



Doctoral Thesis

Untersuchungen über die Sulfierung des Naphthalins

Author(s):

Richter, Carl

Publication Date:

1945

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000133449> →

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](#).

Untersuchungen über die Sulfierung des Naphthalins

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

CARL RICHTER

dipl. Ing. Chem.

aus Basel

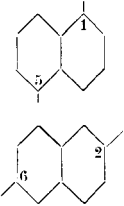
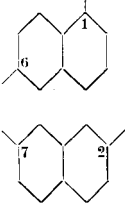
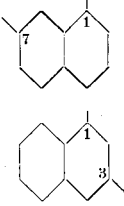
Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Ich möchte mich damit aber nicht allzusehr auf spekulatives Gebiet begeben.

Zusammenhänge zwischen den Disulfosäuren.

		
<p>Schwerlöslichkeit der Salze und Derivate, hoher Schmelzpunkt der Sulfochloride</p>	<p>Zwischenglieder mengenmäßig am stärksten vertreten</p>	<p>Leichtlöslichkeit der Salze und Derivate, niedriger Schmelzpunkt der Sulfochloride</p>
<p>Symmetrische Anordnung der Substituenten</p>		<p>Stark asymmetrische Anordnung</p>
<p>Zwischenstellen 3; 3 Differenz 0 Quotient 1</p>	<p>4; 2 2 2</p>	<p>5; 1 4 5</p>

Die hier im allgemeinen Teil der Arbeit entwickelten Theorien erheben keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit. Sie stellen lediglich einen Versuch dar, zur Klärung der äusserst komplexen Erscheinungen der Naphthalinorientierung beizutragen und zu weiteren Entwicklungen Anregung zu geben.

Zusammenfassung.

1. Das Isomerenverhältnis ist bei direkter Sulfurierung 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 Sulfurierung 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 Sulfurierung 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 Sulfurierung 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 Krystallhabitus 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 Sulfierungsprodukt 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 eingengt 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 eingengt 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