

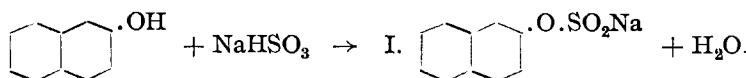
**5. N. N. Woroshtzow: Über den Mechanismus der Bisulfit-Reaktion von Naphthol-Derivaten. (Studien in der Naphthalin-Reihe, I.).**

[Aus d. Technolog. Mendelejew-Institut in Moskau.]

(Vorgetragen auf dem V. Mendelejew-Kongreß für reine und angewandte Chemie in Kasan am 16. Juni 1928; eingegangen am 18. August 1928.)

Unter den verschiedenen, wissenschaftlich noch unvollständig geklärten, eigentümlichen Reaktionen der Naphthalin-Derivate nimmt die sog. Bisulfit-Reaktion der Naphthole und Naphthylamine eine sehr bemerkenswerte Stelle ein.

Die zuerst von Bucherer<sup>1)</sup> im Jahre 1904 studierten und von deutschen Farbwerken ausgewerteten Umwandlungen von Naphthylamin-Derivaten in Naphthol-Derivate unter dem Einfluß von sauren Sulfiten, und umgekehrt von Oxy-Verbindungen in Amino-Verbindungen unter dem Einfluß von neutralem Ammoniumsulfit (+ Ammoniak), veranlaßten Bucherer, die Umsetzung durch intermediäre Bildung des Salzes eines Schwefigsäure-naphthylesters zu erklären, z. B.:



Hierbei stellt nach Bucherer der Schwefigsäure-ester die reaktionsfähige Form des Naphthalin-Derivates dar, indem dieses einerseits unter dem Einfluß von Ammoniak (im Ammoniumsulfit) in Naphthylamin, anderseits unter dem Einfluß wäßriger Lösungen saurer Sulfite in Naphthole übergeht.

Zur Stütze dieser Ester-Erklärung der Bisulfit-Reaktion hat Bucherer ganz überzeugende Tatsachen nicht angeführt. Er beobachtete zwar, daß bei den Naphtholen in dem Maße, wie die Reaktion mit Bisulfit fortschritt, die Fähigkeit zur Kupplung mit Diazo-Verbindungen abnahm. Dieser Umstand spricht jedoch lediglich für das Auftreten einer neuen, mit Diazo-Verbindungen nicht kuppelnden Verbindungsform, ohne die Entstehung eines Ester-salzes der Formel I zu beweisen. Die einzige, in der Arbeit Bucherers<sup>3)</sup> angeführte Analyse betrifft die Schwefigsäure-Verbindung des 8-Amino-naphthols-(1); da hier nur der Schwefel bestimmt worden ist, so konnte diese Analyse (ber. S 14.37%, gef. S 14.1%) nicht als vollgültiger Beweis zugunsten der Anschauung Bucherers dienen; überdies kann das Präparat seiner Herstellung nach noch schwefigsaurer Salz enthalten haben.

Ich habe nun schon im Jahre 1915 geäußert, daß die Bisulfit-Reaktion sich nicht nach Bucherers Schema vollzieht, sondern daß sich die Elemente

<sup>1)</sup> Bucherer, Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 49 [1904], **70**, 345, **71**, 433, **75**, 249, **77**, 403, **79**, 369, **81**, 1, **103**, 253, 278 [1921]; Ztschr. Farb.- u. Textilchem. **1**, 477 (C. 1902, II 990).

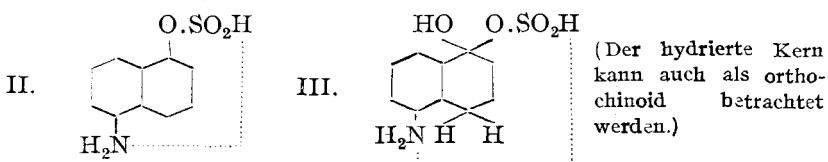
<sup>2)</sup> Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 109102; Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 134401, 126136; vergl. Friedländer, Fortschritte d. Teerfarben-Fabrikat. **5**, 164, **6**, 186, 189.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 59 [1904].

von 1 Mol. schwefliger Säure bzw. Sulfit an 1 Mol. Naphthol addieren, wobei dieses in der tautomeren Keto-Form reagiert<sup>4)</sup>. Später machte ich bei der Beschäftigung mit dieser Reaktion auf die Möglichkeit aufmerksam, sie dadurch zu erklären, daß man bei Naphthalin-Derivaten einen verschiedenen Zustand der beiden Kerne annimmt; dann erklärt sich die Vereinigung des Bisulfits bzw. der schwefligen Säure mit Naphthol durch Cyclo-Enol-Struktur des Kernes, der den Hydroxyl-Rest trägt<sup>5)</sup>. Es gelang mir auch bereits 1915, einen Irrtum Bucherer's bzgl. des Schwefligsäure-Derivates des 8-Amino-naphthols-(1) nachzuweisen, als ich diese Verbindung und die isomere, sich vom 5-Amino-naphthol-(1) ableitende nach Bucherer erhalten hatte; ihre vollständige Analyse lieferte Werte, die mit der Formel eines Additionsproduktes, aber nicht mit der von Bucherer, im Einklang sind. Da es nicht gelang, aus diesen Verbindungen durch Trocknen in der Wärme 1 Mol. Wasser zu entfernen, so wählte ich von den beiden Formeln für das Produkt aus 5-Amino-naphthol-(1) die Formel III, während Bucherer die Formel II aufgestellt hatte. In der letzteren Strukturformel sehen wir an der von der Reaktion betroffenen Stelle des Moleküls eine Gruppierung, wie sie für die Bisulfit-Verbindungen der Ketone und Aldehyde charakteristisch ist. Während man bisher bei den letzterwähnten Bisulfit-Verbindungen eine Bindung vom Schwefel über Sauerstoff zum Kohlenstoff annahm, so kann man jetzt auf Grund der Arbeiten von Raschig<sup>6)</sup> eine unmittelbare Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff auch hier annehmen. Ich werde jedoch, da diese Frage für die Naphthol-Verbindungen noch nicht völlig geklärt ist, im Folgenden an der früheren Struktur-Auffassung festhalten. Eine Verallgemeinerung der erhaltenen Resultate auf alle Fälle der Bisulfit-Reaktion der Naphthole könnte etwa folgenden Einwänden begegnen:

1. Die Schwefligsäure-Derivate des 5-Amino- bzw. des 8-Amino-naphthols-(1) erhält man als Produkte energischer Einwirkung der entsprechenden Diamine auf Bisulfit-Lösungen (vielstündiges Erwärmen auf die Siede-Temperatur der Bisulfit-Lösung). Es liegt demnach die Annahme nahe, daß das isolierte Endprodukt erst infolge einer sekundären Reaktion entstanden ist.

2. Die von uns aus 5-Amino- bzw. 8-Amino-naphthol-(1) erhaltenen Produkte enthalten kein Alkalimetall, obgleich sie mit Hilfe von Natriumbisulfit erhalten worden sind; dieser Umstand kann ebenfalls als Argument gegen die Ausdehnung des Additions-Schemas auf alle Fälle der Bisulfit-Reaktion der Naphthole dienen.



<sup>4)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1669 (C. **1916**, II 256); Ann. Chim. [9] **6**, 381 [1916].

<sup>5)</sup> Izv. Ivan.-Voznesensk. Politechn. Instit. **6**, 125 (C. **1922**, III 548); Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 995 [1924].

<sup>6)</sup> B. **59**, 859, 2025 [1926]; A. **448**, 265 [1926].

3. Bei beiden erhaltenen Produkten steht die charakteristische Oxy-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung; ob die Umsetzung auch mit  $\beta$ -Oxy-Derivaten gelingt, bleibt dahingestellt.

4. Die Mißerfolge bei den Versuchen, analog gebaute Verbindungen für einfachere Naphthol-Derivate zu isolieren, erlauben keine Vermutungen über den Reaktionsverlauf.

Wir versuchten schon 1915, die Bisulfit-Reaktion analog auf die Naphthol-sulfonsäuren auszudehnen; die erhaltenen Resultate sprachen bezüglich der Verbindung aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) für die von uns gegebenen Erklärungen, aber zu Gunsten der Ester-Struktur für die Produkte aus der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8). Da in allen diesen Fällen die Verbindungen durch langes Kochen der ursprünglichen Sulfonsäuren mit Natriumbisulfit-Lösungen erhalten worden sind, so bleibt der Einwand 1 in Kraft<sup>7).</sup>

Später beobachteten Fuchs und Pirak<sup>8)</sup> beim Studium der Bisulfit-Reaktion der Phenole die Bildung von Additionsprodukten aus Bisulfiten und 1,2- sowie 1,4-Dioxy-naphthalin. Trotzdem können die Untersuchungen von Fuchs und Pirak keineswegs als endgültig entscheidend über die Frage der Struktur der betr. Bisulfit-Verbindungen angesehen werden, da die von ihnen analysierten Produkte wegen ihrer Darstellungsweise (Eindampfen der aus Bisulfit und Amino-naphthol erhaltenen Reaktionsmasse, Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Aceton, Abdampfen des Acetons im Vakuum), und wegen ihrer Eigenschaften („ein schwach gelbliches bis dunkelbraunes, schaumig aufgetriebenes Produkt“ . . . , „ein hellgelber bis gelblich brauner Körper . . .“) keinesfalls einheitlich gewesen sein können.

Nachdem es mir nach einer langen Unterbrechung in den letzten Jahren wieder möglich war, zur Arbeit über die Bisulfit-Reaktion zurückzukehren, beschloß ich, eine Darstellung der zu untersuchenden Verbindungen zu wählen, welche die Abscheidung der primären Produkte mit Sicherheit erwarten ließ. Ich verwendete deshalb (gemeinsam mit A. G. Kassatkin) die Aufarbeitung auf kaltem Wege, welche zu der Befürchtung, sekundäre Produkte zu fassen, keinen Anlaß gibt.

Wir wählten als Untersuchungsobjekt die Naphthol-(2)-sulfon-säure-(1) („Tobiassche Oxy-säure“<sup>9)</sup>) in der Absicht, ein  $\alpha$ -Derivat des  $\beta$ -Naphthols zu erforschen. Es war schon aus Arbeiten von Bucherer<sup>10)</sup> bekannt, daß die Stellung der Sulfo-Gruppe in 1 (bezogen auf die Hydroxyl-

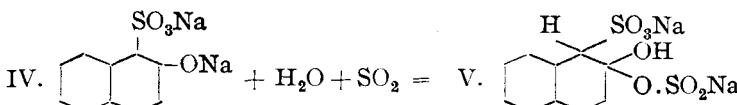
<sup>7)</sup> Woschitzow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1689—1692 (C. 1916, II 256); Ann. Chim. Phys. [9] **7**, 52—56 [1917]. — Es ist sehr wahrscheinlich, daß die ester-artigen, wasser-ärmeren Formen erst durch sekundäre Reaktionen entstehen. Ihre Bildung röhrt von der Energie der Reaktionsbedingungen und vom folgenden Trocknen her (dem wir alle unsere Präparate unterzogen). Die Möglichkeiten der Anhydrisierung sollen hier erst noch erforscht werden. Wahrscheinlich findet auch bei Fuchs und Pirak<sup>8)</sup> Bildung einer Anhydroverbindung statt, die sie als inneres (cyclisches) Salz formulieren. Uns erscheint diese Struktur schon an und für sich wenig wahrscheinlich.

