

76. P. Friedländer: Über die Umsetzung von Naphtholen und Naphthylaminen mit Bisulfit.

[Mitteil. aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie u. Elektrochemie.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

Die ersten Angaben über die Reaktion, die gegenwärtig in der Literatur meist als Bucherersche Reaktion bezeichnet wird, rühren von R. Lepetit her, und wenn die Priorität von Lepetit auch nur aus später genommenen Patenten¹⁾ und aus einem sehr viel später veröffentlichten pli cacheté²⁾ der Société industr. de Mulhouse hervorgeht, die bei rein wissenschaftlichen Prioritätsfragen meist nicht berücksichtigt werden, so dürfte es doch hier der historischen Entwicklung besser entsprechen, von einer Lepetit-Buchererschen Reaktion zu reden.

Lepetit²⁾ fand, daß Naphthionsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Natriumbisulfit-Lösung vollständig zersetzt wird. Kocht man aus der entstehenden Lösung nach Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure die überschüssige schweflige Säure vollständig fort und versetzt mit verd. Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniak und nach Beendigung der NH_3 -Entwicklung beim Ansäuern mit Salzsäure von neuem SO_2 . Die Lösung enthält dann eine der Naphthionsäure entsprechende Menge α -Naphthol-4-sulfonsäure, und dieses Darstellungs-Verfahren erwies sich den bis dahin angewandten (Diazotieren und Verkochen von Naphthionsäure oder Erhitzen derselben mit verd. Natronlauge unter Druck) hinsichtlich Reinheit des erhaltenen Produkts und Ausbeute so sehr überlegen, daß es auch gegenwärtig noch ausschließlich zur Gewinnung der wichtigen Naphtholsulfonsäure ausgeführt wird. Es wurde einige Jahre später den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. patentiert und läßt sich in gleicher Weise auch zum Ersatz der NH_2 -Gruppen durch OH bei 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure und 1,8-Amino-naphthol 4- und -5-sulfonsäure anwenden.

Dieselbe Reaktion wurde einige Jahre später unabhängig von Lepetit von H. Bucherer aufgefunden und eingehend studiert. Es ist das große Verdienst Bucherers, nicht nur ihr Anwendungsgebiet bei zahlreichen Naphthalin-Derivaten festgestellt, sondern vor allem gezeigt zu haben, daß sie umkehrbar ist. Man kann nicht nur Naphthylamin- in Naphthol-Derivate überführen, sondern auch letztere durch Erhitzen mit (Ammonium-)Bisulfit und Ammoniak resp. substituierten Aminen (Methylamin, Ätlin, Diaminen, Phenylhydrazin u. a.) in Naphthylamine resp. deren *N*-Alkyl- oder -Alphyl-

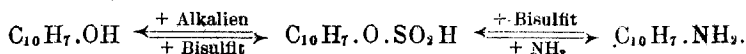
¹⁾ D. R. P. 109 102 vom 3. Februar 1899. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

²⁾ pli cacheté Nr. 888 vom 16. Mai 1896. Veröffentlicht: Bull. soc. industr. de Mulhouse 1903, 326.

Derivate, wie in einer großen Zahl von Patenten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gezeigt wurde¹⁾).

Auch in dieser Form findet die Reaktion wegen ihrer bequemen Durchführbarkeit und ihres meist sehr glatten Verlaufes mannigfache technische Verwendung; sie dient gegenwärtig zur Darstellung von β -Naphthylamin aus β -Naphthol, von 2-Phenylnaphthylamin-6.8- und -5.7-disulfonsäure (Phenyl- γ - und Phenyl-J-säure), von Naphthocarbazol-Derivaten u. a. m.

