

wäßrigen Phase in eine Dimedonlösung destilliert. Über Nacht bei Raumtemperatur fiel das Formaldomedon aus. Ausbeute etwa 40%, Schmp. 187° (Äthanol).

Die beiden anderen Aldehyde wurden nach Verdunsten des Äthers als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt (Ausbeute etwa 20%) und diese auf einer Al_2O_3 -Säule mit Äther-Alkohol (3 : 1) getrennt.

Thebainabbau, spez. Aktivitäten (Imp/Min/mMol · 10⁻⁴)

Versuch-Nr.	1	2
Thebain	7,3	4,2
VIII-Methyläther- methjodid	7,4	4,2
Dialdehyd (XI)	0,26	0,33
Benzaldehyd	4,9	2,56
Formaldehyd	2,1	1,3

Herrn Professor Dr. K. Mothes danke ich für die stete Unterstützung der Arbeit.

Anschrift: Dr. D. Neubauer, Halle/Saale, Weinbergweg.

[Ph 122]

2505. A. Mustafa, Mohamed I. Ali und Mohamed F. El-Miniawy

Untersuchungen am 1,8-Naphthosultam und seinen substituierten Derivaten (Chemie der Sultame, III)^{1) 2)}

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kairo, Giza, VAR

(Eingegangen am 22. September 1964/Januar 1965)

4-Chlor-1,8-naphthosultam wurde durch Chlorierung von N-Acetyl-1,8-naphthosultam und anschließende Hydrolyse erhalten. Bromierung von 1,8-Naphthosultam mit Jodbromid führt hauptsächlich zum 4-Bromderivat. Die Substitution von Jod in 4-Stellung wird leicht durch die Behandlung von 1,8-Naphthosultam oder seinen N-substituierten Derivaten mit Jodmono-chlorid erreicht.

Die Umwandlung von 4-Brom-N-p-tosyl-1,8-naphthosultam (III) in 4-Brom-2-p-tosyl-1,8-naphthosultam (IV) wird durch wasserfreies Aluminiumchlorid bewirkt.

Die Behandlung von N-Acyl-1,8-naphthosultamen mit Salpetersäure führt zu den entsprechenden 4-Nitroderivaten.

Die Methylierung von 4-p-Sulfophenylazo-1,8-naphthosultam (VIa) mit Dimethylsulfat führt zum N-Methylderivat VIb und nicht zu der isomeren Verbindung VIIb.

Die Addition des 1,8-Naphthosultams und seiner 4-Chlor- und 4-Bromderivate an Acrylnitril ergibt die entsprechenden N-Cyanäthyl-derivate.

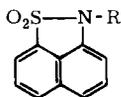
¹⁾ Übersetzt von Apotheker *Wolfram Schulz*, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen.

²⁾ Teil II: A. Mustafa und M. I. Ali, J. Amer. chem. Soc. 79, 1945 (1957).

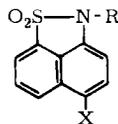
Die Chlorierung des 1,8-Naphthosultams (Ia) ist eingehend durch *Zincke* und *Jülicher*³⁾ untersucht und die Analogie zwischen (Ia) und 1-Naphthol nachdrücklich betont worden. Obwohl Di-, Tri- und Pentachlororderivate von Ia beschrieben worden sind, scheinen Monochlororderivate dieser Verbindung in der Literatur zu fehlen. Wir haben jetzt 4-Chlor-1,8-naphthosultam (IIb) hergestellt. Wird N-Acetyl-1,8-naphthosultam (Ic) mit Chlor in Essigsäure behandelt, so erhält man N-Acetyl-4-chlor-1,8-naphthosultam (IIa). Behandlung von IIa mit verd. heißer Natriumhydroxidlösung ergibt nach dem Ansäuern IIb. 4-Chlor-N-methyl-1,8-naphthosultam (IIc) wird leicht durch Methylierung von IIb mit Dimethylsulfat erhalten.

Die Bromierung von Ia wird durch die Natur des Substituenten am heterocyclischen Stickstoffatom beeinflusst. Während die Bromierung des nicht substituierten Ia zur Bildung des entsprechenden 2,4-Dibromderivates führt⁴⁾, gibt N-Methyl-1,8-naphthosultam (Ib) das entsprechende 4-Brom- oder 2,4-Dibromderivat je nach den Versuchsbedingungen²⁾. Andererseits ergibt die Bromierung von N-Acyl-²⁾ und N-Cyanäthyl-1,8-naphthosultam (Ig) (siehe unten) ausschließlich die entsprechenden 4-Bromderivate, selbst wenn ein Überschuß an Brom verbraucht wird.

