

30. Untersuchungen über die Sulfierung des Naphthalins

von Hans Eduard Fierz-David und Carl Richter.

(1. I. 45.)

Trotz der sehr umfangreichen Literatur über die Naphthalin-sulfosäuren ist die Erkenntnis der Sulfierungsreaktion¹⁾ sowie des qualitativen und quantitativen Auftretens der verschiedenen Isomeren keineswegs eine abgeschlossene. Vielmehr mag gerade die Zahl der seit *Faraday*²⁾ erschienenen Publikationen auf die bei der Darstellung und Trennung isomerer Sulfosäuren auftretenden Probleme hinweisen.

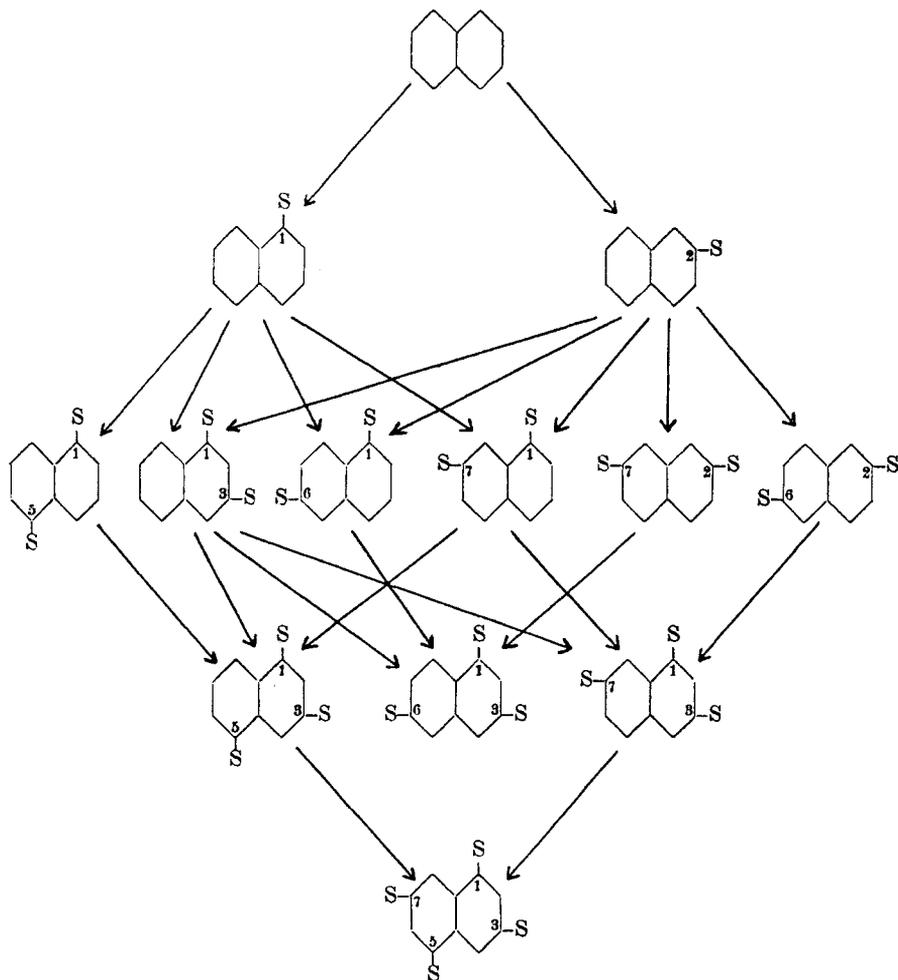
Sehr unzulänglich erforscht ist vor allem die Disulfuration und das Isomerenverhältnis der Disulfosäuren bei verschiedenen Bedingungen. Die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung einer Sulfomasse hat um so grössere Bedeutung, als vom mengenmässigen Auftreten bestimmter Disulfosäuren die Bildung erwünschter oder auch unerwünschter Trisulfosäuren abhängig ist. Die für die Farbenchemie weitaus wichtigste Naphthalintrisulfosäure, die 1,3,6-Säure, die nur aus der 1,6- und 2,7-Disulfosäure hergestellt werden kann, bildet das Ausgangsprodukt für die *Koch*'sche und die H-Säure, die ihrerseits die Grundkörper zu einigen bedeutenden Azofarbstoffen darstellen. Alle andern Disulfosäuren besitzen untergeordnete Bedeutung und haben meist nur wissenschaftliches Interesse.

Nach der Regel von *Armstrong* und *Wynne*³⁾, welche besagt, dass bei der Naphthalinsulfierung zwei Sulfogruppen niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander eintreten können, wird die Zahl der theoretisch möglichen zehn Disulfosäuren auf sechs vermindert; die Zahl der vierzehn denkbaren Trisulfosäuren sinkt auf drei, und bei der Tetrasulfosäurebildung kann nur noch ein Isomeres, nämlich die 1,3,5,7-Säure entstehen. Ausnahmen konnten bei Abwesenheit fremder Substituenten bis heute noch keine beobachtet werden, und es ist kaum anzunehmen, dass solche regelwidrige Isomeren noch gefunden werden könnten. Diese sind nur auf indirektem Wege herstellbar, haben aber keinerlei praktische Bedeutung. Das folgende Schema zeigt uns die Übersicht aller nach *Armstrong* und *Wynne* möglichen Sulfosäuren.

¹⁾ In der vorliegenden Arbeit fanden die Synonyme Sulfierung und Sulfuration ohne unterschiedliche Bedeutung Verwendung. Die seltener gebrauchten Ausdrücke Sulfonierung und Sulfurierung dagegen wurden vermieden.

²⁾ Phil. Trans. 116, II, 140 (1826).

³⁾ Chem. N. 61, 92; 62, 162 (1890); 67, 298 (1893). — Proc. chem. Soc. 1890, 133.



Es ist augenfällig, dass sich bei direkter Sulfurierung nur zwei Endprodukte bilden können, nämlich die 1,3,6-Tri- und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure. Erstere ist befähigt, noch eine Nitrogruppe in Stellung 8 aufzunehmen, während die Tetrasäure nicht mehr weiter substituiert werden kann. Ausser der 1,3- und 1,7-Disulfosäure sind alle Sulfosäuren schon seit längerer Zeit bekannt. Diese wurden zwar bereits von *Armstrong* und *Wynne*¹⁾ auf indirektem Wege hergestellt und charakterisiert, konnten aber bis vor wenigen Jahren niemals bei der direkten Sulfurierung beobachtet werden. Dies ist um so erstaunlicher, als das 1,7-Isomere in nicht unbeträchtlichen Mengen auftritt, nämlich bis über 20%, und auch von *Fierz* und *Hasler*²⁾, die einen

¹⁾ Chem. N. **61**, 92; **62**, 152 (1890); **67**, 298 (1893). — Proc. chem. Soc, **1890**, 133.

²⁾ Helv. **6**, 1133 (1923).

wesentlichen Beitrag zur Erkenntnis der Disulfuration erbrachten, übersehen wurde. Das 1,3-Isomere steht mengenmässig stark im Hintergrund; es tritt nur in wenigen Prozenten in Erscheinung und kann nur durch besondere Trennungsmethoden isoliert werden.

