

211. Fritz Mayer und Adolf Sieglitz: Untersuchungen und Ringschlüsse in der Reihe der Methyl-naphthaline.
(Gemeinsam mit E. Fischer, J. Hagen, R. Jung, W. Knies, C. Kohl, F. Listmann, W. Neugebauer und Th. Schulte¹⁾).

(Eingegangen am 4. April 1922.)

Für die vorliegende Untersuchung war ursprünglich als alleiniges Ziel gesetzt, die Bedingungen für die Anfügung eines fünf-gliedrigen Kohlenstoffringes an das Naphthalin zu erforschen und die Konstitution der neu entstandenen tricyclischen Gebilde aufzuklären. Die überraschende Leichtigkeit, mit welcher nach den aus der Benzol-Reihe gut bekannten Methoden die Darstellung fast beliebiger fettaromatischer Naphthalin-Abkömmlinge gelingt, hat es mit sich gebracht, daß daneben die bisher fast nur mit dem Blick auf Farbstoff-Komponenten bearbeitete Chemie des Naphthalins nach der genannten Richtung hin ausgebaut wurde.

Den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete die Einwirkung von Brom auf die Methyl-naphthaline. Bei Zimmerwärme entstehen Verbindungen²⁾, welche das Brom im Kern tragen: aus 1-Methyl-naphthalin das 1-Methyl-4-brom-naphthalin und aus 2-Methyl-naphthalin das 1-Brom-2-methyl-naphthalin. Der Konstitutionsbeweis für die erstere Verbindung ließ sich von uns durch Überführung der Magnesiumverbindung dieses Stoffes³⁾ in die zugehörige Carbonsäure und deren Abwandlung durch den Curtiusschen Abbau zu dem von R. Lesser⁴⁾ dargestellten 1-Methyl-4-amino-naphthalin erbringen. In gleicher Weise lieferte das Bromierungsprodukt des 2-Methyl-naphthalins das 2-Methyl-1-amino-naphthalin. Der für diese Verbindung von R. Lesser⁴⁾ gegebene Konstitutionsbeweis ist nicht lückenlos, wird aber ergänzt durch die Untersuchungen von F. Mayer und T. Oppenheimer⁵⁾ am 1-Nitro-2-methyl-naphthalin. Ferner gelang der Nachweis der Stellung des

¹⁾ Betreffs Einzelheiten vergl. die Dissertationen der Genannten, Frankfurt a. M. 1920—1922; dort auch der Anteil der einzelnen Mitarbeiter an der Untersuchung.

²⁾ Hierzu auch K. E. Schulze, B. 17, 1528 [1884]; O. Scherler, B. 24, 3930 [1891].

³⁾ Die Beobachtung von Scholl und Tritsch, M. 32, 800 [1911], wonach die kern-bromierten Methyl-naphthaline in reiner Form die Grignardsche Reaktion verweigern, haben wir nicht bestätigen können.

⁴⁾ A. 402, 11 [1913].

⁵⁾ B. 49, 2137 [1916]; 51, 510, 1239 [1918].

Bromatoms durch die Darstellung des 1.2-Dimethyl-naphthalins¹⁾ bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Magnesiumverbindung des 1-Brom-2-methyl-naphthalins.

Durch Oxydation erhält man aus 1-Methyl-4-brom-naphthalin die 4-Brom-naphthalin-1-carbonsäure, aus dem 1-Brom-2-methyl-naphthalin die 1-Brom-naphthalin-2-carbonsäure und aus der oben erwähnten 1-Methyl-4-naphthoesäure die zugehörige Naphthalin-1.4-dicarbonsäure. Versuche, dagegen aus der 2-Methyl-naphthalin-1-carbonsäure die zugehörige Dicarbonsäure zu erhalten, schlugen bis jetzt fehl. Da die 2-Methyl-1-naphthoesäure auch unter den üblichen Bedingungen keinen Ester bildet, somit in die Reihe der von V. Meyer als »sterisch behindert« bezeichneten Säuren zu stellen ist, so darf der Mißerfolg bei der Oxydation auch der gleichen Ursache zugeschrieben werden. Versuche, zum Vergleich die 1-Methyl-2-naphthoesäure nach dieser Richtung hin zu prüfen, sind im Gange.

