

### Zusammenfassung.

1. In Fortsetzung früherer Untersuchungen über das Schicksal alicyclischer Verbindungen im Tierkörper verabreichten wir an Hunde, einem normalen Futter beigemischt, Decahydro- $\alpha$ - und Decahydro- $\beta$ -naphthylelessigsäure.

2. Diese Säuren waren im Harn nicht nachweisbar, aus dem sich auch keine Dehydrierungs- oder andere Abbauprodukte isolieren liessen. Der Hund vermag demnach die beiden Verbindungen, im Gegensatz zu der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Decahydro-naphthoesäure, weitgehend zu oxydieren. Es werden die möglichen Abbauwege diskutiert.

3.  $\alpha$ -Naphthylelessigsäure wird mit Glykokoll gepaart, d. h. als  $\alpha$ -Naphthacetyl-glykokoll im Hundeharn ausgeschieden. Etwa 41% der verfütterten Säure, welche nicht unverändert im Harn auftrat, wurde auf diesem Wege eliminiert. Von verabreichtem  $\alpha$ -Naphthacetyl-glycin erschienen 42% im Harn, der keine  $\alpha$ -Naphthylelessigsäure enthielt.

Bei Kaninchen und Ratten liess sich diese Paarung mit Glykokoll nicht nachweisen.

4. Die  $\beta$ -Naphthylelessigsäure fanden wir nach Fütterung an den Hund im Harn zu 46%, bezogen auf die verabreichte Menge, wieder auf. Hunde und Kaninchen vermögen sie nicht mit Glykokoll zu paaren.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität, Zürich.

---

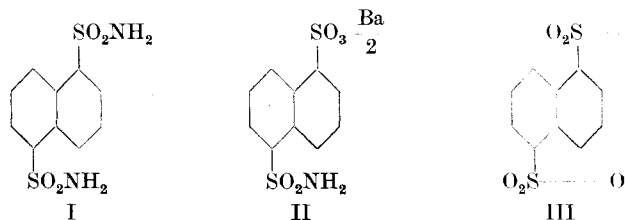
## 84. Über ein Anhydrid der Naphtalin-1,5-disulfonsäure

von L. Blangey und H. E. Fierz-David.

(9. XI. 48.)

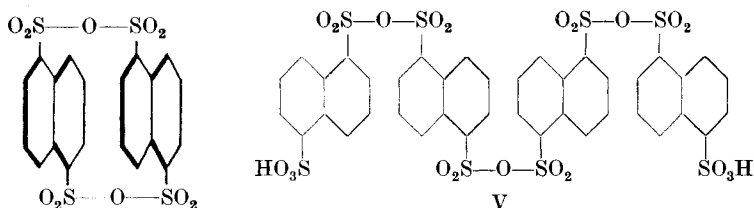
Wenn man Naphtalin-1,5-disulfonsaures Natrium z. B. zum Zweck der Weitersulfurierung in Oleum einträgt, so entsteht, wenn man eine stärkere Erwärmung vermeidet, so dass die Sulfurierung noch nicht erfolgt, ein dicker, eben noch rührbarer Brei. Verdünnt man eine Probe dieses Gemisches mit Eis, so geht nur ein Teil sofort in Lösung. Daneben entsteht ein sehr fein verteilter, farbloser Niederschlag, der sich weder in kaltem Wasser, noch in organischen Lösungsmitteln löst, der aber bei längerem Stehen mit Wasser in der Kälte allmählich in Lösung geht; beim Erwärmen mit Wasser tritt sofort Lösung ein. Das gleiche Produkt findet sich auch im rohen Reaktionsgemisch, das bei der Herstellung der Naphtalin-1,5-disulfonsäure durch Sulfurieren von Naphtalin mit Oleum erhalten wird.