Das bisher unbekannte 4-Brom-1,8-naphthosultam (IIe) ist durch die Bromierung von Ic und anschließende Desacetylierung erhalten worden²⁾; IIe wurde direkt in guter Ausbeute erhalten, wenn man Ia mit Jodbromid in Essigsäure behandelte.



- Ia, R = H
 b, R = CH₃
 c, R = COCH₃
 d, R = COC₆H₅
 e, R = SO₂C₆H₅
 f, R = SO₂C₆H₄CH₃(p)
 g, R = CH₂CH₂CN



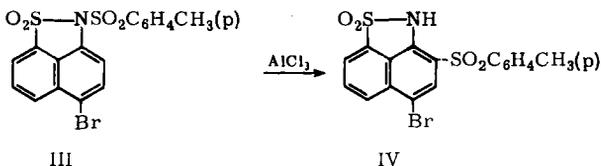
- IIa, X = Cl; R = COCH₃
 b, X = Cl; R = H
 c, X = Cl; R = CH₃
 d, X = Cl; R = CH₂CH₂CN
 e, X = Br; R = H
 f, X = Br; R = CH₂CH₂CN
 g, X = I; R = H
 h, X = I; R = CH₃
 i, X = I; R = C₆H₅
 j, X = I; R = COCH₃
 k, X = NO₂; R = COCH₃
 l, X = NO₂; R = COC₆H₅
 m, X = NO₂; R = SO₂C₆H₅
 n, X = NO₂; R = SO₂C₆H₄CH₃(p)

³⁾ T. *Zincke* und C. *Jülicher*, *Liebigs Ann. Chem.* 411, 195 (1916).

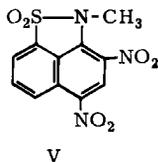
⁴⁾ F. *Dannerth*, *J. Amer. chem. Soc.* 29, 1319 (1907).

Jodbromid wirkt als Bromierungsreagens⁵⁾; diese Tatsache steht im Widerspruch zum Verhalten des Jodmonochlorides, das hauptsächlich als Jodierungsreagens fungiert⁶⁾. Behandelt man Ia mit Jodmonochlorid in Essigsäure, so erhält man 4-Jod-1,8-naphthosultam (IIg). Auf ähnliche Weise werden N-Methyl- (IIh), N-Äthyl- (IIIi) und N-Acetyl-4-jod-1,8-naphthosultam (IIj) aus den entsprechenden N-substituierten 1,8-Naphthosultamen erhalten. Methylierung und Acetylierung von IIg führt zur Bildung von IIh und IIj.

Kürzlich haben *Mustafa* und *Ali*⁷⁾ berichtet, daß N-Phenylsulfonyl- (Ie) und N-p-Tosyl-1,8-naphthosultam (If) unter dem Einfluß von wasserfreiem Aluminiumchlorid 4-Phenylsulfonyl- und 4-Tosyl-1,8-naphthosultam ergeben. Wir haben festgestellt, daß die Tosylgruppe in 2-Stellung wandert, wenn die 4-Stellung wie bei III blockiert ist. Wenn III mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Nitrobenzol erhitzt wird, erhält man 4-Brom-2-p-tosyl-1,8-naphthosultam (IV).



Die Nitrierung von Ia führt zu 4-Nitro- oder 2,4-Dinitroderivaten, je nach der Konzentration der Salpetersäure⁴⁾ 8). N-Acetyl-4-nitro-1,8-naphthosultam (IIk), kürzlich von *Dannerth* 4-Nitro-iso-naphthosultam genannt⁹⁾, wurde jetzt durch Behandlung von Ic mit Salpetersäure erhalten. Wir haben den Effekt des mit dem N-Atom verknüpften Substituenten auf Salpetersäure bei Ia untersucht. Während die Methylgruppe bei Ib zu N-Methyl-2,4-dinitro-1,8-naphthosultam (V) führt, wenn mit konz. Salpetersäure behandelt wird, führt die Acylgruppe beim N-Acetyl- (Ic), N-Benzoyl- (Id), N-Phenylsulfonyl- (Ie) und N-p-Tosyl-1,8-naphthosultam zur Bildung der entsprechenden 4-Nitroderivate IIk—n.