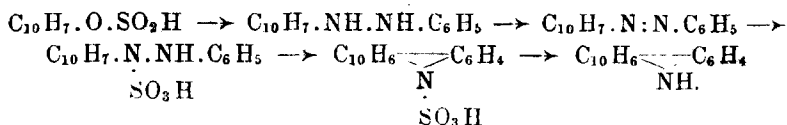
Diese Umsetzungen sind von H. Bucherer und seinen Schülern in einer großen Zahl von Veröffentlichungen²⁾ näher beschrieben, und Bucherer hat auch versucht, eine Vorstellung von dem Verlauf der Reaktionen zu geben. Danach soll sich bei der Einwirkung von Bisulfit sowohl aus Naphthol wie aus Naphthylamin (unter Ammoniak-Abspaltung) zunächst Naphthol-schwelligsäureester bilden, der gegen verd. Mineralsäuren ziemlich beständig, von Alkalien außerordentlich leicht verseift wird, und sich mit Ammoniak und Aminen zu Naphthylamin usw. umwandelt:



Analoge Schwelligsäureester von gleicher Reaktionsfähigkeit werden auch bei der Umsetzung von substituierten Naphtholen und Naphthylaminen (Naphthol-, Naphthylamin-sulfonsäuren, Amino-naphtholen und deren Sulfonsäuren usw.) als Zwischenprodukte angenommen.

Die experimentellen Unterlagen für diese Auffassung sind leider sehr spärlich und wenig beweiskräftig. Es gelang Bucherer nicht, die meist sehr leicht löslichen Bisulfit-Zwischenprodukte hinreichend rein zu isolieren und mit entscheidendem Resultat zu analysieren.

Die auffallende Reaktionsfähigkeit der angeblichen Naphthol-schwelligsäure-ester stimmt in keiner Weise überein mit dem Verhalten der inzwischen dargestellten neutralen Phenol- und Naphthol-schwelligsäureester³⁾ (aus Phenolen und SOCl_2). Noch bedenklicher ist die Erklärung Bucherers für die Vorgänge bei der Bildung von Naphthocarbazolen aus Naphtholen, Bisulfit und Phenyl-hydrazin; hier werden z. B. bei β -Naphthol folgende Zwischenverbindungen angenommen:



¹⁾ D. R. P. 117471, 121683, 132431, 122570, 125589, ferner 120016, 134401; Frdl. VI, 185—197.

²⁾ J. pr. [2] 69, 49; 70, 345; 71, 433; 73, 249; 77, 403; 79, 369; 80, 201; 81, 1.

³⁾ s. Fußnote 1 zu S. 622.

Gegen diese Erklärung spricht — abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit der Bildung einer Azo- aus einer Hydrazoverbindung bei Gegenwart von Bisulfit — auch die Tatsache, daß die angebliche *N*-Sulfonsäure des Naphthocarbazols beim Zersetzen mit Säuren oder Alkalien nicht Schwefelsäure, sondern glatt schwellige Säure abspaltet.

Die Schwierigkeiten der Interpretation verschwinden, wenn man eine Annahme macht, die ich schon vor Jahren vertreten habe¹⁾. Dieselbe Annahme machten schon etwas früher N. Woroschzow²⁾ sowie Lebedeff³⁾ in seiner Doktor-Dissertation auf Anregung von M. Schmidt, was mir seinerzeit entgangen war. Für den Hinweis bin ich Dr. M. Schmidt zu Dank verpflichtet.

Danach reagierten die Naphthole und deren Substitutionsprodukte (Sulfonsäure, Dioxy-naphthaline usw.) mit Bisulfit (analog wohl auch mit unterphosphorigsauren Salzen⁴⁾) nicht in der stabilen Phenol-(Enol-), sondern in der weit weniger begünstigten Keto-Form, die sich bisher nur bei wenigen Derivaten als solche nachweisen ließ (1.5.8-Trioxo-naphthalin, α - und β -Hydrojuglon⁵⁾, 1.2.5.8 Tetraoxo-naphthalin⁶⁾). Aber selbst bei sehr geringen Mengen der Ketoform findet bei längerem Kochen mit Bisulfit eine fast vollständige Umsetzung statt, weil die Ketoform (Keto-dihydronaphthalin) von diesem abgefangen wird und das Enol-Keto-Gleichgewicht sich ständig wiederherstellt. Die entstehende Verbindung mit der Gruppe $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ zeigt die bekannte Reaktionsfähigkeit der Keton-Bisulfit-Additionsprodukte gegen *prim.* Amine und Hydrazine und erklärt zwanglos alle Umsetzungen der Lepetit-Buchererschen Reaktion.

