

2. The reactions with diazo-p-toluene and diazo-o-anisole show a negative primary salt effect, those with diazobenzene-2,5-disulphonic acid show a positive primary salt effect. The rate of the substitution proper in coupling reactions with diazobenzene-4-sulphonic acid is only slightly influenced by the ionic strength. The measured salt effects correspond qualitatively to *Brönsted's* equation.

3. In the buffer range of the naphthol-naphtholate equilibrium the secondary salt effect has to be taken into account. It is shown that this was neglected in the data of *Conant & Peterson*.

4. An increase in yield of azo dyestuffs is observed in certain technical coupling reactions if common salt is added before starting the reaction. This phenomenon is explained by the different dependence on ionic strength of the coupling and the diazo decomposition reaction.

Forschungsabteilung des Farbendepartements,  
*Ciba-Aktiengesellschaft*, Basel.

---

## 194. Herstellung und Eigenschaften deuteriumhaltiger Naphtalinderivate

von E. J. Koller und Hch. Zollinger.

(6. VII. 56.)

### 1. Einführung von Deuteriumatomen in Naphtalinderivate und Konstitutionsbeweise.

Vor kurzem haben wir<sup>1)</sup> über kinetische Wasserstoffisotopeneffekte bei Azokupplungen berichtet. Es hatte sich gezeigt, dass 4-Chlordiazobenzol mit 2-Naphtol-6,8-disulfosäure rund  $6\frac{1}{2}$  mal langsamer reagiert, wenn das reagierende Protiumatom in 1-Stellung des Naphtalinkerns durch Deuterium ersetzt wird. Analoge Effekte wurden erhalten, wenn das gleiche Naphtolderivat mit 3-Chlor- und 4-Nitrodiazobenzol gekuppelt wurde<sup>2)</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit anderer Naphtole (wie z. B. die der 1-Naphtol-4-sulfosäure) mit Diazoniumionen wird dagegen durch den Ersatz des reagierenden Wasserstoffs durch das schwerere Isotope nicht beeinflusst.

Im folgenden berichten wir über die Herstellung, die Konstitutionsbeweise und die Infrarotspektren deuterierter Naphtalinderivate.

---

<sup>1)</sup> *Hch. Zollinger*, Helv. **38**, 1597 (1955).

<sup>1a)</sup> S. 1610.

<sup>2)</sup> *Hch. Zollinger*, Helv. **38**, 1617 (1955).

Die Austauschreaktion Protium-Deuterium gehört, wie *Ingold, Raisin & Wilson*<sup>3)</sup> gezeigt haben, zu den elektrophilen aromatischen Substitutionen. Es ist aus diesem Grunde zu erwarten, dass diejenigen Wasserstoffatome, welche durch den –M-Effekt von Substituenten wie OH, NH<sub>2</sub> usw. aktiviert werden, bedeutend leichter ausgetauscht werden als die übrigen.

Durch derartige Reaktion werden also ausgerechnet die Stellungen des Naphthalinkerns deuteriert, welche für unsere Azokupplungen von Interesse sind. Ausserdem erfolgt dabei natürlich ein Austausch aller derjenigen Wasserstoffatome, die in wässrigem Medium — wenn auch zum Teil in verschwindend kleinem Ausmasse — protolysiert werden können (Wasserstoff von OH-, NH<sub>2</sub>- und SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppen). Letztere Reaktionen erfolgen bei Zimmertemperatur praktisch momentan, während die Kerndeuterierungen bei dieser Temperatur Halbwertszeiten von mehreren Tagen haben. Deshalb können aus kern- und seitengruppendeuterierten Naphthalinen OD-, ND<sub>2</sub>- und analoge Reste durch Lösen in H<sub>2</sub>O und sofortiges Wiederausscheiden leicht in die in der Seitenkette protonierten Verbindungen übergeführt werden, ohne dass ein Rückaustausch der Kern-Deuteriumatome erfolgt.

In der Arbeit von *Ingold et al.*<sup>3a)</sup> wird erwähnt, dass die Kerndeuterierung von Phenol dann am raschesten erfolgt, wenn je 1 Äquivalent Phenol und Phenolat in D<sub>2</sub>O zur Reaktion gebracht wird. Wir haben dieses Verfahren, das wir die „Methode nach *Ingold*“ nennen, mit Erfolg im Falle der 2-Naphtol-6,8-disulfosäure angewandt. Innert 20–24 Std. bei 70° wird das Austauschgleichgewicht praktisch vollkommen erreicht (vgl. Tab. 1).

Aus uns unerklärlichen Gründen liessen sich andere Naphtole, insbesondere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol nach dieser Methode nur in sehr schlechten Ausbeuten deuterieren: Bei diesen Verbindungen erfolgt in Gegenwart eines halben Äquivalents NaOH in D<sub>2</sub>O teilweise Verkohlungs neben Bildung höherschmelzender Produkte. Merkwürdigerweise sind unter entsprechenden Bedingungen in H<sub>2</sub>O die beiden Naphtole beinahe vollkommen stabil.

Der Isotopenaustausch des reaktiven Wasserstoffatoms am Naphthalinkern erfolgt beim  $\beta$ -Naphtol jedoch annähernd so gut durch längere Einwirkung von D<sub>2</sub>O allein: Nach 5–7 Tagen bei 70° wird in einer Lösung von D<sub>2</sub>O das Wasserstoffatom in 1-Stellung praktisch vollständig ausgetauscht.

