

169. Naphtalinderivate III¹⁾.
Über die Halogenmethylierung von 1,8-Naphtsulton²⁾

von Guido Schetty.

(12. VI. 48.)

Wir haben gezeigt, dass sich 1,8-Naphtsulton nach *Friedel-Crafts* in 4-Stellung substituieren lässt. Im Zusammenhang mit jenen Untersuchungen erschien es uns von Interesse, die noch unbekanntesten 4-Halogenmethyl-1,8-naphtsultone darzustellen, mit dem Ziel, sie zum Ausgangspunkt für weitere Synthesen in der Reihe substituierter 1,8-Naphtolsulfonsäuren zu machen.

Die Halogenmethylierungsreaktion ist stark abhängig von den Substituenten in den umzusetzenden Aromaten. Negative Substituenten erschweren oder verhindern naturgemäss die Reaktion³⁾. Positive Substituenten, insbesondere freie Oxygruppen, beeinflussen aber die Halogenmethylierungsreaktion oft im Sinne der Bildung von Diarylmethanen. So lässt sich beispielsweise α -Naphtol überhaupt nicht halogenalkylieren⁴⁾, während wieder die Methylnaphtaline⁵⁾ in recht befriedigenden Ausbeuten chlormethyliert worden sind. Durch die Verwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel ist selbst α -Nitronaphtalin⁶⁾ recht gut chlormethyliert worden. Das dem α -Nitronaphtalin vergleichbare Naphtalin-1-methylsulfon sowie auch die Naphtalin-1-sulfonsäure lassen sich aber, wie eigene Versuche zeigten, nicht chlormethylieren. Es stellte sich nun die Frage, ob auch hier, wie bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion, einerseits die völlig passivierenden Eigenschaften der Sulfonylgruppe und andererseits die durch die freie Oxygruppe ungünstige Beeinflussung der Reaktion durch die ringförmige Bindung im Naphtsulton aufgehoben sind. Wie wir nun zeigen konnten, lässt sich 1,8-Naphtsulton in sehr guten Ausbeuten in 4-Halogenmethyl-1,8-naphtsulton überführen, wenn Naphtsulton mit Paraformaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid und Halogenwasserstoffsäure derart bei 70–80° behandelt wird, dass während der Reaktion stets ein grosser Überschuss an Halogenwasserstoff zugegen ist. In Abwesenheit von Zinkchlorid geht die Reaktion nicht einmal spurenhaft.

1) Naphtalinderivate II, Helv. **30**, 1650 (1947).

2) Die vorliegende Veröffentlichung ist Gegenstand von F. P. 918 701.

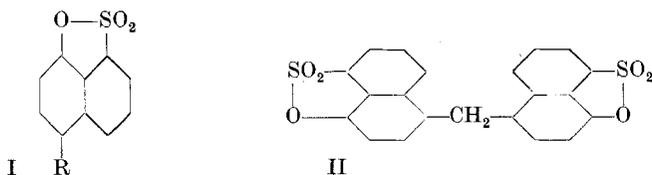
3) Vgl. die Untersuchungen über den Einfluss von Substituenten auf die Chlormethylierungsreaktion: *Vavon, Bolle, Calin*, Bl. [5] **6**, 1025 (1939).

4) *Castiglioni*, G. **67**, 324 (1937).

5) *Vavon* und Mitarb., loc. cit.

6) F. P. 48 128, Zusatz zu F. P. 802 365.

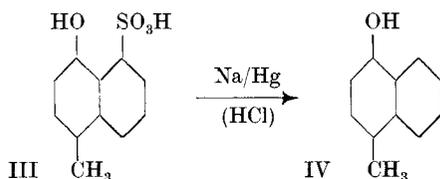
4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton kondensiert sich mit Naphtsulton bei Gegenwart von Zinkchlorid mit Leichtigkeit zum Dinaphtyl-methan-4,5,4',5'-di-sulton (II), und zwar um so leichter,



je geringer die Wasserstoffionenkonzentration ist. Der Halogenwasserstoffüberschuss während der Darstellung von Halogenmethylnaphtsulton unterdrückt weitgehend diese unerwünschte Nebenreaktion.

Untersucht wurde die Darstellung von 4-Chlor- und 4-Brommethyl-1,8-naphtsulton. Die beiden Verbindungen fallen durch ihren gleichen Schmelzpunkt auf. Auch ergeben sie, miteinander vermischt, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurde 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton mit Zinkstaub in Eisessig zu 4-Methyl-1,8-naphtsulton (I, R = $-\text{CH}_3$) reduziert und dieses zu 4-Methyl-1,8-naphtolsulfonsäure (III) verseift. Durch Behandeln mit Natriumamalgame wurde letztere dann in 4-Methyl-1-naphthol (IV) übergeführt.



