

# Zur Kenntnis der $\beta$ -Naphtholdisulfochloride

Von

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

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

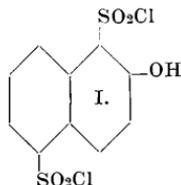
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\beta$ -Naphthol wurden seinerzeit in der Hauptsache zwei isomere Naphtholdisulfochloride erhalten<sup>1</sup>, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten. Für das eine der beiden 2-Naphtholdisulfochloride (F. P. 111<sup>0</sup>) konnte bereits damals<sup>2</sup> die Formel eines 2-Naphthol-1,6-disulfochlorides festgelegt werden. Die Konstitution des zweiten isomeren 2-Naphtholdisulfochlorides (F. P. 177<sup>0</sup>) wurde nun in vorliegender Arbeit einwandfrei aufgeklärt.

Das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 177<sup>0</sup> 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  $\beta$ -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-

<sup>1</sup> J. Pollak, E. Gebauer-Fülnegg und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 187.

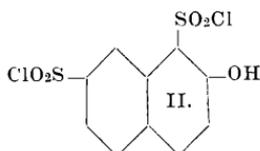
<sup>2</sup> J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 203.

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



Anilides in Übereinstimmung, da der hierbei entstehende Niederschlag nur schwach gefärbt ist. (Abnormale Kuppelung<sup>3</sup> oder teilweise Verdrängung des in 1 befindlichen Substituenten.)

Ein weiteres 2-Naphtholdisulfochlorid (F. P. 169°, F. P. seines Anilides 233°) 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  $\beta$ -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. 169° 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 Mitteilung<sup>4</sup> bzw.

<sup>3</sup> J. Pollak und E. Gebauer-Fülneegg, Monatsh. Chem. 50, 1923, S. 319, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 786.

<sup>4</sup> J. Pollak und E. Blumenstock-Halward, Monatsh. Chem. 49, 1923, 203, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, 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.  $290^{\circ}$  übergeführt. Da Armstrong und Wynne<sup>5</sup> 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 Stehno.

#### 1. Über das 2-Naphtholdisulfochlorid vom F. P. $177^{\circ}$ .

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  $177^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt dieses Chlorides mit dem aus  $\beta$ -Naphthol mit Chlorsulfonsäure dargestellten Naphtholdisulfochloride vom F. P.  $177^{\circ}$ <sup>6</sup> 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.  $231^{\circ}$ ) konnte durch den Mischschmelzpunkt mit dem seinerzeit von  $\beta$ -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  $0\cdot276$  cm<sup>3</sup> N ( $20^{\circ}$ , 734 mm).

Ber. für  $C_{22}H_{18}O_5S_2N_2$ : 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.  $99^{\circ}$  gab. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 2-Carbäthoxynaphthol-5-sulfochlorid (F. P.  $101^{\circ}$ , siehe weiter unten) lag bei  $100^{\circ}$  und wies auf die Identität der beiden Produkte hin. Die Chlorsulfonsäure hatte also

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

<sup>6</sup> 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 Naphtholdisulfchlorides 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 Ölbade 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 H<sub>2</sub>O, 8.438 mg CO<sub>2</sub>.

0.1074 g „ „ 0.0492 g AgCl, 0.0816 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>ClS: 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, Alkalischmachen 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-





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 H<sub>2</sub>O, 10·274 mg CO<sub>2</sub>.

5·598 mg „ 0·336 cm<sup>3</sup> N (18°, 744 mm).

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 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.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138\\_2b\\_Supp](#)

Autor(en)/Author(s): Pollak Jakob, Gebauer-Fülneegg Erich,  
Blumenstock Eugen

Artikel/Article: [Zur Kenntnis der  \$\beta\$ -Naphtholdisulfochloride. 83-89](#)