<sup>8)</sup> B. **59**, 2454, 2458 [1926].

<sup>9)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 74688; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **3**, 440.

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 73 [1904].

Gruppe des  $\beta$ -Naphthols in 2) den Austausch des Hydroxyls gegen reaktionsfähige Gruppen nach dem Schema  $R.NH_2 \rightleftharpoons R.OH$  ( $R =$  Naphthalin-Rest) unter dem Einfluß von Sulfiten erleichtert. Da ich an einer Reihe von Beispielen bereits gezeigt hatte<sup>11)</sup>, daß  $\beta$ -Naphthol-azofarbstoffe ( $\alpha$ -Azo- $\beta$ -naphthole) häufig recht leicht beständige Additionsprodukte bilden, war es von vornherein wahrscheinlich, daß auch hier eine leichtere Reaktion zu beobachten sein würde, was sich dann auch bestätigte. Die Einwirkung von Schwefel-dioxyd auf das Dinatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (IV) in der Kälte führte zu einem Produkt, das nach dem Trocknen die Zusammensetzung eines Additionsproduktes besitzt, und dem man mit Rücksicht auf das Obige die Formel V zuerteilen kann. Irgendwelche Stütze für die

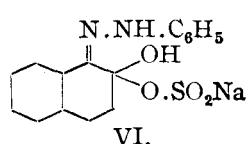


Bucherersche wasser-ärzmere Formel haben wir hier nicht erhalten. In der Absicht, die Richtigkeit unserer Folgerungen bezüglich des Baues der Bisulfit-Verbindung aus der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) zu prüfen, haben wir das Verhalten dieser Verbindung beim Verdünnen und unter dem Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen untersucht. Der eine von uns hat früher eine analoge Untersuchung an Bisulfit-Verbindungen von 3 Azofarbstoffen durchgeführt<sup>12)</sup>. In beiden Fällen benutzten wir zur quantitativen Bestimmung der nach Erreichung des Gleichgewichts abgespaltenen schwefeligen Säure die jodometrische Methode (24-stdg. Stehen bei konstanter Temperatur von 25 bzw. 30°).

Wir haben, wie aus den Tabellen (S. 64, 65, 67) und Figuren (S. 66) ersichtlich ist, dreierlei ermittelt:

1. Die neue Bisulfit-Verbindung zerfällt schon in wäßriger Lösung in ihre Komponenten, und zwar zunehmend mit wachsender Verdünnung.
2. Der Zerfall der Bisulfit-Verbindung nimmt unter dem Einfluß von Hydroxyl-Ionen schnell zu (sogar bei Gegenwart so schwacher Alkalien wie Natriumbicarbonat).
3. Zufügen von Wasserstoff-Ionen erhöht die Beständigkeit der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung, wobei schon minimale Mengen Säure das Fortschreiten des Zerfalls verhindern.

Vergleicht man in den Figuren die Kurven, welche die Gleichgewichte der neuen Bisulfit-Verbindung unter dem Einfluß der Verdünnung und bei Zusatz von Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen kennzeichnen, mit denen für



die früher untersuchten des analog gebauten Benzol-azo- $\beta$ -naphthols (VI)<sup>13)</sup>, so zeigt sich eine große Ähnlichkeit. Diese Tatsache, in Verbindung mit einer ganzen Reihe von Analogien im chemischen Charakter der Bisulfit-Verbindungen von Azonaphthol-Farbstoffen einerseits und der farblosen Naphthol-Derivate andererseits, die wir früher festgestellt haben<sup>12)</sup>, läßt die reaktionsfähige Hydroxyl-Gruppe hier wie dort als besonders bedeutsam bei der Bildung von Bisulfit-

<sup>11)</sup> a. a. O.

<sup>12)</sup> N. N. Woroshtzow, Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen, Moskau 1916; Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1009 [1924].

<sup>13)</sup> vergl. Anm. 12 und 7, bzw. Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1013, 1016, 1019 [1924].

Verbindungen erscheinen, und bestätigt die von uns für die Bisulfit-Verbindungen der Azofarbstoffe aufgestellten Strukturformeln.

Ferner haben wir aus dem Natriumsalz der Bisulfit-Verbindung verschiedene Schwermetallsalze dargestellt. In den analysierten Salzen paßt der Metallgehalt ebenfalls auf Typus V.

Wir behalten uns vor, die beschriebene Methode zur Herstellung der Bisulfit-Verbindungen von Naphthol-Derivaten weiter auszudehnen.

### Beschreibung der Versuche.

(Mit A. G. Kassatkin.)

#### Dinatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (IV).

Die Sulfurierung des  $\beta$ -Naphthols wurde im allgemeinen nach den Angaben von Tobias<sup>14)</sup> durchgeführt. 100 g zu einem feinen Pulver zerriebenes  $\beta$ -Naphthol wurden in einem Porzellangefäß mit 300 g auf 30° erwärmer Schwefelsäure (66° Bé) in kleinen Anteilen unter dauerndem Rühren vermischt. Gegen Ende der Operation steigt die Temperatur auf 42—45°. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmasse unter Umrühen 10 Min. erhalten. Hierauf brachten wir den Becher in eine Eis-Kochsalz-Mischung und warfen noch Eis in die Masse hinein, wobei wir dafür sorgten, daß die Temperatur zwischen 0° und 20° blieb. Nachdem das Volumen durch Zugabe des Eises auf das 2—2 $\frac{1}{2}$ -fache des anfänglichen gestiegen war, wurde ausgefallenes  $\beta$ -Naphthol (getrocknet etwa 50 g) abfiltriert und das dunkle Filtrat sogleich mit Kreide neutralisiert, die mit Wasser zu einer sahneähnlichen Flüssigkeit angerieben war. Obgleich während der Neutralisation die Temperatur kaum ansteigt, ist es doch besser, zu kühlen. Nach Erreichung des mit Kongopapier festgestellten Neutralpunktes wurde die Masse 2 Stdn. durchgeführt, dann der Gips-Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und abgepreßt.

Das erhaltene Filtrat vom Gips wurde mit Kochsalz gesättigt, wonach sich die Natriumsalze der isomeren Naphthol-sulfonsäuren ausschieden. Filtriert man den Niederschlag sogleich nach seiner Ausscheidung ab, so besteht er hauptsächlich aus den Salzen der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) und ist ganz oder fast frei von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Croceinsäure), deren Salz bedeutend langsamer ausfällt. Der abgepreßte Niederschlag wird an der Luft getrocknet (70 g) und mit dem 3-fachen Gewicht 96-proz. siedenden Alkohols behandelt; hierbei bleibt das Salz der 2.6-Säure im Rückstand, während sich das der 2.1-Säure löst. Die heiße Lösung filtriert man vom Niederschlag ab und fügt zum Filtrat möglichst konzentrierte Natronlauge (ca. 50-proz.), die das Dinatriumsalz der 2.1-Säure zur Abscheidung bringt. Im Filtrat wird durch eine Probefällung mit konz. Lauge die Vollständigkeit der Abscheidung kontrolliert; ferner muß die Prüfung mit Eisenchlorid die Abwesenheit der 2.1-Säure anzeigen.

Der Niederschlag des Dinatriumsalzes wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so gewonnene Salz gibt in wäßriger Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid-Lösung eine intensiv indigoblaue Färbung, die für die 2.1-Säure charakteristisch ist.

<sup>14)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 74688, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, 440.

Zusatz von Nitrit und Salzsäure lieferte bisweilen die für die 2.6-Säure (Schaeffersche Säure) charakteristische himbeerrote Färbung. In diesem Falle lösten wir das Dinatriumsalz in möglichst wenig Wasser und füllten die Lösung aufs neue mit Alkohol. Nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen an der Luft gab das so gereinigte Dinatriumsalz keine Reaktion mehr auf die Schaeffersche Säure.

Die Ausbeute an reinem Dinatriumsalz der 2.1-Säure betrug 20 g (d. h. etwa 21.5% der Theorie mit Rücksicht darauf, daß nur 50 g Naphthol zur Reaktion gelangt waren).

## 2. Darstellung der Bisulfit-Verbindung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (V).

Durch die wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (24 g Salz in 100—125 ccm Wasser) wurde in der Kälte Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Während des Durchleitens hellte sich die ursprünglich intensiv gelbe Farbe der Lösung auf, und dann schieden sich die langen, glänzenden Nadeln des Reaktionsproduktes ab. Sobald alles Gas eingeleitet war, wurden die Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; aus dem im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengten Filtrat schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die in Form und Farbe den aus der ursprünglichen Lösung erhaltenen glichen. Die gewaschenen und getrockneten Krystalle der ersten und zweiten Darstellung, die sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwiesen, wurden miteinander vereinigt. Sie waren in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Zur Analyse wurden sie im Vakuum bei 100° getrocknet<sup>15)</sup>.

0.1619 g Sbst.: 0.2055 g CO<sub>2</sub>, 0.0396 g H<sub>2</sub>O. — 0.2124 g Sbst.: 0.2681 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.2249 g Sbst.: 0.2908 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius). — 0.3100 g Sbst.: 0.1232 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abdampfen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). — 0.1070 g Sbst.: 0.0425 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Bestimmung der vom Bisulfit abgespaltenen schwefeligen Säure erfolgte gravimetrisch. Hierzu lösten wir die Einwage in 30 ccm Wasser und behandelten in der Wärme mit Sodalösung, und zwar mit mehr Soda, als zur Bildung von Natriumsulfit nötig gewesen wäre. Wir kochten die Lösung eine Zeitlang, gaben dann Bromwasser hinzu, entfernten das überschüssige Brom durch Erhitzen, säuereten mit Salzsäure an und bestimmten hiernach auf übliche Weise die gebildete Schwefelsäure.

0.2629 g Sbst.: 0.1766 g BaSO<sub>4</sub>.

Gef. C 34.61, 34.43, H 2.73, 2.69, S 18.14, SO<sub>2</sub> abgespalt. 18.63, Na 12.88, 12.89.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (Additionsprodukt) C 34.26, H 2.3, S 18.32, SO<sub>2</sub> 18.32, Na 13.13.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> (Schwefigsäure-ester) C 36.12, H 1.81, S 19.31, SO<sub>2</sub> 19.31, Na 13.85.

Die Zusammensetzung der Bisulfit-Verbindung spricht also dafür, daß sie als Additionsprodukt von Bisulfit an die Naphthol-sulfonsäure aufzufassen ist.