Bromiert man dagegen 1- und 2-Methyl-naphthalin bei etwa 230°, so zeigt sich, daß zwar als Hauptfraktion die bekannten 1-[Brom-methyl]-naphthalin und 2-[Brom-methyl]-naphthalin entstehen, daß aber als dritte und höchste Fraktion sich bisher nicht beobachtete, später zu besprechende, zweifach bromierte Verbindungen abtrennen lassen.

Die [Brom-methyl]-naphthaline selbst sind vielfacher Umsetzungen fähig. Sie liefern in guter Ausbeute nach der Sommelettschen Reaktion²⁾ den 1- und 2-Naphthaldehyd, so daß die Darstellung auf diesem Wege die Verbindungen bequem zugänglich³⁾ macht. Die Umsetzung dieser Aldehyde mit Nitro-methan und folgende Reduktion der erhaltenen 1-Naphthyl-2-nitro-äthene, $C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, liefert die beiden Naphthyl-äthylamine, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, von denen das Amin der 1-Reihe bisher auch durch Azid-Abbau der β -[Naphthyl-1]-propionsäure, das Amin der 2-Reihe inzwischen durch Reduktion des [Naphthyl-2]-methylcyanids dargestellt wurde. Neuerdings haben wir schon weitere Umsetzungen mit den Aminen vorgenommen.

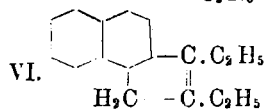
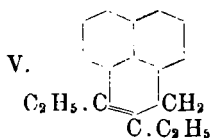
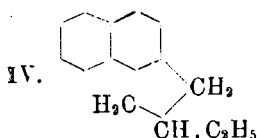
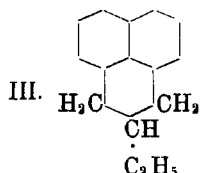
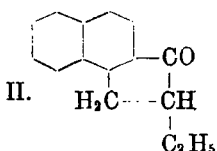
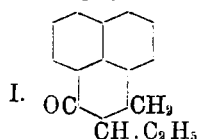
Die Acetessigester-Synthese mit den [Brom-methyl]-naphthalinen liefert bei der Säurespaltung die zugehörigen, schon bekannten Naphthyl-propionsäuren, bei der

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff konnte kürzlich von G. Schroeter, B. 51, 1601 [1918], nur durch Aufbau aus Phenäthylbromid erhalten werden. Hrn. Prof. Schroeter sind wir für eine zu Vergleichszwecken überlassene Probe zu Dank verpflichtet.

²⁾ C. r. 157, 852 [1913].

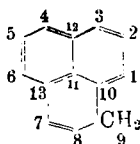
³⁾ vergl. K. Ziegler, B. 54, 739 [1921].

Keton-Spaltung die Butanone, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, welche durch Reduktion leicht in die entsprechenden Butyl-naphthaline, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, übergehen. Ebenso ließen sich Malonester-Synthesen durchführen, welche wiederum die bekannten Naphthyl-propionsäuren lieferten. Mit Hilfe der Chloride dieser Säuren konnte nun ein weiterer Ring an das Naphthalin angegliedert werden. Die Verbindung der 1-Reihe ist gelb und zersetzlich, die der 2-Reihe farblos und beständiger. Schon dieser Unterschied ließ auf eine verschiedene Konstitution schließen. Die Aufklärung gelang, als an Stelle von Malonester Äthylmalonester verwandt wurde und so äthylierte Ringketone in für die Konstitutionsermittlung genügender Menge entstanden. Bei der Oxydation ergab die gelbe Verbindung der 1-Reihe Hemimellitsäure (Benzol-1.2.3-tricarbonsäure), die farblose der 2-Reihe Mellophansäure (Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure). Demnach erweist sich die erstere als ein 8-Äthyl-[7.8-dihydro-phenal-9] (I.)¹⁾, die letztere als ein 2-Äthyl-[4.5-benzo-indanon-1] (II.).