Durch Austausch des Halogenatoms gegen andere Gruppen haben wir aus dem 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton eine Reihe von in 4-Stellung substituierten 1,8-Naphtsulton dargestellt und diese durch Verseifen mit Alkalilauge in die in 4-Stellung entsprechend substituierten 1,8-Naphtolsulfonsäuren übergeführt¹⁾.

Eigentümlich ist das Verhalten der durch die Gruppierung $-\text{CH}_2\text{X}$ (X = H, Alkyl, Aryl) substituierten Naphtsultone gegenüber kaltem, wässrigem Ammoniak. Sie reagieren nicht wie das 1,8-

¹⁾ Beizenazofarbstoffe und Chromkomplexe daraus sind Gegenstand von F. P. 928 295. Gemeinsam mit den Farbstoffen aus 4-Keto- und 4-Sulfonyl-1,8-naphtolsulfonsäuren (F. P. 914 650) haben sie die Eigenschaft, die Wolle ausgesprochen unselektiv anzufärben, was wir auf die durch Wasserstoffbrückenbildung bedingten besonderen Eigenschaften der periständigen Sulfonsäuregruppe zurückführen. (Vgl. dazu unsere Ausführungen in *Helv.* **30**, 1653 (1947).) Sie unterscheiden sich aber von jenen durch eine starke Farbverschiebung nach der grünen Seite des Spektrums.

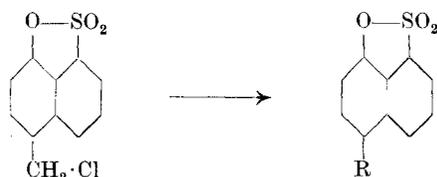
Naphtsulton¹⁾ oder die in 4-Stellung durch Ketongruppen substituierten 1,8-Naphtsultone²⁾ unter Bildung von 1,8-Naphtolsulfamiden. Diese Inaktivität wird durch folgende Vorstellungen verständlich: Die Sultonbrücke im Naphtsulton besitzt eine Spannung und daher Reaktionsfähigkeit durch die stark elektronensaugenden



Eigenschaften des Schwefelatoms einerseits und die Abgabe der Elektronen vom Sauerstoffatom in den elektrophilen Naphtalinkern andererseits (Formel V, Elektronenzug im Sinne der Pfeile). Ein positiver Substituent (z. B. die Methylgruppe) hebt diese Spannung durch seinen Elektronenschub im Sinne des Formelbildes VI auf. Umgekehrt wird die in Formel V symbolisierte Spannung durch einen in 4-Stellung sitzenden Elektronensauger (negativer Substituent) erhöht.

Mit dem 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton haben wir eine Anzahl neuer Naphtalinderivate dargestellt. Wir verzichten aber im Interesse einer konzentrierten Abfassung auf eine Besprechung der an sich bekannten Umsetzungen und begnügen uns mit einer Aufzählung in Stichworten (Tabelle 1). Besonderheiten gehen aus dem experimentellen Teil hervor.

Tabelle 1.



R = $-\text{CH}_3$. Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (vgl. Einleitung).

R = $-\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$. Kondensation mit p-toluolsulfinsaurem Natrium.

R = $-\text{CH}_2\text{OH}$. Verseifen mit Wasser beim Siedepunkt.

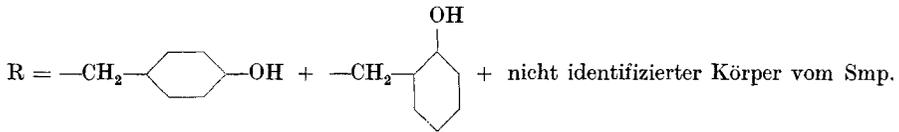
R = $-\text{CHO}$. Aus obigem mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 65–75°.

R = $-\text{COOH}$. Aus obigem mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur. Daraus Säurechlorid und Säureamide (siehe Tabelle 2, S. 1236).

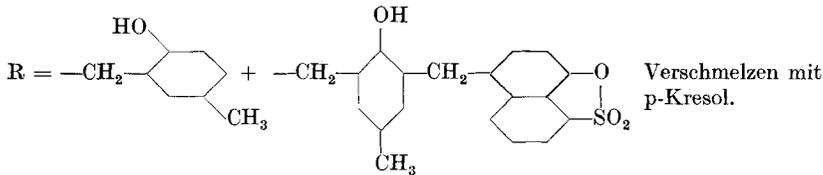
R = $-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Kondensation mit Benzol nach *Friedel-Crafts*.

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

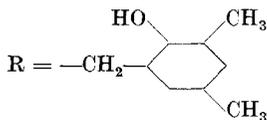
²⁾ Vgl. darüber unsere Mitteilung *Helv.* 30, 1650 (1947).



