

Das Kupfersalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Cu + 6 H_2O$ bildet türkisblaue glitzernde Blätter, die bei 180° 6 Mol. Wasser verlieren, wobei das Salz orange gelb wird.

0,1415 gr Subst. verloren 0,0246 gr Wasser = 18,65 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 18,45 %

Bei längerem Erhitzen nimmt das Gewicht wieder etwas zu, was jedenfalls einer Sauerstoffaufnahme zuzuschreiben ist.

Das Kadmiumsalz $(C_{10}H_7SO_3)_2Cd + 6 H_2O$ bildet ebenfalls wie das Zinksalz Blättchen, die 6 Mol. Wasser enthalten.

0,2011 gr Subst. verloren bei 175° 0,0339 gr Wasser = 16,86 %
Ber. für 6 Mol. Wasser = 17,03 %

Es wurden auch die Natrium-, Calcium-, Strontium-¹⁾ und Bariumsalze hergestellt, die den bisherigen Angaben vollkommen entsprechen²⁾.

Zürich, Organisch-technisches Laboratorium
der Eidgen. Technischen Hochschule. November 1919.

Über die Einwirkung von wässrigem Aetznatron auf die α -Naphthylaminmonosulfosäuren

von

Hans Eduard Fierz.

(24. I. 20)

Die Natronschmelze der verschiedenen Naphthylaminmonosulfosäuren ist in Patenten und sonstigen Veröffentlichungen beschrieben, aber in ganz seltenen Fällen finden sich Angaben über den quantitativen Verlauf derartiger Reaktionen. Meistens begnügt sich der Erfinder zu behaupten, dass die Ausbeute vorzüglich sei, oder dass man eine gewisse Substanz erhalte. Nir-

¹⁾ Krystallisiert mit 2 H_2O .

²⁾ Siehe *Beilstein*, II. 201 (1904).

gends ist über die erhaltenen Mengen genaueres gesagt und über die Nebenreaktionen schweigen sich die Veröffentlichungen meistens vollständig aus. In seltenen Fällen wird behauptet, dass man durch Variation der Bedingungen ein anderes Resultat erhalte, wie z. B. in dem bekannten D. R. P. 69 722, wo nebenbei erwähnt wird, dass beim Erhitzen der Naphtylamintrisulfosäure-1,3,6,8 mit 5%iger Natronlauge „unter hohem Druck“ die Dioxynaphtalindisulfosäure-1,8,3,6 entstehe, während bei Erhitzen auf 185° im offenen Tiegel mit konzentriertem Ätznatron die Amidonaphtoldisulfosäure-1,8,3,6 entstehe. Daneben gibt es eine ganze Anzahl von Patenten, aus denen hervorgeht, dass hochkonzentriertes Alkali eine Amidogruppe intakt lässt, während verdünntes Alkali diese durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht aus der Naphtylaminsulfosäure-1,8 mit Ätzkali hoher Konzentration das 1,8-Amidonaphtol, während verdünntes Ätznatron daraus 1,8-Dioxynaphtalin erzeugt. Es liegt auf der Hand, dass derartige Reaktionen niemals nur in einer Richtung verlaufen, sondern neben einer Hauptreaktion immer noch verschiedene Nebenreaktionen vor sich gehen werden, zum Schaden der gewünschten Hauptreaktion. Es wäre aus diesem Grunde auch ziemlich aussichtslos, die verschiedenen Reaktionsprodukte bei komplizierten Naphtylaminsulfosäuren quantitativ zu bestimmen und es wurde daher versucht, wenigstens in den einfachsten Fällen einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu bekommen. Als einfachste Beispiele habe ich folgende Naphtylaminsulfosäuren der Alkalischmelze unterworfen:

1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-; und zum Vergleich die ganz reinen Naphtalinsulfosäuren α und β .

Diese Sulfosäuren wurden schon verschiedentlich mit schmelzendem Alkali behandelt und je nach den Versuchsbedingungen ganz verschiedene Endprodukte erhalten.