Es ist also bei der 1-Verbindung, entgegen den Erfahrungen von F. Sachs und P. Brigl²⁾, Ringschluß nach der Peristellung,

¹⁾ Für die Bezifferung der *peri*-Abkömmlinge, welche fälschlich [vergl. auch R. Stelzner, Lit.-Reg. d. organ. Chemie, Bd. III, S. (41) Anm. 1 und S. (62) Anm. 1] *peri*-Naphthindanone genannt werden, erwachsen Schwierigkeiten. Es dürfte sich empfehlen, für die Stammverbindung den Namen Pheno-naphthalin, abgekürzt »Phenalin« und nachstehendes Bezifferungsschema [vergl. Lit.-Reg. d. organ. Chemie, Bd. III, S. (61), Formel f] einzuführen:

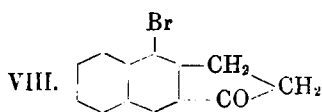
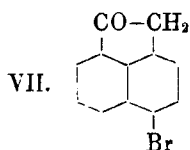


²⁾ B. 44, 2091 [1911].

bei der 2-Verbindung erwartungsgemäß die angulare und nicht die lineare Angliederung erfolgt.

Aus den Ringketonen ließen sich durch Reduktion die zugehörigen Kohlenwasserstoffe (III. und IV.) und durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid äthylierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe (V. und VI.) erhalten.

Die oben erwähnten, 2-fach gebromten Verbindungen aus den Methyl-naphthalinen wurden in ihrer Konstitution als 1-[Brom-methyl]-4-brom-naphthalin und 1-Brom-2-[brom-methyl]-naphthalin erkannt. Sie entstehen nämlich sowohl bei der Bromierung der im Kern bromierten, wie auch in der Seitenkette bromierten Methyl-naphthaline. Aus ihnen sind 4-Brom-1-naphthaldehyd und 1-Brom-2-naphthaldehyd zu erhalten, wie auch [4-Brom-naphthyl-1]-essigsäure und [1-Brom-naphthyl-2]-essigsäure. Die erstere Essigsäure liefert beim Ringschluß das 5-Brom-acenaphthenon-1 (VII.). Weiter haben wir die β -[4-Brom-naphthyl-1]-propionsäure und die β -[1-Brom-naphthyl-2]-propionsäure durch Malonester-Synthese gewinnen können. Beim Ringschluß liefert die erstere überraschenderweise unter Brom-Abspaltung das oben genannte 7.8-Dihydro-phenalon-9. Während das Brom beim Ringschluß der [Brom-naphthyl]-essigsäure erhalten bleibt, ist es hier offenbar lockerer gebunden.



Auch eine Veröffentlichung von S. Ruhemann¹⁾ bedarf hier einer Ergänzung. Ihm gelang es nicht, mit der β -[4-Methoxynaphthyl-1]-propionsäure einen Ringschluß zu erzielen, während bei Nacharbeitung dieser Umsetzung wenigstens in einer äußerst kleinen Menge abermals das [7.8-Dihydro-phenalon-9] erhalten wurde. Auch hier ist die in *para*-Stellung stehende Methoxygruppe offenbar locker gebunden. Die β -[1-Brom-naphthyl-2]-propionsäure liefert beim Ringschluß das 4-Brom-[5.6-benzo-indanon-1] (VIII.).

¹⁾ B. 53, 266 [1920].

Beschreibung der Versuche¹⁾.

A. Umsetzungen in der 1-Reihe.

1-Methyl-4-brom-naphthalin.

Die Bromierung verläuft, entgegen den Angaben von K. E. Schulze²⁾ und O. Scherler³⁾, am besten im Dunkeln. 47.4 g ($\frac{1}{3}$ Mol) 1-Methyl-naphthalin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und langsam mit 53.2 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Brom versetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung hellgelb war, und nach Verjagung des Bromwasserstoffs und des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm gingen bis 160° 10% Methyl-naphthalin, bei 160—165° 55% 1-Methyl-4-brom-naphthalin, bei 165 bis 195° 20% Isomere und bei 195—210° 10% 1-[Brom-methyl]-4-brom-naphthalin über. Der Siedepunkt vielfach fraktionierten Bromides liegt bei 162—164° (12 mm), der Schmelzpunkt des Pikrats bei 123—124°. Die Angaben von Schulze und Scherler sind dementsprechend zu berichtigen.

1-Methyl-naphthalin-4-carbonsäure.

25 g dreimal im Vakuum destilliertes Bromid wurden mit 3 g Mg und 45 ccm Äther unter Zugabe einiger Tropfen Jodäthyl in die Organomagnesiumverbindung übergeführt. Nach 2-stündigem Erwärmen wird 4 Stdn. lang in die eisgekühlte Lösung Kohlendioxyd eingeleitet, mit Schwefelsäure zersetzt und aufgearbeitet. Farblose Krystalle aus Eisessig, Schmp. 175°; Ausbeute 42%.