## 3. Jodometrische Untersuchung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) bzw. ihrer Salze (IV).

Wir lösten das Dinatriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in so viel Wasser, daß eine genau 1/100-n. Lösung entstand (0.3351 g in 250 ccm Wasser). 25 ccm dieser Lösung erfordern 6.2 ccm 1/100-n. Jodlösung (3 Versuche). Das Mononatriumsalz der Säure stellten wir aus 1 Mol. Dinatriumsalz und 1 Mol. Salzsäure (auf 25 ccm n/100-Lösung des Dinatrium-

<sup>15)</sup> Apparat s. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1689 [1915].

salzes 12.5 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure) dar. Bei seiner Titration werden auf 25 ccm der ursprünglichen Lösung des Dinatriumsalzes 3.1 ccm Jodlösung verbraucht (3 Bestimmungen). Als wir 25 ccm der  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung des Dinatriumsalzes mit 25 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure vollständig neutralisiert hatten, fanden wir, daß von dieser Lösung praktisch kein Jod verbraucht wurde: schon 0.1 ccm Jodlösung erzeugte eine bleibende Färbung.

#### 4. Jodometrische Untersuchung der Bisulfit-Verbindung der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1).

Wir haben zunächst jodometrisch zu ermitteln versucht, wieviel schweflige Säure in den wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen abgespalten wird. Für diese Versuchsreihe, ebenso wie für alle folgenden, verwendeten wir nur frisch destilliertes Wasser, das in einem Gefäß aus Jena-Glas aufgefangen wurde. Alle Gefäße, in denen die Gleichgewichte bestimmt wurden, waren ebenfalls aus Jena-Glas und wurden frisch ausgedämpft.

Zuerst stellten wir die Größenordnung der Korrektur fest, welche die von uns gewählte Methode bei der Bestimmung der schwefligen Säure allein erfordert, denn, wie aus Abschnitt 3 ersichtlich, reagiert auch das organische Molekül unter gewissen Bedingungen mit Jod. Für unsere Zwecke lösten wir die Bisulfit-Verbindung in so viel Wasser, daß eine genau  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung entstand (Formel V, Mol.-Gew. 350.13). 50 ccm dieser frisch bereiteten Lösung verbrauchten praktisch kein Jod. Nach der Behandlung mit überschüssiger Sodalösung (0.1 g Soda in 25 ccm, also etwa 1.2 Mol.-Gew.) verbrauchten 50 ccm der angewandten Lösung 63.4 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung (3 Bestimmungen). Zufolge der Messungen in Abschnitt 3 beträgt für 50 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung des Mononatriumsalzes der Sulfonsäure der Jodverbrauch 6.2 ccm  $\frac{1}{100}$ -Lösung und für 50 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung des Dinatriumsalzes 12.4 ccm. Der obige Jodverbrauch von 63.4 ccm setzt sich zusammen aus 50 ccm, die von der abgespaltenen schwefligen Säure und 13.4 ccm, die vom organischen Teil des Moleküls erfordert werden. (Vielleicht ist anzunehmen, daß das Mononatriumsalz, das unter diesen Bedingungen entstehen muß, in einer besonders reaktionsfähigen Form [hydratisiert?] auftritt, die bei der Reaktion etwa doppelt so viel Jod verbraucht als sonst.) Jedenfalls müssen wir diesen zusätzlichen Jodverbrauch, der zu dem durch  $\text{SO}_2$  verursachten hinzutritt und vom organischen Teil des Moleküls herrührt, in unsere Bestimmungen als Korrektur einführen; die Korrektur, die wir bei der Zersetzung mit Soda unter unseren Bedingungen fanden, dürfte die größtmögliche sein<sup>16)</sup>.

Der Einfluß der Verdünnung allein wurde auf folgende Weise festgestellt: Ein bestimmtes Volumen der  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung der Bisulfit-Verbindung wurde in eine Stöpselflasche gebracht und dann Wasser bis zur Erreichung der gewünschten Konzentrationen hinzugefügt (von 0.1-n. bis 0.0005-n.). Die so erhaltenen Lösungen wurden in einem Thermostaten 24 Stdn. bei 30° erhalten. Dann wurde der Inhalt der Flaschen mit  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung in der Weise titriert, daß wir einen Überschuß von Jod (als Indicator diente Stärke-Lösung) hinzufügten und diesen Überschuß sogleich mit einer  $\frac{1}{100}$ -n.

<sup>16)</sup> Im Sinne dieser Korrektur kommen, bezogen auf die Gesamtmenge des verbrauchten Jods, 78.85 % auf die schweflige Säure und 21.15 % auf den organischen Teil des Moleküls.

Thiosulfat-Lösung zurücktitrierten. Wie aus Tabelle I und Figur I hervorgeht, verändert sich der Dissoziationsgrad bei geringen Verdünnungen direkt proportional mit diesen; bei weiterer Verdünnung bleibt die Dissoziation jedoch hinter der Verdünnung zurück: bei Verdünnungen bis zu 0.00066-Normalität stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein (bei etwa 50-proz. Zerfall der Bisulfit-Verbindung): noch stärkere Verdünnung bewirkt dann keine weitere Dissoziation mehr. In der Figur I sind die Dissoziationskurven für die in Rede stehende Bisulfit-Verbindung, sowie für den Azo-farbstoff der Formel VI wiedergegeben (letztere punktiert); obgleich die absoluten Werte der Verdünnung infolge der ungleichen Löslichkeiten verschieden sind, ist doch der allgemeine Verlauf der Kurven derselbe und gibt einen Begriff von der Veränderung der Dissoziation mit der Verdünnung.

Tabelle I.  
Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(I) in Abhängigkeit von der Verdünnung der Lösung.

10 ccm 0.1-n. Ausgangslösung, enthaltend 17.507 g im Liter.

