

37. Notiz über die Spaltung von β -Jonylidenessigsäure in β -Jonon

von P. Karrer und A. Rüegger.

(27. I. 45.)

Nach einer Mitteilung von *H. Sobotka*, *E. Bloch* und *D. Glick*¹⁾ bildet sich bei der trockenen Destillation von β -jonylidenessigsäurem Barium mit Bariumformiat α -Jonon.

Wir haben dieselbe Reaktion schon vor längerer Zeit ausgeführt; die Ergebnisse sind in der Dissertation von *A. Rüegger* veröffentlicht²⁾. Auch nach unseren Versuchen bildet sich bei der Destillation der beiden Bariumsalze (im Hochvakuum) ausschliesslich Jonon, aber nicht α -, sondern reines β -Jonon. Dieses wurde durch Darstellung des reinen Semicarbazons (Smp. 148°) und Phenylsemicarbazons (Smp. 171—172°) charakterisiert.

β -Jonon	Ber. C 81,27	H 10,42%
	Gef. „ 81,38	„ 10,39%
β -Jonon-semicarbazon	Ber. C 67,47	H 9,30%
	Gef. „ 67,17	„ 9,47%
β -Jonon-phenylsemicarbazon. .	Ber. C 73,84	H 8,37 N 12,92%
	Gef. „ 73,38	„ 8,05 „ 13,30%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

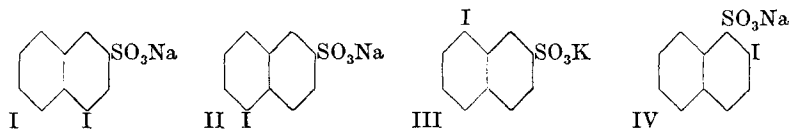
38. Contribution à l'étude des acides iodo-naphtalène-sulfoniques

par Roger Mercanton³⁾ et Henri Goldstein.

(5 II 45)

Nous décrivons la préparation de quelques dérivés des acides 4,2-, 5,2-, 8,2- et 2,1-iodo-naphtalène-sulfoniques.

Les sels alcalins suivants ont été obtenus, par réaction diazoïque, à partir des acides sulfoniques aminés correspondants:



¹⁾ Am. Soc. 65, 1961 (1943).

²⁾ Zürich 1940, S. 42ff.

³⁾ Extrait de la thèse de *Roger Mercanton*, Lausanne, 1937. Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec *M. Walter Hohenstein*.

Les autres dérivés ont été préparés d'après les méthodes habituelles.

A l'époque où nous avons entrepris cette étude¹⁾, tous ces composés étaient inconnus; l'année suivante, quelques dérivés de l'acide 2-iodo-naphtalène-1-sulfonique ont été décrits par *Cumming* et *Muir*²⁾; nos résultats concordent avec ceux de ces auteurs.

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

Afin d'éviter des répétitions, nous nous bornerons à indiquer les modes opératoires détaillés dans le cas des dérivés 4,2; sauf indication contraire, les dérivés correspondants des autres séries ont été obtenus et purifiés de la même façon et ils présentent des solubilités analogues.

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (I)

On dissout 22,3 gr. d'acide 4-amino-naphtalène-2-sulfonique³⁾ dans 100 cm³ de soude caustique n, à chaud; la solution doit être alcaline; on ajoute 8 gr. de nitrite de sodium dissous dans 20 cm³ d'eau et on introduit la solution, par petites portions et en l'espace d'un quart d'heure, dans un mélange de 24 cm³ d'acide sulfurique concentré et 100 cm³ d'eau, en agitant énergiquement et en évitant que la température dépasse 5° (l'appareil est muni d'un agitateur mécanique et plonge dans un mélange réfrigérant); puis on agite encore pendant un quart d'heure. Le diazoïque, qui précipite, est essoré et lavé avec un peu d'eau froide.

On dissout, d'autre part, 50 gr. d'iodure de sodium dans 100 cm³ d'eau, ajoute une solution froide de 16 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 20 cm³ d'eau, et introduit le diazoïque; puis on chauffe lentement au bain-marie, en agitant continuellement; à partir de 45°, il se produit un abondant dégagement d'azote; on maintient finalement la température entre 70 et 80° pendant un quart d'heure. Après refroidissement, le produit est essoré et lavé avec un peu d'eau contenant du sulfite acide de sodium. Rendement: 23 gr., soit 64%. On recristallise dans l'eau bouillante alcalinisée par la soude caustique, en présence de noir animal.