0.1819 g Sbst.: 0.5153 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂ (186.14). Ber. C 77.40, H 5.42.

Gef. » 77.29, » 5.58.

Der Methyl-ester siedet unter 12 mm bei 192—194°, der Äthyl-ester unter 12 mm bei 203°. Das Chlorid (aus Säure und Phosphor-pentachlorid) siedet bei 150—160° (12 mm), das Amid bildet farblose Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 193°, das Anilid ebensolche aus Benzol, Schmp. 179°.

[4-Methyl-naphthyl]-urethan.

43 g Äthylester wurden mit 20 ccm Alkohol und 50 g Hydrazin-Hydrat 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten

¹⁾ Alle aufgeführten Verbindungen sind analysiert. Zum Zwecke der Raumersparnis sind jedoch nur die wichtigen Analysen aus den Dissertationen übernommen; ebenso sind die optischen Konstanten, weil sie nur an einem kleinen Refraktometer beobachtet wurden, nicht aufgenommen worden.

²⁾ a. a. O.

³⁾ a. a. O.

schied sich das Hydrazid aus (farblose, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol: Schmp. 154°). Je 2 g Hydrazid wurden in 50 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und bei 0° 10 ccm 10-proz. Natriumnitrit-Lösung zugefügt, wobei eine Ausscheidung eintrat. In diese Mischung wurde noch etwa 10 Min. lang ein kräftiger Strom von Stickstoffdioxid eingeleitet und nach weiterem 10 Min. langem Stehen unter Verschuß mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt, der Äther abgedampft und 16 Std. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgedampft, das in der Kältemischung erstarrende Öl von der Flüssigkeit getrennt. Rötlich gefärbte Nadeln aus Ligroin, Schmp. 96° .

0.1972 g Subst.: 0.5283 g CO_2 , 0.1167 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ (229.20). Ber. C 73.33, H 6.58.

Gef. » 73.09, » 6.62.

1-Methyl-4-amino-naphthalin.

4.7 g ($\frac{1}{50}$ Mol) des Urethans wurden mit einer Lösung von 4 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Natriumhydroxyd in 50 ccm absol. Alkohol 10 Std. unter Rückfluß gekocht und die Mischung in Wasser gegossen. Der Ätherauszug wurde aufgearbeitet und das Amin in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 51° (Lesser: 51°) erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

1-Methyl-4-benzoyl-naphthalin.

20 g Methyl-naphthoylechlorid und 100 ccm thiophen freies Benzol wurden unter Umschütteln mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Umsetzung wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Nach 12-stündigem Stehen wurde aufgearbeitet. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation erstarrte. Spieße vom Schmp. $174\text{--}175^{\circ}$ (aus Benzol).

0.1244 g Subst.: 0.4003 g CO_2 , 0.0635 g H_2O .

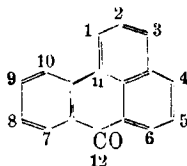
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246.20). Ber. C 87.77, H 5.73.

Gef. » 87.79, » 5.71.

4-Methyl-*peri*-benzanthron¹⁾.

4.9 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Keton wurden mit 13 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Aluminiumchlorid bei 150° 3 Std. verbacken. Die Aufarbeitung ergab oliven-

¹⁾ Bezifferung des *peri*-Benzanthrons:



farbige Stäbchen vom Schmp. 115° aus Eisessig; Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotbraun.

0.1202 g Sbst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}$ (244.19). Ber. C 88.49, H 4.95.

Gef. » 88.51, » 4.98.

4-Brom-naphthalin-1-carbonsäure.

15 g Bromid aus 1-Methyl-naphthalin wurden mit 110 g Salpetersäure (1.4) und 1200 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach Ablauf von 60 Stdn. wurde kalt filtriert, der Rückstand mit Soda ausgezogen und die aufgenommene Säure ausgefällt. Farblose Nadeln aus Eisessig; Schmp. 212° .

0.1290 g Sbst.: 0.2185 g CO_2 , 0.0323 g H_2O . — 0.1542 g Sbst.: 0.1144 g Ag Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ (251.05). Ber. C 52.61, H 2.81, Br 31.84.