Es blieb russischen Forschern vorbehalten, diese beiden Isomeren aus Sulfomassen bei direkter Sulfuration isolieren und identifizieren zu können. *Ufimzew* und *Kriwoschlykowa*¹⁾ konnten die 1,7-Naphthalindisulfosäure in einer Ausbeute von etwa 20 % nachweisen, während das 1,3-Isomere von *Tschuxanova*²⁾ in etwa 8-proz. Ausbeute gefunden wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Zusammensetzungen von Sulfomassen inbezug auf das quantitative Auftreten verschiedener Naphthalindisulfosäuren unter variierenden Bedingungen zu studieren. Die Analysenmethode, deren wir uns bedienen, bestand darin, dass eine sehr zuverlässige Trennung durch die zwei divergierenden Lösungsreihen der sulfosauren Salze einerseits und der Sulfochloride andererseits erreicht wurde. Ganz allgemein kann gesagt werden, dass die Löslichkeit der Salze der Naphthalinsulfosäuren in Wasser mit zunehmender Zahl von Sulfogruppen zunimmt, während diejenige der Sulfochloride in den meisten organischen Lösungsmitteln abnimmt. Die symmetrischen 1,5- und 2,6-Disulfosäuren lassen sich bequem in Form ihrer Barium- oder Bleisalze von allen übrigen Isomeren trennen. Auch die Schwerlöslichkeit und die ausgeprägt charakteristischen Krystallformen der Sulfochloride dieser beiden Säuren erlaubt eine einwandfreie Identifizierung. Ferner entstehen diese beiden Isomeren unter verschiedenen Temperaturbedingungen, so dass infolgedessen die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens sehr beschränkt ist. Nur innerhalb eines recht engen Temperaturintervalles entstehen beide Säuren nebeneinander.

Unvergleichbar grössere Schwierigkeiten bereitet die quantitative Bestimmung aller andern Naphthalindisulfosäuren. Sie weisen in bezug auf Löslichkeit und Entstehungsbedingungen grosse Ähnlichkeit auf und wurden früher in ihrem Auftreten meist nur summarisch bestimmt.

Da bei der Sulfuration von Naphthalin ein recht kompliziertes Isomerenverhältnis entsteht, wurde vorerst die Weitersulfierung von β -Naphthalinmonosulfosäure einer Untersuchung unterzogen. Es ist seit langem bekannt, dass bei niedrigen Temperaturen die α -Stellungen im Naphthalinkern bevorzugt werden, während oberhalb 100—130° vornehmlich β -Sulfosäuren entstehen. Reine 1-Naphthalinmonosulfosäure lagert sich beim Erhitzen bis zu einem Gleichgewichtszustand in das 2-Isomere um. Aus diesem Grunde ist es von geringem Interesse, die Weitersulfierung der α -Monosäure bei höherer Temperatur zu ver-

¹⁾ J. pr. [2] 140, 172, (1934).

²⁾ Abstr. 34, 5834 (1940).

folgen, da zur Hauptsache dieselben Endprodukte resultieren wie bei der Sulfuration von unsubstituiertem Naphthalin.

Durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat und Oleum auf β -naphthalinsulfosaures Natrium bei verschiedenen Temperaturen erhielten wir variierende Gemische verschiedener Disulfosäuren. Das Ergebnis dieser Versuche ist in folgendem Diagramm zusammengefasst. Bei Temperaturen bis über 100° wurde ein ziemlich

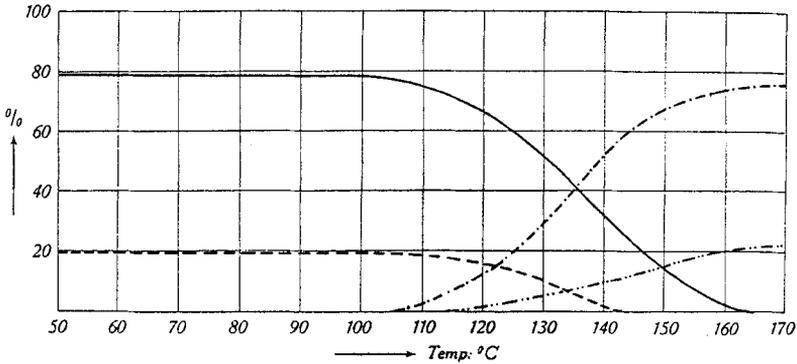
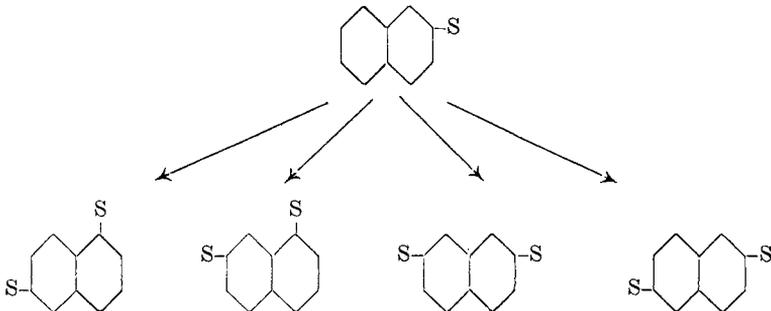


Fig. 1.

Disulfuration von 2-Naphthalinmonosulfosäure. Isomerenverhältnis in Funktion der Temperatur.

————— 1,6- - - - - - 1,7- - · - · - · 2,7- · · · · · 2,6-Disulfosäuren.

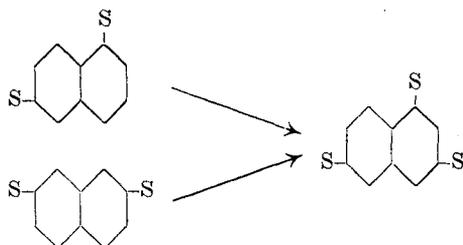
konstantes Verhältnis von 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäure gefunden; andere Isomere konnten nicht nachgewiesen werden. Erst etwas unterhalb 120° tritt die 2,7-Säure in Erscheinung, deren Mengenverhältnis mit steigender Temperatur ungleich stärker zunimmt als die etwas später auftretende 2,6-Säure. Im gleichen Masse, wie die Menge dieser beiden Isomeren ansteigt, fällt diejenige der 1,6- und 2,7-Säure. Etwas oberhalb 130° sind adäquate Mengen 1,6- und 2,7-Säure anwesend. Es scheint, dass sowohl die 1,6- und 2,7-Säure als auch die 1,7- und 2,6-Säure zueinander ungefähr symmetrische Kurvenpaare bilden. Der Sulfierungsprozess, ausgehend von der 2-Naphthalinmonosulfosäure, kann in folgendem Schema veranschaulicht werden.