Das geschilderte Verhalten lässt vermuten, dass ein Anhydrid der Naphtalindisulfonsäure vorliegt. Da das Produkt sehr schlecht filtrierbar und nach dem Gesagten in Gegenwart von Wasser unbeständig ist, haben wir auf seine direkte Isolierung vorläufig verzichtet und das vermutete Anhydrid durch Behandlung mit Ammoniak in das beständigere Sulfamid übergeführt. Dabei konnten wir — abgesehen von unveränderter oder zurückgebildeter Naphtalindisulfonsäure — zwei Produkte isolieren. Das eine ist in Wasser unlöslich und auch in allen üblichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und fällt beim Ansäuern der heissen, sehr verdünnten Lösung in langen, feinen, farblosen Nadeln aus, die bei ca.  $325^{\circ}$  sintern und dunkel werden, ohne völlig zu schmelzen. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Naphtalin-1,5-disulfamids (I) genau überein, wie der direkte Vergleich mit einer aus Naphtalin-1,5-disulfochlorid hergestellten Probe zeigte. Das wasserlösliche Produkt wurde zuerst in Form seines Ammoniumsalzes gewonnen, das, nach Reinigung durch Umkrystallisation aus Wasser, in das Bariumsalz übergeführt wurde. Letzteres ist, im Gegensatz zum Bariumsalz der Naphtalin-1,5-disulfonsäure, in heissem Wasser gut löslich und krystallisiert darauf beim Erkalten zunächst in kugeligen Aggregaten, die bei längerem Stehen allmählich in gut ausgebildete, mehrere mm lange, glasklare Tafeln übergehen, die meistens die Form sehr langgestreckter Sechsecke zeigen. Die Analyse stimmt auf das Bariumsalz eines Monosulfamids der Naphtalin-1,5-disulfonsäure (II).



Die Bildung von Sulfamiden darf wohl als Beweis dafür angesehen werden, dass im Einwirkungsprodukt von Oleum auf Naphtalin-1,5-disulfonsäure bzw. auf Naphtalin tatsächlich ein Anhydrid der Naphtalin-1,5-disulfonsäure enthalten ist. Die teilweise Bildung eines Diamids bei der Einwirkung von Ammoniak beweist, dass dieses Anhydrid nicht monomolekular sein kann, was ja auch aus sterischen Gründen höchst unwahrscheinlich ist. Denn ein monomolekulares Anhydrid (III) könnte mit Ammoniak nur entweder ein Sulfimid oder ein Monosulfamid geben. Das Anhydrid muss also aus mindestens 2 Molekülen Naphtalindisulfonsäure aufgebaut sein. Ob eine ringförmige Struktur (etwa gemäss Formel IV) oder eine offene lange Kette (nach Schema V) vorliegt, kann nach den bisherigen Unter-

suchungen noch nicht entschieden werden. Die Unlöslichkeit in Wasser spricht eher für eine ringförmige Konstitution. Doch könnte auch eine offene Kette mit zwei endständigen freien Sulfogruppen bei genügender Länge der Kette wasserunlöslich sein.



Die Menge des erhaltenen Mono- und Disulfamids entspricht insgesamt etwa 40% der angewandten Naphtalindisulfonsäure. Da in den bisherigen Versuchen kein besonderes Gewicht auf die Erzielung möglichst hoher Ausbeuten gelegt wurde, kann es wohl sein, dass bei weiterer Ausarbeitung des Verfahrens eine vollständigere Überführung der Sulfonsäure in Anhydrid oder Amid gelingen wird.

### Experimenteller Teil.

Bildung des Anhydrids aus fertiger Naphtalin-1,5-disulfonsäure.

70 g (0,2 Mol) im Dampftrockenschrank getrocknetes, 1 Mol. Krystallwasser enthaltendes naphthalin-1,5-disulfonsaures Natrium wurden unter Rühren in 210 g 20-proz. Oleum innert  $\frac{3}{4}$  Stunden eingetragen, wobei von aussen derart mit Wasser gekühlt wurde, dass die Temperatur auf 30°, aber nicht darüber stieg. Die Flüssigkeit trübte sich von Anfang an und ging gegen den Schluss in einen dicken, aber noch gut rührbaren Brei über. Nach beendetem Eintragen wurde noch 1 Stunde bei 30° gerührt, dann über Nacht stehen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter lebhaftem Rühren in ein von aussen mit Eis und Kochsalzlösung gekühltes Gemisch von 600 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak und 600 g Eis so langsam eingegossen, dass die Temperatur nicht über 20° stieg. Es entstand zuerst eine milchige Trübung, die dann zum Teil, aber nicht vollständig verschwand. Gegen Ende des Einlaufens begann die Abscheidung eines dichteren, krystallinischen Niederschlags, der nach Stehen über Nacht abgesaugt und mit wenig Wasser gedeckt wurde (Filtrat A). Der scharf abgesaugte Filtrerrückstand wurde mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeköcht und heiss von einem geringen Rückstand abfiltriert, der mit 50 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser nachgewaschen wurde (Rückstand D). Das Filtrat schied beim Erkalten einen gut krystallisierten Niederschlag ab, der nach Stehen über Nacht abgesaugt (Filtrat C) und mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde; erhalten 18,9 g. Das so erhaltene Ammoniumsalz E wurde in 125 cm<sup>3</sup> Wasser kochend gelöst und mit dem gleichen Volumen einer ebenfalls kochenden 10-proz. Bariumchloridlösung versetzt. Es entstand sofort ein reichlicher, krystalliner Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrte. Nach Stehen über Nacht wurde er abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen im Dampftrockenschrank wog er 21,1 g. Durch Umkrystallisation aus 850 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser wurden nach längerem Stehen 13,9 g farblose, durchsichtige Platten, meist in Form langgestreckter Sechsecke, erhalten, deren Stickstoffgehalt auf das Bariumsalz eines Monosulfamids der Naphtalin-1,5-disulfonsäure stimmt:

$$20,71 \text{ mg Subst. gaben } 0,69 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (19}^\circ, 737 \text{ mm)}$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2\text{NBa}_{1/2} \quad \text{Ber. N } 3,94\% \quad \text{Gef. N } 3,78\%$$

Das Filtrat A wurde auf ca. 600 cm<sup>3</sup> eingedampft, die beim Erkalten entstehende Krystallisation nach Stehen über Nacht abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und aus dem Filtrat C umkrystallisiert. Es wurden so 7,4 g und nach mehrtägigem Stehen der Mutterlauge noch weitere 7,6 g Ammoniumsalz erhalten, die analog dem Hauptprodukt E in das Bariumsalz übergeführt wurden. Durch Umkrystallisieren, wobei ein erheblicher, auch in kochendem Wasser kaum löslicher Rückstand zurückblieb, wurden noch 5,8 g Bariumsalz der Monosulfamidsulfonsäure erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt demnach 19,7 g, entsprechend etwa 28% der theoretisch möglichen Menge.

Der Rückstand D wurde in 300 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 28 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge kochend gelöst, von einigen Filterfasern abfiltriert und heiss mit 30 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure angesäuert. Es entstand sofort eine Fällung farbloser, glitzernder Nadelchen, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurden. Das Produkt ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Naphtalin-1,5-disulfamid, von dem eine Probe zum Vergleich aus Naphtalin-1,5-disulfochlorid hergestellt wurde. Ausbeute 3,05 g, entsprechend 10,7% der theoretisch möglichen Menge, wenn man berücksichtigt, dass 1 Mol Disulfamid aus 2 Mol Disulfonsäure entstanden sein muss.

#### Bildung des Anhydrids bei der Herstellung der Naphtalin-1,5-disulfonsäure.

64 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) Naphtalin wurden unter Eiskühlung und Rühren in 150 g Monohydrat innert  $\frac{1}{4}$  Stunde derart eingetragen, dass die Temperatur nicht über 5<sup>o</sup> stieg. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren wurden 150 g Oleum (66-proz.) innert 2 Stunden derart zuge tropft, dass die Temperatur nicht über 10<sup>o</sup> stieg. Es entstand dabei allmählich ein sehr dicker, eben noch rührbarer Brei. Nach beendetem Eintropfen wurde auf 40<sup>o</sup> erwärmt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch sehr langsam unter gutem Rühren in 500 cm<sup>3</sup> 20-proz. Ammoniak eingetragen. Unter starker Selbsterwärmung tritt rasch Lösung, bald aber wieder Abscheidung eines Niederschlags ein. Nach Stehen über Nacht wurde dieser abgesaugt und in der vorstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet, indem der in Wasser unlösliche Teil aus verdünnter Natronlauge umgelöst und der wasserlösliche ins Ba-Salz übergeführt und in Form des letzteren umkrystallisiert wurde. Es wurden 2,5 g Naphtalin-1,5-disulfamid und 9,9 g Bariumsalz der Naphtalin-1-sulfamid-5-sulfonsäure erhalten.

#### Zusammenfassung.

Naphtalin-1,5-disulfonsäure wird durch Oleum bei Temperaturen unter 50<sup>o</sup> in ein Anhydrid übergeführt, das durch Behandlung mit Ammoniak leicht ein Gemisch von Naphtalin-1,5-disulfamid und von Naphtalin-1-sulfamid-5-sulfonsäure liefert. Das gleiche Anhydrid entsteht auch bei der Darstellung der Naphtalin-1,5-disulfonsäure durch Sulfurierung von Naphtalin mit Oleum.

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

---