Versuch Nr.	Menge des zugefügten Wassers in ccm	Mol. Konzentration an SO <sub>2</sub>	Mol. Verdünnung des SO <sub>2</sub> ( $\frac{1}{10}\text{-n.} \equiv 1$ )	Verbrauch an $\frac{1}{100}\text{-n.}$ Jodlösung insgesamt in ccm	Verbrauch an $\frac{1}{100}\text{-n.}$ Jodlösung zur Reaktion mit SO <sub>2</sub> in ccm*)	Prozentuales Verhältnis des jodometrisch bestimmten SO <sub>2</sub> zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
I	—	0.1	1	1.0	0.89	0.89
2	5	0.067	1.5	3.25	2.89	2.89
3	10	0.05	2	4.75	4.22	4.22
4	15	0.04	2.5	5.5	4.89	4.89
5	40	0.02	5	8.27	7.35	7.35
6	90	0.01	10	12.0	10.67	10.67
7	190	0.005	20	18.9	16.81	16.81
8	490	0.002	50	32.4	28.82	28.82
9	990	0.001	100	52.6	46.79	46.79
10	1190	0.00083	120	53.4	47.50	47.50
11	1490	0.00067	150	56.4	50.17	50.17
12	1990	0.0005	200	56.4	50.17	50.17

\*) Entsprechend den Ausführungen im Abschnitt 3 muß von der Summe des Jodverbrauchs derjenige Teil abgezogen werden, der zur Reaktion mit dem organischen Teil des Moleküls verbraucht wird; dies sind 11.04 % des Gesamtverbrauchs, wenn man annimmt, daß sich das Mononatriumsalz der Naphthol-sulfonsäure bildet. Entsprechend werden 88.96 % des Jods zur Reaktion mit dem schwefligsauren Salz verbraucht.

Die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung unter dem Einfluß von Hydroxyl-Ionen haben wir unter Verwendung von Natriumbicarbonat als Alkali studiert: Zu 25 ccm der  $\frac{1}{100}\text{-n.}$  Lösung der Bisulfit-Verbindung, die sich in einer Stöpselflasche aus Jena-Glas befanden, wurde eine Bicarbonat-Lösung in Mengen von 0.01 — 1 Mol. auf 1 Mol. der Bisulfit-Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> gebracht und soviel Wasser hinzugesetzt, daß in allen Fällen die gleiche Konzentration an der Bisulfit-Verbindung bestand. Hierauf ist unbedingt Bedacht zu nehmen, damit die schon infolge der Verdünnung eintretende Dissoziation in allen Fällen gleiche Werte annimmt. Die Versuche wurden bei 30° angestellt und dauerten 24 Stdn.

Die Versuchs-Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Figur 2 zusammengestellt. In letzterer ist, ähnlich wie in Figur 1, punktiert die Kurve wiedergegeben, welche die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des oben erwähnten Azofarbstoffs unter dem Einfluß der entsprechenden Mengen zugesetzten Natriumbicarbonats kennzeichnet. Die absoluten Konzentrationen der Bisulfit-Verbindungen sind von Fall zu Fall wegen der Löslichkeits-Unterschiede verschieden; die entsprechenden molekularen Verhältnisse von Bisulfit-Verbindung und Bicarbonat sind jedoch in beiden Kurven die gleichen.

Wir sehen, daß schon unter dem Einfluß so schwachen Alkalis wie Bicarbonat die Bisulfit-Verbindung zu mehr als  $\frac{3}{4}$  zerfällt, sogar bei Zugabe von nur 0.75 Mol. Bicarbonat. Der zusätzliche Einfluß der Verdünnung bewirkt vollends eine quantitative Dissoziation der Bisulfit-Verbindung, schon von 0.75 Mol.  $\text{NaHCO}_3$  an.

Von der Bisulfit-Verbindung des Azofarbstoffs zerfällt — ähnlich wie von der Naphthol-sulfonsäure — um so mehr, je höher die Konzentration an OH-Ionen ist; erstere Verbindung ist jedoch beständiger und zerfällt sogar in Anwesenheit von 10 Mol.  $\text{NaHCO}_3$  nur zu 83%.

Tabelle 2.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in Abhängigkeit von zugesetztem Natriumbicarbonat\*).

25 ccm 0.01-n. Ausgangslösung

1. Versuch Nr.	2. Menge der hinzugefügten $\frac{1}{100}\text{-n. NaHCO}_3$ -Lsg. in ccm	3. Mol. $\text{NaHCO}_3$ auf 1 Mol. Verbindung	4. Menge des zugesetzten Wassers in ccm	5. Gesamtverbrauch an $\frac{1}{100}\text{-n. Jodlösung}$ in ccm	6. Verbrauch an $\frac{1}{100}\text{-n. Jodlösung}$ , der nur dem Zerfall der Verbindung durch $\text{NaHCO}_3$ allein entspricht	7. Verbrauch an $\frac{1}{100}\text{-n. Jodlösung}$ zur Reaktion mit $\text{SO}_2$ allein	8. Prozentuales Verhältnis des jodometrisch bestimmten $\text{SO}_2$ zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
I	—	—	25	6.8	—	—	—
2	0.25	0.01	24.75	7.8	1.0	0.79	3.16
3	0.5	0.02	24.5	9.1	2.3	1.81	7.24
4	1.25	0.05	23.75	12.3	5.5	4.34	17.36
5	2.5	0.10	22.5	13.9	7.1	5.60	22.4
6	6.25	0.25	18.75	24.4	17.6	13.88	55.52
7	12.5	0.5	12.5	25.4	18.6	14.66	58.64
8	18.75	0.75	6.25	31.8	25.0	19.71	78.84
9	25	1.00	—	31.8	25.0	19.71	78.84

\*) Die Zahlen der Spalten 1—5 gehen aus dem Versuch hervor. Die Zahlen der Spalte 6 sind erhalten durch Subtraktion der Größe 6.8 (Dissoziation unter dem Einfluß der Verdünnung allein) von den entsprechenden Zahlen der Spalte 5. Die Zahlen der Spalte 7 schließen schon die maximale Korrektur des Jodverbrauchs durch die organische Substanz ein (vergl. die Anmerkung zu Tabelle 1).