Obwohl die Tatsache der Umlagerung einzelner Isomeren ineinander zur Genüge bekannt ist, ist die Frage des Umlagerungsmechanismus keineswegs eindeutig geklärt. *Euwes*¹⁾ vermutete, dass die Umlagerung von 1-Monosulfosäure in das 2-Isomere durch Hydrolyse verursacht wird, zog aber auch intramolekulare Umwandlungen in Betracht. *Hasler*²⁾ gab letzterer Ansicht den Vorzug, indem er sich auf die Umwandlung von 1,5- und 1,6-Säure mit Schwefelsäure stützte. Diese Frage wurde dann von *Ambler* und *Scanlan*³⁾ eingehend studiert, indem sie 1,6-Säure mit Schwefelsäure von 1—85 % bei verschiedenen Temperaturen erhitzen. Es zeigte sich, dass sowohl eine Erhöhung der Temperatur, als auch der Säurekonzentration eine Beschleunigung der Hydrolysen-, aber auch der Rücksulfierungsgeschwindigkeit ergab, und zwar stieg letztere mit zunehmender Säurekonzentration rascher an. Bei niederen Säurekonzentrationen wurde freies Naphthalin erhalten, was die Richtigkeit der Hydrolysenhypothese zu beweisen schien. Zum gleichen Ergebnis gelangte auch *Heid*⁴⁾, der die Umlagerung von 2,7- in 2,6-Säure mittels 95-proz. Schwefelsäure untersuchte.

Nach diesen Befunden schien eine intramolekulare Umlagerung wenig wahrscheinlich. Es sollte also bei völliger Abwesenheit von Wasser keine Umlagerung in isomere Sulfosäuren eintreten, oder mit andern Worten müsste sich der Sulfierungsprozess so lenken lassen, dass als Endprodukte nur vorgesehene Derivate entstehen würden. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch bald, dass dies nicht der Fall ist.

Bei der Trisulfuration von 1,6- oder 2,7-Naphthalindisulfosäure kann nach der *Armstrong*'schen Regel nur die 1,3,6-Trisulfosäure entstehen.



Da nun mit Schwefelsäuremonohydrat das entstehende Reaktionswasser zugleich einen hydrolysierenden Einfluss ausübt, ist es denkbar, dass sich die Disulfosäuren partiell in Isomere umlagern können, so z. B. in die 2,6-Disulfosäure, die ihrerseits dann bis zur Tetrasulfosäure weiter sulfiert werden kann, während sich die 1,3,6-Säure nicht mehr weiter substituieren lässt. Unter völligem Aus-

¹⁾ R. 28, 298 (1909).

³⁾ Ind. Eng. Chem. 17, 61 (1925).

²⁾ Helv. 6, 1133 (1923).

⁴⁾ Am. Soc. 49, 844 (1927).

schluss von Wasser würde eine solche Umlagerung aber nicht möglich sein.

Die durch mehrfache Umkrystallisation gereinigten und gut getrockneten Natriumsalze der 1,6- und 2,7-Säure wurden mit einem Überschuss an Oleum 10 Stunden bei 160° belassen. Eine Untersuchung der so erhaltenen Sulfomassen zeigte, dass sich eine nicht unbeträchtliche Menge Tetrasulfosäure gebildet hatte. Durch diese Tatsache ist der Beweis erbracht worden, dass eine Umlagerung sowohl durch Hydrolyse und Rücksulfierung als auch durch intramolekulare Verschiebungen zustande kommen kann.

Trotz dieser Erkenntnis versuchten wir, Naphthalin so zu sulfieren, dass eine durch Hydrolyse verursachte Umlagerung von bereits gebildeten Sulfosäuren in Isomere zum vornherein ausgeschlossen war. Es ist bekannt, dass die bei hoher Temperatur zuerst gebildete 2,7-Disulfosäure bis zu einem Gleichgewichtszustand in das 2,6-Isomere umgelagert wird. Diese Umlagerung ist eine Funktion der Zeit und beträgt nach *Heid* im Maximum 42% an 2,6-Säure. Da die Bildung der letzteren aber unerwünscht ist, weil sie zu der für die Farbstoffherstellung unbrauchbaren Tetrasulfosäure führt, ist eine möglichst rasche Weitersulfierung der 2,7- zur 1,3,6-Säure zu erstreben. Wir erreichten dies durch direkte Einwirkung von 66-proz. Oleum auf geschmolzenes Naphthalin. Die dauernde Anwesenheit von freiem Schwefeltrioxyd verunmöglichte eine hydrolytisch verursachte Umlagerung und erhöhte zugleich die Sulfierungsgeschwindigkeit. Tatsächlich wurde durch diese Behandlungsmethode die Ausbeute der erwünschten 1,3,6-Säure um einige Prozente erhöht. Die beiden möglichen isomeren Trisulfosäuren, die sich bei der Farbstoffherstellung auf die Farbnuancen ungünstig auswirken, wurden durch Weitersulfierung zur Tetrasulfosäure eliminiert. Immerhin geht die Tetrasulfosäurebildung nicht so leicht von statten, wie *Schmid*¹⁾ dies annahm. Vielmehr schienen die von uns durchgeführten Versuche darauf hinzudeuten, dass die Leichtigkeit der Weitersubstituierung mit zunehmender Zahl von bereits eingeführten Sulfogruppen abnimmt. Ferner erwies es sich, dass die Mono- und die Disulfuration exotherm verlaufende Reaktionen darstellen, während die Tri- und Tetrasulfuration endotherme Prozesse sind. Wir sind jedoch auf diese ausserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegenden Fragen nicht näher eingetreten.

Die Frage, ob bei direkter Sulfierung alle nach *Armstrong* und *Wynne* möglichen Disulfosäuren entstehen können, war fernerhin das Ziel unserer Bemühungen. Bei einer Temperatur von 130° konnten tatsächlich alle sechs Disulfosäuren nebeneinander nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass die 1,3-Disulfosäure nur in wenigen Prozenten

¹⁾ Über die erschöpfende Sulfierung des Naphthalins, Diss. ETH. 1920.

festgestellt werden konnte, unter Zuhilfenahme der Mikroidentifizierung des Krystallhabitus und der optischen Eigenschaften. Die 1,7-Säure trat in unerwartet hoher Menge auf, nämlich zu über 25 %, während die 1,6-Säure den Hauptanteil von etwa 40–45 % ausmachte. In etwa gleichen Mengen von je 5 % erschienen die beiden symmetrischen Disulfosäuren 1,5 und 2,6, und die 2,7-Säure ergab etwa 15–20 %. Aus dem mengenmässig grossen Anteil der 1,7-Säure wird zum Teil die geringe Ausbeute der 1,3,6-Trisulfosäure erklärlich, da erstere ja zur Tetrasäure führt. Wird statt von Naphthalin von der β -Monosäure ausgegangen, so steht das 1,7-Isomere etwas weniger im Vordergrund, was uns zur Annahme führte, dass sich diese auch aus der α -Monosäure bilden kann.

Zur Identifizierung der 1,3- und 1,7-Isomeren wurden dieselben auf indirektem Wege hergestellt. Die 1,3-Disulfosäure wurde aus der 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (Amino-G-Säure) durch Eliminierung der Aminogruppe erhalten, und zur 1,7-Disulfosäure gelangten wir, indem die Aminogruppe der 1,7-Naphthylaminsulfosäure (Cleve-Säure) nach *Gattermann* durch den Sulfinsäurerest ersetzt und durch Oxydation die entsprechende Sulfosäure gewonnen wurde¹).