Gef. » 52.56, » 2.80, » 31.58.

Der Methylester hat den Sdp. $195\text{--}200^{\circ}$ (15 mm) und den Schmp. 42° (farblose Nadeln aus Eisessig).

Naphthalin-1.4-dicarbonsäure.

7.5 g 4-Methyl-naphthalin-1-carbonsäure wurden in einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 250 ccm Wasser mit 15 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser oxydiert. Versuchsdauer 10 Min. Die Aufarbeitung ergab eine Säure vom Schmp. 288° (farblose Stäbchen aus Eisessig).

0.1282 g Sbst.: 0.3140 g CO_2 , 0.0435 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ (216.12). Ber. C 66.66, H 3.73.

Gef. » 66.81, » 3.80.

Der Dimethylester hat den Sdp. $195\text{--}197^{\circ}$ (12 mm) und den Schmp. 64° (Spieße aus Eisessig).

1-[Brom-methyl]-naphthalin.

Die Darstellung erfolgte im allgemeinen nach den Angaben von W. Wislicenus¹⁾. Je 40 g 1-Methyl-naphthalin wurden unter Bestrahlung mit der Bogenlampe bromiert, je 6 Ansätze vereinigt und dreimal destilliert. Aus 240 g 1-Methyl-naphthalin wurden bis zu 220 g von $163\text{--}175^{\circ}$ (14 mm) übergehendes Bromid erhalten. Kernbromiertes Seitenketten-Bromid erhält man hierbei etwa 14 g als Fraktion von $175\text{--}205^{\circ}$ (14 mm), die beim Abkühlen erstarrt.

¹⁾ B. 49, 2822 [1916].

Einwirkung von Acetaldehyd auf die Magnesium-Verbindung des 1-[Brom-methyl]-naphthalins.

Eine aus 22 g Bromid in 50 ccm Äther und 3 g Mg hergestellte Grignard-Lösung verbrauchte das Mg nur zum kleineren Teil. Beim Eintropfen in eine gekühlte Lösung von 5 g Acetaldehyd in 50 ccm Äther schied sich ein gelber Stoff ab. Die nach der Zersetzung erhaltene Lösung wurde mit Bisulfit geschüttelt und dann aufgearbeitet. Das zurückbleibende rötliche Öl schied Krystalle aus, die bei 161–162° schmolzen und mit α, β -Di-[naphthyl-1]-äthan identisch waren. Die alkoholische Lösung zeigt im Gegensatz zu den Angaben von Bamberger¹⁾ keine Fluorescenz, auch waren die aus Benzol erhaltenen Krystalle farblos.

0.1250 g Subst.: 0.4295 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₂₂H₁₈ (282.25). Ber. C 93.57, H 6.43.

Gef. » 93.71, » 6.71.

Acetessigester-Synthese mit 1-[Brom-methyl]-naphthalin.

Zu einer Lösung von 65 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Acetessigester in 85 ccm reinem Benzol wurden 5.8 g ($\frac{1}{4}$ Mol) Natrium in Scheiben gegeben und zu der erkalteten Lösung 55.5 g ($\frac{1}{4}$ Mol) 1-[Brom-methyl]-naphthalin zugefügt. Sodann wurde 15 Stdn. gekocht, aufgearbeitet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert: bis 202° 40 g, bis 210° 26 g, bis 222° 5 g. Fraktion II wurde mehrfach destilliert und so der [Naphthyl-1-methyl]-acetessigester vom Sdp. 204.5–206° (12 mm) in einer Ausbeute von 24 g erhalten.

0.1351 g Subst.: 0.3737 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃ (270.23). Ber. C 75.52, H 6.72.

Gef. » 75.46, » 6.85.

1-[1'-Naphthyl]-butanon-3.

23.8 g Ester wurden mit einer Lösung von 25 g Ätzkali in 90 ccm Wasser 4 Stdn. gekocht. Es wurde sodann ausgeäthert. Aus der wäßrigen Lösung wurden etwa 3 g der zugehörigen Propionsäure erhalten, der Äther enthielt das Keton vom Sdp. 186–187° (12 mm). Zur Gewinnung völlig halogenfreien Ketons ist vielfache Fraktionierung erforderlich. Ausbeute 10 g.