5) a) *W. Militzer*, J. Amer. chem. Soc. 60, 256 (1938); b) *F. W. Bennet* und *A. G. Sharpe*, J. chem. Soc. (London) 1950, 1383.

6) a) *A. Michael* und *I. M. Norton*, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 107 (1878); b) *R. Meldola* und *F. W. Streetfeild*, J. chem. Soc. (London) 67, 907 (1895). c) *F. D. Chattaway* und *A. B. Constable*, J. chem. Soc. (London) 105, 124 (1914).

7) *A. Mustafa* und *M. I. Ali*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4593 (1955).

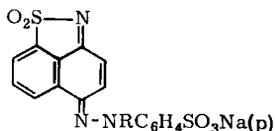
8) *T. Zincke* und *G. Schürmann*, Liebigs Ann. Chem. 416, 65 (1918).

9) Siehe unter 2).

Wir haben festgestellt, daß 4-p-Sulfophenylazo-1,8-naphthosultam (Natriumsalz) (VIa), das isomer mit VIIa ist, nach Methylierung mit Dimethylsulfat, N-Methyl-4-p-sulfophenylazo-1,8-naphthosultam (VIb) und nicht die isomere Verbindung VIIb ergibt.



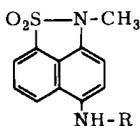
VIa, R = H

b, R = CH₃

VIIa, R = H

b, R = CH₃

Die Richtigkeit der vorgeschlagenen Strukturformel wird durch die Tatsache bewiesen, daß VIb bei Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in saurem Medium zum 4-Amino-N-methyl-1,8-naphthosultam (VIIIa) führt, aus dem Acetyl-, Benzoyl- und p-Tosylderivate (VIIIb—d) gewonnen werden können.



VIIIa, R = H

b, R = COCH₃c, R = COC₆H₅d, R = SO₂C₆H₄CH₃(p)

In Verbindung mit einer Studie über das Verhalten der α,β -ungesättigten Nitrile¹⁰⁾ haben wir festgestellt, daß Ia eine Additionsverbindung mit Acrylnitril in wäßrigem Pyridin eingeht, die zu N-Cyanäthyl-1,8-naphthosultam führt (Ig). Daß die Cyanäthylgruppe an das N-Atom gebunden ist, läßt sich daraus erkennen, daß die Cyanäthylgruppe eliminiert und Ia zurückgebildet wird, wenn man Ig mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung erhitzt. Während 5-Chlor- (IIb) und 4-Brom-1,8-naphthosultam (IIe) Additionsreaktionen mit Acrylnitril eingehen und das entsprechende N-Cyanäthylderivat II d und II f bilden, addiert 2,4-Dibrom-1,8-naphthosultam kein Acrylnitril unter gleichen Bedingungen. Es hat sich gezeigt, daß II f mit der Verbindung identisch ist, die man nach der Bromierung von Ig erhält.

Beschreibung der Versuche

N-Acetyl-4-chlor-1,8-naphthosultam (IIa)

8 g I c³⁾ 4) wurden in Essigsäure gelöst. In die Lösung wurde Chlor eingeleitet bis das Gewicht um 2,7 g (1 Mol) angewachsen war. Das sich abscheidende Produkt (6,6 g) wurde aus Essigsäure kristallisiert (Tab. 2).

4-Chlor-1,8-naphthosultam (IIb)

IIa (3,3 g) wurde mit 100 ml 5proz. Natriumhydroxidlösung erhitzt bis vollständige Lösung eingetreten war. Die gelbe Lösung wurde filtriert, und das Filtrat mit verd. Salz-

¹⁰⁾ A. Mustafa, unveröffentlicht.

säure angesäuert. Das erhaltene Präzipitat wurde aus Essigsäure kristallisiert; Ausbeute 2,2 g (Tab. 2).

4-Chlor-N-methyl-1,8-naphthosultam (IIc)

Eine Lösung von 1 g IIb in 150 ml 4proz. Natriumhydroxidlösung wurde allmählich unter Schütteln mit einem Überschuß Dimethylsulfat versetzt. Die Lösung, die man immer alkalisch hielt, wurde über Nacht stehengelassen. Das gebildete Präzipitat (0,5 g) wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol kristallisiert (Tab. 2).