Die tabellarische Zusammenfassung der Versuche und Resultate schliesst sich an den experimentellen Teil an. Desgleichen sind die charakteristischen Krystallformen der Naphthalindisulfochloride aus den Mikrophotos der Tafeln I und II ersichtlich.

Zusammenfassung.

1. Das Isomerenverhältnis ist bei direkter Sulfierung ein kompliziertes. Bei 130° konnten, von Naphthalin ausgehend, alle nach der *Armstrong*'schen Regel möglichen Disulfosäuren nebeneinander nachgewiesen werden, so auch die 1,5- neben der 2,6-Säure.

2. Die 1,7-Säure tritt, von Naphthalin ausgehend, in einer Menge von annähernd 30 % auf, während bei Sulfierung der 2-Monosäure nur etwa 20 % erhalten wird. Dies zeigt, dass dieses Isomere auch aus der 1-Monosulfosäure gebildet werden kann.

3. Das bei der Sulfierung der 2-Säure auftretende Isomerenverhältnis wurde in Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen. Tabellarische Zusammenfassung der am häufigsten auftretenden Sulfosäuren, ihrer Derivate und Eigenschaften.

4. Die 1,3-Säure wurde nur bei der Sulfierung von Naphthalin, nicht aber von der 2-Monosäure beobachtet. Die Menge war aber klein, etwa 2–3 %.

5. Die Isomeregemische lassen sich mittels der beiden divergierenden Löslichkeitsreihen der Salze und Sulfochloride trennen. Zur qualitativen, raschen Bestimmung führt die Mikroidentifizierung des

¹) Eine genaue Beschreibung der Versuche, sowie eine Abhandlung über strukturelle Fragen des Naphthalinkerns befindet sich in der Diss. *Richter*, Zürich 1945.

Krystalhabitus¹⁾ und der optischen Eigenschaften in den meisten Fällen zum Ziel.

6. Umlagerungen können sowohl auf Hydrolyse als auch auf intramolekulare Reaktionen zurückgeführt werden.

7. Die Sulfierung der 1,6- und 2,7-Säuren ergibt nicht quantitativ 1,3,6-Säure, sondern infolge Umlagerung während der Reaktion, auch bei völliger Ausschaltung von Wasser, tritt die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure in geringer Menge auf. Die Ausbeute beträgt je nach Reaktionsbedingungen 90—98% an Trisulfosäure.

8. Die niedrige Ausbeute an 1,3,6-Säure ist auf die bisher übersehenen 1,3- und 1,7-Isomeren zurückzuführen, die bei Weitersulfierung zu isomeren Trisulfosäuren oder zur Tetrasulfosäure führen.

9. Die kritische Operation bei der Herstellung der *Koch*-Säure ist die Disulfuration. Kann sie so geleitet werden, dass zur Hauptsache nur die 1,6- und 2,7-Säuren entstehen, so wird als Sulfierungsendprodukt beinahe quantitativ die 1,3,6-Trisulfosäure anwesend sein.

10. Die Ausbeute an 1,3,6-Trisulfosäure kann um 5—8% erhöht werden durch Erhöhung der Temperatur und der Säurekonzentration und Verkürzung der Reaktionsdauer.

11. Die Mono- und Disulfuration sind exotherme Reaktionen und verlaufen rasch, während die Tri- und Tetrasulfierung endotherme Prozesse darstellen. Die Leichtigkeit der Einführung neuer Sulfogruppen nimmt mit zunehmendem Sulfierungsgrad ab.

12. Von der 1,3- und 1,7-Disulfosäure wurden einige Derivate hergestellt und charakterisiert.

Experimenteller Teil.

Die Sulfierungen wurden in einem Pyrexkolben mit Thermometer und gutem Rührwerk ausgeführt. Nach dem Behandeln mit Calciumhydroxyd und Natriumcarbonat wurden die Natrium-Salzlösungen auf dem Wasserbad im Vakuum eingeeengt und je- weilen über Nacht stehen gelassen und hierauf das ausgefallene Salz gut abgesaugt. Der Rückstand wurde auf der Nutsche mit Alkohol zwei- bis dreimal gewaschen, zuletzt noch mit Äther. Getrocknet wurde bei 100—120° im Vakuum. Der Waschkohol wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand im Filtrat gelöst, das erneut auf gleiche Weise eingeeengt wurde. Die letzte Fraktion war meist braun gefärbt und ergab bei der nun folgenden Umwandlung in die Sulfochloride mit Hilfe von Phosphorpentachlorid harzige oder plastische Sulfochloride. Diese konnten aber leicht gereinigt werden durch Auslaugen mit heißem Petroläther (Sdp. 100—110°). Aus der abdekantierten Lösung fielen beim Erkalten noch etwas ölige Produkte aus, die an der Gefässwand anhafteten. Nach erneutem Abgiessen der Lösung fielen meist die Sulfochloride annähernd rein aus, ohne dass dadurch aber eine Trennung der Isomeren bewirkt werden könnte. Nach mehrmaligem Auslaugen blieb die Hauptmenge der Schmierer als Rückstand im Kolben.

Nach Bestimmung des Schmelzpunktes der Rohchloride wurden diese mit kaltem Eisessig während etwa 5 Minuten gut verrieben und abfiltriert. Die braunfärbenden Bestandteile lösten sich samt den leichtlöslichen Chloriden. Nach dem Abnutschen verblieb meist ein annähernd weisser Rückstand, der nach seiner Schmelzpunktsbestimmung in zwei Teile zerlegt wurde. Der eine wurde aus heissem Eisessig, der andere aus einem

¹⁾ Siehe Diss. Richter, Zürich 1945.

Tabelle I.
Zusammenfassung der Versuche.

Ver- such	Ausgangs- stoff	Säure- konzentration	Temp.	Zeit Std.	Eingeführte Sulfogruppen Zeit min.	1,6- Säure %	1,7- Säure %	2,7- Säure %	2,6- Säure %	1,3,6- Säure %	Bemerkungen
1	β -Säure	Oleum 20%	20°	8	—	75-80	20-25	—	—	—	—
2	β -Säure	Oleum 20%	40°	6	360	75-80	20-25	—	—	—	—
3	β -Säure	Oleum 20%	100°	2	—	75	15-20	—	—	5-10	—
4	β -Säure	Oleum 20%	130°	2	120	55-60	15-20	5-10	Spur	5-10	—
5	β -Säure	Oleum 20%	160°	2	120	1,23	—	70-75	15	10-15	—
6	1,6-Säure	Oleum 20%	60°	5	270	0,61	—	—	—	55	—
7	β -Säure	Oleum 10%	130°	8	420	1,14	15-20	—	10	5-10	—
8	Naphthalin	Monohydrat	130°	4	—	40-45	25-30	15-20	5	—	1,5-Säure: 5%. Naphthalin in Kälte während 2 Stdn. eingetr. Oleummenge 3,8% Tetra- ausreichend zur Tetrasulfuration. 4% Tetra- Salze bei 200° ge- säure trocknet
9	1,6-Säure	Oleum- Überschuss	160°	10	—	—	—	—	—	92,5	—
10	2,7-Säure	Oleum- Überschuss	160°	10	—	—	—	—	—	87	—
11	Naphthalin	Monohydrat	130°	4	—	35-40	25-30	20-25	5	—	1,5-Säure: 5%. Naphthalin in Monohydr. bei 130° eingetragen
12	Naphthalin	Monohydrat	160°	5	240	1,29	—	45-50	15-20	20-25	—
13	Naphthalin	Oleum konst.	160°	1	15	2,08	—	—	—	—	Versuch siehe Tabelle II
15	Naphthalin	Oleum konst.	200°	5/6	10	2,33	—	—	—	—	Versuch siehe Tabelle II

andern Lösungsmittel, meist Benzol, umkrystallisiert. Die im Eisessigfiltrat gelösten, leicht löslichen Chloride wurden mit Wasser ausgefällt, und nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf gleiche Weise behandelt.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die Chlorierung in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, auszuführen. Diese Methode zeigte aber keine besonderen Vorteile, da das Zersetzungswasser mit Benzol gut ausgeschüttelt, getrennt und die Benzollösung getrocknet werden musste, was einen beträchtlichen Zeitverlust darstellt. Die Ausbeute war aber annähernd quantitativ.