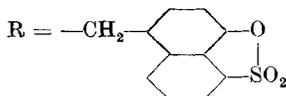
228—231°. Verschmelzen mit Phenol.



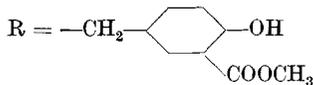
Verschmelzen mit p-Kresol.



Verschmelzen mit 2,4-Dimethylphenol.

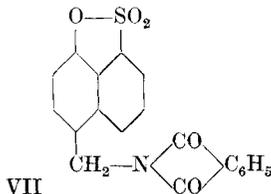


Kondensation mit Naphtsulton in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid.



Kondensation mit Salicylsäuremethylester in Gegenwart von Zinkchlorid.

Alkali-acetate, -sulfite, -alkoholate, -phenolate, Natriummalonester und Phtalimidkalium konnten nicht sauber kondensiert werden, da der Sultonring dabei aufgespalten wird. Der aus dem Phtalimidkalium zu erwartende Körper VII konnte aber glatt durch



Kondensation von Naphtsulton mit N-Chlormethyl-phtalimid nach *Friedel-Crafts* dargestellt werden. Obgleich nicht zu diesem Thema gehörend, beschreiben wir seine Darstellung der Vollständigkeit halber am Schlusse des experimentellen Teiles.

Experimenteller Teil.

4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton.

In 1,3 Liter mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig wurden 206 g 1,8-Naphtsulton (1 Mol), 80 g Paraformaldehyd und 80 g wasserfreies Zinkchlorid eingetragen. Unter starker Zufuhr von trockenem Salzsäuregas wurde auf 70—80° erwärmt. Die zu Beginn suspendierten Agenzien gingen in Lösung. Nach 2 Stunden wurde das Salzsäureeinleiten abgebrochen, noch 18 Stunden bei 70—80° gerührt und der entstandene Krystallbrei

langsam erkalten gelassen. Filtriert, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 70—80° getrocknet. Ausbeute: 228 g = 90% der Theorie. Smp. 143—145¹⁾).

Durch Lösen in 800 cm³ siedendem Chloroform, Filtrieren von unlöslichen Verunreinigungen und Versetzen mit 900 cm³ Methanol wurden 200 g Reinsubstanz in Form derber, weisser Nadeln vom Smp. 144,5—145,5° erhalten.

3,808 mg Subst. gaben 7,27 mg CO₂ und 0,93 mg H₂O

6,159 mg Subst. gaben 3,41 mg AgCl

C₁₁H₇O₃SCl Ber. C 51,9 H 2,77 Cl 13,9%

Gef. „ 52,1 „ 2,73 „ 13,7%

4-Brommethyl-1, 8-naphtsulton.

Analog dem Chlormethylnaphtsulton mit Bromwasserstoff an Stelle von Chlorwasserstoff dargestellt. Ausbeute: 80—85% der Theorie. Als Kondensationsmittel wurden Zinkbromid und Zinkchlorid untersucht. Sie ergaben die gleichen Resultate.

Nadeln (aus Chloroform) vom Smp. 145—146°.

3,411 mg Subst. gaben 5,50 mg CO₂ und 0,72 mg H₂O

24,737 mg Subst. gaben 15,66 mg AgBr

C₁₁H₇O₃SBr Ber. C 44,2 H 2,4 Br 26,73%

Gef. „ 44,0 „ 2,4 „ 26,94%

4-Methyl-1, 8-naphtsulton.

204 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton (0,8 Mol) wurden in 1,6 Liter Eisessig verrührt und unter Rühren 400 g Zinkstaub portionenweise zugestreut. Die Temperatur stieg dabei von selbst auf ca. 60°. Danach wurde zum Sieden erhitzt und während 15 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Chlormethyl-naphtsulton ging in Lösung, und nach einigen Stunden schied sich ein krystalliner Brei von Zinkacetat aus. Die ganze Masse wurde in 3 Liter Wasser gegossen, abfiltriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Dann wurde letzterer in 1,5 Liter siedendem Eisessig gelöst und heiss vom Zinkschlamm filtriert. Beim Erkalten krystallisierten farblose Nadeln aus. Ausbeute: 134 g (= 76% der Theorie), Smp. 162°.

3,718 mg Subst. gaben 8,18 mg CO₂ und 1,28 mg H₂O

24,193 mg Subst. gaben 25,35 mg BaSO₄

C₁₁H₈O₃S Ber. C 60,0 H 3,66 S 14,57%

Gef. „ 60,0 „ 3,86 „ 14,39%

Das so gewonnene 4-Methyl-1,8-naphtsulton enthielt noch ca. 0,5% Dinaphtylmethan-4,5,4',5'-di-sulton (II), das von der Chlormethylierung herrührte (siehe unten).

4-Methyl-1-naphtol.