Paillettes presque incolores, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Pour l'analyse, la substance a été recristallisée à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, puis séchée à 110—120°.

5,433 mgr. subst. ont donné 1,078 mgr. Na₂SO₄
C₁₀H₆O₃ISNa Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,42%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

On dissout 70 gr. de sel de sodium dans 700 cm³ d'eau bouillante et ajoute 40 gr. de nitrate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau; on essore après refroidissement, lave avec un peu d'eau et sèche à 80°. Rendement: 70 gr., soit 79%. Le produit brut a été utilisé tel quel pour la préparation des éthers-sels.

¹⁾ Le début de notre travail date de juillet 1935.

²⁾ J. Roy. techn. Coll. 3, 562 (1936); C. 1936, II, 973.

³⁾ Autre désignation: acide 1-naphtylamine-3-sulfonique. Nous l'avons préparé d'après *Kalle*, D. R. P. 64 979 (1892), *Frdl.* 3, 425, et *Royle et Schedler*, Soc. 123, 1643 (1923), par chauffage de l'acide 1-naphtylamine-3,8-disulfonique technique avec de l'acide sulfurique à 75%; après refroidissement, nous avons éliminé une petite quantité d'acide disulfonique inaltéré, en filtrant la solution sulfurique à la trompe sur un filtre en verre poreux.

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

On chauffe à l'ébullition, à reflux, pendant une heure 22 gr. de sel d'argent, 200 cm³ de benzène sec et 10 gr. d'iodure de méthyle, puis on élimine l'iodure d'argent par filtration et évapore la solution benzénique à sec. Afin de purifier le produit brut, on dissout dans le tétrachlorure de carbone, à chaud, précipite une impureté foncée par addition d'éther de pétrole et décante rapidement; l'éther-sel cristallise par refroidissement. Rendement: 10 gr., soit 60%. On recristallise dans le tétrachlorure de carbone. — Prismes jaunâtres, fondant à 119,5°, solubles à froid dans l'acétone, le benzène, le toluène et le chloroforme, à chaud dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

4,074 mgr. ont donné 5,675 mgr. CO₂ et 1,061 mgr. H₂O

C ₁₁ H ₉ O ₃ IS	Calculé C 37,94	H 2,61%
Trouvé „	38,01	„ 2,91%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

On traite 22 gr. de sel d'argent par 12 gr. d'iodure d'éthyle, en procédant de la même manière que pour l'éther méthylique correspondant. Rendement: 12 gr., soit 66%. — Gros prismes jaunâtres, fondant à 99,5°; les solubilités dans les divers dissolvants sont analogues à celles de l'éther méthylique.

4,460 mgr. subst. ont donné 6,519 mgr. CO₂ et 1,223 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₁₁ O ₃ IS	Calculé C 39,79	H 3,06%
Trouvé „	39,89	„ 3,07%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

On mélange 50 gr. de sel de sodium, soigneusement séché et pulvérisé, avec 50 gr. de pentachlorure de phosphore; il se produit un dégagement de chaleur et la masse se liquéfie; après refroidissement, on verse le mélange, par petites portions, sur de la glace pulvérisée et broie soigneusement; après fusion de la glace, on essore, délaie à nouveau avec de l'eau glacée, essore, puis sèche sur une assiette poreuse. Rendement: 49 gr., soit 99%. On purifie en cristallisant, à plusieurs reprises, dans le tétrachlorure de carbone. — Petits prismes presque incolores, fondant à 124°, solubles à froid dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme et l'acétone, à chaud dans le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans l'éther de pétrole.