Die Sulfurierung von Naphthalin bei dauernder Anwesenheit von freiem Schwefeltrioxyd bereitete einige Schwierigkeiten. Die gleichzeitige Zugabe von Oleum und geschmolzenem Naphthalin in den Reaktionskolben war nicht leicht durchzuführen. Bei einem zu grossen Überschuss an Oleum traten Verluste durch Abdampfung ein, und bei zu rascher Zugabe von Naphthalin konnte das entstehende Reaktionswasser die Versuchsbedingung der Ausschaltung von Wasser zunichte machen. Nach verschiedenen Versuchen wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ein Pyrexhalskolben wurde mit Rührwerk, Quecksilberschluss und Thermometer versehen. Ein Tubus wurde mit einer Spiralwaschflasche mit titrierter, gewöhnlicher Schwefelsäure, und diese mit einer Waschflasche, n. NaOH enthaltend, verbunden. Damit konnte das abgedampfte SO₃ aufgefangen und bestimmt werden. Die beiden andern Tuben dienten der Zuleitung von Oleum aus einem Tropftrichter und von Naphthalin. Letzteres wurde in einem *Erlenmeyer*-Kolben eingewogen und mit einem bis auf den Boden reichenden U-Rohr und einer zweiten, höher stehenden Zuleitung versehen, welche am Presslufthahn angeschlossen wurde. Dadurch liess sich bequem durch die Luftregulierung das auf dem Sandbad erhitzte Naphthalin in den Reaktionskolben einpressen, ohne dass eine Verstopfungsgefahr befürchtet werden musste.

Während der Sulfuration wurde eine Probe entnommen, im Oleumapparat mit Wasser versetzt und titriert. Auf Grund der verbrauchten Säure wurde die Zahl der eingeführten Sulfogruppen berechnet. Desgleichen wurde eine Probe nach Abschluss der Sulfurierung bestimmt. Nach dem Aufgiessen der Masse auf Eis, dem Behandeln mit Kalk und Soda wurden, wie oben angegeben, die Natriumsalze der fraktionierten Krystallisation unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Tabellen I und II zusammengefasst. Die wichtigsten Eigenschaften der Disulfosäuren sowie der 1,3,6-Trisulfosäure sind aus Tabelle III ersichtlich.

Das 1,3,6-Trisulfochlorid schmilzt bei 196—197°, entgegen den bisherigen Publikationen, die einen Schmelzpunkt von 191° angeben.

Tabelle IIa.
Trisulfuration unter Ausschluss von Wasser.

Ver- such	Temp.*)	Dauer Std.	Tetrasulfo- säure ber. auf ver- brauchtes SO ₃ %	Tetrasulfo- säure ber. auf ver- brauchte HNO ₃ bei nachfolg. Nitr.	Iso- lierte 1,3,6- Säure %	Iso- lierte 1,3,5- Säure %	Tetra- sulfo- säure %	Bemer- kungen
13	162° (-180°)	1	11,3	—	62-65	26-28	6-7	—
14	180° (-196°)	5/6	—	—	66-68	8-10	20-22	—
15	198° (-208°)	5/6	33,1	—	68-72	—	28-30	—
16	160°—170°	1	—	21,0	—	—	—	} Diplomarbeit van Steeden S.S.1944,org. techn. Abtlg.
17	160°—170°	1 3/4	20,3	17,8	—	—	—	
18	175°—210°	5/6	21,5	21,5	—	—	—	
19	195°—210°	3/4	16,2	23,8	—	—	—	

*) Die während kurzer Zeit bei Naphthalinzugabe erreichten Temperaturen sind eingeklammert.

Sulfurierung der 1,6- resp. 2,7-Säure mit Oleum.

Die technischen Natriumsalze wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und zur Kontrolle ihrer Reinheit eine Probe in das Sulfochlorid übergeführt. Die Rohchloride schmolzen 2—3° unterhalb des richtigen Schmelzpunkts. Je 10 g der so gereinigten und bei 200° getrockneten Salze wurden während 10 Stunden in einem Rundkolben mit eingeschlifffem Rückflusskühler, der mit einem Calciumchloridrohr versehen war, bei 160° mit 20 cm³ Monohydrat und 30 g 20-proz. Oleum erhitzt und nach dem Aufgiessen auf Eis die Natriumsalze hergestellt. Diese wurden wie üblich in die Sulfochloride übergeführt und aus Eisessig umkrystallisiert. Von 3,7 g Rohchlorid der 2,7-Sulfurierung (Schmelzpunkt 170—210°) wurde 3,2 g 1,3,6-Trisulfochlorid (Smp. 195 bis 196°) und 0,15 g in Eisessig unlöslicher Rückstand (Smp. 240—250° = Tetrasulfochlorid) erhalten. Durch Umkrystallisation aus Nitrobenzol fielen warzige Krystalle vom Smp. 259—261° aus. Aus 5,3 g Rohchlorid der 1,6-Sulfurierung wurden 4,9 g 1,3,6-Trisulfochlorid und 0,2 g Tetrasulfochlorid erhalten, was mengenmässig etwa dieselben Verhältnisse wie bei der 2,7-Säure ergibt.

Naphthalinsulfurierung bei 130°.

128 g fein gepulvertes Naphthalin wurde innert zwei Stunden in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur zu 520 g Monohydrat zugegeben. Die Temperatur stieg dabei von 15 auf 25°. Dann wurde annähernd 4 Stunden unter gutem Rühren auf 130° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung abgekühlt und in drei Liter Eiswasser gegossen. Die Bindung der überschüssigen Schwefelsäure erfolgte durch Zugabe von Kreide in der Kälte; nach Neutralisation wurde zum Kochen erhitzt, heiss vom Gips abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. Mit Soda wurden hierauf in der Hitze die Natriumsalze hergestellt und nach dem Filtrieren im Vakuum eingengt.