220 g 4-Methyl-1,8-naphtsulton wurden in 1,5 Liter Wasser mit 103 cm³ 10-n. Natronlauge einige Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei ging das Methyl-naphtsulton bis auf 1 g sandigen Rückstand (Roh-Smp. 265°, Smp. nach Umkrystallisieren aus Chlorbenzol 288—289°; gab mit dem aus Naphtsulton und 4-Chlormethyl-napht-sulton dargestellten Dinaphtylmethan-4,5,4',5'-sulton keine Schmelzpunktserniedrigung) mit schwach grünlicher Farbe in Lösung. Es wurde noch heiss filtriert, mit Salzsäure neutralisiert und die 4-Methyl-1,8-naphtolsulfonsäure durch Zugabe von 160 g Kochsalz als Natriumsalz in Form einer dicken, weissen Paste gefällt, filtriert und dann durch Behandeln mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung nach der für die Darstellung von 4-Äthyl-1-naphtol aus 4-Äthyl-1,8-naphtol-sulfonsäure beschriebenen Methode²⁾ in 4-Methyl-1-naphtol übergeführt. Rohausbeute: 60% der Theorie. Schmelzpunkt (nach Umkrystallisieren aus Petroläther) 82,5—83,5³⁾. Das Benzoylderivat schmolz in Übereinstimmung mit der Literatur bei 79—80⁴⁾.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

²⁾ Helv. **30**, 1659 (1947).

³⁾ Smp. 84—85°: *R. Lesser*, A. **402**, 25 (1914).

⁴⁾ Smp. 81—82°: *Lesser*, loc. cit.

1, 8-Naphtsulton-4- ω -methan-(4'-methylphenyl)-sulfon.

76,5 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton (0,3 Mol) und 0,315 Mol p-toluolsulfinsaures Natrium wurden in 1 Liter Wasser angeschlämmt und während 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine voluminöse Paste, die noch heiss filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Ausbeute: 98 g (87,5% der Theorie) weisses Pulver vom Smp. 203—207°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurden konzentrisch gruppierte Nadelchen vom Smp. 215,5—216° erhalten.

30,404 mg Subst. gaben 37,75 mg BaSO₄
 C₁₈H₁₄O₅S₂ Ber. S 17,14 Gef. S 17,05%

4-Methylol-1, 8-naphtsulton.

25,5 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton (0,1 Mol) wurden während 3 Stunden in 300 cm³ Wasser unter Rückfluß gekocht, filtriert und aus 150 cm³ siedendem Chlorbenzol umkrystallisiert. Ausbeute 18,3 g (79% der Theorie) vom Smp. 143—144° (Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial ca. 120°).

3,980 mg Subst. gaben 8,23 mg CO₂ und 1,22 mg H₂O
 C₁₁H₈O₄S Ber. C 55,9 H 3,42%
 Gef. „ 56,4 „ 3,43%

4-Aldehydo-1, 8-naphtsulton.

In eine Lösung von 118 g 4-Methylol-1,8-naphtsulton (0,5 Mol) in 1 Liter Eisessig wurden bei 65—75° innert 1 Stunde 50 g Chromtrioxyd (0,5 Mol) eingestreut. Die Lösung verfärbte sich dabei braunoliv, dann blaugrün, und es schieden sich Krystalle aus. Zur Vervollständigung der Oxydation wurde noch während ½ Stunde bei 70—75° gerührt, erkalten gelassen, filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung von wenig Naphtsulton-4-carbonsäure wurde dann während 3 Stunden mit 500 cm³ gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung verrührt, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute 77 g (66% der Theorie) vom Smp. 207—210°. Schwer löslich in Chloroform, Äther, Alkohol, besser löslich in siedendem Eisessig, Chlorbenzol und Dioxan. Durch Umkrystallisieren aus 10 Volumteilen Dioxan wurden weisse Kryställchen vom Smp. 213—214° erhalten.

3,662 mg Subst. gaben 7,56 mg CO₂ und 0,86 mg H₂O
 C₁₁H₆O₄S Ber. C 56,4 H 2,58%
 Gef. „ 56,3 „ 2,63%

Phenylhydrazon: Gelbbraune Nadelchen vom Smp. 175,5—176,5° (aus Eisessig).

3,190 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (25,5°, 735 mm)
 C₁₇H₁₂O₃N₂S Ber. N 8,64 Gef. N 8,70%

1, 8-Naphtsulton-4-carbonsäure.