Die Einwirkung des Alkalis kann nach unseren Kenntnissen drei verschiedene Wirkungen hervorrufen. Die Sulfo-Gruppe kann durch die OH-Gruppe ersetzt werden, oder auch durch Wasserstoff. Die Aminogruppe kann ihrerseits durch die OH-Gruppe ersetzt werden, dagegen ist uns kein Fall bekannt, dass sie durch Einwirkung wässriger Laugen durch Wasserstoff ersetzt würde. Es steht also zu erwarten, dass aus einem gegebenen Material ganz verschiedene Körper erhalten werden, ja, dass diese meistens mit- und nebeneinander entstehen. Man kann

bei der Alkalischemelze der α -Naphtylaminsulfosäuren folgende Substanzen erwarten:

α -Naphtol, Amidonaphtol, Dioxynaphtalin und α -Naphtylamin. In der Tat sind alle vier genannten Körper in verschiedenen Mengenverhältnissen beobachtet worden, neben unverändertem Ausgangsmaterial, falls die Temperatur, oder die Reaktionsdauer ungenügend bemessen wurde. In gewissen Fällen, und zwar ist das ganz besonders bei Kalilauge der Fall, treten neben der Hydrolyse Oxydationen auf, die zu Polyoxynaphtalinen führen. Hochkonzentriertes Alkali wirkt in dieser Beziehung weniger energisch als verdünntes, und die Schmelztemperatur muss über 200° betragen, damit diese Nebenreaktion deutlich wird. Es entstehen stark grünfluoreszierende Körper, deren Analyse nicht gelungen ist, da sie rasch verharzen. Vermutlich bilden sich aus den entstandenen Trioxynaphtalinen (Tetra?) die Harze, welche man bei der Alkalischemelze der Naphtylaminsulfosäuren immer beobachtet. Genaueres ist nicht darüber auszusagen, da keine quantitative Titriermethode für derartige Oxykörper bekannt ist¹⁾.

Die Arbeitsweise war die folgende:

Die freie Naphtylaminsulfosäure wurde mit der Natronlauge innig gemischt und im Rotierautoklaven, wie er an anderem Orte²⁾ beschrieben ist, unter stetem Rühren mit direkter Flamme sorgfältig erhitzt. Druck und Temperatur wurde genau abgelesen und etwaige Differenzen, die sich in den beiden Daten zeigten, durch Kontrolle des Manometers und des Thermometers aufgeklärt. Es ist nicht leicht, derartige Schmelzen genau zu regulieren, und oft mussten viele Versuche gemacht werden, bis gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden. Die Genauigkeit ist natürlich nicht mit jenen der quantitativen Analyse zu vergleichen. Immerhin gelingt es bei einiger Übung Werte zu erhalten, welche innerhalb 3—5 % mit Sicherheit stimmen. Die Aufarbeitung der erhaltenen Schmelzen geschah nach einem einfachen Schema. Zuerst wurde, wenn vorhanden, das unlösliche Natriumsalz der unveränderten Sulfosäure abfiltriert. Dann wurde das Naphtylamin mit Äther vorsichtig (Emulsionen!) drei Mal extrahiert, darauf mit Kohlendioxyd gesättigt und Amidonaphtol oder Naphtol

¹⁾ Auch m-Kresol kann sich bilden.

²⁾ Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

ausgezogen, worauf das Dioxynaphtalin mit Salzsäure gefällt wurde. Die Lösung enthielt nun Naphtolsulfosäure und nur noch wenig Dioxynaphtalin, das mit Äther vollkommen entfernt wurde, worauf die verschiedenen Naphtalinderivate mit Nitrit in salzsaurer Lösung, oder durch Kuppeln mit 0,5-n. Phenyl diazoniumchlorid bestimmt wurden. Immer fielen die Werte unter 100 % aus, da beträchtliche Mengen an Harz gebildet wurden. Dieses, als Polyoxynaphtalin zu den erhaltenen Resultaten dazu gezählt, ergab meistens einen Wert von gegen 100 %. Die erhaltenen Werte aus über 200 Schmelzen finden sich in den Dissertationen von *G. Schudel*, Zürich (1919) und *Raoul v. Muralt*, Zürich (1919) eingehend beschrieben. Die Naphtylaminsulfosäuren werden in verdünnter Salzsäurelösung mit n. Natriumnitrit titriert. Kaliumjodidstärkepapier von bekannter Empfindlichkeit diente als Indikator. Das Naphtol und die Naphtolsulfosäuren wurden mit Phenyl diazoniumchlorid in essigsaurer bzw. alkalischer Lösung bestimmt¹⁾. Das Dioxynaphtalin wird ebenfalls durch essigsäures Phenyl diazonium bestimmt, wobei man den entstehenden Niederschlag verschiedene Male mit Natronlauge auflösen und mit Essigsäure fällen muss, da viel Dioxynaphtalin niedergerissen wird (Tüpfelprobe).