Frakt.	%	Rohchlorid Smp.	Fraktionen aus Eisessig			IV	Isomere*
			I	II	III		
I.	15,8	105—120°	120—124°	179—182°	122—126°	120—125°	1,6 + 1,5
II.	23,5	120—130°	124—126°	129—150°	111—120°	122—126°	1,6 + 2,7
III.	21,5	125—145°	115—150°	157—158°	116—145°	155—157°	1,6 + 2,7
IV.	4,5	125—140°	156—157°	222—224°	135—150°	120—180°	2,6 + 2,7
V.	22,8	100—110°	119—121°	120—121°	119—120°	115—120°	1,7
VI.	11,9	110—120°	120—121°	120—130°**	115—125°	110—130°	1,7 + 1,3

* Hauptprodukte fette Ziffern.

** Aus Dioxan umkrystallisiert Smp. 127—130°, Krystallformen/typ. 1,3-Habitus.

Herstellung der 1,3-Disulfosäure.

100 g rohe 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (Amino-G-Säure) wird in der Hitze in 1 Liter Wasser gelöst und heiss filtriert. Zu dem auf ½ Liter eingengten Filtrat wird 200 cm³ konz. Salzsäure zugegeben und über Nacht stehengelassen. Man saugt den entstandenen Niederschlag feiner verfilzter Nadelchen ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Der gut abgesaugte Rückstand wird hierauf in etwa 300 cm³ Wasser in der Hitze gelöst und mit calc. Soda auf Lackmus neutralisiert und nach dem Aufkochen heiss filtriert. Das Mono-Natrium-Salz kann nach Stehenlassen über Nacht abfiltriert werden. Es wird mit wenig Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 66 g entsprechend 14 g Nitrit.

33 g (= 1/10 Mol) der so gereinigten Amino-G-Säure wird in einem Gemisch von 50 cm³ 2-n. Sodalösung und 50 cm³ Wasser warm gelöst, hierauf bei 0—5° unter gutem Rühren mit 30 cm³ konz. Salzsäure und einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser versetzt. Nach etwa 15 Minuten wird die Acidität auf Kongopapier geprüft,

Tabelle IIb.
Trisulfuration unter Ausschluss von Wasser.

Ver- such	Na- Salz- Frak- tionen	% der Ge- samt- Na- Salze	Roh- chlorid Smp.	Sulfochloridfraktionen*)								Isomere**)	
				I		II		III		IV			
				%	Smp.	%	Smp.	%	Smp.	%	Smp.	%	Smp.
13	I	46	—	57	190°—191°	5	190°—195°	33	145°—146°	4,5	230°—250°		1,3,6; 1,3,5; 1,3,5,7
	II	15,8	100°→	61	110°→	34	138°—142°	72	143°—146°	18	180°—190°		1,3,5; 1,3,6
	III	29,7	180°→	51	185°—190°	39	188°—191°	27	192°—196°	—	—		1,3,6
	IV	8,5	165°→	72	182°—190°	61	190°—194°	—	—	26	250°—260°		1,3,6; 1,3,5,7
14	I	37,3	125°→	84	185°—190°	14	140°—145°	11	144°—146°	—	—		1,3,6; 1,3,5
	II	11,1	110°→	44	137°—142°	38	190°—192°	37	143°—145°	19	125°→		1,3,5; 1,3,6
	III	47,7	170°→	58	180°—190°	55	190°—191°	6	150°—220°	38	230°—250°		1,3,6; 1,3,5,7
	IV	3,8	175°→	31	188°—190°	65	250°—260°	—	—	—	—		1,3,6; 1,3,5,7
15	I	53	175°→	96	185°—190°	92	190°—191°	15	193°—196°	—	—		1,3,6
	II	33	130°→	39	168°→	35	189°—191°	55	250°—260°	50	262°—264°		1,3,5,7; 1,3,6
	III	14	185°→	15	167°—181°	12	182°—186°	76	220°—250°	72	260°—263°		1,3,5,7; 1,3,6

*) Die Sulfochloridfraktionen wurden nicht nach einer einheitlichen Methode isoliert, sie ergänzen sich auch nicht auf 100%, da einige Fraktionen nur durch Umkristallisation der vorangehenden gewonnen wurden. Die Prozente beziehen sich auf die Salzfraktionen.
**) Hauptprodukte fette Ziffern.

Tabelle III.
Charakteristische Eigenschaften der Sulfosäuren und einiger Derivate.

Säure	Aussalzbarkheit Na-salz	Sulfochlorid Smp.	Sulfoclorid: kristalline Eigenschaften aus Eisessig	Sulfamid Smp.	Benzidin-salz	β -Naphthylaminsalz	Thiuronium-salz	p-Toluidin-salz
1, 3	—	137,5°	Abgekannte Prismen, manchmal lanzettförmige Krystalle. Gerade Auslöschung, optisch negativ.	292°—293°	Monokline Prismen, leicht löslich	Nur Trübung	Amorph, leicht löslich	Fällt nicht aus
1, 7	—	122,5°	Monokline Prismen, seltener Nadeln, schiefe Auslöschung, optisch negativ.	298°—300°	Rechteckige Prismen, leicht löslich	Nur Trübung	Amorph, leicht löslich	Fällt nicht aus
1, 6	+ Nadeln	128°—129°	Charakteristische, unscharfe Prismenbüschel, gerade Auslöschung, opt. Charakter nicht bestimmbar (ausnahmsw. auch ger. Auslöschg.).	297°—298°	Nadelbüschel, in Hitze löslich	Nadeln, in Wärme gut löslich	Fällt ölig aus	Sehr leichte lösliche Flocken
2, 7	+ Nadeln	157°—158°	Rhombische Krystalle, auch sechseckige Blattchen, gerade Auslöschung, optisch positiv.	242°—243°	Nadeln oder Blattchen, in Hitze schwer löslich	Nadeln, etwas schwerer löslich als 1, 6.	Amorph, in Wärme löslich	Nadeln, in Hitze leicht löslich
1, 5	+ + Blättchen	183°	Rechteckige Prismen, gerade Auslöschung, optisch negativ.	> 310°	Amorph, in Hitze schwer löslich	Flockiger Niederschlag, schwer löslich	Sechseckige Blattchen, in Wärme schwer löslich	Prismen u. Blättchen, in Wärme gut löslich
2, 6	+ + Amorph	225°—226°	Nadeln, Auslöschungsrichtung ca. 45°, optischer Charakter deshalb nicht bestimmbar.	> 305°	Nadeln, in Hitze schwer löslich	Flockiger Niederschlag, schwer löslich	Nadeln, in Hitze löslich	Nadeln, in Wärme gut löslich
1, 3, 6	—	197°	Tetragonale Krystalle, diagonale Auslöschung (also nicht reguläres System, sonst wären die Krystalle optisch isotrop).	—	Amorph, in Hitze schwer löslich	Amorph, löslich in Hitze, fällt aber schwer aus	Nur milchige Trübung	Fällt nicht aus
1, 3, 5	—	146°	Würfelige Krystalle, schwach rhombisch deformiert, diagonale Auslöschung (ger.), optisch positiv.	—	Fällt nur schwer aus, Trübung	Fällt nicht aus	Fällt ölig aus	Fällt nicht aus