23,4 g rohes 4-Aldehydo-1,8-naphtsulton (0,1 Mol) wurden in 150 cm³ Eisessig verrührt und bei Zimmertemperatur innert wenigen Minuten mit 10 g Chromtrioxyd versetzt. Die Temperatur erhöhte sich um 5°; der Aldehyd ging teilweise in Lösung. Nach 48 Stunden wurde ein krystalliner Körper abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt wurde dann in einer Lösung von 13 g Natriumhydrogencarbonat in 400 cm³ Wasser während 1 Stunde bei 5—10° verrührt, von unverändertem Aldehydo-naphtsulton (9 g) filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Die Naphtsulton-4-carbonsäure fiel in Form weisser, amorpher Flocken aus, die filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute 9,6 g (= 62% der Theorie, bezogen auf umgesetztes 4-Aldehydo-1,8-naphtsulton). Kreideweisses Pulver vom Smp. 257—259°. Nach Umkrystallisieren aus (12 Teilen) Eisessig wurden weisse Nadeln vom Smp. 263—264° erhalten.

3,626 mg Subst. gaben 7,04 mg CO₂ und 0,82 mg H₂O

C₁₁H₆O₃S Ber. C 52,8 H 2,4%

Gef. „ 53,0 „ 2,5%

Die Naphtsul-ton-4-carbonsäure wird schon in der Kälte durch Alkalicarbonate, in der Wärme auch durch verdünnte Säuren zur sehr leicht wasserlöslichen 1-Naphtol-8-sulfonsäure-4-carbonsäure verseift. Diese gibt beim Kuppeln mit Phenyl-diazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung unter Verlust von Kohlendioxyd 2,4-Bisphenylazo-1,8-naphtolsulfonsäure. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei der 4-Brom-1,8-naphtolsulfonsäure beobachtet, welche beim Kuppeln mit o-Tolyldiazoniumchlorid das Bromatom gegen den Tolylazorest austauscht¹⁾. Die 1-Naphtol-8-sulfonsäure-4-carbonsäureamide kuppeln wieder normal in o-Stellung zur Hydroxylgruppe unter Beibehaltung des 4-ständigen Substituenten.

1, 8-Naphtsul-ton-4-carbonsäurechlorid.

30 g Naphtsul-ton-4-carbonsäure (0,12 Mol) wurden in 100 cm³ Thionylchlorid während 8 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann auf 0° abgekühlt. Es schieden sich weisse Krystalle aus, die abfiltriert und zweimal mit je 20 cm³ Petroläther gewaschen und dann im Vakuum bei 90—100° getrocknet wurden. Ausbeute 26 g (80% der Theorie). (Durch Einengen des Thionylchlorids liessen sich noch weitere 3,5 g Säurechlorid in krystallisierter Form gewinnen.)

Weisses Krystallmehl (aus Benzol + Äther) vom Smp. 173—174°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

6,123 mg Subst. gaben 3,245 mg AgCl

13,473 mg Subst. gaben 7,13 mg AgCl

C₁₁H₅O₄SOCl Ber. Cl 13,20 Gef. 13,11; 13,1%

Die aus dem 1,8-Naphtsul-ton-4-carbonsäurechlorid dargestellten Carbonsäureamide sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

4-Benzyl-1, 8-naphtsul-ton.

In eine auf 0° abgekühlte Suspension von 51 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsul-ton (0,2 Mol) in 200 cm³ Benzol wurden innert 15 Minuten 32 g Aluminiumchlorid eingestreut. Unter leichter Erwärmung bildete sich eine klare Lösung, die noch 24 Stunden bei 10—15° gerührt, dann mit Eis und Salzsäure zersetzt und schliesslich mit Wasserdampf destilliert wurde. Das rohe 4-Benzyl-1,8-naphtsul-ton, eine weisse, plastische Masse, wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit 1,5 Liter 0,3-n. Kalilauge während 1 Stunde beim Siedepunkt verrührt. Es bildete sich eine weisse, feinkrystalline Masse, die nach Erkalten filtriert, dann zweimal aus je 250 cm³ Wasser umkrystallisiert und schliesslich getrocknet wurde. Die Mutterlaugen enthielten 1,8-Naphtolsulfonsäure als Dikaliumsalz (Abtausch der Chlormethylgruppe an das Benzol). Ausbeute: 53 g einer 85-proz. 4-Benzyl-1,8-naphtol-sulfonsäure als Monokaliumsalz (bestimmt durch Ankuppeln mit Phenyl-diazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung). Das entspricht 70% der Theorie.

Zur Überführung in das Benzyl-naphtsul-ton wurde während 3 Stunden mit Phosphoroxchlorid gekocht, mit Wasser zersetzt und das erhaltene, graue Pulver zweimal aus Eisessig (+ Tierkohle) umkrystallisiert. Weisses Krystallmehl vom Smp. 110—111°. Vermischt mit dem aus 4-Benzoyl-1,8-naphtsul-ton dargestellten, offenbar noch unreinen Benzyl-naphtsul-ton vom Smp. 96—98⁰²) schmolz es bei 105—109°.

