

4. Der Gehalt der Leber an Milchsäure (Ratte) ist vom Fütterungszustand stark abhängig und beträgt bei normalen Ratten 40—60 mg % in gefüttertem Zustand, bzw. 20—35 mg % nach 24 Stunden Hunger. Der Gehalt an BRS beträgt 1,5—3,0 mg % gefüttert und 0,8—1,4 mg % nach 24 Stunden Hunger. Der Quotient $Q = \text{BRS/MS}$, der vom Fütterungszustand nur wenig abhängig zu sein scheint, beträgt im Mittel 4%.

Herrn Prof. *I. Abelin*, der mich zur Ausführung dieser Untersuchungen angeregt hat und unter dessen Leitung die Arbeit entstanden ist, möchte ich für seine Ratschläge und sein Wohlwollen hiermit herzlich danken.

Bern, Medizinisch-chemisches Institut der Universität,
Juli 1947.

202. Naphtalinderivate II¹⁾.

Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Naphtsulton nach *Friedel-Crafts*²⁾

von Guido Schetty.

(26. VII. 47.)

Durch direktes Substituieren von 1,8-Naphtsulton sind bis jetzt 4-Chlor-naphtsulton³⁾, 4-Brom-naphtsulton³⁾⁴⁾, Naphtsulton-4-sulfonsäure⁵⁾ und Naphtsulton-4-sulfochlorid⁶⁾ dargestellt worden. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Farbstoffzwischenprodukte aus der Naphtalinreihe haben wir uns gefragt, ob das Naphtsulton nach der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion substituiert werden könne. Eine allfällige Reaktionsfähigkeit erschien uns auch theoretisch von Bedeutung: damit würde doch erstmals ein durch eine cyclische Sulfon-estergruppe besetzter Aromat nach *Friedel-Crafts* kondensiert.

Arylsulfonsäure-arylester erleiden durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid bei erhöhter Temperatur eine der *Fries*'schen Verschiebung analoge Umlagerung zu Oxy sulfonen⁷⁾. Daher lassen sich Arylsulfonsäure-1-naphtolester mit Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur unter Bildung von undefinierbaren harzi-

¹⁾ Naphtalinderivate I, *A. Krebs* und *F. Vannotti*, *Helv.* **21**, 1221 (1938).

²⁾ Der Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung ist Gegenstand von S. P. 236 226, F. P. 898 817 und A. P. 2 359 730.

³⁾ D.R.P. 430 551; *Frld.* **15**, 321.

⁴⁾ *G. Heller*, *Z. angew. Ch.* **41**, 171, 174 (1928).

⁵⁾ *A. Bernthsen*, *B.* **23**, 3091 (1890); *Badische Anilin- und Sodafabrik*, D.R.P. 57 388; *Frld.* **2**, 260, 563.

⁶⁾ *Kalle & Co.*, D.R.P. 343 056; *Frld.* **13**, 1108.

⁷⁾ *Chemische Fabrik von Heyden*, D.R.P. 532 403; *Frld.* **18**, 517.

gen Produkten kondensieren. Wie wir gezeigt haben, lässt sich dagegen 1,8-Naphtsulton mit einer grossen Anzahl verschiedenster Säurechloride einheitlich in 4-Stellung substituieren.

Diese Reaktionsfähigkeit weist auf eine stark elektronenschiebende Wirkung der veresterten Oxygruppe hin, welche den kationoiden Umsatz überhaupt ermöglicht. Die abnorme Stabilität gegen stark polarisierende, saure Medien ist eine Eigenart der cyclischen Anordnung des Sulfonsäure-esters.

Der für solche Umsätze hemmende Einfluss der Sulfonylgruppe wird offensichtlich durch die ringförmige Bindung weitgehend zurückgedrängt. Vergleichbar sind die Verhältnisse beim o-Nitrophenol, dessen Nitrogruppe ringförmig mit dem Hydroxyl verbunden ist¹⁾ (innere Wasserstoffbrücke). Dieses lässt sich glatt mit einer Reihe von Carbonsäure-chloriden nach *Friedel-Crafts* acylieren²⁾, während Phenol³⁾ wenig und Nitrobenzol³⁾ gar nicht für solche Umsätze geeignet sind.

Untersucht wurden bei dem 1,8-Naphtsulton folgende Typen von Säurehalogeniden: Alkylhalogenide, Aralkylchloride, aliphatische und aromatische Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride und substituierte Harnstoffchloride.

Alkylhalogenide verhalten sich hier äusserst reaktionsträge. Sie konnten nicht kondensiert werden.

Benzylchloride ergeben Gemische von 4-Benzyl-naphtsultonen, die teilweise noch im Benzylrest benzyliert sind. Einheitliche, analysenreine Körper konnten nicht gefasst werden.