Die erhaltenen Daten sind der Übersichtlichkeit halber auf Tafeln in Kurven aufgezeichnet, wodurch ein langer Kommentar überflüssig ist.

Festgestellt wurde folgendes:

In keinem Falle verläuft die Reaktion mit verdünntem Alkali auch nur annähernd quantitativ nach einer Richtung.

1. Die Naphtylaminsulfosäure-1,4 (Naphthionsäure) gibt folgende Reaktionsprodukte (vergl. Fig. 1—4):

- a) α -Naphtol bis zu 59 %;
- b) *Nevile-Winthersäure* (Naphtolsulfosäure-1,4) bis zu 54 %, welche mit der Zeit in α -Naphtol und Harze verwandelt wird;

c) Spuren von Dioxynaphtalin-1,4 (Naphthydrochinon), welches schon *Witt* und *Kaufmann*²⁾ beobachteten, ohne dessen Natur zu erkennen.

¹⁾ Siehe auch die Diss. von *G. Schudel*, Zürich (1919).

²⁾ B. 24, 3157 (1891).

Fig. 1. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.
4 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{20}$ Mol. NaOH 100% ige).

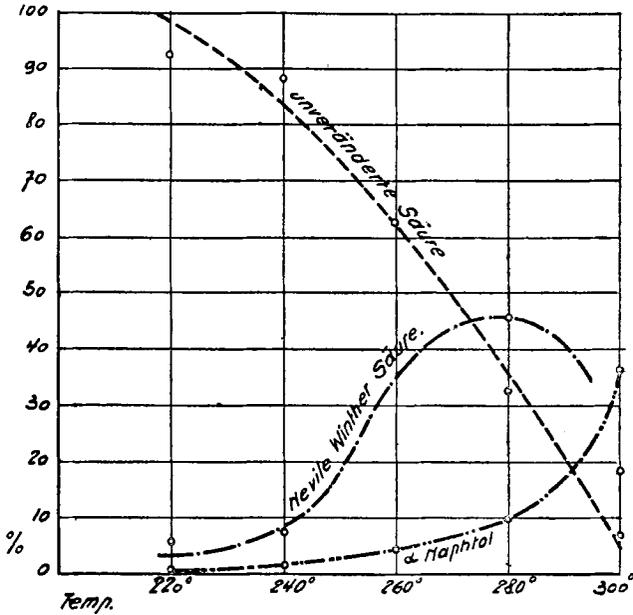


Fig. 2. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.
4 Stunden 50% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige).

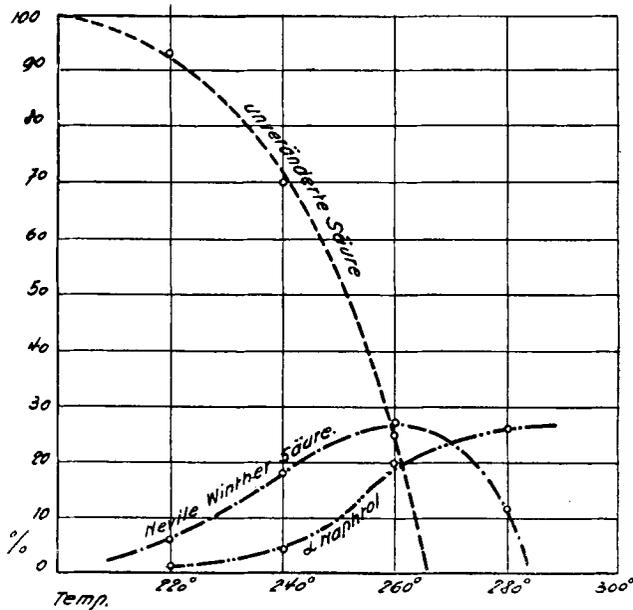


Fig. 3. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.