Der Einfluß von Wasserstoff-Ionen (Hinzufügen von Salzsäure) auf die Dissoziation der Bisulfit-Verbindung der Naphthol-sulfonsäure in wäßriger Lösung wurde, ähnlich wie im Vorigen, mit 25 ccm  $\frac{1}{100}\text{-n. Lsg.}$  der Bisulfit-Verbindung untersucht, zu welcher  $\frac{1}{100}\text{-n. Salz-}$

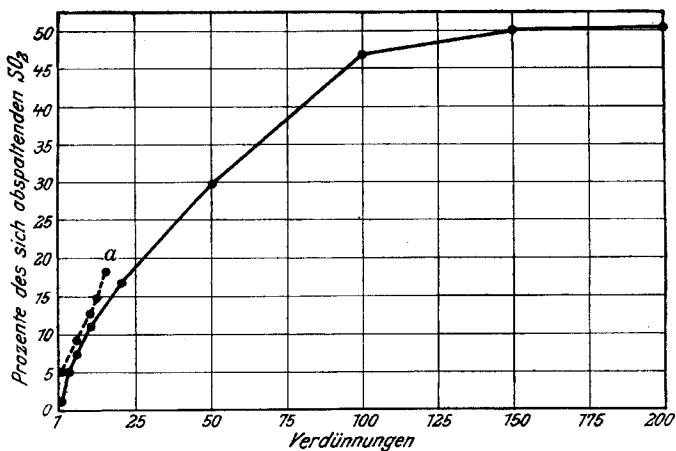


Fig. 1.

Gleichgewichte beim Verdünnen der Bisulfit-Verbindung  
(zu Tabelle 1);  $a$  = Kurve der Bisulfit-Verbindung vom Azofarbstoff VI.

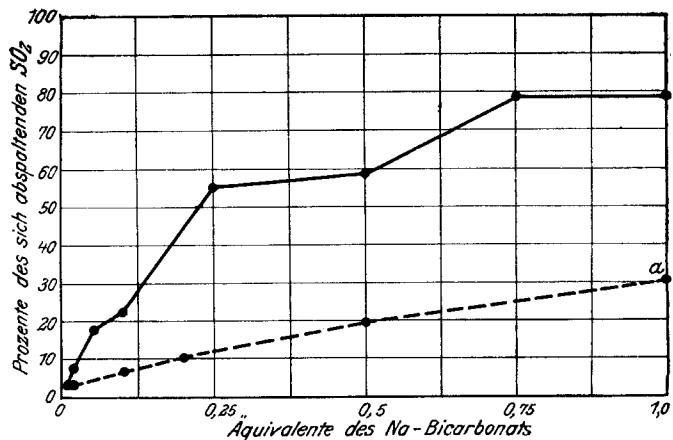


Fig. 2.

Gleichgewichte der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung bei Gegenwart von NaHCO<sub>3</sub>  
(zu Tabelle 2);  $a$  = Kurve der Bisulfit-Verbindung vom Azofarbstoff VI.

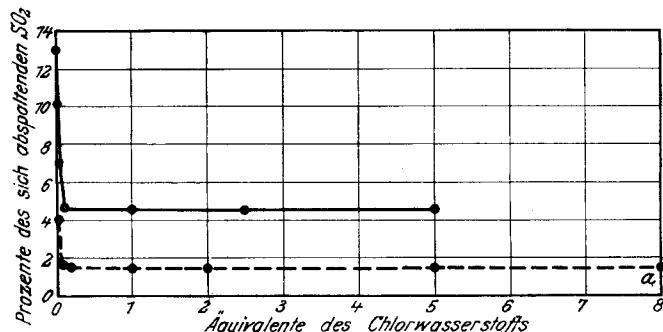


Fig. 3.

Gleichgewichte der Bisulfit-Verbindung in wäßriger Lösung bei Gegenwart von HCl  
(zu Tabelle 3);  $a$  = Kurve der Bisulfit-Verbindung vom Azofarbstoff VI.

säure hinzugefügt wurde; bei den einzelnen Versuchen wurden auf 1 Mol. Bisulfit-Verbindung zwischen 0.05 und 5 Mol. HCl genommen. Die Proben wurden 24 Stdn. im Thermostaten bei 30° stehen gelassen und dann jodometrisch analysiert.

Die Versuchs-Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Figur 3 zusammengestellt. Hierbei ist ebenso wie in den früheren Tabellen zum Vergleich eine punktierte Kurve wiedergegeben, welche das Verhalten der Bisulfit-Verbindung des  $\beta$ -Naphthol-Azofarbstoffes VI beim Zusatz von Salzsäure kennzeichnet. Hier wie dort können wir feststellen, daß die Hydrolyse durch die Gegenwart von Wasserstoff-Ionen vermindert wird; die Bisulfit-Verbindungen werden durch Säure-Zusatz beständiger, wobei die Stabilisierung schon bei Gegenwart von 0.1 Mol. HCl stattfindet.

Tabelle 3.

Dissoziation der Bisulfit-Verbindung des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(I) in Gegenwart von Salzsäure.

25 ccm 0.01-n. Ausgangslösung.