Weit günstiger verhalten sich Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride. Immerhin erfordert hier die Reaktion eine erhöhte Temperatur (70—130°). Das Gelingen der Kondensationen hängt weitgehend von der Natur der Säurechloride ab.

Aliphatische, nicht verzweigte, sowie aromatische Carbonsäurechloride geben in guten Ausbeuten und Reinheit entsprechende 4-Acyl- und Aroyl-naphtsultone. Verzweigte aliphatische Carbonsäurehalogenide reagieren viel schlechter und geben Anlass zu Harzbildungen, und zwar um so mehr, je näher die Verzweigung am Carbonyl sitzt. Negativ substituierte aromatische Carbonsäurechloride verhalten sich ungünstiger, reaktionsträger als die Grundkörper.

Die untersuchten Harnstoffchloride, Phenyl-methyl-carbamidchlorid und Diphenyl-carbamid-chlorid sind hier ziemlich reaktionsträge. Letzteres führt bei 135° in ca. 55-proz. Ausbeute zum Naphtsulton-4-carbonsäure-diphenylamid. Daneben entstehen noch harzige Produkte. Bei Reaktionstemperaturen über 135° nimmt diese Harzbildung rasch zu. Phenyl-methyl-harnstoffchlorid reagiert unter den gleichen Bedingungen schlechter, ohne aber Harze zu bilden.

Aliphatische Sulfonsäurechloride lassen sich nicht kondensieren, wohl aber aromatische. Sie reagieren wiederum träger als die analogen

¹⁾ *Bernd Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938).

²⁾ *Francis C. Brown*, Am. Soc. **68**, 872 (1946).

³⁾ Vgl. z. B. die schlechten Ausbeuten bei der Acetylierung: *M. Nencki* und *E. Stoeber*, B. **18**, 1769 (1897).

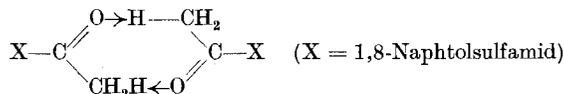
Carbonsäurechloride. Bei entsprechend erhöhten Temperaturen er- geben sie in guten Ausbeuten ohne Nebenreaktion 1,8-Naphtsulton-4- arylsulfone. Negative Substitution des Arylkerns macht sich hier noch in erhöhtem Masse reaktionshemmend bemerkbar: es gelingt bereits nicht mehr, Nitrophenylsulfone des Naphtsultons aus Nitro- phenylsulfonsäure-chloriden zu erhalten. Positive Substituenten wie die Methylgruppe begünstigen die Umsatzfähigkeit. Dagegen wird die Reaktionsfähigkeit bei Besetzung des Arylsulfonsäurechlorids durch Acylaminogruppen (Acetylamino- und Carbomethoxy-amino- gruppe) gänzlich aufgehoben.

Die 1,8-Naphtsulton-ketone, -Sulfone und -Carbonsäure-amide gehen beim Verseifen mit Alkalilaugen leicht in entsprechend sub- stituierte 1-Naphtol-8-sulfonsäuren über. Diese bilden wohlkrystalli- sierende, verhältnismässig schwer wasserlösliche Mono- und Di-alkali- salze. Dinatriumsalze der Ketonreihe sind gelb. Sie krystallisieren mit Krystallwasser. Die Mononatriumsalze sind weiss und krystall- wasserfrei.

Siedendes Phosphoroxychlorid führt die Alkalisalze in die ent- sprechenden Naphtsultone zurück.

Analog dem Naphtsulton, das beim Behandeln mit konzen- triertem wässrigem Ammoniak 1,8-Naphtolsulfamid bildet¹⁾, lassen sich Naphtsulton-ketone durch Ammoniak-anlagerung in 1,8-Naphtol- sulfamid-4-ketone überführen. Die Sulfone verhalten sich in der Kälte indifferent, beim Erwärmen werden sie zu den Ammonium- salzen der 4-Arylsulfon-1,8-naphtolsulfonsäuren verseift.

Das 1,8-Naphtolsulfamid-4-methylketon nimmt gegenüber den höhern Alkyl- ketonen (siehe Tabelle 2) hinsichtlich der Löslichkeit und Beständigkeit eine Sonder- stellung ein. In Aceton und Alkohol ist es praktisch unlöslich und gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig, während die untersuchten Homologen (sowie 1,8-Naphtol- sulfamid) in den genannten Lösungsmitteln leicht löslich sind. Beim Ansäuern ihrer Alkalisalze in der Wärme gehen sie teilweise unter Ammoniakverlust wieder in die Acyl- naphtsultone zurück. Ebenfalls ringschliessend wirkt siedender Alkohol. Die besondern Löslichkeitsverhältnisse lassen ein Dimeres der Formel



vermuten. An Carbonsäuren sind solche Dimerisationsmöglichkeiten schon von Pfeiffer²⁾ erörtert worden.