ferner wird untersucht, ob Kaliumjodid-Stärkepapier noch gebläut wird; ist dies der Fall, so versetzt man den entstandenen dicken Brei mit 200 cm³ gesättigter Kochsalzlösung und saugt scharf ab. Hierauf wird erst mit gesättigter, dann mit halbgesättigter Kochsalzlösung, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Der so behandelte Rückstand wird noch feucht in einen 1-litrigen Rundkolben gebracht, mit 300 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser versetzt und nach Zugabe von 1 g Naturkupfer unter Rückfluss auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Besser noch als Naturkupfer ist die Verwendung einer Suspension von etwa 10 g CuO in Alkohol. Die Reaktion verläuft rascher, als wenn metallisches Kupfer angewandt wird. Die Gasentwicklung setzt rasch ein und läuft ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter, während sich der Niederschlag gleichzeitig mit gelber Farbe löst. Beim Nachlassen der Gasentwicklung wird zum Kochen erhitzt, bis eine Probe des Gemisches mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Hierauf filtriert man das Reaktionsprodukt ab, neutralisiert mit Soda und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockene. Das bei 100° getrocknete Rohprodukt enthält noch 2-Naphthol-6,8-disulfosäure, bei Anwendung von Kupferoxyd weniger als mit metallischem Kupfer, die durch Auslaugen mit Alkohol entfernt werden kann. Das feingepulverte Salz wird mit der 10- bis 15-fachen Menge Alkohol am Rückfluss gekocht oder im *Soxhlet* extrahiert. Eine in Wasser gelöste Probe des Rückstands darf mit diazotiertem p-Nitranilin keine Rotfärbung mehr ergeben. Man erhält etwa 27 g 1,3-naphthalindisulfosaures Natrium = ca. 80% der Theorie.

1,3-Naphthalindisulfochlorid.

Das Natriumsalz der aus Amino-G-Säure gewonnenen 1,3-Säure wurde mittels Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt. Das Rohchlorid war stark gelb gefärbt, was auf geringe Mengen von Naphtholsulfosäure schliessen lässt, die in 2-Chlor-6,8-disulfochlorid übergeführt wird. Das Rohchlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 125 bis 133°. Beim Verreiben mit Eisessig nimmt dieser die färbenden Bestandteile nur in geringem Masse auf. Das aus der Eisessiglösung mit Wasser ausgefällte Produkt war grünlich gefärbt und schmolz bei 129—131°.

Eine Probe des Rohchlorids wurde mit Petroläther (Smp. 100—110°) in der Hitze behandelt und heiss abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung entstand eine Trübung, die auf Zusatz von Äther wieder verschwand. Aus Petroläther krystallisieren sternförmig angeordnete Nadeln aus, die bei 130° zu schmelzen beginnen. In Äther ist das 1,3-Sulfochlorid beträchtlich besser löslich.

Die gelbfärbende Verunreinigung lässt sich durch Auswaschen mit Aceton grösstenteils entfernen und der Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol, Eisessig und Dioxan, nahezu rein erhalten. Eine Umkrystallisation aus Aceton blieb erfolglos, da die Krystallbildung nur schwer erfolgt; meist wird nur ein amorpher, schlammiger Niederschlag erhalten.

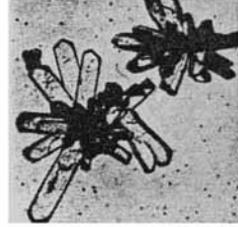
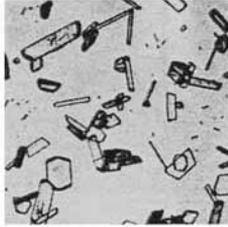
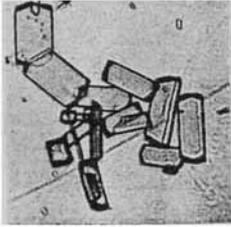
Merkwürdig ist die Beibehaltung einer schwach gelblichen Farbe, die auch bei konstantem Schmelzpunkt noch anwesend ist. Am besten liess sich diese bei der Umkrystallisation aus Dioxan entfernen, jedoch auch nicht vollständig.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die hartnäckig mitgehende Färbung durch Chromatographie zu adsorbieren, was aber ebenfalls nicht vollständig gelang. Wohl wurde ein schwaches Chromatogramm erhalten, aber das aus der Lösung auskrystallisierende Sulfochlorid war immer noch schwach gefärbt.

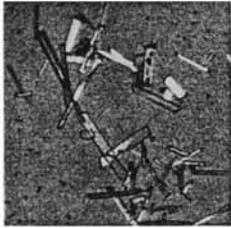
Der Krystallhabitus ist je nach Lösungsmittel verschieden, entweder bilden sich kurze oder lange Prismen, deren Merkmal die beiden ungleich abgeschragten Flächen bilden; häufig fällt das Sulfochlorid auch in lanzettförmigen Krystallen aus, so aus Petroläther und Benzol. Das 1,3-Chlorid ist in allen Lösungsmitteln gut löslich. Smp. 137,2 bis 137,5°.

25,08 mg Subst. gaben 21,97 mg AgCl
 $C_{10}H_8O_4Cl_2S_2$ Ber. Cl 21,67 Gef. Cl 21,81%

Tafel I.



Verschiedene Erscheinungsformen des 1,3-Sulfochlorids aus Eisessig



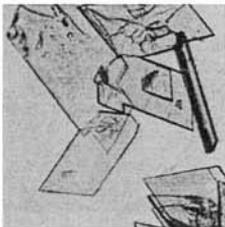
1,3-Sulfochlorid im polarisierten Licht



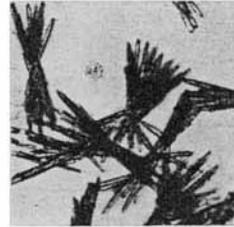
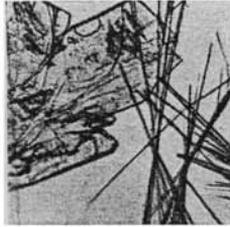
1,3-Sulfochlorid aus Benzol und Ligroin



2,7-Sulfochlorid im polarisierten Licht



Zwei typische Erscheinungsformen des 1,7-Sulfochlorids

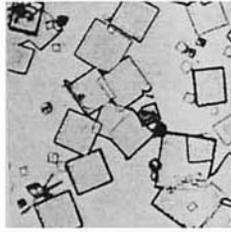


1,6-Sulfochlorid

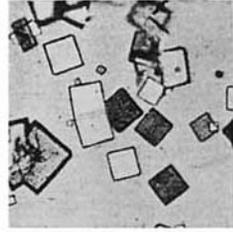
Tafel II.



2,6-Sulfochlorid



1,3,6-Sulfochlorid



1,3,6-Sulfochlorid im polarisierten Licht



1,5-Sulfochlorid, rechts grosse Ähnlichkeit mit dem 1,3,6-Habitus



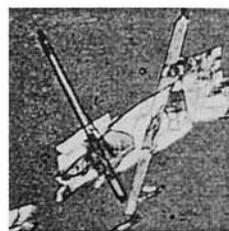
Gemisch von 1,6- und 2,7-Sulfochlorid



Gemisch von 1,6- und 1,7-Sulfochlorid



Gemisch von 1,3- und 1,7-Sulfochlorid, rechts im polarisierten Licht: bei den senkrecht aufeinanderstehenden Krystallen sind die verschiedenen Auslöschungsrichtungen der beiden Isomeren deutlich erkennbar



1, 3-Naphthalindisulfamid.