3,030 mg Subst. gaben 7,62 mg CO₂ und 1,11 mg H₂O

39,688 mg Subst. gaben 30,97 mg BaSO₄

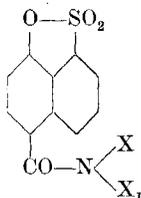
C₁₇H₁₂O₃S Ber. C 68,9 H 4,08 S 10,82%

Gef. „ 68,8 „ 4,10 „ 10,72%

¹⁾ G. Heller, Z. angew. Ch. **41**, 173 (1928).

²⁾ Letzte Mitteilung, loc. cit.

Tabelle 2.



X	X ₁	Summenformel	Smp.	%N		Umkryst. in
				Ber.	Gef.	
—H	—CH ₃	C ₁₂ H ₉ O ₄ N	255—256°	5,32	5,39	Eg
—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₁₅ O ₄ N	156—158°	4,59	4,47	A
—H	—C ₆ H ₅	C ₁₇ H ₁₁ O ₄ N	273—275°	4,31	4,27	Eg
—H		C ₁₈ H ₁₃ O ₄ N	242,5—243,5°	4,13	4,25	Eg
—H		C ₂₁ H ₁₃ O ₄ N	293—294°	3,73	3,88	N
—H		C ₂₁ H ₁₃ O ₄ N	272,5—273,5°	3,73	3,89	Eg
—CH ₃		C ₁₈ H ₁₃ O ₄ N	147—148° ¹⁾	4,13	4,20	A
—C ₂ H ₅		C ₁₉ H ₁₅ O ₄ N	169,5—170,5°	3,98	4,00	Ch/A

(A = Alkohol, Ch = Chloroform, Eg = Eisessig, N = Nitrobenzol)

Kondensation von 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton mit p-Kresol.

0,2 Mol 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton wurden mit 0,3 Mol p-Kresol während 1 Stunde auf 140—147° erhitzt. Es bildete sich eine dünnflüssige Schmelze, die mit 600 cm³ Wasser versetzt und während 15 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Die ölige Masse verwandelte sich dabei in ein krystallines Pulver, das heiss filtriert und mit heissem Wasser neutral gewaschen wurde. Trocken = 62,5 g hellgraues Pulver. Der Körper wurde in 150 cm³ siedendem Eisessig aufgenommen und heiss von 8,2 g eines feinkrystallinen Rückstandes filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten 4-(2'-Oxy-5'-methyl)benzyl-1,8-naphtsulton als weisser Sand aus. Ausbeute: 47 g vom Smp. 164—168°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol und einmal aus Benzol schmolz der Körper bei 174—176°.

3,119 mg Subst. gaben 7,57 mg CO₂ und 1,25 mg H₂O

C₁₈H₁₄O₄S Ber. C 66,2 H 4,33%

Gef. „ 66,2 „ 4,48%

Acetylderivat: 3,0 g Subst. wurden in 8 cm³ Essigsäureanhydrid während 5½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte ein weisses

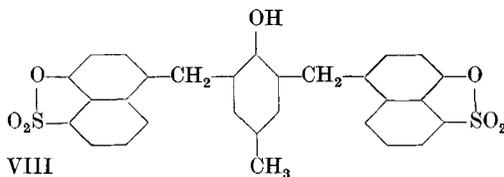
¹⁾ Smp. 146—147°; dargestellt aus Phenyl-methyl-carbamidchlorid und Naphtsulton nach *Friedel-Crafts*. Vorangegangene Mitt., loc. cit.

Pulver aus, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Smp. 176—178°. Starke Schmelzpunktserniedrigung mit dem Ausgangsmaterial.

3,368 mg Subst. gaben 8,02 mg CO₂ und 1,40 mg H₂O

C₂₀H₁₆O₅S Ber. C 65,2 H 4,38%
Gef. „ 65,0 „ 4,65%

Der Rückstand von 8,2 g wurde in 180 cm³ siedendem Dioxan gelöst, filtriert und das heisse Filtrat mit 25 cm³ Wasser versetzt. Beim Erkalten fiel ein weisses Pulver aus, das filtriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Smp. 294° unter Zersetzung und Schwarzverfärbung. Es handelte sich um den Körper der Formel VIII.



3,080 mg Subst. gaben 7,24 mg CO₂ und 1,10 mg H₂O

C₂₉H₂₀O₇S₂ Ber. C 63,9 H 3,70%
Gef. „ 64,2 „ 4,00%

Acetylderivat: Smp. 251—253° (aus Nitrobenzol + Alkohol, Krystallisat mit Alkohol gewaschen und während 24 Stunden bei 160° im Vakuum getrocknet).