Als in o-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppelnde Naphtole ergeben alle diese Körper wertvolle Azofarbstoffe. Daraus dar- gestellte metallhaltige Farbstoffe und Beizenazofarbstoffe zeichnen sich durch ausgeprägte unselektive Affinität gegenüber Wolle ver- schiedener Herkunft aus. Sie sind Gegenstand von S.P. 242 843 und von F.P. 914 650.

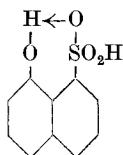
¹⁾ Gesellschaft für Chemische Industrie Basel, D.R.P. 407 003; Frdl. 14, 478.

²⁾ B. 47, 1584 (1914).

Kondensationen in der Naphtalinreihe führen oft zu Isomerenmischen. α -Naphtol beispielsweise wird immer in 2- und 4-Stellung¹⁾ acetyliert. 4-Äthyl-1-naphtol, das bis jetzt noch am besten über 4-Acetyl-1-naphtol dargestellt wird¹⁾, ist daher schwer in isomerenreiner Form erhältlich. Die Einheitlichkeit des hier beschriebenen 4-Acetyl-naphtsultons erlaubt die Darstellung von isomerenfreiem 4-Äthyl-1-naphtol in verhältnismässig einfachen Operationen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub in wässrigem Ammoniak bei Gegenwart von wenig Kupfervitriol wird der Sauerstoff der Ketongruppe durch Wasserstoff ersetzt. Die Sulfonsäuregruppe eliminiert man reduktiv mit Natriumamalgam. Parallel mit der Reduktion der Ketongruppe tritt teilweise eine hydrolytische Spaltung zu 1,8-Naphtolsulfonsäure ein. Diese kann aber auf Grund der verhältnismässigen Leichtlöslichkeit ihres Dikaliumsalzes vom Hauptprodukt abgetrennt werden.

Leider können nach dieser Methode nicht allgemein 4-Alkyl-1-naphtole dargestellt werden. Bei den höhern Homologen tritt die hydrolytische Abspaltung der Ketongruppe noch mehr in Erscheinung. Dadurch wird die Reinigung der 4-Alkyl-1,8-naphtolsulfonsäuren sehr erschwert und die Ausbeuten daran derart gering, dass das Verfahren gegenüber bekannten Darstellungsmethoden keinen Vorteil mehr bietet.

Das auffallend unterschiedliche physikalische und chemische Verhalten von 1,8-Naphtolsulfonsäure gegenüber den andern Stellungsisomeren, welche die Oxy- und Sulfonsäuregruppe nicht in Peristellung enthalten, bedarf einer kurzen Betrachtung. Physikalisch zeichnen sich die Alkalisalze durch besondere Schwerlöslichkeit aus. Im Gegensatz zu allen anderen Naphtolmonosulfonsäuren lässt sich die Oxygruppe der 1,8-Naphtolsulfonsäuren weder acylieren noch aroylieren. Anorganische Säurechloride wie Phosphorchloride führen Naphtolsulfonsäuren u. a. in Dichlornaphtaline und in Phosphorsäure-ester von Naphtolsulfonsäuren über²⁾. Perinaphtolsulfonsäuren dagegen gehen unter Ringschluss in Sultone über. Diese Verhältnisse zeigen, dass die Oxygruppe nicht „in freier Form“ vorhanden sein kann. Eine zwangslose Deutung dieser Phänomene wird durch Annahme einer Chelierung im Sinne folgender Formel gegeben:



Trotz Fehlens elektromeriefähiger Doppelbindungen in der SO₂-Gruppe³⁾ können Sulfonylgruppen mit Oxygruppen Wasserstoffbrücken bilden, was an 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphtylsulfon bewiesen worden ist⁴⁾.

Es ist gezeigt worden, dass der Abstand zweier durch eine Wasserstoffbrücke verbundener Atome erheblich geringer ist, als er sich durch Addieren der Einzelatomabstände

¹⁾ *Mahomed Akram und R. D. Desai, C. 1940, I, 3919.*

²⁾ Vgl. dazu die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2,6- und 2,7-Naphtolsulfosäure: *Claus, Zimmermann, B. 14, 1478 (1881); Weinberg, B. 20, 2907 (1887).*

³⁾ *Eistert, loc. cit.*

⁴⁾ *Hilbert, Wulf, Hendricks und Liddel, Am. Soc. 58, 548—555 (1936).*

zum Wasserstoffatom errechnen lässt¹⁾. Wasserstoffbrücken in Fünfringen sind weniger stabil als in Sechsringen¹⁾. Diese Tatsachen lassen den Schluss zu, dass sich solche Systeme räumlich dem nächst niederen Ring nähern. Ein Siebenring obiger Formel dürfte demnach nur geringfügig deformierte Valenzwinkel enthalten. Überdies ist schon ein durch eine Wasserstoffbrücke gebildeter Siebenring, wenn auch in anderem Zusammenhang, nachgewiesen worden²⁾.