4 Stunden 20% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige)

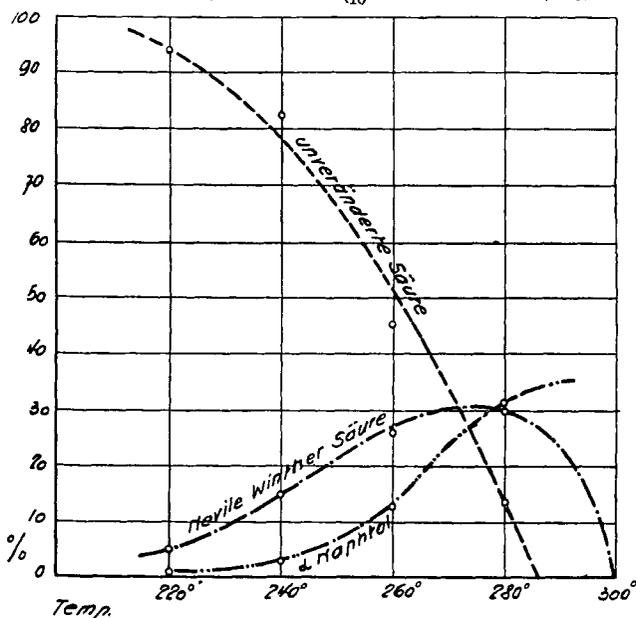
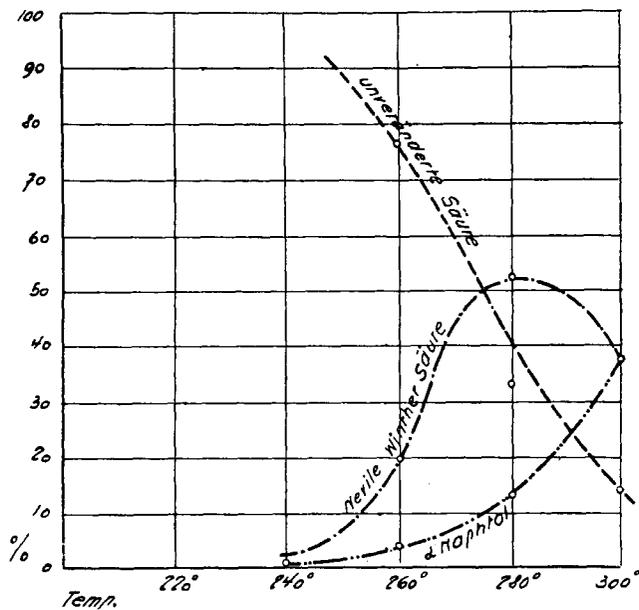


Fig. 4. Naphthionsäure $\frac{1}{20}$ Mol.

3 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{10}$ Mol. NaOH 100% ige)



Es konnte keine Spur von Naphtylamin gefunden werden.

2. Die Naphtylaminsulfosäure-1,8¹⁾ gibt folgende Resultate (s. Fig. 5—8):

- a) Dioxynaphtalin als Hauptprodukt bis zu 46,6% (man kann bei sehr raschem Erhitzen bis zu 70 % kommen);
- b) Naphtylamin bis zu 32,5 %;
- c) Naphtolsulfosäure-1,8, welche durch verdünntes Alkali nur spurenweise in Dioxynaphtalin verwandelt wird;
- d) Spuren von Amidonaphtol-1,8. Dieses wird durch verdünntes Ätznatron verharzt und nicht in Dioxynaphtalin-1,8 verwandelt. Daraus folgt, dass sich das Dioxynaphtalin, da es sich weder aus der Naphtolsulfosäure, noch aus dem 1,8-Amidonaphtol bildet, durch Hydrolyse der Naphtylaminsulfosäure entstehen muss, wobei beide Substituenten gleichzeitig ersetzt werden müssen. Dagegen bildet sich 1,8-Dioxynaphtalin aus der 1,8-Naphtolsulfosäure durch konzentriertes schmelzendes Kali bei ca. 230° in einer Ausbeute von gegen 65 %.

3. Die Naphtylaminsulfosäure-1,5 gibt folgendes Resultat (siehe auch Fig. 9 und 10):

- a) Dioxynaphtalin-1,5 bis zu 60,2 %;
- b) Amidonaphtol-1,5 bis zu 52,4 %;
- c) Naphtylamin bis zu 7,8 %;
- d) Wahrscheinlich sehr wenig Naphtolsulfosäure-1,5.

4. Die Naphtylaminsulfosäure-1,6 gab:

- | | |
|---|---|
| 1. Schmelze mit 20-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: | 2. Schmelze mit 50-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: |
| a) Unveränderte Säure 37 %; | a) Unveränderte Säure ?; |
| b) α -Naphtylamin 0,3 %; | b) α -Naphtylamin 3 %; |
| c) Naphtolsulfosäure 1,5(?) 49 %; | c) Naphtolsulfosäure 1,5(?) 47 %; |
| d) Spuren v. 1,6-Amidonaphtol; | d) Spuren v. 1,6-Amidonaphtol; |
| e) Dioxynaphtalin-1,6. | e) Dioxynaphtalin-1,6 17 %. |

¹⁾ Siehe auch die Diss. von *Raoul v. Muralt*, Zürich 1919.