Versuch Nr.	Menge der zugesetzten 1/100-n. Salzsäure in ccm	Mol. HCl auf 1 Mol. Verbindung	Menge des zugesetzten Wassers in ccm	Gesamtverbrauch an 1/100-n. Jodlösung in ccm	Verbrauch an 1/100-n. Jodlösung zur Reaktion mit SO <sub>2</sub> allein*	Verhältnis des jodometrisch bestimmten SO <sub>2</sub> zu der in der Verbindung vorhandenen Gesamtmenge
1	—	—	25	4.2	3.74	15.6
2	0.05	0.01	24.95	3.7	3.29	13.16
3	0.25	0.05	24.75	2.0	1.78	7.11
4	0.5	0.1	24.5	1.3	1.16	4.64
5	1.25	0.25	23.75	1.3	1.16	4.64
6	2.5	0.5	22.5	1.3	1.16	4.64
7	5	1.0	20.0	1.3	1.16	4.64
8	12.5	2.5	12.5	1.3	1.16	4.64
9	25	5.0	—	1.3	1.16	4.64

\*) Die wegen der Reaktion des Jodes mit dem organischen Teil des Moleküls erforderliche Korrektur haben wir ebenso groß angenommen, wie bei der Berechnung der Ergebnisse des Einflusses der Verdünnung, d. h. mit 88.96 %.

Die bei den Versuchen 4—9 gleichbleibende Dissoziation von 4.64% deutet wahrscheinlich auf eine Dissoziation der Ausgangslösung hin, die diese schon vor dem Einbringen in den Thermostaten erlitten hat.

Der Einfluß eines sauren Mediums auf die Beständigkeit der Bisulfit-Verbindung macht sich auch bei deren Herstellung bemerkbar. So muß man, nach der Behandlung des Dinatriumsalzes der Naphthol-sulfonsäure mit SO<sub>2</sub> und Einengen der Lösung der Bisulfit-Verbindung, das Eindampfen im Vakuum unbedingt schnell zu Ende führen. Läßt man die nur teilweise eingedampfte Lösung (Entfernung von SO<sub>2</sub>) einige Tage stehen, so fällt Natriumbisulfit aus (Dissoziation infolge von Verdünnung). Läßt man die ursprüngliche, mit SO<sub>2</sub> gesättigte, nicht eingedampfte Lösung stehen, so beobachtet man keine Dissoziation, und nach dem Eindampfen einer solchen Lösung scheidet sich die normale Bisulfit-Verbindung als Dinatriumsalz aus.

5. Umsetzung der Bisulfit-Verbindung der Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) mit Chloriden von Schwermetallen: Salze der Schwefligsäure-Verbindung.

Die gesättigte Lösung der Bisulfit-Verbindung gibt mit ebenfalls gesättigten Lösungen von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  feinkristallinische Niederschläge von neuen salzartigen Körpern. Bei Anwendung ungenügend konzentrierter Lösungen erhält man dagegen Niederschläge von Schwermetallsulfiten, die keine organischen Bestandteile enthalten, da dann das durch Dissoziation der Bisulfit-Verbindung gebildete Natriumbisulfit mit dem Mineralsalz reagiert.

Das Bariumsalz — farblose Nadelchen — wurde zunächst zur Entfernung von  $\text{BaCl}_2$  mit Wasser ausgewaschen, worin es wenig löslich ist, dann mit Alkohol, schließlich bei  $100^\circ$  im Vakuum-Exsiccator getrocknet und analysiert.

0.1978 g Sbst.: 0.1031 g  $\text{BaSO}_4$  (Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Glühen)  
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba}$ . Ber. Ba 31.18. Gef. Ba 30.7.

Das Kupfersalz — glänzende, hellgraue, nadelartige Krystalle — wurde zur vollkommenen Entfernung des Kupferchlorids ausgewaschen und dann im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet.

0.1206 g Sbst.: 0.0238 g  $\text{CuO}$  (Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen).  
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 17.33. Gef. Cu 16.55.

6. N. N. Woroshtzow und S. W. Bogdanow: Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Nitroso-naphthole. (Studien in der Naphthalin-Reihe, II.)

[Aus d. Polytechn. Institut in Iwanowo-Wosnessensk u. d. Technolog.

Mendelejew-Institut in Moskau.]

(Eingegangen am 18. August 1928.)

Über die Einwirkung von nascenter schwefliger Säure und von Sulfiten auf aromatische Nitroso-Verbindungen gibt es schon eine ausgedehnte Literatur. M. Schmidt<sup>1)</sup> hat das Verhalten von Nitroso-phenolen gegen freie schweflige Säure und gegen Natriumbisulfit studiert, und zwar untersuchte er Nitroso-phenol, Nitroso-resorcin, Dinitroso-orcin, Nitroso-thymol und drei isomere Nitroso-naphthole. Es zeigte sich, daß Nitroso-thymol und 4-Nitroso-naphthol-(1) durch schweflige Säure nicht verändert werden, während die anderen Nitroso-naphthole Amino-naphthol-sulfonsäuren liefern; in den übrigen Fällen wurden braune Massen bzw. Lösungen erhalten, die ammoniakalische Silber-Lösung reduzierten, aus denen aber dieser Autor keine einheitlichen Stoffe abscheiden konnte.

M. Böniger<sup>2)</sup> zeigte, daß 1-Nitroso-naphthol-(2), 1-Nitroso-2,7-dioxy-naphthalin, 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Aufnehmen in wässriger Natriumbisulfit-Lösung, Ansäuern und geringeres Erwärmen übergehen in 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bzw. 1-Amino-2,7-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) und 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7).

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 44, 513 [1891].

<sup>2)</sup> B. 27, 23, 3050 [1894].