgeführten Versuche wurde auch die 2-Naphthol-7-sulfosäure durch Behandlung mit Chlorsulfonsäure in ein Disulfochlorid übergeführt, welches, aus Schwefelkohlenstoff wiederholt umkristallisiert, den konstanten F. P. von 169° zeigte und mit dem aus β -Naphthol mit Chlorsulfonsäure dargestellten Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° eine starke Depression gab. Die Analysenwerte der vakuumkonstanten Verbindung standen mit den für ein 2-Naphtholdisulfochlorid (II) berechneten in guter Übereinstimmung.

4·554 mg Substanz gaben 0·780 mg H_2O , 5·854 mg CO_2 .
 0·0933 g " " 0·0778 g $AgCl$, 0·1292 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_6O_5Cl_2S_2$: C 35·18, H 1·77, Cl 20·79, S 18·80%.
 Gef.: C 35·06, H 1·92, Cl 20·63, S 19·02%.

Das aus diesem Disulfochloride wie üblich dargestellte Anilid zeigte, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. von 233° . Der Mischschmelzpunkt mit dem 2-Naphthol-1,5-disulfanilid vom F. P. 231° gab eine namhafte Depression. Die vakuumkonstante Verbindung gab mit einem 2-Naphtholdisulfanilid gut übereinstimmende Analysenwerte.

0·1270 g Substanz gaben 7·05 cm^3 N (22° , 755 mm).
 0·0987 g " " 0·1026 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_5S_2N_2$: N 6·17, S 14·12%.
 Gef.: N 6·38, S 14·28%.

Das vorliegende Anilid kuppelte mit diazotierten Basen nur sehr schwach, so daß es in Übereinstimmung mit den Angaben des D. R. P. Nr. 77.596, welches die Darstellung der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure aus 2-Naphthol-7-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure zum Gegenstand hat, als das entsprechende 2-Naphthol-1,7-disulfanilid angesehen werden kann.

2-Naphthol-7-sulfosäure wurde nach der Vorschrift des D. R. P. 77.596 (Neutralisation des Sulfurierungsgemisches mit Kalkmilch und nachheriges Umsetzen mit Kaliumkarbonat) in das Kaliumsalz der Naphtholdisulfosäure und dieses behufs Reinigung in das Bariumsalz übergeführt. Die Analysen des letzteren wiesen auf das Vorliegen eines Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (a) hin.

Die analoge Behandlung der 2-Naphthol-6-sulfosäure bzw. die Einwirkung der fünffachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure auf 2-Naphthol-5-sulfosäure ergaben ebenfalls die entsprechenden Naphtholdisulfosäuren, deren Bariumsalze (*b* bzw. *c*) auch auf das Vorliegen von Trisalzen hiniwiesen.

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (*a*):

4·900 mg Substanz gaben 3·416 mg BaSO₄ (Ba).
6·074 mg „ „ 5·342 mg BaSO₄ (S).

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,6-disulfosäure (*b*):

4·690 mg Substanz gaben 3·197 mg BaSO₄ (Ba).
5·956 mg „ „ 5·329 mg BaSO₄ (S).

Analyse des Tribariumsalzes der 2-Naphthol-1,5-disulfosäure (*c*):

4·708 mg Substanz gaben 3·237 mg BaSO₄ (Ba).
6·418 mg „ „ 6·065 mg BaSO₄ (S).

Ber. für C₂₀H₁₀S₄O₁₄Ba₃ (*a*, *b*, *c*): S 12·64, Ba 40·63%.

Gef. bei *a*: S 12·08, Ba 41·02%; bei *b*: S 12·29, Ba 40·11%; bei *c*: S 12·98, Ba 40·46%.