0,2632 gr. subst. ont donné 0,1746 gr. BaSO₄

C ₁₀ H ₆ O ₂ ClIS	Calculé S 9,09	Trouvé S 9,11%
--	----------------	----------------

4-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

On introduit 25 gr. de sulfochlorure, bien pulvérisé, dans un mélange de 125 cm³ d'ammoniaque concentrée et de 125 cm³ d'alcool, puis chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. On dilue ensuite avec de l'eau et laisse refroidir; l'amide cristallise. Rendement: 22 gr., soit 93%. On purifie par cristallisation dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 207°, solubles dans l'alcool chaud et l'acétone, moins facilement dans le benzène, le toluène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

0,7939 gr. subst. ont exigé 24,16 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C ₁₀ H ₈ O ₂ NIS	Calculé N 4,20	Trouvé N 4,26%
---	----------------	----------------

4-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

On introduit, par petites portions, 25 gr. de sulfochlorure en poudre fine dans 25 cm³ d'aniline, en chauffant au bain-marie; on continue le chauffage pendant une demi-heure, en remuant avec une baguette de verre. Après refroidissement, la masse est broyée avec de l'acide chlorhydrique très dilué, en excès, afin d'éliminer l'aniline, puis essorée et lavée

à l'eau. Rendement: 28 gr., soit 96%. On purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. — Petites aiguilles incolores, fondant à 171,5°, solubles à froid dans l'acétone, à chaud dans l'alcool, le benzène, le toluène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

0,9729 gr. subst. ont exigé 23,46 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C₁₆H₁₂O₂NIS Calculé N 3,42 Trouvé N 3,38%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (II).

Nous avons traité l'acide 5-amino-naphtalène-2-sulfonique¹⁾ d'après la méthode décrite pour l'isomère 4,2, mais sans isoler le diazoïque: après la diazotation, l'acide azoteux en excès a été décomposé par addition d'urée, puis la suspension du diazoïque a été introduite dans la solution sulfurique d'iodure de sodium. Rendement: 78%. — Paillettes incolores.

4,453 mgr. subst. ont donné 0,880 mgr. Na₂SO₄

C₁₀H₆O₃ISNa Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,40%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu d'après la même méthode que l'isomère 4,2. Rendement: 85%.

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Longues aiguilles jaunâtres, fondant à 97°.

5,850 mgr. subst. ont donné 8,16 mgr. CO₂ et 1,39 mgr. H₂O

C₁₁H₉O₃IS Calculé C 37,94 H 2,61%

Trouvé „ 38,06 „ 2,66%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Longues aiguilles jaunâtres, fondant à 119°.

5,911 mgr. subst. ont donné 8,61 mgr. CO₂ et 1,64 mgr. H₂O

C₁₂H₁₁O₃IS Calculé C 39,79 H 3,06%

Trouvé „ 39,75 „ 3,10%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Paillettes presque incolores, fondant à 102°.

0,2545 gr. subst. ont donné 0,1702 gr. BaSO₄

C₁₀H₆O₂ClIS Calculé S 9,09 Trouvé S 9,19%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

Paillettes incolores, fondant à 229°; les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

1,0192 gr. subst. ont exigé 30,33 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C₁₀H₈O₂NIS Calculé N 4,20 Trouvé N 4,17%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

Petits prismes incolores, fondant à 235°; les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

0,9327 gr. subst. ont exigé 22,51 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)

C₁₆H₁₂O₂NIS Calculé N 3,42 Trouvé N 3,38%

¹⁾ Autre désignation: acide 1-naphtylamine-6-sulfonique.

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de potassium (III).

On diazote 22,3 gr. d'acide 8-amino-naphtalène-2-sulfonique¹⁾ d'après le mode opératoire décrit plus haut pour l'isomère 4,2, mais en remplaçant la soude caustique par 250 cm³ de potasse caustique 0,4 n et le nitrite de sodium par 9,6 gr. de nitrite de potassium; le diazoïque est essoré, puis lavé avec un peu d'eau froide. D'autre part, on dissout 55 gr. d'iodure de potassium dans 55 cm³ d'eau, ajoute une solution froide de 17 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 25 cm³ d'eau, refroidit à 0° et filtre, afin d'éliminer le sulfate de potassium qui cristallise. Le diazoïque est introduit dans cette solution, puis on chauffe lentement au bain-marie, en agitant continuellement; déjà au-dessous de 45°, il se produit un dégagement d'azote et le diazoïque entre peu à peu en solution; on maintient finalement la température entre 70 et 80° pendant quelques minutes, puis on refroidit à 0°. Le produit, qui cristallise, est essoré, pressé sur une assiette poreuse, puis trituré avec de l'alcool et essoré à nouveau. Rendement: 19,5 gr., soit 52%. On purifie par recristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante, alcalinisée par la potasse caustique, en présence de noir animal. — Paillettes incolores, très solubles dans l'eau bouillante, moins solubles à froid.