Zum Konstitutionsbeweis dieser beiden deuterierten Naphtol-derivate wird zunächst das am Hydroxylsauerstoff sitzende Deuteriumatom wie oben angegeben durch Protium ersetzt und nun die nur noch am aromatischen Kern deuterierte Verbindung verbrannt. Aus der nach der üblichen Mikroelementaranalysenmethode nach *Pregl* bestimmten Wassermenge und einer im Halbmikromaßstab nach der Tropfenfallmethode ausgeführten Deuteriumgehaltsbestimmung lässt sich auch dann, wenn die Substanz anorganische Salze und Kristallwasser enthält (Sulfosäuresalze!)<sup>4)</sup>, ermitteln, wie viele Atome

<sup>3)</sup> C. K. *Ingold*, C. G. *Raisin* & C. L. *Wilson*, J. chem. Soc. 1936, 915, 1637.

<sup>3a)</sup> S. 1640–1642, Tabelle V.

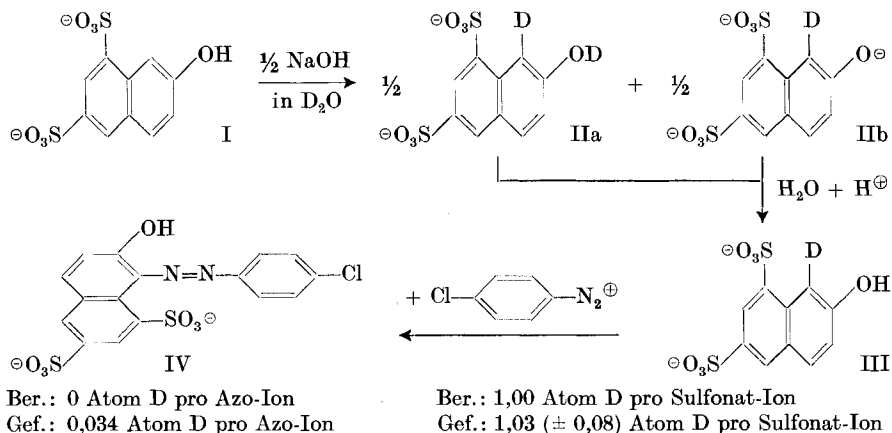
<sup>4)</sup> Die meisten Sulfosäuresalze lassen sich auch im Hochvakuum nicht vollständig entwässern, ohne dass (bei höhern Temperaturen) eine thermische Zersetzung erfolgt.

Deuterium ein Mol des betreffenden Naphtalinderivates enthält. Für die Einzelheiten der D-Berechnung sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Dadurch ist die Zahl der D-Atome pro Molekel bestimmt. Ihre Stellung am Naphtalinkern kann bewiesen werden, indem mit Hilfe einer elektrophilen Substitution, die spezifisch am deuterierten Kohlenstoffatom angreift, das schwere Isotope wieder abgespalten wird. Das Reaktionsprodukt muss dann bei einheitlich verlaufendem Austausch bei der Verbrennung Wasser mit natürlichem Isotopenverhältnis liefern.

A. P. Best & C. L. Wilson<sup>5)</sup> haben beim Phenol zu diesem Zweck eine Bromierung durchgeführt. Wir wählten die Azokupplung, weil einerseits bei Naphtalinderivaten (im Gegensatz zu Phenol als Benzolabkömmling) die Bromierung nicht mit vollkommener Sicherheit einheitlich verläuft, und da es andererseits bei Kupplungen leichter möglich ist, „Blindversuche“ durchzuführen<sup>6)</sup>.

Deuterierung und Konstitutionsbeweis sind in folgendem Formelschema für das Beispiel der 2-Naphtol-6,8-disulfosäure wiedergegeben. Die analoge Reaktionsfolge beim  $\beta$ -Naphtol ist in Tab. 1 zusammengefasst.



In der Tabelle findet man ferner Analysenresultate für eine Reihe weiterer deuterierter Naphtalin- und Naphtolderivate, die wir aus Gründen, die im nächsten Kapitel erwähnt sind, als Vergleichspräparate für die Infrarotspektren benötigten. Da für unsere Zwecke nur die Kenntnis der Wellenlänge der C—D-Valenzschwingung wichtig war, haben wir bei diesen Verbindungen darauf verzichtet, die Reaktionsbedingungen so auszuarbeiten, dass ein vollständiger Austausch des

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. 1938, 28.

<sup>6)</sup> Über die Blindversuche vgl. den experimentellen Teil.

betreffenden Protiumatoms durch Deuterium erfolgt<sup>7)</sup>. Vorversuche deuten darauf hin, dass z. B. im  $\alpha$ -Naphthol das p-ständige Protiumatom rascher ausgetauscht wird als dasjenige in der 2-Stellung.

Der Isotopenaustausch erfolgte bei den Naphtholderivaten als Gleichgewichtsreaktion in  $D_2O$ ; 1-D- und 2-D-Naphthalin wurden aus den *Grignard*-Verbindungen von  $\alpha$ -Brom- bzw.  $\beta$ -Jodnaphthalin durch Reaktion mit  $D_2O$  gewonnen<sup>8)</sup>.

Tabelle 1.

