kuppeln alle zu *weniger als 1% in Orthostellung* in α -Naphtol¹⁾: Die Alkalinität spielt keine grosse Rolle. 2,6-Dibromanilin (als reines Diazoniumsulfat verwendet) kuppelt wie folgt:

<i>Kuppelung</i>	<i>Disazofarbstoff schwer löslich in Alkohol.</i>
mineralsauer	8,5%
essigsauer	18%
sodaalkalisch	15—20% !!
schwach laugenalkalisch	25%
stark laugenalkalisch	27,5%

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, März 1921.

Über die erschöpfende Sulfuration des Naphtalins

von

Hans Eduard Fierz und Fritz Schmid.

(31. III. 21.)

Armstrong und *Wynne*²⁾ haben in einer Reihe von ausgezeichneten Untersuchungen gezeigt, dass Sulfogruppen in den Naphtalinkern niemals zueinander in ortho-, para- oder peri-Stellung eintreten können. Aus dieser Regel würde sich ergeben, dass bei der erschöpfenden Sulfuration des Naphtalins nur zwei Endprodukte auftreten können, nämlich die Trisulfosäure 1,3,6 (I) und die Tetrasulfosäure 1,3,5,7 (II):

¹⁾ Über den Nachweis des 2,1-Amidonaphtols siehe *Liebermann*, A. **183**, 249 (1876); **211**, 55 (1882) und Diss. *H. Brütsch*, Zürich 1921.

²⁾ Proc. of. chem. Soc. 1885—1895.

³⁾ Je nachdem man zu zählen beginnt, kann man diese Derivate auf ganz verschiedene Arten bezeichnen: z. B. 1,3,6 = 2,5,7 = 2,4,7 etc.

Nun existiert in der Literatur eine Angabe¹⁾, welche behauptet, dass neben diesen Säuren noch eine weitere Tetrasulfosäure entstehe, nämlich jene von *Senhofer*²⁾, welche erhalten wird, wenn Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf hohe Temperatur (260°) erhitzt werde. Diese Angabe ist leider kritiklos in die Lehrbücher übergegangen, so dass es nicht möglich war, a priori zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zwei oder drei, eventuell mehrere isomere Tetrasulfosäuren entstehen.

Diese Frage ist für den Techniker von Wichtigkeit, da er wissen sollte, was bei der Darstellung z. B. der Amidonaphtol-disulfosäure 1,8,3,6 (H-Säure) für Nebenreaktionen entstehen, und besonders, wie sich die eine, eventuell mehrere Tetrasulfosäuren des Naphtalins gegen Salpetersäure verhalten.

Wir haben daher die verschiedenen in Frage kommenden Sulfosäuren in der Form von Salzen und ihrer Sulfochloride dargestellt und dabei Folgendes gefunden:

1. Es entsteht bei der energischen Einwirkung von anhydridhaltiger Schwefelsäure auf Naphtalin immer ein Gemisch der 1,3,6-Trisulfosäure und der 1,3,5,7-Tetrasulfosäure.

2. Die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure gibt ein Bariumsalz, das dimorph ist. Der Umwandlungspunkt ist ca. 30°. Oberhalb krystallisiert das Salz mit 8 Mol. Wasser, unterhalb 30° mit 14 Mol. Wasser (siehe experimenteller Teil). Die beiden Salze geben identische Tetrasulfochloride, Smp. 261—262° C.

3. Neben diesen beiden Sulfoderivaten entstehen keine hochsulfurierten Produkte.

Die Regel von *Armstrong* und *Wynne* gilt für das System Naphtalin-Schwefelsäure + Anhydrid ohne jede Einschränkung. Die Angabe des D.R.P. 79054 (By) ist unrichtig. Es kann nur die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure entstehen.

4. Die Tetrasulfosäure 1,3,5,7 bildet sich ausserordentlich leicht. Sie ist gegen Salpetersäure vollkommen passiv. Die scheinbaren Verluste bei der H-Säurefabrikation beruhen auf der Bildung der Tetrasulfosäure, neben oxydativer Zerstörung des Naphtalins.

5. Die 1,3,6-Trisulfosäure ist Endprodukt, wie nach der Regel von *Armstrong* zu erwarten war. Selbst ein grosser Überschuss von SO₃ bewirkt keine Abnahme schon gebildeter 1,3,6-Säure. Dagegen

¹⁾ D. R. P. 79 054 (By).