Von dem von Bucherer angenommenen Naphthol-schwefligsäure-ester unterscheidet sie sich durch ein Mehr von H_2O , und N. Woroschzow hat sich bemüht, diese Differenz bei den möglichst gereinigten Salzen analytisch nachzuweisen. Leider sind die Zahlen gerade bei den sehr leicht löslichen, z. T. hygroskopischen und nicht salzfrei zu erhaltenden Naphthol-Derivaten recht abweichend und wenig beweiskräftig (vergl. Originalarbeit). Etwas leichter zu reinigen ist das

¹⁾ Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker, Leipzig, 21. Oktober 1916.

²⁾ *Z.* 47, 1669; C. 1916, II 256.

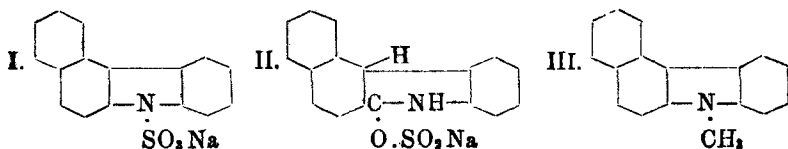
³⁾ Über die Einwirkung von Bisulfit und Phenyl-hydrazin auf *p*-Azo-farbstoffe, Dresden 1914.

⁴⁾ H. Franzen und H. Kempf, B. 50, 101 [1917].

⁵⁾ R. Willstätter und A. S. Wheeler, B. 47, 2796 [1914].

⁶⁾ A. S. Wheeler und V. C. Edwards, Am. Soc. 38, 387; C. 1916, I 937.

Umsetzungsprodukt von β -Naphthol, Bisulfit und Phenyl-hydrazin¹⁾, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert. Bucherer schreibt ihm die Formel I. ($C_{16}H_{10}O_3NSNa$) zu, während ihm nach obigen Anschauungen die Konstitution II. ($C_{16}H_{12}O_3NSNa$) zukäme.



Die Differenzen im Wasserstoffgehalt sind zwischen beiden Formeln nicht sehr groß (0.3110 g Subst. = 0.0117 H_2O , gef. $H = 4.2\%$; ber. f. $C_{16}H_{12}O_3NSNa$ 4.15, f. $C_{16}H_{10}O_3NSNa$ 3.48). Eine Entscheidung läßt sich aber hier auf anderem Wege herbeiführen. Nach I. ist die Bildung einer analogen Verbindung aus *N*-Alkyl-phenyl-hydrazin, β -Naphthol und Bisulfit ausgeschlossen; nach II. dürfte man dabei die Bildung einer Verbindung erwarten, die bei Einwirkung von Alkalien oder Säuren unter Abspaltung von schwelliger Säure in *N*-Alkyl-naphthophenocarbazol (III.) übergeht. Das Experiment hat die letztere Annahme bestätigt.