Das Sulfamid wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf das Sulfochlorid nach bekannter Methode erhalten. 2 g des reinen Sulfochlorids wurden mit 10 cm³ 25-proz. Ammoniak während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das zum Teil in Lösung gegangene Sulfamid wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und auf der Nutsche mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge und nochmaligem Fällen mit Salzsäure fiel es in fast reiner, aber amorpher Form aus.

Durch Umkrystallisation aus Methanol wurde es in Form mikroskopisch feiner Nadeln vom Smp. 292—293^o gewonnen. Es ist in Essigester, Xylol, Toluol und Benzol nahezu unlöslich, und wenig löslich in Methanol. Aus Natronlauge mit Salzsäure gefällt, erhält man seidige Nadeln oder Blättchen.

20,35 mg Subst. gaben 1,72 cm³ N₂ (17^o, 732 mm)
 C₁₀H₁₀O₄N₂S₂ Ber. N 9,79 Gef. N 9,58%

1, 3-Naphthalindisulfanilid.

Das Sulfochlorid ergab durch Erwärmen mit einem Überschuss von frisch destilliertem Anilin während zwei Stunden am Rückflusskühler das Sulfanilid, das durch Umfällen aus Natronlauge gereinigt wurde. Aus Methanol oder Dioxan kurze tetraedrische Prismen oder Würfel, Smp. 205,2—205,8^o.

19,55 mg Subst. gaben 1,16 cm³ N₂ (22^o, 723 mm)
 C₂₂H₁₈O₄N₂S₂ Ber. N 6,39 Gef. N 6,53%

1, 3-Naphthalindisulfosaure Salze.

Alle Salze der 1,3-Disulfosaure sind sehr leicht löslich, besser noch als diejenigen des 1,7-Isomeren. Löslichkeit des Natriumsalzes in Wasser: bei 18^o 1 : 0,75, in Methanol: 1 : 10,8, in Äthanol praktisch unlöslich; es lässt sich mit 25-proz. Kochsalzlösung nicht aussalzen.

Herstellung der 1,7-Naphthalindisulfosaure.

120 g einmal umkrystallisierte 1,7-Naphthylaminsulfosaure (Cleve-Säure) · 1 H₂O (= ½ Mol) wird in 500 cm³ Wasser gelöst und mit 20 g Ätznatron in 200 cm³ Wasser in das Natriumsalz übergeführt. In ein Becherglas mit 600 cm³ 2-n. Salzsäure wird unter Rühren bei 0—5^o gleichzeitig die Lösung der Cleve-Säure und von 35 g Natriumnitrit in 300 cm³ Wasser langsam einlaufen gelassen. Das Diazoniumsalz fällt rasch als gelbliche Masse aus. Nach Beendigung des Eintropfens der Lösungen, nach etwa 30 Minuten, wird nachgeprüft, ob die Lösung noch sauer reagiert und auf Kaliumjodid-Stärkepapier eine schwache Bläuung hervorruft. Man rührt noch eine halbe Stunde lang unter Eiskühlung und saugt scharf ab. Der Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und noch feucht während dreissig Minuten zu einer auf 5^o gekühlten Mischung von 50 cm³ konz. Schwefelsäure, 500 cm³ Wasser und 50 g Naturkupfer, die mit Schwefeldioxyd gesättigt wurde, unter gutem Rühren zugegeben. Nach kurzer Zeit entweicht unter Blasenbildung Stickstoff. Man leitet nun unter Kühlung fortwährend Schwefeldioxyd ein, bis alles Diazoniumsalz zersetzt worden ist, was an einer Probe mit R-Salz kontrolliert werden kann. Die entstandene Sulfinsulfosaure wird abfiltriert und durch Zugabe von 150 g Kochsalz und 100 cm³ konz. Schwefelsäure unter Rühren ausgesalzen, was nach einigen Stunden annähernd quantitativ geschieht. Das in hellen Blättchen erhaltene Produkt wird nun ohne Trocknung auf Phenolphthalein neutralisiert. Dann gibt man 50 cm³ 30-proz. Perhydrol zu und lässt über Nacht stehen. Die Oxydation ist nach dieser Zeit beendet, und das 1,7-Natriumdisulfonat kann durch Einengen der Lösung gewonnen werden. Ausbeute: 55 g = ca. 33% der Theorie.

1,7-Naphthalindisulfochlorid.

Dieses wurde auf die übliche Weise hergestellt. Die Löslichkeit beträgt in Benzol bei 20° etwa 6%. Es ist aber auch in allen andern Lösungsmitteln löslich. Auffallend ist die Einlagerung von Benzol, Toluol usw. in den Krystallbau. Die auskrystallisierten Prismen besitzen frisch abfiltriert einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die im Vakuum getrockneten Krystalle. An der Luft verwittern sie rasch. Aus Eisessig konnte eine solche Einlagerung des Lösungsmittels nicht beobachtet werden. Der Krystallhabitus ist von dem 1,3-Isomeren merklich verschieden, so dass die Verwechslungsgefahr gering ist. Das 1,7-Sulfochlorid krystallisiert aus Eisessig in charakteristischen flachen Prismen, die im Gegensatz zum 1,3-Sulfochlorid an den Enden nicht abgekantet sind.

Smp. 122,2—122,5°.

1,7-Naphthalindisulfamid.

Die Herstellung erfolgte wie beim 1,3-Isomeren. Die Reinigung geschah ebenfalls durch Umfällen aus verdünnter Natronlauge, aus der es nach Zugabe von Salzsäure in Nadeln ausfiel, die in Wasser, Alkohol, Äther und Toluol praktisch unlöslich sind.

Smp. 298—300°.

1,7-Naphthalindisulfosaure Salze.

Die Löslichkeit ist etwas geringer als diejenige der 1,3-Salze, aber immer noch grösser als die aller andern Sulfosäuren. Das Natriumsalz wurde aus dem Sulfochlorid durch Verseifung mit Natronlauge rein erhalten. Es war vorerst grünlich gefärbt, konnte aber durch Waschen mit Methanol schneeweiss erhalten werden. Löslichkeit in Wasser bei 17°: 1 : 2,5, in Methanol: 1 : 25. Nicht aussalzbar aus 25-proz. Kochsalzlösung.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

31. Etude critique des réactifs des cations.

13. Réactifs des cations des éléments des terres rares et de l'yttrium

par P. Wenger et R. Duckert.

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi)

(17 I 45)

Dans une étude précédente, nous avons examiné le cas du cérium¹⁾ que nous ne reprendrons pas présentement. Mais il est nécessaire que nous donnions le résultat de nos recherches sur l'ensemble des terres rares, continuant par là l'étude générale que nous avons entreprise²⁾.

Notre point de départ est la liste des réactifs établie par la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux » (1^{er} Rapport de la Commission), ainsi que les indications de la bibliographie à partir de l'année 1937.

Le problème de la détection des terres rares est certainement le plus délicat de l'analyse qualitative minérale, si l'on a recours aux seules méthodes chimiques. En effet, il n'existe pas de réactif spéci-

¹⁾ Helv. 25, 1547 (1942); 26, 416 (1943).

²⁾ 12^e Etude, Helv. 27, 1839 (1944).