²⁾ M. 3, 112 (1882).

bildet sich bei zu schwachem Oleum, offenbar durch Umlagerung, sehr leicht die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure.

6. Um zur 1,3,6-Trisulfosäure zu gelangen, kann man also zwei Wege einschlagen. Entweder über die 2,5-Disulfosäure (= 1,6) oder über die 2,7-Disulfosäure (= 3,6).

Beide Methoden sind technisch.

7. Als wichtigstes Ergebnis betrachten wir die Tatsache, dass immer neben Tetrasulfosäure wechselnde, oft kleine Mengen Disulfosäure (2,7-Säure; 1,6-Säure) unverändert bleiben, ein Beweis, dass sich diese gerade für die Technik wichtigen Säuren nur schwierig zur 1,3,6-Trisulfosäure weitersulfurieren lassen.

8. Es ist uns nicht gelungen, neben der Nitronaphtalin-trisulfosäure 1,3,6,8 eine andere Nitrosäure zu erkennen, womit wir aber nicht behaupten, dass gar keine isomere Nitrotrisulfosäure gebildet werde. Wir halten aber dafür, dass kein Isomeres, oder dann nur sehr kleine Mengen gebildet werden.

9. Die Nitrotrisulfosäure wurde das erste Mal isoliert und charakterisiert

$$K = 0,095^1).$$

Experimenteller Teil.

Das Naphtalin wurde auf zwei prinzipiell verschiedene Arten sulfuriert. Erstens nach den Angaben von *Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie (S. 15). Diese Methode (1) wurde dann noch etwas modifiziert (1a), indem ein grosser Oleumüberschuss verwendet wurde.

1. 64 Naphtalin + 70 H_2SO_4 100 % + 30 gr H_3SO_4 100 %
+ 230 gr Oleum 64 % SO_3 ;

1a. Wie 1, aber 320 gr Oleum 64 % SO_3 .

¹⁾ *Fierz* und *Weissenbach*, *Helv.* **3**, 309 (1920).

2. 64 gr Naphtalin wurden unter 35° in $100 \text{ H}_3\text{SO}_4$ 100 % + 230 gr Oleum 64 % SO_3 vorsichtig eingetragen und nach 15 Stunden bei 20° auf 160° während einer Stunde erwärmt. Die Mengenverhältnisse waren also im Falle 1 und 2 die gleichen. Genau gleich wurde für 2a verfahren, wobei die gleichen Mengenverhältnisse wie bei 1a angewandt wurden.

Aus den Sulfurationsgemischen wurden durch Eingiessen in Wasser und Neutralisation mit Bariumcarbonat die „Gesamt-Bariumsalze“ hergestellt. Es wurden erhalten zwischen 263 und 296 gr Bariumsalze, während für das trisulfosaure Naphtalin theoretisch 300 gr pro $\frac{1}{2}$ Mol. Naphtalin zu erwarten ist. Die Ausbeute wäre demnach zwischen 87 und 92 % der Theorie. Der Rest des Naphtalins liegt als Disulfosäure vor, oder ist vollständig zerstört.

Chlorierung der Salze.

Da sich besonders das Bariumsalz der Tetrasulfosäure ausserordentlich schwierig chlorieren lässt, so wurden immer die Natriumsalze hergestellt. (Umsetzung mit Soda in wässriger Lösung.)

1 Teil scharf getrocknetes Natriumsalz wurde mit 2 Teilen PCl_5 und 3 Teilen POCl_3 neun Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dann wurde auf Eis gegossen, eine Stunde verrührt, filtriert und bei 40° getrocknet. Die Ausbeute betrug 85—95 % der Theorie.

Trennung der Chloride.

Methode 1 und 1a ergaben Rohchloride vom Smp. ca. $170\text{--}186^{\circ}$. (Viel 1,3,6-Trichlorid Smp.: $190\text{--}191^{\circ}$.)

Methode 2 und 2a ergaben Rohchloride vom Smp. ca. $210\text{--}228^{\circ}$. (Viel 1,3,5,7-Tetrachlorid: Smp. $261\text{--}262^{\circ}$.)