Experimenteller Teil.

Im Interesse einer gedrängten Abfassung werden hier nur die grundsätzlichen Reaktionen beschrieben und Analog tabellarisch mit den wichtigsten Daten wiedergegeben.

Bei den nachfolgenden Kondensationen wurde im allgemeinen wie folgt verfahren: Naphtsulton wurde zusammen mit Aluminiumchlorid (Theorie + 20 bis 50%) und dem zu kondensierenden Säurechlorid (Theorie + 20 bis 30%) in trockenem 1,2,4-Trichlorbenzol oder Nitrobenzol (150 bis 300 cm³ pro 0,5 Mol Naphtsulton) unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren bis zum Eintritt kräftiger Salzsäureentwicklung erwärmt. Die erreichte Temperatur wurde so lange aufrecht erhalten, als noch Salzsäure entwich. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur um 20 bis 40° erhöht und da bis zum Ausklingen der Reaktion gerührt. Nach Zersetzen der Reaktionsmasse mit Eis und Salzsäure und Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasserdampf wurde ein Rohprodukt erhalten, das meistens nach Umkrystallisieren analysenrein war.

Bei den Reaktionen, wo starke Verunreinigungen (Harze) auftreten, wurde das Rohprodukt mit Natronlauge verseift, von unlöslichen Körpern filtriert, die substituierte 1,8-Naphtolsulfonsäure als Dinatriumsalz durch Umkrystallisieren von der leichterlöslichen 1,8-Naphtolsulfonsäure getrennt und der Sultonring durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid wieder geschlossen. Verunreinigende 1,8-Naphtolsulfonsäure, welche von nicht umgesetztem Naphtsulton herrührt, erkennt man an der schmutzig braunvioletten Kupplung mit Phenylidiazoniumchlorid in sodaalkalischem Medium. Die in 4-Stellung substituierten 1-Naphtol-8-sulfonsäuren ergeben rein rote Farbstoffe.

Die Ketone und Sulfone des Naphtsultons sind schwer sulfierbar, während Naphtsulton mit 5-proz. Oleum schon in der Kälte in Naphtsulton-4-sulfonsäure übergeht³⁾. Auf Grund dieser Verschiedenheit lassen sich die Rohprodukte quantitativ durch Sulfieren von unverändertem Naphtsulton trennen.

Für alle Reaktionen wurde im Vakuum destilliertes Naphtsulton (Sdp. 2–3 mm ca. 190°) vom Smp. 157°⁴⁾ verwendet.

4-Acetyl-naphtsulton.

103 g Naphtsulton (0,5 Mol) und 87 g Aluminiumchlorid (0,65 Mol) wurden in 200 cm³ trockenem 1,2,4-Trichlorbenzol bei Raumtemperatur gelöst, mit 47 g Acetylchlorid (0,6 Mol) versetzt und unter Rühren auf 60° erwärmt. Die Reaktion setzte bei ungefähr 40° unter kräftiger Salzsäureentwicklung ein. Der gebildete klare Sirup wurde noch 40 Minuten bei 60° gehalten, bis die Salzsäureentwicklung weitgehend abgeklungen war. Dann wurde innert 30 Minuten auf 100° erwärmt und da noch 2 ½ Stunden gerührt. Die noch heisse, leicht bräunlich gefärbte, nun krystallinische Masse wurde mit 500 g Eis und 30 cm³ 10-n. Salzsäure zersetzt und das Trichlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Das zurückbleibende grobkristalline, hellgelbe Rohketon (119 g vom unscharfen Smp. 147–153°) wurde nach Trocknen unter Eiskühlung in 960 g 5-proz. Oleum eingerührt, die gebildete Lösung 1 Stunde bei 5–10° gehalten und dann in eine Mischung von 1500 g Eis und 70 g Kochsalz gegossen. Das als krystalline Masse ausgefallene Acetyl-naphtsulton wurde filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Napht-

¹⁾ *Herbert Hoyer*, Z. El. Ch. **49**, 97–135 (1943).

²⁾ *Hilbert* und Mitarb., loc. cit.

³⁾ *A. Bernthsen*, loc. cit.

⁴⁾ Smp. 154°, *Schultz*, B. **20**, 3162 (1887).

sulton lief als Naphtsulton-4-sulfonsäure im Filtrat ab. Das vorgereinigte Keton (109 g vom Smp. 166–168°) wurde in 600 cm³ siedendem Chloroform gelöst, von Verunreinigungen filtriert und mit 600 cm³ 95-proz. Alkohol versetzt. Beim Erkalten schlugen sich 92 g (74% der Theorie) eines schwach gelblichen Sandes nieder. Smp. 172–173°.

Umgeht man diesen Reinigungsprozess, so erhält man 4-Acetyl-naphtsulton von der gleichen Reinheit aber in geringerer Ausbeute durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Chloroform/Alkohol.