Bromierung von Ia mit Jodmonobromid

Fein zerriebenes Jod (6,5 g) wurde in 20 ml Essigsäure eingetragen und 1,3 ml Brom zugefügt. Das Gemisch wurde unter Schütteln auf 50° erwärmt, bis sich fast alles Jod gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung zu 5 g Ia in 20 ml Essigsäure gegeben. Nach einiger Zeit wurde in 250 ml 1proz. Natriumhydrogensulfatlösung gegossen. Das 4-Brom-1,8-naphthosultam (5,1 g; 73%) wurde aus Xylol kristallisiert; Schmp. 210—212°. (Keine Schmp.-erniedrigung mit dem Produkt nach *Mustafa* und *Ali*²⁾). Die Verbindung wurde mit Benzoylchlorid in Pyridin in N-Benzoyl-4-brom-1,8-naphthosultam überführt; Schmp. 168—169° (ebenfalls keine Schmp.-erniedrigung mit einer Probe von ²⁾).

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 4-Brom-N-p-tolylsulfonyl-1,8-naphthosultam (III)

Eine Lösung von 1,5 g III²⁾ in 20 ml Nitrobenzol wurde mit 1,5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt. Das Gemisch wurde 1 Std. auf 130—140° erhitzt, darauf mit kalter verd. Salzsäure zersetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um das Nitrobenzol zu entfernen. Der Rückstand wurde 4mal mit 50 ml 2proz. Natriumhydroxidlösung extrahiert. Darauf wurde mit verd. Salzsäure angesäuert. Das erhaltene Präzipitat wurde aus Phenetol umkristallisiert; Rohausbeute 0,5 g (Tab. 2).

4-Jod-1,8-naphthosultam (IIg)

1,8-Naphthosultam (6,2 g) in 50 ml Essigsäure wurde mit 5 g Jodmonochlorid (1 Mol) in 40 ml Essigsäure (hergestellt durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3,9 g Jod in Essigsäure bis zum Anstieg des Gewichtes auf 5,0 g) über Nacht stehengelassen. Das gebildete Präzipitat (5,0 g) wurde abfiltriert und aus Essigsäure kristallisiert (Tab. 2).

4-Jod-N-methyl-1,8-naphthosultam (IIh)

a) Aus Ib: Ein g Ib¹¹⁾ wurde in Essigsäure gelöst und mit 0,6 g Jodmonochlorid wie oben behandelt. Das erhaltene Produkt (1,4 g) wurde aus Essigsäure kristallisiert (Tab. 2).

b) Aus IIg: Eine Lösung aus 0,5 g in etwa 100 ml Wasser, in dem 3 g Natriumhydroxid gelöst waren, wurde wie im Falle des 4-Chlorderivates mit Dimethylsulfat behandelt. Das sich abscheidende Produkt (etwa 0,4 g) wurde aus Essigsäure kristallisiert; Schmp. und Mischschmp. 214°.

4-Jod-N-äthyl-1,8-naphthosultam (IIi)

0,5 g N-Äthyl-1,8-naphthosultam⁴⁾ wurden wie oben mit 0,3 g Jodmonochlorid behandelt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand (0,6 g) aus Äthanol kristallisiert (Tab. 2).

¹¹⁾ W. König und K. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2139 (1922).

N-Acetyl-4-jod-1,8-naphthosultam (IIj)

a) Aus IIg: 1 g IIg wurde mit 10 ml Acetanhydrid 3 Std. unter Rückfluß erhitzt und das Gemisch in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Produkt wurde abgetrennt und aus Äthanol kristallisiert (Tab. 2).

b) Aus Ic: Verbindung Ic (0,5 g) wurde in wenig Essigsäure gelöst und mit 1,2 Mol Jodmonochlorid, in Essigsäure gelöst, behandelt. Nach mehreren Tagen wurde das gewonnene Präzipitat (0,6 g; 80%) aus Äthanol kristallisiert; Schmp. und Mischschmp. 152°.

Nitrierung der N-Acyl-1,8-naphthosultame

Je 1 g Ic, Id, Ie und If⁷⁾ wurde mit 3—5 ml konz. Salpetersäure ($d = 1,42$) versetzt und auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt; dabei kann Entfärbung auftreten. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Das gebildete Präzipitat wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen (Tab. 1).