Fig. 5. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
3. Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

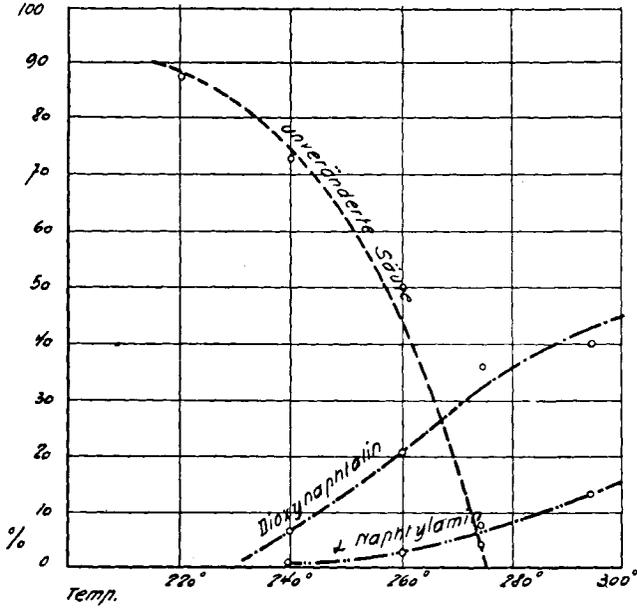


Fig. 6. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 20% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

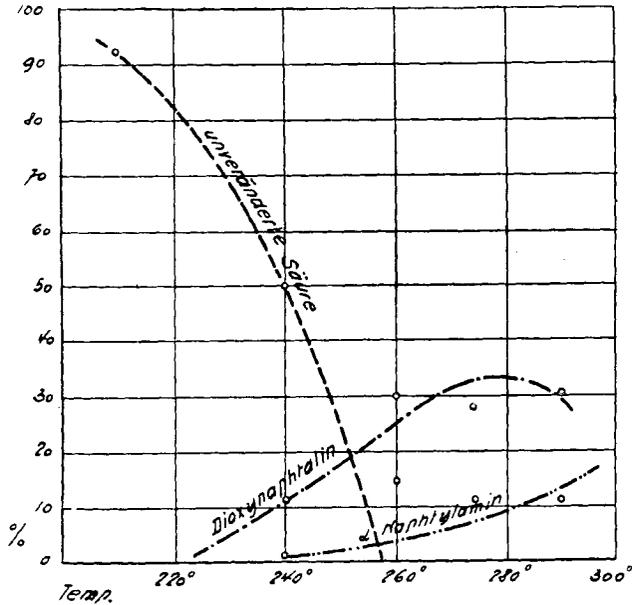


Fig. 7. 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann) $\frac{1}{20}$ Mol.
6 Stunden 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

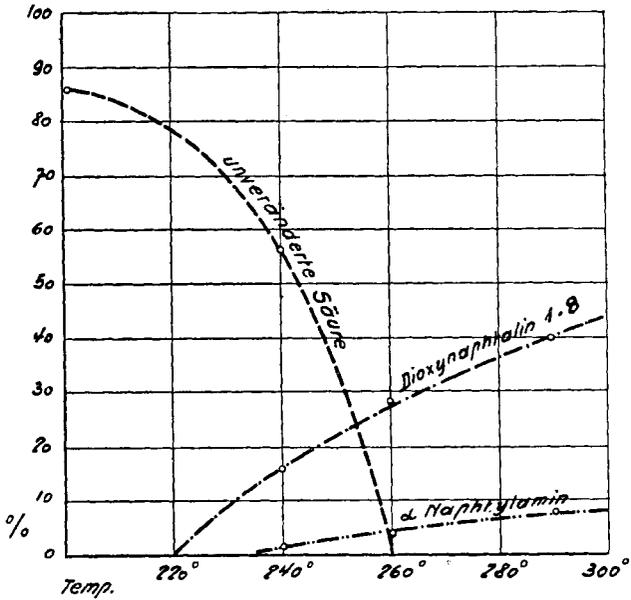


Fig. 8. Stundendiagramm! 240° C.
1,8-Naphtylaminsulfosäure $\frac{1}{20}$ Mol. 10% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ige)