Ziemlich gut löslich in heissem Chloroform, weniger löslich in heissem Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Methanol und Äthanol.

3,481 mg Subst. gaben 7,41 mg CO₂ und 1,025 mg H₂O

0,2000 g Subst. gaben 0,189 g BaSO₄

C₁₂H₈O₄S Ber. C 58,04 H 3,26 S 12,92%

Gef. „ 58,09 „ 3,30 „ 12,98%

Phenylhydrazon: aus dem Keton mit Phenylhydrazin in Eisessig. Gelber Krystallsand vom Smp. 159,5–160,5° (aus Chloroform+Alkohol).

3,321 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N₂ (26,5°, 743 mm)

C₁₈H₁₄O₃N₂S Ber. N 8,28 Gef. N 8,29%

m-Chlor-phenylhydrazon: lebhaft gelbe Kryställchen vom Smp. 212–213° (aus Dioxan).

3,380 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N₂ (21°, 752,5 mm)

C₁₈H₁₃O₃N₂SCI Ber. N 7,52 Gef. N 7,82%

Über weitere Naphtsulton-4-ketone orientiert Tabelle 1, S. 1656.

4-Acetyl-1-naphtol-8-sulfonsäure.

119 g rohes 4-Acetyl-naphtsulton (erhalten aus 0,5 Mol Naphtsulton) wurden in 500 cm³ Wasser mit 100 cm³ 10-n. Natronlauge zum Sieden erhitzt. Es entstand eine tiefgelbe Lösung, die von wenig harzigen Verunreinigungen filtriert wurde. Beim Erkalten schieden sich bis 2 cm lange Nadeln aus, welche filtriert und mit wenig Eiswasser gewaschen wurden. Kleine Mengen nicht umgesetztes Naphtsulton im rohen Acetyl-naphtsulton blieben in der Mutterlauge als bedeutend leichter lösliches Dinatrium-1,8-naphtol-sulfonat gelöst.

Ausbeute: 132 g einer 80-proz. 4-Acetyl-1-naphtol-8-sulfonsäure als Dinatriumsalz (bestimmt durch Ankuppeln mit Phenyl diazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung). Das entspricht 76% der Theorie bezogen auf Naphtsulton.

Das Dinatriumsalz krystallisiert aus Wasser in gelben, verfilzten Nadelchen mit 3 Molekeln Krystallwasser.

Die Analysen beziehen sich auf lufttrockene Substanz. (Krystallwasserbestimmung durch 6-stündiges Erhitzen auf 145° im Vakuum.)

1,131 g Subst. verloren 0,167 g H₂O

4,049; 7,089 mg Subst. gaben 1,576; 2,717 mg Na₂SO₄

C₁₂H₈O₅SNa₂·3 H₂O Ber. H₂O 14,83 Na 12,63%

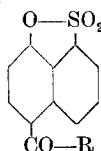
Gef. „ 14,8 „ 12,67; 12,60%

Das Mononatriumsalz krystallisiert nach Neutralisieren einer heissen gesättigten Lösung des Dinatriumsalzes in kleinen, weissen Blättchen ohne Krystallwasser. Eine an der Luft getrocknete Probe wurde analysiert.

5,276; 3,887 mg Subst. gaben 1,299; 0,953 mg Na₂SO₄

C₁₂H₉O₅SNa Ber. Na 7,99 Gef. Na 7,97; 7,94%

Tabelle 1.



R	Smp.	Ausbeute	% C	% H	% N	% S	% Cl	Phenylhydrazon	
								% N	Smp.
-CH ₃	172-173°	74%	Ber. 58,08 Gef. 58,09	3,26 3,30		12,92 12,98		8,28 8,29	159,5-160,5°
-CH ₂ Cl	164-166°		Ber. 50,96 Gef. 50,86	2,50 2,62			12,55 12,95		
-C ₂ H ₅	160-161°	80%	Ber. 59,45 Gef. 59,42	3,84 3,99				7,96 8,05	151-152°
-CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	131-132°	70%	Ber. 60,83 Gef. 60,78	4,38 4,24		11,61 11,50		7,56 7,77	188-189,5°
-CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	121,5-122,5°	36%	Ber. Gef.			11,05 10,97		7,35 7,57	177-178°
	134-135°	0,5%	Ber. 64,56 Gef. 64,75	5,10 5,30					
	158-159°	90%	Ber. 65,79 Gef. 65,78	3,25 3,31		10,34 10,44			
	171-172°	76%	Ber. 53,82 Gef. 53,96	2,13 2,03			18,71 18,36		
	236-237°	76%	Ber. Gef.		3,95 3,98				Bilden keine Phenylhydrazone
	231-232,5°	70%	Ber. Gef.		3,95 3,82				
	218-219°	55%	Ber. Gef.		3,60 3,58				

4-Acetyl-1,8-naphtholsulfamid.