0.1157 g Subst.: 0.3581 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₁₄H₁₄O (198.18). Ber. C 84.81, H 7.12.

Gef. » 84.44, » 7.19.

Das Semicarbazon schmilzt bei 176–177° (aus Alkohol), das Oxim bei 89–91° (Nadeln aus Alkohol).

¹⁾ E. Bamberger und W. Lodler, B. 21, 54 [1888].

1-[Naphthyl-1']-butan.

Die Reduktion nach Clemmensen (20 g Zink, insgesamt 80 ccm Salzsäure und 6 g Keton, 12 Stdn. Erhitzungsdauer) lieferte den Kohlenwasserstoff in Form einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom Sdp. 151—152° (14 mm).

0.1116 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₄H₁₆ (184.20). Ber. C 91.24, H 8.76.

Gef. » 90.70, » 8.58.

β-[Naphthyl-1]-isobersteinsäure-diäthylester,



80 g Malonester wurden mit 100 ccm Benzol und 5.8 g Natrium versetzt und nach Bildung des Natrium-malonesters 56 g [Brom-methyl]-naphthalin zugegeben. Erhitzungsdauer 5 Stdn. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand bei 11 mm fraktioniert: bis 110° 39 g Malonester, bis 213° 17.5 g Gemisch aus Bromiden, Malonester und Umsetzungsprodukt, bis 225° 42.5 g Naphthyl-isobersteinsäure-ester. Er siedet nach einmaliger Fraktionierung bei 221° (11 mm); Ausbeute 42 g.

0.1148 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300.25). Ber. C 71.97, H 6.71.

Gef. » 72.03, » 6.97.

Die Mittelfraktion 110—213° besteht im wesentlichen aus einem im Kern bromierten Abkömmling des 1-Methyl-naphthalins, das mit dem 1-Methyl-4-brom-naphthalin nicht identisch zu sein scheint, weil die daraus durch Oxydation erhaltene Säure einen höheren Schmelzpunkt zeigt, als die entsprechende aus dem letztgenannten Bromid und auch das Pikrat sich ebenso abweichend verhält.

Nach 7-maliger Vakuum-Fraktion ging das Bromid bei 161—162° (11 mm) über.

0.2287 g Sbst.: 0.5025 g CO₂, 0.0891 g H₂O.

C₁₁H₉Br (221.05). Ber. C 59.73, H 4.10.

Gef. » 59.94, » 4.35.

Das Pikrat -- 6-mal aus Alkohol umkrystallisiert -- schmolz konstant bei 127—128°. Die Oxydation des Bromids mit Chromsäure in Eisessig-Lösung lieferte eine geringe Menge einer Brom-naphthalin-carbonsäure vom Schmp. 215—216° (Spieße aus verd. Eisessig).

21.53 mg Sbst.: 42.0 mg CO₂, 6.3 mg H₂O.

C₁₁H₇O₂Br (251.04). Ber. C 52.58, H 2.81.

Gef. » 53.18, » 3.27.

β-[Naphthyl-1]-isobersteinsäure.

Die Verseifung geschah mit Ätzkali (22 g Ester, 12 g Ätzkali, 25 ccm Wasser, 30 Min.); Ausbeute 17 g; Schmp. 160—163° (aus

Wasser). Die Säure spaltet leicht Kohlensäure ab, wie die Analysen zeigen.

0.2047 g Sbst.: 0.5200 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1971 g Sbst.: 0.5036 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄ (241.17). Ber. C 68.80, H 4.96.
Gef. » 69.30, 69.70, » 5.23, 5.31.

β-[Naphthyl-1]-propionsäure.

Diese von Brandis¹⁾ bereits erhaltene Säure entsteht aus der Isobernsteinsäure durch Erhitzen im Ölbad auf 170—180°, Schmp. 151° (Brandis: 148°) aus Benzol. Auch die unmittelbare Verseifung des Isobernsteinsäure-esters durch Kochen mit Salzsäure in Eisessig-Lösung gelingt. Ausbeute 28 g Säure aus 62 g Isobernsteinsäure-ester.

7.8-Dihydro-phenalon-9.

Die Überführung der Säure in ihr Chlorid wurde mit Thionylchlorid vorgenommen. (11 g Säure, 10 ccm dreifach destilliertes Thionylchlorid, 1/2-stündiges Erhitzen auf 60°). Siedepunkt des Säurechlorides 187° (12 mm). Säureamid: Schmp. 85° (Blättchen aus Benzol).