	Deuterierungs- methode <sup>a)</sup>	D-Gehalt		korr. Zahl D-Atome pro Molekül <sup>b)</sup>	
		Reaktions- wasser	Verbren- nungs- wasser	D-Naphthalin- verbindung	Azo- derivat
a) Herstellung quantitativ in Stellung 1 deuterierter Naphthaline.					
1-D-2-Naphthol . . .	N	99,7%	12,3%	0,99	0,025
1-D-2-Naphthol-6,8- disulfosäure . . .	I	99,7%	13,6%	1,03 <sup>c)</sup>	0,034
b) Herstellung unvollständig in Stellung 1 und/oder 2 deuterierter Naphthaline.					
1-D-Naphthalin . . .	G	99,7%	10,8%	0,86	—
2-D-Naphthalin . . .	G	99,7%	8,3%	0,66	—
2,4-Di-D-1-naphthol .	N	80,4%	12,8%	0,64	—
2-D-1-Naphthol- 4-sulfosäure . . .	N	80,4%	2,5%	0,25	—
1-D-2-Naphthol- 6-sulfosäure . . .	N	80,4%	6,8%	0,78	—
2-D-1-Naphthol- 4-sulfamid . . . .	I	99,7%	12,7%	1,14 <sup>d)</sup>	—
1-D-2-Naphthol- 6-sulfamid . . . .	I	99,7%	13,5%	1,22 <sup>d)</sup>	—
<p>a) G: Zersetzung von <i>Grignard</i>-Verbindungen; N: Isotopenaustausch in neutralem <math>D_2O</math>; I: Isotopenaustausch über das Naphtholat nach <i>Ingold, Raisin &amp; Wilson</i><sup>8)</sup>.</p> <p>b) Korrigiert auf die Verwendung von 100% <math>D_2O</math> und (bei den Sulfosäuresalzen) unter Einberechnung des Salz- und Kristallwasser-Gehaltes.</p> <p>c) Mittel aus 3 Bestimmungen.</p> <p>d) Siehe Fussnote <sup>19)</sup> auf S. 1618.</p>					

Unsere Versuche zeigten, dass die Produkte stets mit zäh anhaftenden Resten von Halogen-naphthalin verunreinigt waren. Diese

<sup>7)</sup> Der vollständige und nebenproduktsfreie H-D-Austausch hat uns anfänglich auch bei der 2-Naphthol-6,8-disulfosäure viel Mühe bereitet. Der in der vorläufigen Mitteilung über die kinetischen Azokupplungsisotopeneffekte (*Experientia* **10**, 481 [1954]) angegebene fehlerhafte Wert für  $k_H/k_D$  ist durch einen nicht einwandfreien Austausch verursacht gewesen. Die für die kinetischen Kupplungsversuche ebenfalls verwendete 1,4-Naphtholsulfosäure zeigte, wie früher<sup>1)</sup> ausgeführt, bei 25-proz. Austausch des Wasserstoffatoms in 2-Stellung keinen Isotopeneffekt. Aus diesem Grund konnten wir dort auf die Ausarbeitung eines Verfahrens zum vollständigen Austausch verzichten.

<sup>8)</sup> *J. Goubeau, H. Luther, K. Feldmann & G. Brandes*, Chem. Ber. **86**, 214 (1953).

liessen sich durch Chromatographieren und Kristallisieren nicht abtrennen. Zur vollständigen Überführung in die *Grignard*-Verbindung wurde mit einem grossen Überschuss an Magnesium gearbeitet. Von den deuterierten Rohprodukten stellten wir die Pikrate her und zersetzten diese an Aluminiumoxyd. Zur Analyse gelangten sublimierte Präparate.

## 2. Infrarotspektren.

Zur weitem Charakterisierung der deuterierten Naphtalinderivate haben wir ihre Infrarotabsorption untersucht. Wegen unsern kinetischen Versuchen<sup>1)</sup> interessierte uns vor allem das IR.-Spektrum von 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure (Di-Natriumsalz). Wir machten die eigenartige Beobachtung, dass bei dieser Verbindung im Gebiete von  $4,4 \mu$  keine C—D-Bande auftrat. Verglichen mit dem Spektrum der nicht deuterierten Verbindung traten aber im Fingerprint-Gebiet Frequenzunterschiede auf. Ihr Erscheinen steht im Zusammenhang mit der Symmetrieänderung der Molekel, da eines der Protiumatome durch Deuterium ersetzt worden war.

Das unerwartete Ausbleiben der C—D-Bande bei der 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure veranlasste uns, weitere Naphtolsulfosäuren zu untersuchen.

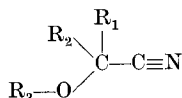
Spektren von 2-D-1-Naphtol-4-sulfosäure und 1-D-2-Naphtol-6-sulfosäure zeigen ebenfalls keine C—D-Bande. Erwähnenswert scheint uns auch hier die charakteristische Änderung im Fingerprint-Gebiet.

Ferner wurden die Spektren von deuterierten Naphtolsulfonamiden aufgenommen, um festzustellen, ob auch bei diesen Verbindungen, d. h. beim Ersatz der ionisierbaren Sulfogruppe durch die Sulfamidgruppierung, die C—D-Bande auftritt. Verglichen wurden die Spektren von 2-D-1-Naphtol-4-sulfamid und 1-D-2-Naphtol-6-sulfamid. Auch bei diesen Verbindungen erscheint keine C—D-Bande.

