

Prom. Nr. 2249

Nitrierung von Naphthylsulfonen

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

HANSRUEDI SCHMIDHAUSER

DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER ETH

VON ZIHLSCHLACHT / TG

REFERENT: HERR PROF. DR. H. E. FIERZ-DAVID

KORREFERENT: HERR PROF. DR. J. L. BLANGEY

ZÜRICH 1953

BRUNNER & BODMER

ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei der Darstellung von 1-Naphthalinsulfochlorid konnte dank einer vorhergehenden Reinigung der Sulfonsäure eine Ausbeute von 65 % erreicht werden.
2. Es sind weiter mit Phosphorpentachlorid folgende Sulfochloride dargestellt worden : 1,5- und 1,8-Nitronaphthalin- und neu das 1,5-Tosylnaphtholsulfochlorid.
3. Sulfinsäuren wurden durch Reduktion der obigen Sulfochloride mit Natriumsulfit in bikarbonatalkalischer Lösung dargestellt.
4. Durch Kondensation mit Chloressigsäure oder Umsetzung mit Dimethylsulfat wurden aus den Natriumsulfinaten die folgenden Methylsulfone erhalten : 1-Naphthyl-, und neu 1,5-, 1,8-Nitronaphthyl- und 1,5-Tosyloxynaphthylmethyl-sulfon.
5. Durch Verseifung des Letzteren ist das 1,5-Oxynaphthyl-methyl-sulfon erhalten worden.
6. Aus den Sulfochloriden wurde durch Kondensation mit Benzol im Beisein von Ferrichlorid die folgenden Phenylsulfone dargestellt : 1-Naphthyl- und neu 1,5-Nitronaphthyl- und 1,5-Tosyloxynaphthyl-phenyl-sulfon.
7. Das 1,5-Oxynaphthyl-phenyl-sulfon ist durch Verseifung des obigen Tosylesters erhalten worden.
8. Das 1,8-Oxynaphthyl-methyl- und phenyl-sulfon wurde durch die Reaktion von Naphthosulton mit den entsprechenden Grignard'schen Verbindungen dargestellt.
9. Das Naphthyl-methyl- und phenyl-sulfon wurden erstmals nitriert, wobei die Isomeren 1,5- und 1,8-, deren Stellung durch Synthese der entsprechenden Sulfone bewiesen wurde, in folgendem Verhältnis beobachtet wurden :
beim Methylsulfon wie 35 % zu 60 % und
beim Phenylsulfon wie 38 % zu 60 %.
10. Diese Nitrosulfone sind im Gemisch der Isomeren und einzeln zu den entsprechenden Aminosulfonen reduziert worden.
11. Von diesen Aminosulfonen sind die Acetyl-derivate dargestellt worden.
12. Diese Aminosulfone sind auch einzeln und im Gemisch der Isomeren durch Verkochen mit Schwefelsäure in die entsprechenden Oxynaphthylsulfone übergeführt worden.
13. Von diesen wurden die Methyl-Derivate hergestellt.