Aus 2-Naphthol-1,7-disulfochlorid (siehe oben) bzw. aus 2-Naphthol-1,6-7 und 1,5-disulfochlorid (siehe oben) schieden sich beim zweistündigen Kochen von je 3 g mit der Lösung der berechneten Menge Kalilauge in 80 cm³ Alkohol und nachherigem Erkalten die in Alkohol schwer löslichen Kaliumsalze der entsprechenden Naphtholdisulfosäure (*d*, *e*, *f*) in Form schöner Kristalle ab. Nach dem Nachwaschen mit Alkohol wurden die Salze aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; ihre Analysenwerte wiesen dann ebenfalls auf das Vorliegen von Trisalzen hin.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,7-disulfosäure (*d*):

4·730 mg Substanz gaben 2·996 mg K₂SO₄.
6·840 mg „ „ 7·913 mg BaSO₄.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,6-disulfosäure (*e*):

4·606 mg Substanz gaben 2·848 mg K₂SO₄.
6·400 mg „ „ 6·934 mg BaSO₄.

Analyse des Trikaliumsalzes der 2-Naphthol-1,5-disulfosäure (*f*):

4·688 mg Substanz gaben 2·880 mg K₂SO₄.
6·670 mg „ „ 7·660 mg BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₅S₂O₇K₃ (*d*, *e*, *f*): S 15·33, K 28·03%.

Gef. bei *d*: S 15·89, K 28·42%; bei *e*: S 14·88, K 27·75%; bei *f*: S 15·77, K 27·57%.

Der Zusammenhang der Salze der oben besprochenen Naphtholdisulfosäuren mit den bei intensiverer Einwirkung von Chlorsulfonsäure

erhaltenen Naphtholdisulfochloriden konnte einwandfrei festgestellt werden, indem die rohen Kaliumsalze der Naphtholdisulfosäuren bei der Chlorierung mit Chlorsulfonsäure jeweils die erwarteten Naphtholdisulfochloride ergaben.

In Übereinstimmung mit den Angaben des D. R. P. 77.596 und den früher angeführten Beobachtungen beim 2-Naphthol-1, 7-disulfanilid kuppeln auch die durch alkalische Verseifung der 2-Naphthol-1, 5- bzw. -1, 6-disulfochloride erhaltenen Alkalisalze der 2-Naphtholdisulfosäuren, nach dem Überführen des überschüssigen Ätzkalis in Karbonat, mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung nicht. Wurden jedoch die erwähnten Salze 2 Minuten lang mit verdünnter Salzsäure gekocht und erst dann mit Soda übersättigt und der Kuppelungsreaktion unterworfen, so trat im Falle der 2-Naphthol-1, 7- bzw. -1, 5-disulfosäure Farbstoffbildung unter Entstehung von orangeroten Farbstoffen ein, während die 2-Naphthol-1, 6-disulfosäure unter diesen Bedingungen noch immer nicht kuppelte. Diese letztgenannte Säure mußte erst mit konzentrierter Salzsäure 2 Minuten gekocht werden, worauf dann nach dem Übersättigen mit Soda eine Farbstoffbildung erzielt werden konnte.

Die 2-Naphthol-4-sulfosäure lag lediglich in Form einer Lösung vor. Der aus 100 g der Lösung beim Abdampfen verbleibende Rückstand wurde, analog wie vorher besprochen, mit Chlorsulfonsäure behandelt. Nach ungefähr achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure wurde in konzentrierte Salzsäure ausgegossen, der Rückstand getrocknet, dann mit Benzol extrahiert, wobei jedoch kein kristallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Der verbleibende amorphe Rückstand wurde auf dem üblichen Wege in das Anilid übergeführt. Nach dem Abdampfen des Äthers und Lösen des Rückstandes in Kalilauge wurde mit verdünnter Salzsäure das Anilid wieder ausgefällt, das nach dem wiederholten Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einen konstanten F. P. von 290° zeigte und bei der Analyse Werte gab, welche mit den für ein 2-Naphtholdisulfanilid berechneten in Übereinstimmung standen. Die Stellung des zweiten Sulforestes in dem mit Diazokomponenten kuppelnden Produkte konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

4.773 mg Substanz gaben 1.895 mg H₂O, 10.274 mg CO₂.

5.598 mg " " 0.336 cm³ N (18°, 744 mm).

Ber. für C₂₂H₁₆O₅S₂N₂: C 58.12, H 4.00, N 6.16 %.

Gef.: C 58.70, H 4.44, N 6.89 %.

Für die Überlassung der für die besprochenen Versuche erforderlichen Naphtholsulfosäuren sind wir der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft zu großem Dank verpflichtet.
