



Doctoral Thesis

## Ausnahmen der Orientierungsregeln von Armstrong und Wynne

**Author(s):**

Ulrich, Johannes Caspar

**Publication Date:**

1946

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089315> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# Ausnahmen der Orientierungsregeln von Armstrong und Wynne

---

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**JOHANNES C. ULRICH**

dipl. Ing.-Chemiker

aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey



ZÜRICH 1946

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.  
Stockerstr. 64

dern nach Zusatz von Kalilauge das Salz der 1-Naphthol-2,4-dinitro-7-sulfosäure ausfiel. Dann wurde abgekühlt, auf Eis gegossen und gekalkt. Man versetzte die Lösung mit  $1\frac{1}{2}$  Mol festem Bariumchlorid, worauf sich das Bariumsalz der 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure ausschied. Dieses Bariumsalz ist sehr schwerlöslich und läßt sich infolge der Besetzung der 2- und 4-Stellung nicht mit Benzoldiazoniumchlorid kuppeln. Es wurden 226 gr des Bariumsalzes erhalten.

### **Sulfurierung der 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure**

58,6 gr ( $\frac{1}{10}$  Mol) des Bariumsalzes wurden in 180 gr Oleum, das aus 60 gr Monohydrat und 120 gr 66%igem Oleum hergestellt worden war, portionenweise eingetragen. Die Temperatur stieg auf  $75^{\circ}$ , wobei die Masse stark aufschäumte. Nach Beendigung der Zugabe wurden weitere 100 gr 66%iges Oleum zuge- tropft und unter Rühren sieben Stunden lang auf  $110^{\circ}$ – $120^{\circ}$  erhitzt. Man ließ die Masse über Nacht stehen, goß auf Eis, kalkte und filtrierte vom Calciumsulfat ab. Eine Probe gab die oben beschriebene Reaktion der 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure mit Salpetersäure und Kalilauge. Die Lösung wurde mit Soda versetzt, vom Calciumcarbonat abgenutscht und eingedampft. Es wurden 41 gr des Ausgangsmaterials erhalten.

### **Zusammenfassung**

Die Mitteilungen von *Dressel* und *Kothe* über die Gewinnung von 2-Naphthol- und 2-Naphthylamin-1,3,6,7-tetrasulfosäure durch energische Sulfurierung von 2-Naphthol-7-sulfosäure bzw. 2-Naphthylamin-3,7-disulfosäure wurden nachgeprüft und richtig befunden.

Dagegen konnte die weitere Angabe von *Dressel* und *Kothe*, daß Sulfurierungen, welche der Regel von *Armstrong* und *Wynne* widersprechen, nicht selten seien, nicht bestätigt werden.

Im einzelnen wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Zur Identifizierung wurde die Naphthalin-2,3,6-trisulfosäure hergestellt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhält man ihr Trichlorid.
2. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf Naphthalin-1,2-disulfosäure führt auch bei energischer Behandlung nur zu ihrem Anhydrid.
3. Durch Sulfurierung der 1-Naphthol-3-sulfosäure erhält man die 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, die sich nicht zu einer Trisulfosäure weitersulfurieren läßt, sondern eine isomere Disulfosäure bildet.
4. Versuche, die 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure weiter zu sulfurieren, gelangen nicht. Das Ausgangsmaterial wurde quantitativ zurückerhalten.
5. Es erwies sich als unmöglich, in die 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure eine vierte Sulfogruppe einzuführen.
6. Es wurde erstmals die 1-Naphthol-3,5-disulfosäure hergestellt und weitersulfuriert. Vermutlich erhält man die 1-Naphthol-3,5,7-trisulfosäure.
7. Aus den Naphtholdisulfosäuren 1,3,5; 1,3,6; 1,3,7 und 1,3,8 wurden die Methyläther und aus diesen die Sulfochloride dargestellt und erstmals zur Identifizierung verwendet.

Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der technisch-chemischen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle der Leiterin dieses Laboratoriums, Fräulein Dr. E. Pfanner, meinen herzlichsten Dank aussprechen.