37,2 g 4-Acetyl-naphtholsulton (0,15 Mol) wurden mit 65 g 25-proz. Ammoniak während 16 Stunden geschüttelt. Es bildete sich eine Suspension lehmgelber Nadelchen. Nach Ansäuern mit 100 cm³ 30-proz. Salzsäure wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, kalt mit 250 cm³ n. Natronlauge gelöst, von wenig Acetyl-naphtholsulton filtriert, mit Salzsäure wieder ausgesäuert, mit Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 83% der Theorie. Weisses Pulver vom Smp. 195-197° (unter Aufschäumen).

6,038 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N₂ (24,5°, 743,5 mm)

C₁₂H₁₁O₄NS Ber. N 5,28 Gef. N 5,04%

Acetyl-1,8-naphtolsulfamid löst sich in verdünnter Natronlauge unzersetzt mit gelber Farbe als Dinatriumsalz. Löslich in heisser 10-proz. Sodalösung. Aus solcher Lösung krystallisiert beim Erkalten das schwerlösliche Mononatriumsalz in Form olivegelber Nadelchen. Längere Behandlung mit siedendem Eisessig führt es unter Ammoniakabspaltung in 4-Acetyl-naphtsulton zurück. 4-Acetyl-1,8-naphtolsulfamid ist praktisch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

4-Acetyl-1-naphtol-8-sulfäthanolamid.

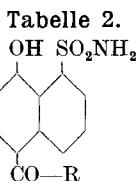
87 g 4-Acetyl-naphtsulton (0,35 Mol) wurden mit einer auf 5° abgekühlten Lösung von 61 g Äthanolamin (1 Mol) in 65 cm³ Wasser bei Raumtemperatur bis zur völligen Auflösung geschüttelt und dann analog dem Acetyl-1,8-naphtolsulfamid aufgearbeitet.

Ausbeute: 67% der Theorie. Smp. 143—145°.

5,483 mg Subst. gaben 0,215 cm³ N₂ (22,5°, 736 mm)

C₁₄H₁₅O₅NS Ber. N 4,53 Gef. N 4,39%

Analog dargestellte Sulfamide enthält Tabelle 2.



R	Smp. (alle unter Aufschäumen)	% N	
		Ber.	Gef.
—CH ₃	195—197°	5,28	5,04
—C ₂ H ₅	171—172°	5,02	4,80
—CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ .	157,5—158°	4,78	4,54
—CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂ ·	147—148°	4,56	4,35

Naphtsulton-4-carbonsäure-diphenylamid.

Eine Mischung von Diphenyl-carbamidchlorid (1,07 Mol), Naphtsulton (1 Mol) und Aluminiumchlorid (1,3 Mol) wurde in 1,2,4-Trichlorbenzol während 3 Stunden auf 132—135° erhitzt und die Reaktionsmasse, eine klare, braune Lösung, durch Destillation mit Wasserdampf vom Trichlorbenzol befreit. Das Rohprodukt (plastische Masse) wurde mit 5-proz. Natronlauge verseift und harzige, ungelöste Körper durch Filtrieren abgetrennt. Beim Versetzen mit Natronlauge und Kochsalz wurde ein gelber Krystallbrei erhalten, der filtriert, in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und in der Siedehitze mit Kochsalz versetzt wurde. Das Mononatriumsalz des 1,8-Naphtolsulfonsäure-4-carbonsäure-diphenylamids wurde als weisses, schwerlösliches, feinkrystallines Pulver in einer Ausbeute von 55% der Theorie erhalten. Das daraus durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid dargestellte Naphtsulton-4-carbonsäure-diphenylamid war noch durch eine blau gefärbte Substanz verunreinigt. Nach Lösen in (7 Teilen) heisser 85-proz. Essigsäure und kurzem Erhitzen mit Zinkstaub schieden sich beim Erkalten farblose Nadelchen aus, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Essigsäure schliesslich bei 178—179,5° schmolzen.

3,059 mg Subst. gaben 7,73 mg CO₂ und 1,03 mg H₂O

7,900 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (23°, 742 mm)

C₂₃H₁₅O₄NS Ber. C 68,79 H 3,77 N 3,49%

Gef. „ 68,96 „ 3,77 „ 3,79%

Naphtsulton-4-carbonsäure-N-methyl-N-phenylamid.

12,9 g Phenyl-methyl-carbamidchlorid, 16 g Naphtsulton und 13,5 g Aluminiumchlorid wurden in 100 cm³ 1,2,4-Trichlorbenzol während 1¼ Stunden auf 100–110° und 3½ Stunden auf 130° erhitzt. Das wie oben erhaltene Rohprodukt wurde mit Natronlauge verseift, 1,8-Naphtolsulfonsäure-4-carbonsäure-methylanilid als Mononatriumsalz durch mehrmaliges Lösen, Fällen mit Kochsalz und Filtrieren bei 70° von 1,8-Naphtolsulfonsäure getrennt und durch Behandeln mit siedendem Phosphoroxychlorid in das entsprechende Sulton zurückgeführt.