5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden mit 10 ccm reinem Ligroin versetzt und abgekühlt, hierzu gab man langsam 4.5 g Säurechlorid in 10 ccm Ligroin und erwärmte schwach. Schließlich wurde die Reaktion auf dem Wasserbade durch 1 1/2-stündiges Erhitzen zu Ende geführt. Nach der Zersetzung mit Eis wurde im Wasserdampf-Strom destilliert und das übergehende gelbe Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterblieb ein von Krystallen durchsetztes Öl.

Die Krystalle werden abgetrennt und bilden gelbe, stark zersetzliche Blättchen vom Schmp. 83°, der sich auf 85—86° steigern läßt. Ausbeute 1.4 g.

0.1405 g Sbst.: 0.4405 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₃H₁₀O (182.15). Ber. C 85.68, H 5.54.
Gef. » 58.53, » 5.57.

Das Oxim besteht aus farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 124—125° (aus Alkohol; Analyse siehe unten).

β-[Naphthyl-1]-α-äthyl-isobernsteinsäure-diäthylester.

Ansatz: 140 g Äthyl-malonsäure-diäthylester, 200 ccm Benzol, 11.6 g Na und 112 g [Brom-methyl]-naphthalin, Erhitzungsdauer

¹⁾ B. 22, 2156 [1889].

8 Stdn. Sdp. 227° (12 mm), Fraktion von 220 — 230° . Ausbeute 104 g.

0.1424 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0952 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.29). Ber. C 73.14, H 7.36.

Gef. » 73.00, » 7.48.

β -[Naphthyl-1]- α -äthyl-isobernsteinsäure.

Ansatz: 115 g Ester, 46 g Kali und 150 ccm Alkohol; Erhitzungsdauer drei Tage; Ausbeute 75 g; Schmp. 151 — 153° ; Nadeln aus Benzol.

0.1475 g Sbst.: 0.3804 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272.21). Ber. C 70.56, H 5.92.

Gef. » 70.36, » 5.61.

β -[Naphthyl-1]- α -äthyl-propionsäure.

18 g Isobernsteinsäure werden im Ölbad auf 150 — 160° erhitzt. Sdp. der Säure 223 — 227° (15 mm); Ausbeute 10 g.

0.1884 g Sbst.: 0.5444 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.21). Ber. C 78.91, H 7.06.

Gef. » 78.87, » 7.29.

Der Äthylester siedet bei 196 — 197° (14 mm).

8-Äthyl-[7.8-dihydro-phenalon-9] (I.).

Säurechlorid-Ansatz: 11 g Säure, 10 ccm Thionylchlorid, zum Schluß 1 Stde. bei 60° . Sdp. des Säurechlorides 188° (12 mm). Amid: Schmp. 132° .

20 g Säurechlorid, 80 ccm Ligroin, 20 g Aluminiumchlorid, zum Schluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade, Aufarbeitung durch Ausäthern nach dem Zersetzen und Vakuum-Destillation: bis 100° (18 mm) 2.5 g, bis 190° (16 mm) 3.5 g, bis 225° (16 mm) 24 g. Sdp. des reinen Phenalons 195° (15 mm), Ausbeute 19.5 g. Dickes, gelbes Öl, das allmählich dunkelrot wird.

0.1230 g Sbst.: 0.3853 g CO_2 , 0.0748 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.19). Ber. C 85.67, H 6.71.

Gef. » 85.46, » 6.81.

8-Äthyl-[7.8-dihydro-phenalin] (III.).

10 g Phenalon wurden nach Clemmensen reduziert: 25 g amalgamiertes Zink, 400 ccm Wasser und im ganzen 120 ccm konz. Salzsäure, Erhitzungsdauer 5 Tage. Sdp. 167 — 168° (16 mm). Ausbeute 6 g.

0.1210 g Sbst.: 0.4083 g CO_2 , 0.0908 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ (196.21). Ber. C 91.78, H 8.22.

Gef. » 92.06, » 8.39.

7.8-Diäthyl-phenalin (V.).