C₃₁H₂₂O₈S₂ Ber. C 63,4 H 3,78%
Gef. „ 63,5 „ 4,01%

Bei Anwendung von 2 Mol 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton und 1 Mol p-Kresol wird Körper VIII zum Hauptprodukt:

0,2 Mol 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton und 0,1 Mol p-Kresol wurden während 2½ Stunden auf 140—145° erhitzt. Dabei bildete sich eine feste krystalline Masse, die mit 100 cm³ Alkohol aufgeköcht, heiss filtriert und mit 100 cm³ siedendem Alkohol gewaschen wurde.

Ausbeute: 42 g (77% der Theorie), Smp. 290° unter Zersetzung.

Kondensation von 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton mit Phenol.

Beim Verschmelzen von 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton mit Pherol wurde eine plastische Masse erhalten, aus der auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol 4-(4'-Oxy-)benzyl-1,8-naphtsulton (sehr leicht löslich in Alkohol) in einer Ausbeute von 56% der Theorie, 4-(2'-Oxy-)benzyl-1,8-naphtsulton (wenig löslich in kaltem, gut löslich in heissem Alkohol) in einer Ausbeute von 13% der Theorie und ein nicht identifizierter Körper A (unlöslich in Alkohol) in einer Ausbeute von 16% der Theorie isoliert wurden. Die Oxybenzyl-naphtsultone enthielten Verunreinigungen (Bakelite); sie ergaben nur als Acetylderivate befriedigende Elementaranalysen.

4-(4'-Oxy-)benzyl-1,8-naphtsulton, Nadelchen vom Smp. 89—91°
(aus verdünntem Alkohol).

3,383 mg Subst. gaben 8,01 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O

58,692 mg Subst. gaben 42,855 mg BaSO₄

C₁₇H₁₂O₄S Ber. C 65,3 H 3,88 S 10,27%
Gef. „ 64,6 „ 4,30 „ 10,03%

Acetylderivat, Smp. 124—125° (aus Benzol-Alkohol).

3,545 mg Subst. gaben 8,35 mg CO₂ und 1,28 mg H₂O

C₁₉H₁₄O₅S Ber. C 64,4 H 3,98%
Gef. „ 64,3 „ 4,04%

4-(2'-Oxy-)benzyl-1,8-naphtsulton, Smp. 167—169° (aus Toluol).

3,601 mg Subst. gaben 8,78 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O
38,959 mg Subst. gaben 28,985 mg BaSO₄

C₁₇H₁₂O₄S Ber. C 65,3 H 3,88 S 10,27%
Gef. „ 66,5 „ 4,16 „ 10,22%

Acetylderivat, Smp. 141—142° (aus Eisessig).

3,441 mg Subst. gaben 8,11 mg CO₂ und 1,24 mg H₂O
52,730 mg Subst. gaben 34,925 mg BaSO₄

C₁₉H₁₄O₅S Ber. C 64,4 H 3,98 S 9,05%
Gef. „ 64,3 „ 4,03 „ 9,10%

Körper A, Smp. 228—231° (aus Chlorbenzol).

Gef. C 64,0 H 3,88 S 9,11%

Acetylderivat, Smp. 196—198° (aus Essigester-Alkohol).

Gef. C 63,3 H 4,16%

Kondensation von 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton mit 2,4-Dimethylphenol.

0,3 Mol 2,4-Dimethylphenol und 0,2 Mol 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton wurden während 2 Stunden bei 135—145° verschmolzen. Die gebildete plastische Masse wurde mit heissem Wasser durchgerührt, das Waschwasser abdekantiert und die ölige Substanz, 4-(2'-Oxy-3', 5'-dimethylbenzyl)-1,8-naphtsulton, durch Erhitzen mit 200 cm³ Essigsäureanhydrid während 8 Stunden acetyliert. Das Acetylderivat krystallisierte beim Reiben mit dem Glasstabe weitgehend aus. Es wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 171—172°.

3,190 mg Subst. gaben 7,70 mg CO₂ und 1,41 mg H₂O

C₂₁H₁₈O₅S Ber. C 65,9 H 4,73%
Gef. „ 65,9 „ 4,95%

4-(4'-Oxy-3'-carbomethoxybenzyl)-1,8-naphtsulton.

25,4 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton (0,1 Mol) und 8 g wasserfreies Zinkchlorid wurden in 30,4 g Salicylsäuremethylester (0,2 Mol) während 2½ Stunden auf 100—110° erhitzt. Unter Salzsäureabspaltung, die zu Beginn ziemlich heftig war, bildete sich eine braune Schmiere, die mehrere Male mit warmem Wasser durchgerührt wurde. Danach wurde mit 200 cm³ Alkohol verrührt, die nun wachsartige Substanz abgetrennt und mit 200 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt. Das Ganze zerfiel zu einem homogenen Pulver, das abfiltriert und in 100 cm³ Chloroform gelöst wurde. Nach Filtrieren wurde diese Lösung mit 100 cm³ heissem Alkohol versetzt. Beim Erkalten schlug sich ein weisser Krystallsand nieder (15 g vom Smp. 175,5—177,5°). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform + Petroläther schmolz die Substanz bei 177—178°.