Ausbeute: 7,7 g entsprechend 29% der Theorie.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden derbe, schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Smp. 146–147° erhalten.

3,669 mg Subst. gaben 8,56 mg CO₂ und 1,25 mg H₂O

6,039 mg Subst. gaben 0,222 cm³ N₂ (18,5°, 748 mm)

C₁₈H₁₃O₄NS Ber. C 63,68 H 3,86 N 4,13%

Gef. „ 63,67 „ 3,81 „ 4,24%

4-(4'-Methyl)-benzolsulfonyl-naphtsulton.

206 g Naphtsulton (1 Mol) wurden mit 173 g Aluminiumchlorid (1,3 Mol), 246 g p-Toluolsulfochlorid (1,3 Mol) und 152 g trockenem Kochsalz (2,6 Mol) unter Feuchtheitsausschluss fein vermahlen. Dieses Gemenge wurde unter Rühren innert 1½ Stunden auf 125° erhitzt und der gebildete Teig da noch während 5½ Stunden gerührt. Nach Erkalten wurde das erstarrte Schmelzgut zerkleinert und mit 1 Liter 0,5-n. Salzsäure während 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die anfangs harzige, braune Masse zerfiel zu einem hellgrauen Sand, der noch heiss filtriert und mit heissem Wasser neutral gewaschen und getrocknet wurde. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohsulfonyl schmolz bei 213–215°. Durch Lösen in 5,5 Volumteilen Chloroform und Versetzen der filtrierten Lösung mit gleichen Volumteilen Alkohol wurden weisse, verfilzte Nadelchen vom Smp. 215–216,5° erhalten.

Anstelle von Kochsalz wurde auch Nitrobenzol oder Trichlorbenzol als Verdünnungsmittel mit gleich gutem Erfolg verwendet.

3,494 mg Subst. gaben 7,24 mg CO₂ und 1,00 mg H₂O

0,2000 g Subst. gaben 0,2555 g BaSO₄

C₁₇H₁₂O₅S₂ Ber. C 56,32 H 3,34 S 17,71%

Gef. „ 56,55 „ 3,20 „ 17,54%

Der gleiche Körper wurde durch Kondensation von Naphtsulton-4-sulfochlorid mit Toluol nach *Friedel-Crafts* erhalten:

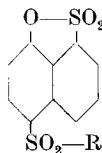
0,1 Mol Naphtsulton-4-sulfochlorid wurden mit 20 g Aluminiumchlorid (0,15 Mol) in 100 cm³ trockenem Toluol während 4 Stunden auf 100° erhitzt. Danach wurde mit 10 cm³ 10-n. Salzsäure und 300 g Eis zersetzt, das Toluol mit Wasserdampf abdestilliert und das so erhaltene braune Rohprodukt (36 g) einige Male aus Chloroform/Alkohol umkrystallisiert. 6 g weisse Nadelchen vom Smp. 214–216°. Gab mit dem aus Naphtsulton und p-Toluolsulfochlorid dargestellten Sulfonyl keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zusammenstellung der dargestellten Naphtsulton-4-arylsulfone siehe Tabelle 3.

4-Äthyl-1-naphtol-8-sulfonsäure.

1,2 Mol 4-Acetyl-1,8-naphtolsulfonsäure (Mononatriumsalz) wurden mit 900 cm³ Wasser, 220 g 24-proz. Ammoniak, 360 g Zinkstaub und einer Lösung von 6 g Kupfervitriol in 15 cm³ Wasser während 1½ Stunden in einem rotierenden Stahlautoklaven auf 200° erhitzt, die durch Eindampfen getrocknete Reaktionsmasse in 3 Liter Wasser aufgenommen, filtriert und bei 60° mit 20% des Volumens an Kaliumchlorid ausgesalzt.

Tabelle 3.



R	Smp.	Aus- beute	% C	% H	% S	% Cl
	215—216,5 ⁰	95%	Ber. 56,32 Gef. 56,55	3,34 3,20	17,71 17,54	
	206—207 ⁰	61%	Ber. 55,46 Gef. 55,27	2,91 2,86		
	197—197,5 ⁰	17%	Ber. Gef.			17,08 17,09
	247—248 ⁰	3%	Ber. 50,22 Gef. 50,45	2,48 2,68	15,43 15,76	
	292—293 ⁰	75%	Ber. 50,60 Gef. 50,66	2,13 2,28	20,3 20,5	

Nach Erkalten wurde das grobkristalline Produkt abgesaugt, in 1,3 Liter heissem Wasser gelöst, mit 15 cm³ 10-n. Kalilauge mimosalkalisch gemacht und heiss mit 250 g Kaliumchlorid versetzt, bei 35⁰ filtriert und mit 2 Liter 20-proz. Kaliumchloridlösung gewaschen. Nach Wiederholung dieser Prozedur wurde reines Kaliumsalz der 4-Äthyl-1,8-naphtolsulfonsäure als grauweisses, krystallines Pulver in einer Ausbeute von 37% der Theorie erhalten. In sodaalkalischer Lösung kuppelt es mit Phenyl diazoniumchlorid rein blauschwarzlich rot.