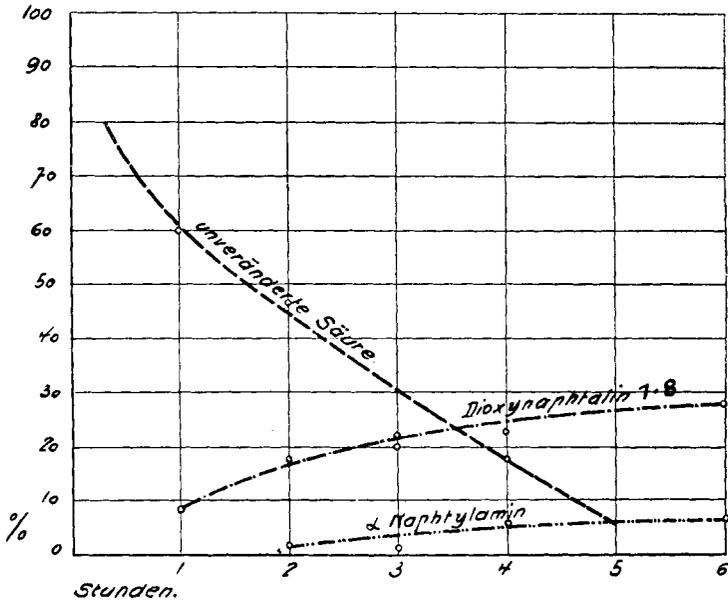


Fig. 9. 1,5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 30% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ig)

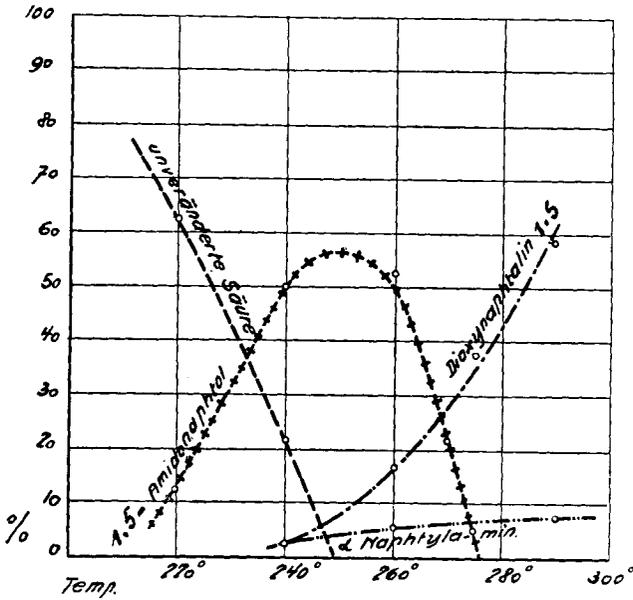
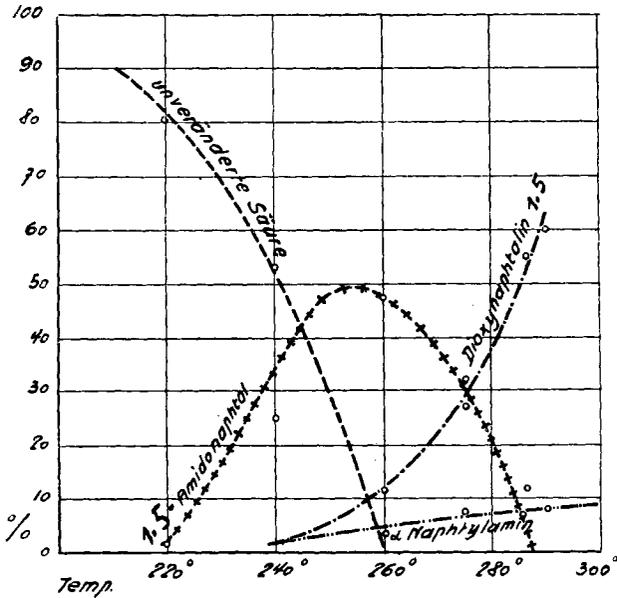


Fig. 10. 1,5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent) $\frac{1}{20}$ Mol.
3 Stunden 50% ige NaOH ($\frac{1}{4}$ Mol. NaOH 100% ig)