Wir vermuten, dass das Fehlen der C—D-Bande eine für deuterierte Naphtole, die  $\text{SO}_3^{\ominus}$ - oder  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten, allgemeine Erscheinung darstellt. Ähnliche nicht oder nur schwer deutbare Effekte sind von andern Beispielen in der Infrarotspektroskopie, z. B. bei der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande, bekannt<sup>9)</sup>.

Dies führte schliesslich dazu, dass wir uns auf Naphtolderivate, die frei von einer  $\text{-SO}_2\text{X}$ -Gruppe ( $\text{X} = \text{ONa}; \text{NH}_2$ ) sind, beschränken

<sup>9)</sup> *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules (London 1954), S. 225—226, berichtet über das Ausbleiben der Nitrilbande ( $4,3\text{—}4,7 \mu$ ) beim Vorliegen der Atomanordnung



Vgl. dazu auch *R. L. Cobb & W. E. McEwen*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3042 (1955); *R. E. Kitson & H. E. Griffith*, Anal. Chemistry **24**, 334 (1952).

mussten: Die Spektren von 1-D-2-Naphtol und 2,4-Di-D-1-naphtol weisen deutliche C–D-Banden bei 4,4  $\mu$  auf.

Zu Vergleichszwecken wurden ferner die Spektren von 1-D- bzw. 2-D-Naphtalin aufgenommen. Beide deuterierten Verbindungen zeigen saubere C–D-Banden im 4,4  $\mu$ -Gebiet. In kürzlich erschienenen Arbeiten wurden die Spektren dieser beiden Körper in anderem Zusammenhang diskutiert<sup>10</sup>).

Die Spektren von 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure, 1-D-2-naphtol und den entsprechenden nicht deuterierten Verbindungen sind in Figur 1 dargestellt<sup>11</sup>).

Die gemessenen Wellenlängen (bzw. Frequenzen) der C–H- und C–D-Valenzschwingungen entsprechen den Erwartungen ( $\bar{\nu}_D \sim \sqrt{2} \bar{\nu}_H$ ). Aus der Differenz der C–H- und C–D-Frequenzen kann mit Hilfe der bekannten Gleichung (1)<sup>12</sup> der zu erwartende kinetische Isotopeneffekt der 2. Stufe der Azokupplungsreaktion („isolierter Isotopeneffekt“ nach<sup>2</sup>) in erster Näherung berechnet werden. Aus den gemessenen Frequenzen ergibt sich für  $k_{2H}/k_{2D}$ <sup>13</sup> der Wert 7,4 ( $\pm 1,0$ ). Dieser Wert entspricht – in Anbetracht der für die Gleichung (1) nötigen Approximationen – dem experimentell bestimmten Isotopeneffekt (6,4  $\pm 0,3$ ) gut.

$$k_H/k_D = e^{\frac{h c}{2 k T} (\bar{\nu}_H - \bar{\nu}_D)} \quad (1)$$

$k_H$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der nicht deuterierten Verbindung.

$k_D$ : Entsprechende Konstante der deuterierten Verbindung.

$\bar{\nu}_H, \bar{\nu}_D$ : Wellenzahlen der C–H- bzw. C–D-Valenzschwingung.

$h$ : Planck'sches Wirkungsquantum.

$c$ : Lichtgeschwindigkeit.

$k$ : Boltzmann'sche Konstante.

<sup>10</sup>) H. Luther, Z. Brandes, H. Günzler & B. Hampel, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **59**, 1012 (1955); E. D. Kunst, Molecular Spectroscopy, Report of a Conference (Institute of Petroleum, London, 1955), Seite 129.

<sup>11</sup>) Die Infrarot-Spektren wurden im physikalischen Labor der CIBA (Leitung: Dr. E. Ganz) ausgeführt. — Banden in Gebieten starker Eigenabsorption des Nujols bzw. Lösungsmittels wurden nicht wiedergegeben. — Die Spektren wurden in einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21 (NaCl-Prisma, Resolution 4, Response 1/1, Suppression 1, Speed 2 Min/ $\mu$ ), aufgenommen.

Kurve	Lösungsmittel	Schichtdicke	Konzentration
1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure . . . . .	Nujol	0,01 mm	—
2-Naphtol-6,8-disulfosäure . . . . .	Nujol	0,01 mm	—
1-D-2-Naphtol . . . . .	CCl <sub>4</sub>	1,00 mm	0,038 Mol/Lit.
2-Naphtol . . . . .	CCl <sub>4</sub>	1,00 mm	0,028 Mol/Lit.

<sup>12</sup>) Vgl. J. Bigeleisen, J. chem. Physics **17**, 675 (1949); L. Melander, Arkiv för Kemi **2**, 232 (1950); K. B. Wiberg, Chem. Rev. **55**, 713 (1955).

<sup>13</sup>) Definition von  $k_{2H}$  und  $k_{2D}$  vgl. <sup>2</sup>), Gleichungen (3) und (4).