Nach der Vorschrift von Bucherer und Fr. Seyde (l. c.) wurden 19 g 2.3-Oxy-naphthoesäure in Natronlauge gelöst und statt mit 11 g Phenyl-hydrazin mit 13 g *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin (aus Methyl-phenyl-nitrosamin) und 120 ccm 36-proz. Bisulfit-Lösung bis zum Verschwinden des Hydrazins und der Carbonsäure gekocht. Die Erscheinungen sind den bei Verwendung von Phenyl-hydrazin zu beobachtenden zum Verwechseln ähnlich. Auch die Lösungen der *N*-Methyl-naphthocarbazol-schwefligsäure zeigen im hohen Maße die Eigentümlichkeit, kleine Mengen nicht näher untersuchter Produkte in unfiltrierbarer Form zu emulsionieren. Man schüttelt deshalb die mit etwas Wasser verdünnte Reaktionslösung zweckmäßig mit Benzol aus und scheidet aus der klaren Lösung die Säure mit Kochsalz ab. Die Zersetzung des Salzes, das in der gleichen Ausbeute erhalten wurde, mit Säuren oder Alkalien verläuft übereinstimmend mit der des unmethylierten Produktes; auch wird keine Spur Schwefelsäure, sondern nur schweflige Säure frei. Es entsteht in glatter Reaktion:

N-Methyl-naphthophenocarbazol (III.), das aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln, von denen es leichter (mit der gleichen blauen Fluoreszenz) aufgenommen wird als Naphthocarbazol, in weißen

¹⁾ H. Bucherer und Fr. Seyde, J. pr. [2] 77, 403, 408, 412.

Nadeln krystallisiert. Schmp. 121° (Naphthocarbazol $134.5-135^{\circ}$). Das in schönen roten Nadeln krystallisierende Pikrat schmilzt bei 171° (Naphthocarbazol-Pikrat bei $174-175^{\circ}$, Mischung beider bei 169°). Die Unterschiede in der Zusammensetzung sind nur gering.

0.1501 g Sbst.: 0.4871 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 88.31, H 5.63.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$. „ „ 88.48, „ 5.07.

Gef. „ 88.53, „ 5.50.

Daß jedoch eine Verbindung dieser Konstitution vorliegt, geht mit Sicherheit aus ihrer Unempfindlichkeit gegen Ätzkali bei 230° hervor, womit Naphthocarbazol in normaler Weise ein Kaliumsalz liefert, sowie aus ihrer Bildung aus diesem Kaliumsalz mit Jodmethyl bei gelindem Erwärmen.

77. K. v. Auwers und E. Schmellenkamp: Über Beziehungen zwischen Konfiguration und physikalischen Eigenschaften der Ester halogenierter Zimtsäuren.

(Eingegangen am 31. Dezember 1920.)

Aus den optischen Untersuchungen verschiedener Forscher an Paaren stereoisomerer Zimtsäure-ester hatte sich ergeben, daß die stabilen Formen höheres Brechungs- und Zerstreungsvermögen besitzen als die *allo*-Modifikationen¹⁾. Wenn dies immer der Fall ist, könnte dieser Tatsache neben ihrem theoretischen Interesse auch eine gewisse praktische Bedeutung für die Bestimmung der Konfiguration von Zimtsäure-Derivaten zukommen. Bekanntlich ist diese Aufgabe keineswegs immer leicht zu lösen, wie namentlich die eindringenden, systematischen Forschungen Stoermers gezeigt haben. Denn während über die Konfiguration der Zimtsäuren selbst, sowie ihrer Alkyl-, Oxy- und Alkoxy-Derivate kaum ein Zweifel herrscht, lassen bei den in der Seitenkette halogenierten Zimtsäuren die gewöhnlichen Hilfsmittel zur Erkennung ihres Baues zum Teil im Stich. Namentlich kann bei diesen Verbindungen die Konfiguration nicht ohne weiteres aus ihrer relativen Beständigkeit abgeleitet werden, da beispielsweise nach den Beobachtungen von Stoermer und Heymann²⁾ von den α, β -Dichlor- und α, β -Dibrom-zimtsäuren im Gegensatz zur Regel das Isomere mit Nachbarstellung von Phenyl und Carboxyl das stabilere Gebilde darstellt³⁾.

¹⁾ Vergl. A. 413, 261 [1916]. ²⁾ B. 46, 1253, 1255 [1913].

³⁾ Es dürfte sich daher zur Vermeidung von Irrtümern empfehlen, die ediglich historische Bezeichnung »*allo*«, mit der die Vorstellung der gerin-