1. Die trockenen Chloride wurden zuerst mit Eisessig kalt extrahiert, wobei die Dichloride entfernt werden.

2. Rückstand wurde mit Eisessig (vierfache Menge) aufgeköcht und heiss filtriert; es geht 1,3,6-Chlorid in Lösung.

3. Rückstand fast reines 1,3,5,7-Tetrachlorid, als einzige schwerlösliche Komponente. Niemals konnte eine andere Tetrasulfosäure beobachtet werden.

Genauere Angaben über die Trennung finden sich in der Dissertation des Herrn Dr. Fritz Schmid (Zürich 1920).

Beispiele von Analysen.

Methode 1 (nicht erschöpfend)	Rohchlorid Smp. 175°	1,3,5,7-Tetrachlorid 5,1%	1,3,6-Trichlorid 54,8%	Disulfochloride Smp. 148° Smp. 160° 15%	Isoliertes Dichlorid Smp. 147—148° = Gemisch
Methode 1a.	184—186°	19,5%	52,1%	5,6%	158—160° Prismen = 2,7-Dichlorid !!
II. kalt nicht erschöpfend	162—165°	33,8%	12%	21%!	Smp. 147—148
IIa	215—228°	42%	12%	8%	?

Immer entzieht sich ein Teil der Tetrasäure der vollkommenen Chlorierung. Wir schätzen, dass sich nur 60 % des tetrasulfosauren Natriumsalzes überhaupt vollständig chlorieren lässt, so dass jedenfalls die Zahlen für das Tetrachlorid um 50—60 % zu erhöhen sind (z. B. statt 42 % mindestens 65—70 %). Versuche mit reinem tetrasulfosaurem Natriumsalz stützen diese Annahme.

Das Bariumsalz der 1,3,5,7-Naphtalintetrasulfosäure wurde wie folgt erhalten: Naphtalin wurde nach einer der angegebenen Methoden sulfuriert (vorzugsweise 2a). Die sich nach einem Tage ausscheidenden Krystalle wurden über Asbest abgesaugt und mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, dann der weisse Kuchen, bestehend aus feinen Nadeln, in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert und vom Bariumsulfat abfiltriert. Die klare Lösung ergab beim Eindunsten bei 35° als Hauptfraktion derbe, körnige, durchsichtige Krystalle mit sechsseitigen Flächen, die oft zu Zwillingen verwachsen sind. Die Krystalle werden oft 0,5 cm im Durchmesser gross. Mikroskopisch wurde nur diese Krystallform beobachtet. Die Krystalle sind vollständig luftbeständig.

2,6438 gr Subst. verloren bei 155° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

0,4211 gr H₂O = 15,92% = 7,6 Mol. H₂O

Ba₂(C₁₀H₄(SO₃)₄) + 8 H₂O Ber. H₂O 16,86%

0,8268 gr Subst. wasserfrei gaben 0,5354 gr BaSO₄ Ba 38,11%

Die obige Formel verlangt „ 38,22%

Wenn die wässerige Lösung des Bariumsalzes bei 20° verdunstet, so scheiden sich oft 2—4 cm lange, glasklare, abgestumpfte Prismen aus. Diese verwitern rasch an der Luft. Sie sind identisch mit dem Bariumsalz von *Senhofer* loc. cit. Frisch analysiert wurden folgende Zahlen erhalten:

0,6462 gr Subst. gaben 0,1547 gr Wasserverlust = 23,94 %	
0,7420 gr Subst. (wasserfrei) gaben 0,4764 gr Ba	Ba 37,77 %
$\text{Ba}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3)_4) + 13 \text{H}_2\text{O}$	H_2O 23,94 %
$\text{Ba}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3)_4)$	„ 38,22 %

Da, wie aus der Analyse hervorgeht, nicht alles Wasser ausgetrieben werden kann, folgt aus den Zahlen, dass bei 15—20° das Bariumsalz der 1,3,5,7-Naphtalintetrasulfosäure mit 14 Mol. Wasser krystallisiert.

Der Bimorphismus des vorliegenden Salzes kann auch leicht durch gegenseitige Überführung in die beiden Formen bewiesen werden (siehe S. 382).

Die Tetrasulfosäure wird ferner weder mit konzentrierter Salpetersäure noch mit sogen. Mischsäure nitriert, indem aus den Gemischen das unveränderte Bariumsalz wiedergewonnen wurde.