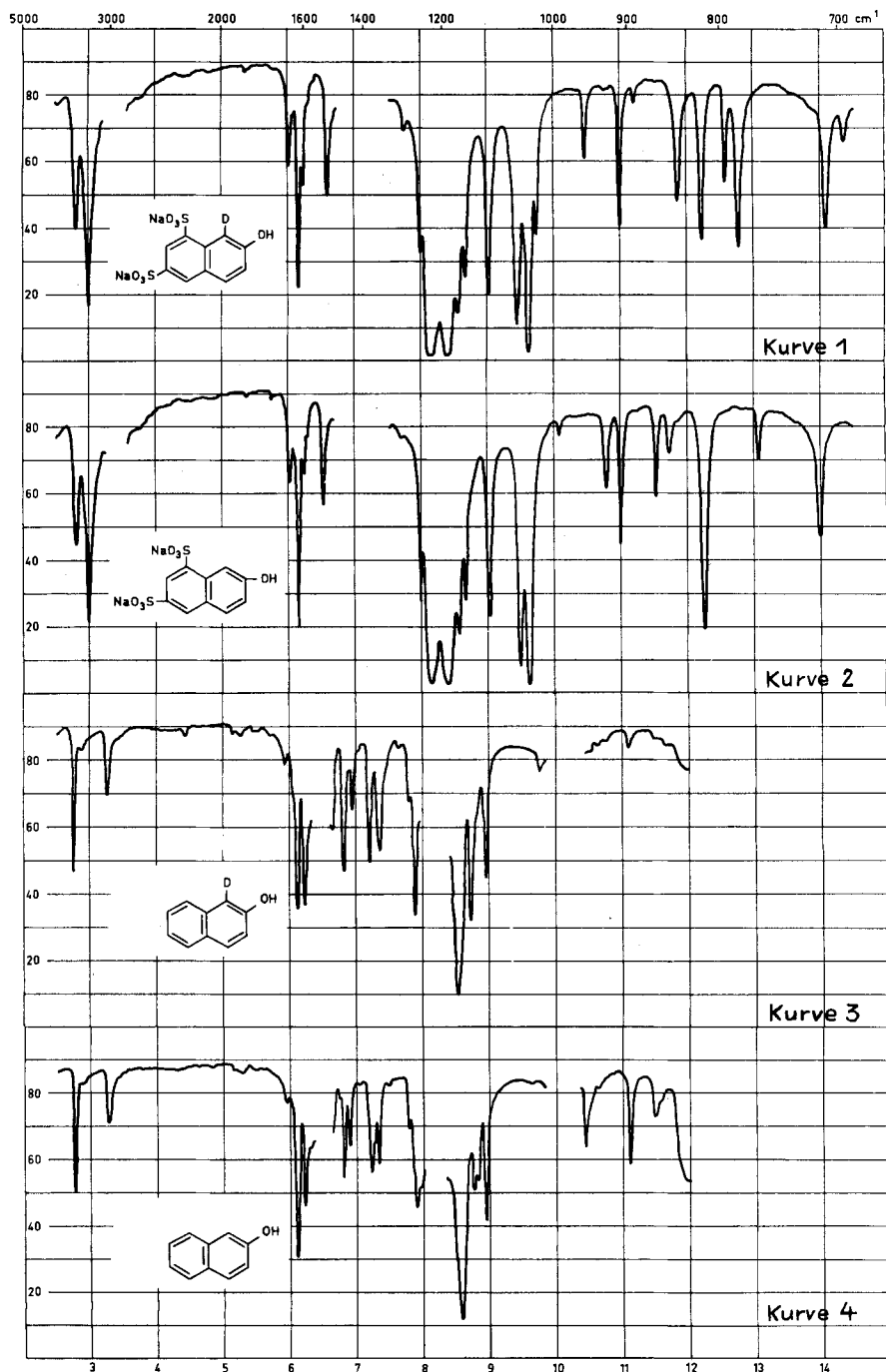


Fig. 1.

Infrarotspektren von Naphthalinderivaten.

Wir danken Herrn Dr. *E. Ganz* (Physik-Labor der *CIBA-Aktiengesellschaft*) für wertvolle Ratschläge, die die Interpretation der Spektren betrafen, sowie den Herren Prof. Dr. *K. Bernhard* und Dr. *H. Wagner*, unter deren Leitung die D-Analysen in der physiologisch-chemischen Anstalt der Universität Basel durchgeführt wurden. Herr Prof. Dr. *C. K. Ingold* (University College, London) liess uns in verdankenswerter Weise seine Erfahrungen bei Deuterierungen zugute kommen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Herstellung deuterierter Naphtole durch Isotopenaustausch in schwerem Wasser.

a) Versuche nach der Methode von *Ingold*. 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure („schweres G-Salz“, III), 0,01 Mol nach früheren Angaben<sup>14</sup>) gereinigtes 2-Naphtol-6,8-disulfonat und 0,005 Mol reines Ätznatron werden in einem *Claisen*-Kolben (100 ml) mit 30 ml D<sub>2</sub>O (99,7-proz.) gelöst<sup>14</sup>) und unter Licht- und Luftabschluss 20 Std. auf 68–71° erhitzt. Vorversuche haben gezeigt, dass sich nach dieser Zeit das Isotopengleichgewicht eingestellt hat. Die Lösung wird im Wasserbad bei maximal 35° im Vakuum (11–14 mm Hg) eingedampft. Wird das Wasser bei höhern Temperaturen abgetrieben, so erfolgt eine kinetisch, nicht aber papierchromatographisch-analytisch feststellbare Bildung von 2,8-Dihydroxynaphtalin-6-sulfonat.

Der Destillationsrückstand entspricht den Dideuterverbindungen II a + II b. Er kann direkt für kinetische Messungen und präparative Kupplungsansätze verwendet werden.