Nitrierung von Ib

1 g Ib wurde mit etwa 10 ml konz. Salpetersäure versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Der gebildete Niederschlag wurde gesammelt und mit Wasser gewaschen. V wurde aus Essigsäure kristallisiert (Tab. 2).

Natriumsalz des N-Methyl-4-p-sulfophenylazo-1,8-naphthosultams (VIb)

Das Natriumsalz des 4-Sulfophenylazo-1,8-naphthosultams aus der Kupplung von Ia mit diazotierter Sulfanilsäure¹²⁾ wurde in Wasser gelöst und ein Überschuß an Dimethylsulfat unter Schütteln zugegeben. Die Lösung wurde durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung ständig alkalisch gehalten. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus wäßrigem Äthanol in roten Kristallen erhalten. Er gab mit Schwefelsäure eine violette Färbung, die beim Verdünnen in Orange überging (Tab. 2).

4-Amino-N-methyl-1,8-naphthosultamhydrochlorid (VIIIa)

10 g VIb wurden mit 15 g Zinn(II)-chlorid und 25 ml konz. Salzsäure, verd. mit 50 ml Wasser, unter Rückflußkühlung erhitzt, bis vollständige Reduktion eingetreten war. Nach dem Abkühlen wurde das abgeschiedene Präzipitat gesammelt und mit 100 ml verd. Salzsäure behandelt. Hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinnsulfid abgeschieden war. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat zum Sieden erhitzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Die Lösung, die das Hydrochlorid von VIIIa enthielt, wurde so weiterverwendet. Wurde die Lösung alkalisiert, so entstand ein gelbes Präzipitat, dessen Farbe bald in Violett überging. Die Acetylderivate sind in Tab. 1 aufgeführt.

N-Methyl-4-p-toluolsulfonamido-1,8-naphthosultam (VIIId)

Die Lösung von VIIIa-Hydrochlorid wurde alkalisiert, unter Schütteln mit einem Überschuß an p-Tosylchlorid versetzt, auf dem Wasserbad 1 Std. erhitzt und vom unlöslichen Teil abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag gesammelt.

4-Benzamido-N-methyl-1,8-naphthosultam (VIIIc)

Die Lösung von VIIIa-Hydrochlorid wurde alkalisiert und rasch mit einem Überschuß Benzoylchlorid versetzt, 15 Min. heftig geschüttelt und dann einige Zeit beiseitegestellt. Das Produkt wurde gesammelt und mit Wasser gewaschen.

¹²⁾ T. Zincke und G. Schürmann, Liebigs Ann. Chem. 412, 78 (1916).

Tabelle 1

Ver- bindung	Ausbeute %	Schmp. ° *)	Lösungsmittel zum Umfällen	Farbe mit H ₂ SO ₄	Formel	Gef.:			Ber.:				
						C	H	N	S	C	H	N	S
IIk	68	210—212	Essigsäure	gelb	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₅ S	49,32	2,87	9,55	10,90	49,31	2,76	9,59	10,97
IIl	65	181—182	Essigsäure	gelb	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₅ S	57,16	2,80		8,97	57,62	2,85		9,05
IIm	72	220—221	Essigsäure	gelb	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₆ S ₂	49,56	2,45	7,30	16,20	49,22	2,58	7,18	16,43
II n	76	250	Essigsäure	gelb	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₆ S ₂	50,49	3,12	6,84	15,51	50,49	2,99	6,93	15,85
VIIIb		249—250	Äthanol	grünlich	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	56,63	4,21		11,20	56,50	4,38		11,61
VIIIc		274—275	Essigsäure	gelb	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃ S		7,95	9,20			8,28	9,48	
VIII d		182—183	Äthanol	grün	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂	55,76	4,00	7,40	16,70	55,65	4,15	7,21	16,51

*) Die Schmp. sind nicht korrigiert.