4-Äthyl-naphtsulton.

7,6 g 4-Äthyl-1,8-naphtolsulfonsäure 100% (als 63-proz. Kaliumsalz) wurden während 3 Stunden in 50 cm³ Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt. Die entstandene trübe Lösung wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt. Es schied sich dabei ein amorphes, graues Pulver aus, das mit Wasser neutral gewaschen und nach Trocknen (6,5 g) aus 85-proz. Essigsäure und Tierkohle umkrystallisiert wurde. Weisses Krystallmehl vom Smp. 106—107⁰.

4,260 mg Subst. gaben 9,58 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O

C₁₂H₁₀O₃S Ber. C 61,51 H 4,31%

Gef. „ 61,37 „ 4,33%

4-Äthyl-1-naphtol.

0,4 Mol 4-äthyl-1,8-naphtolsulfonsaures Kalium wurden in 2 Liter heissem Wasser gelöst, mit 40 cm³ 10-n. Salzsäure kongosauer gestellt und mit 1 kg Eis versetzt. Es bildete sich eine Suspension feinsten Kryställchen. Unter Rühren wurden innert 2 Malen insgesamt 115 g Natrium (5 Mol) als ca. 4-proz. Natriumamalgam zugegeben. Durch zeitweilige Zugabe von konz. Salzsäure wurde stark kongoblaue Reaktion aufrecht er-

halten. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung zwischen 20 bis 30° gehalten. Zu Beginn entwickelte sich unter Aufschäumen Schwefeldioxyd, gegen den Schluss Schwefelwasserstoff. Nachdem das Amalgam zersetzt war, wurde die wässrige, ölige Schicht abgetrennt, mit Äther ausgezogen, der Äther nach Trocknen mit calciniertem Natriumsulfat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das 1-Äthyl-4-naphtol ging nach einem geringen Vorlauf (3 g, Sdp. 12 mm 160–163°) bei 163–167° (12 mm) als schwach gelbliches Öl über¹⁾, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Smp. 35–37°²⁾. Ausbeute: 37 g = 54% der Theorie.

Tabelle 4.

(Zusammenstellung der Versuche über 4-Alkyl-1,8-naphtolsulfonsäure und entsprechende Naphtsultone.)

R	4-R-1,8-Naphtol-sulfonsäure. Ausbeuten	4-R-Naphtsulton			
		Smp.	% C	% H	% S
—CH ₂ ·CH ₃	37%	106—107°	Ber. 61,51 Gef. 61,37	4,31 4,33	
—CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	18%	81—82°	Ber. 62,85 Gef. 62,91	4,87 4,78	
—CH ₂ ·CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	Konnten nicht rein dargestellt werden. Viel Nebenprodukte.				
—CH ₂ — 	40%	96—98°	Ber. 68,87 Gef. 69,06	4,08 4,29	10,82 10,47

Das rohe Äthyl-naphtol enthielt noch wenig eines Neutralkörpers als Verunreinigung. Es wurde nach *Schotten-Baumann* in das Benzoylderivat übergeführt. Dieses wurde mit Natronlauge verseift, mit Salzsäure angesäuert, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb wenig eines gelblichen, viskosen Körpers, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. (Vermutlich handelt es sich hier um einen hydroaromatischen Alkohol, der durch Hydrierung von 4-Äthyl-1-naphtol bei der reduktiven Eliminierung der Sulfonsäuregruppe entstanden ist.)

Der ätzalkalische Auszug wurde angesäuert, mit Äther ausgezogen und im Vakuum destilliert. Das Destillat, reines 4-Äthyl-1-naphtol, schmolz in Übereinstimmung mit der Literatur bei 42°.

Benzoylderivat (nach *Schotten-Baumann*): weisses Krystallmehl (aus Alkohol, dann aus Benzol+ Petroläther) vom Smp. 74–75°.

3,321 mg Subst. gaben 10,04 mg CO₂ und 1,78 mg H₂O

C₁₉H₁₆O₂ Ber. C 82,58 H 5,84%
Gef. „ 82,50 „ 6,00%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Fr. Dr. *M. Schaerer*, die Makroanalysen in unserem analytischen Laboratorium von Hr. Dr. *R. Meyer* durchgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *J. R. Geigy A.G.*, Basel,
Farbstoffabteilung, Leitung Dr. *A. Kresser*.

¹⁾ Sdp. 7 mm 160–161°; *Mahomed Akram*, loc. cit.

²⁾ Smp. 42°: *G. Levy*, C. 1933, II, 3850.