Da G-Salz durch Trocknen im Hochvakuum bei höhern Temperaturen nicht vollständig entwässert werden kann, ohne dass gleichzeitig eine teilweise Zersetzung eintritt, lässt sich in der Dideuterverbindung der Deuteriumgehalt nicht mit Sicherheit bestimmen (D<sub>2</sub>O als Kristallwasser!). Zur Deuteriumanalyse wird in II das D-Atom der Hydroxylgruppe und dasjenige des Kristallwassers wieder gegen H ausgetauscht:

Der oben genannte Destillationsrückstand wird im *Claisen*-Kolben mit 30 ml Wasser und 7 ml 1-n. HCl<sup>15</sup>) bei maximal 25° rasch gelöst und sofort mit 4 ml einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von reinem KCl versetzt. Mit einem kleinen Glasrührer wird 10–15 Min. gerührt, der ausgefallene Niederschlag von 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfonat (wahrscheinlich als Di-K-Salz) abfiltriert und im Hochvakuum (0,005–0,01 mm Hg) anfänglich bei 30°, dann bei 130–140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Berechnung der Anzahl der D-Atome in der Molekel<sup>16</sup>).

Gehalt an 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure (M = 304), bestimmt mit dem Kupplungstitier (diazotiertes p-Nitranilin, Natriumcarbonat-Puffer, 0–5°): 79,6%, entsprechend einem korrigierten Mol von M' = 382.

Wasserbestimmung nach *Karl Fischer*: 1,0% H<sub>2</sub>O. Verbrennungswasser (H<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>O) 18,11%, d. h. 69,2 g pro korr. Mol (= w in Gleichung (2)).

Deuteriumbestimmung im Verbrennungswasser: 13,6 Atom% D (= d in Gleichung (2)).

Das Durchschnittsmolekulargewicht M<sub>w</sub> (Mol.-Gewichte: D<sub>2</sub>O = 20,029; H<sub>2</sub>O = 18,016) des Verbrennungswassers beträgt deshalb

$$M_w = \frac{20,029 \cdot d}{100} + \frac{18,016 (100-d)}{100} = \frac{1801,6 + 2,013 d}{100}$$

<sup>14</sup>) Das schwere Wasser wurde in der Versuchsanlage der Schweizerischen Kommission für Atomforschung an der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel von Herrn P.D. Dr. *P. Baertschi* unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *W. Kuhn* hergestellt.

<sup>15</sup>) Statt HCl kann auch ein Phosphatpuffer (pH 6–7) verwendet werden.

<sup>16</sup>) Ti-Titer und Elementaranalysen wurden durch Herrn Dr. *H. Gubser*, die Wasserbestimmungen durch Herrn Dr. *W. Büchler* (beide im analytischen Laboratorium der *CIBA AG.*), die D-Bestimmungen in der physiologisch-chemischen Anstalt der Universität Basel durch Herrn Dr. *H. Wagner* ausgeführt.



Die pro  $M'$  g Substanz erhaltenen  $w$  g Verbrennungswasser entsprechen also

$$\frac{w}{M_w} \text{ Mol } (H_2O + D_2O) \text{ oder } \frac{2w}{M_w} \text{ Gramm-Atomen } (H + D).$$

Davon sind  $d$  Atom-% Deuterium. Ein Mol ( $M'$  g) Substanz enthält demnach

$$\frac{2dw}{100M_w} = \frac{dw}{900,8 + 1,0065d} \text{ Gramm-Atome D} \quad (2)$$

Für das erwähnte Beispiel des 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfonates ergibt sich, dass eine Molekel 1,03 Atome D enthält<sup>17)</sup>.

*2-D-1,4- und 1-D-2,6-Naphtolsulfamid*: Technisches 1,4- und 2,6-Naphtolsulfamid wurde durch Umkristallisieren aus 50-proz. Methanol gereinigt<sup>18)</sup>.

1-Naphtol-4-sulfamid: Smp. 216—218°, ber. N 6,28%, gef. N 6,10%.

2-Naphtol-6-sulfamid: Smp. 235—236°, ber. N 6,28%, gef. N 6,12%.

Man lässt 0,002 Mol jedes Sulfamides mit 0,001 Mol Ätznatron analog wie bei der 2-Naphtol-6,8-disulfosäure in 5 ml  $D_2O$  bei 70—75° stehen. Da sich die Sulfamide nicht vollständig lösen, wird das Gemisch nach 15 Std. noch mit 0,0008 Mol Ätznatron versetzt und stündlich kurz zum Sieden erhitzt. Nach 24 Std. wird das schwere Wasser im Vakuum bei maximal 35° fast vollständig abgetrieben. Man nimmt den feuchten Rückstand in 20 ml Wasser auf, verreibt ihn gründlich und versetzt mit 1-n. HCl bis zur schwach kongosauren Reaktion<sup>19)</sup>. Nun wird sofort filtriert und im Vakuum bei 30°, dann 70—80° getrocknet. Smp. der Rohprodukte: 2-D-1-Naphtol-4-sulfamid: 213—214°; 1-D-2-Naphtol-6-sulfamid: 228—229°.

b) Austauschreaktionen in  $D_2O$  ohne Alkali. *1-D-2-Naphtol-6-sulfosäure*. 0,01 Mol gereinigtes 2-Naphtol-6-sulfonat<sup>20)</sup> werden mit 50 ml  $D_2O$  (80,4-proz.  $D_2O$ ) heiss gelöst. Die Lösung ist bei ungefähr 70° gesättigt. Analog wie bei den G-Salz-Deuterierungen wird die Lösung 7 Tage auf 70—72° geheizt. Man filtriert nach dem Erkalten und löst den Niederschlag bei maximal 35° in ca. 100 ml Wasser. Er wird sofort mit dem doppelten Volumen gesättigter NaCl-Lösung wieder ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 30°, später bei 80—90° getrocknet.