5. Die Naphtylaminsulfosäure-1,7 gab:

- | | |
|---|---|
| 1. Schmelze mit 20-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: | 2. Schmelze mit 50-prozentigem NaOH 3 Stunden 260°: |
| a) Unveränderte Säure 55 %; | a) Unveränderte Säure 9,9 %; |
| b) Dioxynaphtalin-1,7 3 % (?); | b) Dioxynaphtalin-1,7; Spuren |
| c) Amidonaphtol-1,7 4,8 %; | c) Amidonaphtol-1,7 37,7 %; |
| d) Naphtolsulfosäure-1,7 37 % (?). | d) Naphtolsulfosäure-1,7 40 %?
vielleicht mit etwas unveränderter Säure. |

6. Schmelze des Dihydrats der reinen α -Naphtalinsulfosäure.

Ansatz: 0,1 Mol. = 24,4 gr; 200 gr NaOH 50-prozentig = 100 gr NaOH 100-prozentig; 8 Stunden.

Temp.	Theoretische Ausbeute	Wirkliche Ausbeute	Gehalt des Produkts	Smp.	Ausbeute in %
250°	14,4 gr	9,3 gr	100 %	96,4°	68
290°	14,4 gr	13,4 gr	99,5 %	94°	93
310°	14,4 gr	12,5 gr	99 %	93°	86,7

7. Schmelze des Trihydrates der reinen β -Naphtalinsulfosäure. Ansatz wie oben, aber 0,1 Mol. β -Säure = 26,2 gr.

Temp.	Theoretische Ausbeute	Wirkliche Ausbeute	Gehalt des Produkts	Smp.	Ausbeute in %
250°	14,4 gr	11,5 gr	68 %	?	79,1
290°	14,4 gr	12,1 gr	100 %	122°	89,6
310°	14,4 gr	11,8 gr	100 %	121,8°	82,0

7a. 0,05 Mol. Trihydrat der β -Säure (13,15 gr); 80 cm³ 10-prozentige NaOH; 6¹/₂ St. 316° (Druck 110 Atm.)

Erhalten 0,8 gr Naphtalin = 12,5 % der Theorie.

5,04 " β -Naphtol = 70 % " "

82,5 %

Unveränderte β -Säure = 10 % (Differenz).

Ein derartiges Verfahren, bei welchem ein Druck von 110 Atm. entsteht, ist technisch undenkbar.

Zusammenfassung:

Heisses Ätznatron von 5—50 % verwandelt die isomeren α -Naphthylaminsulfosäuren je nach der Konstitution in ganz verschiedene Produkte. Niemals verläuft mit wässrigem Ätznatron die Schmelze einseitig, es bilden sich immer verschiedene Reaktionsprodukte. Kalilauge in hoher Konzentration gibt bei allen Naphthylaminsulfosäuren, wie übrigens bekannt, die entsprechenden Amidonaphtole. Dagegen wirkt die Kalilauge in verdünnter Lösung stark oxydierend. Bemerkenswert ist, dass bei den *Clevesäuren* die Sulfogruppe ganz verschieden fest an den Naphtalin-kern gebunden ist, und während sonst eine Sulfogruppe in β -Stellung als recht „festhaftend“ gilt, zeigt es sich, dass unter Umständen eine β -ständige Sulfogruppe leichter eliminiert wird als eine α -ständige Amidogruppe.

Es wurde zur Ergänzung noch festgestellt, dass bei der Behandlung von vollkommen reiner β - und α -Naphtalinsulfosäure mit schmelzendem Ätznatron immer eine gewisse Menge Naphtalin gebildet wird. Es ist also nicht möglich, Ausbeuten von 100 % zu erhalten, wie auch schon behauptet wurde¹⁾. Es folgt aus dieser Untersuchung aber auch, dass die Verhältnisse bei den Sulfosäuren, welche zur Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren verwendet werden, ausserordentlich verwickelt sein müssen, sodass es eigentlich überraschend ist, dass man in gewissen Fällen Ausbeuten bis zu 90 % der Theorie erhält.

Den Herren *Arn. Meyer*, *Dr. R. v. Muralt* und *Dr. G. Schudel* spreche ich für die Ausführung der verschiedenen Versuchsreihen meinen besten Dank aus.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule. Januar 1920.

¹⁾ Versagte Patentanmeldung und *Willson* und *Meyer*, B. 47, 3160 (1914).