Tabelle 2

Verbindung	Ausbeute %	Schmp. °	Formel	Analyse								
				C	H	N	Cl	Br	J	S		
Ig	67	168—169	$C_{13}H_{10}N_2O_2S$	Ber.: 60,45 Gef.: 60,42	3,90 4,03	10,85 10,10						
IIa	72	204—205	$C_{12}H_9ClNO_3S$	Ber.: 51,16 Gef.: 51,73	2,86 2,81	12,59 13,02						
IIb	79	201—202	$C_{10}H_9ClNO_2S$	Ber.: Gef.:		14,79 14,53						
IIc	208		$C_{11}H_9ClNO_2S$	Ber.: 52,07 Gef.: 52,45	3,18 3,11	13,97 14,34						
IIId	56	177—178	$C_{13}H_9ClN_2O_2S$	Ber.: Gef.:		12,12 12,38						
IIIf	50	185—186	$C_{13}H_9BrN_2O_2S$	Ber.: 46,30 Gef.: 46,86	2,69 3,19	8,31 7,86		23,70 24,04			9,51 9,97	
IIg	50	211	$C_{10}H_9JNO_2S$	Ber.: 36,27 Gef.: 36,34	1,83 1,66						38,33 38,14	
IIh	88	215	$C_{11}H_9JNO_2S$	Ber.: 38,27 Gef.: 38,48	2,34 2,15						36,77 37,51	
IIi	78	156—157	$C_{12}H_{10}JNO_2S$	Ber.: 40,13 Gef.: 40,53	2,81 2,78							
IIj		153	$C_{12}H_9JNO_3S$	Ber.: Gef.:							34,01 33,52	
III		249—251	$C_{17}H_{12}BrNO_4S_2$	Ber.: Gef.:		3,20 3,16		18,24 18,00				14,63 14,80
V	63	201—202	$C_{11}H_7N_3O_6S$	Ber.: 42,72 Gef.: 42,47	2,28 2,48	13,59 13,72						10,37 10,48
VIb	60	über 300	$NaC_{17}H_{12}N_3O_6S_2$	Ber.: Gef.:		9,88 10,20						15,08 14,70

4-Acetamido-N-methyl-1,8-naphthosultam (VIIIb)

a) Die Lösung des Aminhydrochlorides wurde alkalisiert und das gebildete Präzipitat rasch abfiltriert, mit Acetanhydrid und Natriumacetat behandelt, 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und dann in Wasser gegossen.

b) 4-Acetamido-1,8-naphthosultam¹²) (1 g) wurde in 100 ml 5proz. Natriumhydroxidlösung gelöst und mit 1 ml Dimethylsulfat in üblicher Weise behandelt. Der sich abcheidende Niederschlag (0,8 g; 76%) wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

N-Cyanäthyl-1,8-naphthosultam (Ig)

1,8-Naphthosultam (4,2 g), gelöst in einem Gemisch aus 50 ml Pyridin und 10 ml Wasser, wurde mit 4 ml Acrylnitril behandelt. Nach 6 Std. Erhitzen unter Rückflußkühlung wurde die Lösung abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert (3,5 g) und aus Äthanol kristallisiert (Tab. 2).

4-Chlor-N-cyanäthyl-1,8-naphthosultam (II d)

Die Verbindung wurde auf analoge Art aus II b hergestellt und aus wäßrigem Äthanol kristallisiert (Tab. 2).

4-Brom-N-cyanäthyl-1,8-naphthosultam (II f)

a) Bei der Einwirkung von Acrylnitril auf II e nach obiger Vorschrift wurde II f erhalten. Die Kristallisation erfolgte aus Essigsäure (Tab. 2).

b) Durch Bromierung von Ig. 1 g Ig wurde in 25 ml Essigsäure gelöst, mit 0,2 ml (1 Mol) Brom in 5 ml Essigsäure versetzt und einige Zeit beiseitegestellt. Das sich abscheidende Produkt (1,1 g 80%) wurde aus Essigsäure umkristallisiert; Schmp. und Mischschmp. 185°.

Wenn 0,5 g Ig in essigsaurer Lösung mit 0,2 ml Brom (2 Mol) versetzt wurden, so wurden 0,5 g II f erhalten.

Einwirkung von Natriumhydroxid auf Ig

Eine Suspension von 0,5 g Ig in 10 ml 10proz. Natriumhydroxidlösung wurde bis zur vollständigen Lösung unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Lösung wurde filtriert, das Filtrat angesäuert, und das entstandene Präzipitat gesammelt (0,2 g) und aus Wasser kristallisiert; Schmp. 176° (mit 1,8-Naphthosultam keine Schmp.-depression).