*2-D-1-Naphtol-4-sulfosäure*<sup>1a)</sup>. Die Deuterierung erfolgt in analoger Weise, jedoch mit 30 ml  $D_2O$  (80,4-proz.). Da das Sulfonat beim Abkühlen nicht ausfällt, wird eingedampft (Vakuum, 30—40°), der Rückstand in 30 ml  $H_2O$  gelöst und mit 60 ml gesättigter NaCl-Lösung wieder ausgefällt.

#### D-Gehaltsbestimmung.

Naphtolsulfosäure:	1-D-2,6-	2-D-1,4-
Kupplungstiter („korr. Mol“) . . . . .	295	299
D-Gehalt des Verbrennungswassers gef.	6,84 At. %	2,51 At. %
— umger. <sup>a)</sup> . . . . .	8,51 At. %	3,12 At. %
$H_2O + D_2O$ gef. pro korr. Mol . . . . .	83,3 g	75,1 g
Atome D pro Molekel <sup>b)</sup> . . . . .	0,78	0,25

a) Umgerechnet auf Verwendung von 100-proz.  $D_2O$ ; diese Werte werden für  $d$  in Gleichung (2) eingesetzt.  
b) Nach Gleichung (2).

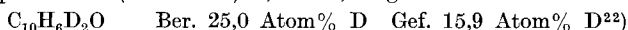
<sup>17)</sup> Parallelversuche ergaben 0,97 und 1,12 Atome D pro Molekel Naphtol.

<sup>18)</sup> Wir danken Herrn Dr. A. Heckendorn, CIBA AG., der uns die technischen Sulfamide zur Verfügung stellte.

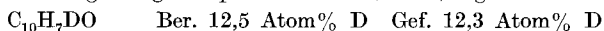
<sup>19)</sup> Da die Sulfamide dabei nur teilweise in Lösung gehen, werden die D-Atome der Hydroxyl- und der Sulfaminogruppe nicht vollständig durch H ersetzt. Darauf ist der gegenüber der Theorie zu hohe D-Gehalt dieser Verbindungen (Tab. 1) zurückzuführen.

<sup>20)</sup> Vgl. Hch. Zollinger & C. Wittwer, Helv. 35, 1219 (1952).

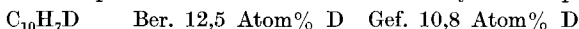
*2,4-Di-D-1-naphtol.* 0,25 g umkristallisiertes  $\alpha$ -Naphtol werden mit 20 ml  $D_2O$  (80,4-proz.) in einem Bombenrohr 4 Tage bei 60–70° geschüttelt (Suspension). Der Inhalt wird kalt filtriert und getrocknet (Smp. 85–87°). Die erhaltene Trideuteroverbindung wird fein gemahlen und rasch in 3,0 ml 1-n. NaOH + 2,0 ml  $H_2O$  gelöst und klärfiltriert (wenig verkohlter Rückstand<sup>21</sup>). Man stellt die Lösung sofort mit ca. 3 ml 1-n. HCl kongosauer und scheidet das ausgefallene Naphtol ab. Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei 30–80°. Smp.: 85–87° (nicht korr.). 0,015–0,020 g.



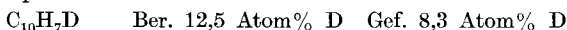
*1-D-2-Naphtol.* Analog zum  $\alpha$ -Naphtol. Das erhaltene Produkt wird durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Smp. 119–121°. 0,05–0,08 g.



c) Herstellung von 1-D- und 2-D-Naphtalin aus *Grignard*-Verbindungen. *1-D-Naphtalin.* 2,07 g 1-Bromnaphtalin (gereinigt durch Umkristallisieren, 0,01 Mol) werden mit 0,48 g Magnesium (100% Überschuss) in ätherischer Lösung in die *Grignard*-Verbindung übergeführt. Unter Kühlung hydrolysiert man durch Zugabe von 4,5 ml schwerem Wasser (99,7-proz.) und rührt das Reaktionsgemisch 30 Min. Dann wird mit Äther extrahiert, nacheinander mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand mit Petroläther an der 30fachen Menge Aluminiumoxyd (Aktivität I). Von den vereinigten Eluaten wird in Aceton-Äthanollösung das Pikrat bereitet und dieses aus demselben Lösungsmittelgemisch bis zum konstanten Smp. 146–147° umkristallisiert. Das in Petroläther-Benzol 1:5 gelöste Pikrat zersetzt und eluiert man an einer kleinen Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität I). Das so gereinigte Produkt wird bei 12 mm und einer Badtemperatur von 85° sublimiert und analysiert. Smp. 79–80°.



*2-D-Naphtalin.* Ausgehend von 2-Jodnaphtalin<sup>23</sup> wurde die Reaktion wie bei der 1-Deuteroverbindung durchgeführt. Das durch Umkristallisieren gereinigte Pikrat schmolz bei 147–148°. Zersetzung an Aluminiumoxyd und Sublimation ergab ein analysenreines Präparat vom Smp. 79–80°.