Darstellung der 1,3,6,8-Nitrotrisulfosäure des Naphtalins.

Wenn man das Nitriergemisch, erhalten z. B. nach den Angaben von *Fierz*, „Farbenchemie“, S. 15ff., mit so viel Wasser versetzt, dass eine Säure von ca. 60 % H_2SO_4 entsteht, dann scheidet sich beim Abkühlen die Säure in der Form von feinen gelben Nadeln aus. Durch wiederholtes Umlösen in ganz wenig Wasser und Sättigen mit Salzsäuregas erhält man die Säure leicht schwefelsäurefrei in der Form von fast weissen, hygroskopischen Nadelchen. Diese verlieren im Exsiccator einen Teil des Krystallwassers. Frisch hergestellt, enthält die Säure ca. 77 % reine Säure und 23 % Wasser. Im Exsiccator über Calciumchlorid bei 20 mm Quecksilberdruck, steigt der Gehalt an Nitrotrisulfosäure auf ca. 83,5 %.

Die Nitrotrisulfosäure in 4-proz. wässriger Lösung ist gegen Kochen (fünf Stunden) vollkommen beständig, auch unter Zusatz von 5 cm³ konz. Salzsäure auf 50 cm³ Lösung konnte keine Veränderung bemerkt werden. Bariumchlorid zeigt keine freie Schwefelsäure an.

Es wurden vier Salze der Nitrotrisulfosäure dargestellt.

Das Bleisalz bildet orangegelbe, derbe, kurze Nadeln, die warzig verwachsen sind. Das Salz ist mässig löslich in Wasser und verwitert an der Luft.

Frisch bereitet enthält das Salz 8 Molekeln Krystallwasser.

1. 1,4240 gr Subst. verloren bei 150° 0,2364 gr H₂O = 16,60% = 8,0 Mol. H₂O
2. 4,6240 gr lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,4506 gr Wasser = 9,74% oder = 4,3 Mol. H₂O
3. Im Exsiccator getrocknetes Salz:
 3,6966 gr Subst. verloren bei 150° 0,1952 gr = 5,28% = 2,22 Mol. Wasser
 1,8688 gr bei 150° getrocknetes Bleisalz gaben 1,1632 gr PbSO₄ Pb 42,51%
 Berechnet für [C₁₀H₄(NO₂)(SO₃)₃]₂ Pb₃ Pb 43,10%

Das Bariumsalz krystallisiert in gelben, halbkugeligstrahlig angeordneten Nadeln. Das Krystallwasser wird leicht abgegeben.

1. 0,6704 gr Subst. (frisch) verloren bei 150° 18,89% = 8,00 Mol. H₂O
2. 0,8495 gr Subst. (lufttrocken) verloren bei 150° 12,21% = 4,50 Mol. H₂O
3. 2,7938 gr Subst. (exsiccator trocken) verloren bei 150° 9,60% = 3,61 Mol. H₂O
 1,3606 gr Subst. (trocken) gaben 0,7582 gr BaSO₄ Ba 33,03%
 [C₁₀H₄(NO₂)(SO₃)₃]₂ Ba₃ erfordert „ 33,44%

Das Natriumsalz krystallisiert mit 6 Mol. Wasser und ist luftbeständig. Es erscheint in der Form von derben, orangegelben Nadeln oder Prismen.

- 1,0687 gr Subst. verloren bei 150° 18,70% Wasser = 6,11 Mol. H₂O
 0,5672 gr Subst. (wasserfrei) gaben 0,2535 gr Na₂SO₄ Na 14,47%
 C₁₀H₄(NO₂)(SO₃ · Na)₃ entspricht „ 14,40%

Das Anilinsalz bildet in heissem Wasser lösliche, feine, weisse Nadeln, die zentriscch angeordnet sind. Es krystallisiert mit 2½ Mol. Wasser und ist in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich.

- 0,8139 gr Subst. verloren bei 120° 6,52% = 2,66 Mol. H₂O
 0,8416 gr Subst. verloren bei 120° 6,12% = 2,50 Mol. H₂O

Eine Verbrennung, deren Gewichtszahlen der Kürze halber nicht gegeben werden, gab:

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
 Zürich, März 1921.