5,026 mgr. subst. ont donné 1,168 mgr. K₂SO₄
C₁₀H₆O₃ISK Calculé K 10,50 Trouvé K 10,43%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu à partir de 70 gr. de sel de potassium dissous dans 140 cm³ d'eau bouillante et de 40 gr. de nitrate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau. Rendement: 65 gr., soit 78%.

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Petites aiguilles presque incolores, fondant à 116°.

6,126 mgr. subst. ont donné 8,46 mgr. CO₂ et 1,482 mgr. H₂O
C₁₁H₉O₃IS Calculé C 37,94 H 2,61%
 Trouvé „ 37,69 „ 2,71%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Prismes jaunâtres, fondant à 90,5°.

6,018 mgr. subst. ont donné 8,72 mgr. CO₂ et 1,604 mgr. H₂O
C₁₂H₁₁O₃IS Calculé C 39,79 H 3,06%
 Trouvé „ 39,54 „ 2,98%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Aiguilles incolores, fondant à 142°.

0,2226 gr. subst. ont donné 0,1468 gr. BaSO₄
C₁₀H₆O₂ClIS Calculé S 9,09 Trouvé S 9,06%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

Longues aiguilles incolores, fondant à 198,5°.

0,9513 gr. subst. ont exigé 28,17 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
C₁₀H₈O₂NIS Calculé N 4,20 Trouvé N 4,15%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

Paillettes incolores, fondant à 173,5°.

0,9884 gr. subst. ont exigé 23,69 cm³ HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
C₁₆H₁₂O₂NIS Calculé N 3,42 Trouvé N 3,36%

¹⁾ Autre désignation: acide 1-naphtylamine-7-sulfonique.

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium (IV).

Nous avons obtenu ce sel¹⁾ en traitant l'acide 2-amino-naphtalène-1-sulfonique d'après le mode opératoire décrit pour l'isomère 4,2. Rendement: 56%. — Paillettes incolores, très solubles dans l'eau bouillante, moins solubles à froid.

3,136 mgr. subst. ont donné 0,629 mgr. Na_2SO_4
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{ISNa}$ Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,49%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate d'argent.

Obtenu d'après la même méthode que l'isomère 4,2, mais en travaillant en solution plus concentrée. Rendement: 93%.

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate de méthyle.

Longues aiguilles faiblement jaunâtres, fondant à 95,5°.

5,673 mgr. subst. ont donné 7,92 mgr. CO_2 et 1,301 mgr. H_2O
 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{IS}$ Calculé C 37,94 H 2,61%
 Trouvé „ 38,10 „ 2,57%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate d'éthyle.

Tables allongées jaunâtres, fondant à 92,5°.

6,712 mgr. subst. ont donné 9,86 mgr. CO_2 et 1,875 mgr. H_2O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{IS}$ Calculé C 39,79 H 3,06%
 Trouvé „ 40,09 „ 3,13%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfochlorure.

Petits prismes jaunâtres, fondant à 110° (*Cumming* et *Muir* indiquent 109,5°).

0,2295 gr. subst. ont donné 0,1532 gr. BaSO_4
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClIS}$ Calculé S 9,09 Trouvé S 9,17%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfamide.

Aiguilles presque incolores, fondant à 156,5° (*Cumming* et *Muir* indiquent 154°).

0,3690 gr. subst. ont exigé 11,06 cm^3 HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NIS}$ Calculé N 4,20 Trouvé N 4,20%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfanilide.

Prismes presque incolores, fondant à 138,5°.

0,8715 gr. subst. ont exigé 20,97 cm^3 HCl 0,1 n (*Kjeldahl*)
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NIS}$ Calculé N 3,42 Trouvé N 3,37%

Nutley, N. J., Research Laboratories of *Hoffmann-La Roche* Inc. et
 Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ *Cumming* et *Muir*, loc. cit., ont préparé le sel de potassium correspondant, d'après la même méthode.