## 2. Austausch des Deuteriums gegen den 4-Chlorphenylazo-Rest.

Prinzip: Äquivalente Mengen von deuteriertem Naphtolderivat (0,001 bis 0,005 Mol) und 4-Chlordiazobenzol werden wie üblich zur Reaktion gebracht. In einem Blindversuch mit 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure wurde festgestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen dieser Kupplung innert 15 Min. das Ausmass des Austausches des D-Atoms mit dem Lösungsmittelwasser unmessbar ist. Die Halbwertszeit der Kupplungen beträgt weniger als eine Min. Wenn im Azokörper also kein oder nur minime Mengen D nachweisbar sind, so ist dies nicht auf eine Reaktion mit  $H_2O$ , sondern auf die stellungsspezifische Azosubstitution zurückzuführen.

Kupplung mit 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure: 0,005 Mol schweres G-Salz und 3 g Natriumcarbonat werden in 30 ml Wasser bei 10° gelöst. Unter Rühren gibt man sofort eine Lösung von 0,005 Mol 4-Chlordiazobenzol dazu. Nach 10 Min. wird das Kupplungsgemisch ausgesalzen (farbloser Auslauf), sofort filtriert und der Farbstoff bei 30°, später bei 80° bei 11–14 mm Hg getrocknet: 2,12 g.

Titantiter: 58,4% ( $M = 442,8$ ,  $M' = 758$ ).

3,854 mg ergeben 0,83 mg Verbrennungswasser  $H_2O + D_2O$  mit 0,20 Atom% D.

<sup>21</sup>) Deuterierungen bei über 70° ergeben wesentlich grössere Mengen verkohlter Zersetzungsprodukte.

<sup>22</sup>) D-Gehalt des Verbrennungswassers: 12,8 Atom% D; dies ergibt unter Berücksichtigung des zum Austausch verwendeten 80,4-proz.  $D_2O$  obigen Wert.

<sup>23</sup>) Hergestellt nach *S. I. Sergievskaya & N. P. Volynskii*, *Ž. prikl. Chim.* **25**, 898 (1952); vgl. *Chem. Abstr.* **47**, 10514h (1952).

Aus den Analysenwerten ergibt sich nach Gleichung (2), dass eine Molekel 0,034 Atome D enthält.

Die Kupplung von 1-D-2-Naphthol erfolgte analog. 0,002 Mol-Ansatz in 2 ml 1-n. NaOH + 7 ml H<sub>2</sub>O; Abscheiden des Farbstoffes durch Neutralisieren mit HCl.

1-(4'-Chlorbenzolazo)-2-naphthol: 0,13 g, Smp. 153–154<sup>o</sup> 24). D-Bestimmung im Verbrennungswasser: 0,27 Atom% D, entsprechend 0,029 Atome D pro Molekel.

#### SUMMARY.

1. The synthesis of 1-D-2-naphthol and 1-D-2-naphthol-6:8-disulphonic acid by quantitative isotope exchange is described. Proof of constitution is given by isotope analysis and degradation experiments.

2. In a series of other naphthalene derivatives, partially deuterated compounds were obtained by different methods.

3. The infrared spectra of deuterated naphthalene derivatives which are free of SO<sub>2</sub>X-groups show the characteristic C-D-stretching band in the 4.3  $\mu$  region. In deuterated sulphamides and sulphonic acids this band is not present. All compounds show – as expected – considerable differences in the fingerprint region compared with the analogous protium molecules.

Forschungsabteilung des Farbendepartementes,  
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

<sup>24)</sup> Rein 160<sup>o</sup>.

## 195. Beitrag zur Struktur-Ermittlung von O- und N-Glykosiden

von M. Viscontini und E. Hürzeler-Jucker.

(14. VII. 56.)

In den letzten Jahren sind einige verschiedene 3-Carbonsäureamid-N<sup>1</sup>-D-glykosido-pyridiniumsalze synthetisiert worden (z. B. Derivate von Glucose, Ribose, Arabinose und Xylose<sup>1)2)3</sup>). Es war jedoch nicht möglich zu bestimmen, ob die erhaltenen Produkte der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe der Zucker angehören; denn die Regel von Hudson, die für O-Glykoside anwendbar ist<sup>4</sup>), lässt sich nicht ohne weiteres auf N-Glykoside übertragen<sup>5</sup>).

Wir versuchen im folgenden, eine Möglichkeit zu zeigen, wie die synthetisierten N-Glykoside zwei Serien, die wir  $\alpha$  und  $\beta$  nennen, zugeteilt werden können. Dabei lassen wir vorerst offen, ob hier  $\alpha$  und  $\beta$  mit der Definition  $\alpha$  und  $\beta$  der O-Glykoside übereinstimmt.

<sup>1)</sup> M. Viscontini, R. Hochreuter & P. Karrer, Helv. **36**, 1777 (1953).

<sup>2)</sup> M. Viscontini, M. Marti & P. Karrer, Helv. **37**, 1373 (1954).

<sup>3)</sup> M. Viscontini, O. Leutenegger & P. Karrer, Helv. **38**, 909 (1955).

<sup>4)</sup> C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **32**, 889 (1910).

<sup>5)</sup> M. Frèrejacque, C. r. hebd. séances Acad. Sci. **204**, 1480 (1937).