3,610 mg Subst. gaben 8,15 mg CO₂ und 1,29 mg H₂O
3,496 mg Subst. gaben 7,92 mg CO₂ und 1,25 mg H₂O
39,539 mg Subst. gaben 24,845 mg BaSO₄

C₁₉H₁₄O₆S Ber. C 61,6 H 3,81 S 8,66%
Gef. „ 61,6; 61,8 „ 4,00; 4,00 „ 8,63%

Acetylderivat: Smp. 146—147° (aus 85-proz. Essigsäure).

3,325 mg Subst. gaben 7,43 mg CO₂ und 1,20 mg H₂O

C₂₁H₁₆O₇S Ber. C 61,1 H 3,91%
Gef. „ 61,0 „ 4,04%

Dinaphtyl-methan-4, 5, 4', 5'-di-sulton (II).

12,5 g 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton (0,05 Mol) und 10,3 g 1,8-Naphtsulton (0,05 Mol) wurden in 100 cm³ Eisessig bei Gegenwart von 8,0 g wasserfreiem Zinkchlorid

während 15 Stunden auf 80° erhitzt. Zuerst bildete sich eine klare Lösung, aus der sich dann allmählich ein krystallisierter Körper ausschied, der heiss abfiltriert, mit 100 cm³ siedendem Eisessig, dann mit heissem Wasser und schliesslich mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Zur Entfernung von eventuell noch vorhandenen Ausgangskörpern wurde mit 100 cm³ siedendem Chloroform digeriert.

Ausbeute: 19,5 g (= 92% der Theorie), Smp. 285—288°. Zur Reinigung wurde in 70 cm³ siedendem Nitrobenzol gelöst, filtriert und das Filtrat mit 70 cm³ Alkohol versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und während 24 Stunden im Vakuum bei 140° getrocknet. Smp. 288—289°.

3,456 mg Subst. gaben 7,55 mg CO₂ und 0,98 mg H₂O

C₂₁H₁₂O₈S₂ Ber. C 59,4 H 2,9%
Gef. „ 59,6 „ 3,2%

Körper VII.

62 g Naphtsulton (0,3 Mol), 71 g N-Chlormethyl-phtalimid (0,36 Mol) und 52 g Aluminiumchlorid (0,39 Mol) wurden miteinander in 500 cm³ 1,2,4-Trichlorbenzol inert 2 Stunden auf 110° erwärmt und während 2¼ Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zu Beginn gingen alle Agenzien in Lösung. Nach ca. 1 Stunde schied sich ein krystalliner Körper aus. Nach Erkalten wurde auf ein Gemisch von 500 g Eis und 30 cm³ konz. Salzsäure gegossen und das Trichlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Es blieb ein harziger Körper zurück. Dieser wurde mit 300 cm³ Essigester aufgekocht, wobei er zu einem krystallinen Pulver zerfiel, das abfiltriert, mit wenig Essigester und dann mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Ausbeute 95 g (= 97% der Theorie), Smp. 248—249°.

Durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol und dann aus Eisessig wurden weisse Nadelchen vom Smp. 252—253° erhalten.

3,208 mg Subst. gaben 7,35 mg CO₂ und 0,83 mg H₂O

6,052 mg Subst. gaben 0,201 cm³ N₂ (20°, 742 mm)

C₁₉H₁₁O₅NS Ber. C 62,4 H 3,0 N 3,84%
Gef. „ 62,5 „ 2,9 „ 3,78%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Frl. Dr. *M. Schaerer* durchgeführt.

Zusammenfassung.

1. 1,8-Naphtsulton wurde mit Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure und Formaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid zu 4-Chlor- bzw. 4-Brom-methyl-1,8-naphtsulton kondensiert. Daneben entstand in geringer Menge Dinaphtyl-methan-4,4',5,5'-di-sulton. Der einheitliche Reaktionsverlauf der Halogenmethylierung wurde durch Überführen von 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton in 4-Methyl-1-naphtol bewiesen.

2. Aus dem 4-Chlormethyl-1,8-naphtsulton wurde durch Austausch des Halogenatoms gegen andere Gruppen eine Reihe neuer Naphtsultonderivate dargestellt. Die daraus durch alkalisches Verseifen erhaltenen, in 4-Stellung substituierten 1-Naphtol-8-sulfonsäuren ergeben in Kombination mit o-Oxy-diazoniumverbindungen Beizenfarbstoffe von spezifischen Eigenschaften, welche auf die Stellung der Sulfonsäuregruppe zurückgeführt werden können.

Wissenschaftliche Laboratorien der *J. R. Geigy AG.*, Basel,
Farbstoffabteilung, Leitung Dr. *A. Krebs*.