Zu einer Grignard-Lösung aus 2.1 g Mg, 50 ccm Äther, 10 g Bromäthyl wurden 13 g Phenalon in 40 ccm Äther gegeben. Nach dem Aufarbeiten Fraktionierung im Vakuum: Sdp. 185° (13 mm). Ausbeute 9.5 g gelbes, geruchloses Öl, das in der Kälte Brom addiert.

0.1313 g Sbst.: 0.4108 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ (222.23). Ber. C 91.84, H 8.16.

Gef. » 91.59, » 8.38.

Abbau des 7.8-Diäthyl-phenalins zur Hemi-mellitsäure.

10 g Phenalin, 300 ccm Wasser, 8 g Kali wurden zum Sieden erhitzt und 94 g Kaliumpermanganat innerhalb zweier Tage zugesetzt, worauf die rote Farbe bestehen blieb. Nach dem Abtrennen des Braunsteins wurde das Filtrat mit 71 g konz. Schwefelsäure (diese verdünnt) versetzt, dann eingengt und ausgeäthert. Der Rückstand des Äther-Auszugs wurde in 150 ccm Wasser gelöst und in neutraler Lösung mit 2 g Kaliumpermanganat warm oxydiert. Nach dem Abtrennen des Braunsteins und Einengen kristallisierte das Kaliumsalz der Hemi-mellitsäure aus, das in das Bariumsalz übergeführt wurde. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Abtrennen des Bariumsulfats erhielt man reine Hemi-mellitsäure. Ausbeute 0.95 g. Der Schmp. lag bei $188\text{--}189^{\circ}$ unter Erweichen bei 183° , ebenso der Schmelzpunkt eines Vergleichspräparates und der Misch-Schmelzpunkt mit diesem.

0.3208 g Sbst. verloren 0.0471 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 14.64. Gef. H_2O 14.68.

0.1107 g Sbst.: 0.2076 g CO_2 , 0.0301 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ (210.09). Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.16, » 2.80.

Darstellung von 1-Naphthaldehyd.

44 g 1-[Brom-methyl]-naphthalin und 28 g Hexamethylentetramin in 800 ccm 60-proz. Alkohol wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Es trat eine Trübung ein. Sodann wurde mit 800 ccm Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert und der Aldehyd in Äther aufgenommen. Hierauf wurde der Aldehyd in die Bisulfit-Verbindung übergeführt, diese mit $\frac{1}{3}$ des Volums Alkohol durchgerührt und gewaschen. Die Bisulfit-Verbindung wurde nun mit verd. Sodalösung zerlegt und der Aldehyd aufgearbeitet: Sdp. $150\text{--}152^{\circ}$ (13 mm). Ausbeute: 21 g = 68%, auf Bromid berechnet. Auch das Anlagerungsprodukt aus Bromid und Hexamethylentetramin ist beim Arbeiten in Chloroform-Lösung erhältlich: Schmp. unscharf $175\text{--}179^{\circ}$ (farblose Nadeln aus Alkohol).

α -[Naphthyl-1]- β -nitro-äthylen, $C_{10}H_7.CH:CH.NO_2$.

Ansatz: 10 g 1-Naphthaldehyd und 4 g Nitro-methan in 20 ccm Alkohol und 5 g 50-proz. wäßrige Kalilauge in 8 ccm Alkohol. Temperatur 5° . Ein entstehendes Öl wird abgetrennt und die Lösung in eisgekühlte Salzsäure (1:2) gegeben. Schmp. 87.5° (gelbe Nadeln aus Alkohol). Ausbeute 7.5 g.

0.1293 g Sbst.: 0.3414 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 6.8 ccm N (21° , 754 mm).

$C_{12}H_9O_2N$ (199.14). Ber. C 72.35, H 4.56, N 7.03.

Gef. » 72.08, » 4.35, » 7.33.

[Naphthyl-1]-acetaldoxim, $C_{10}H_7.CH_2.CH:N.OH$.

Dieses wird erhalten durch Reduktion mit Aluminium-amalgam (4 g in 200 ccm Äther, 10 g Aluminium, Kühlung, Dauer: 9 Stdn. bis zur Entfärbung). Die Aufarbeitung ergab 1.9 g vom Schmp. 118° . Farblose Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff; die Ausbeute steigt, wenn man nur so lange reduziert, bis eine Probe auf dem Uhrglas nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nur noch einen schwach gelb gefärbten Rückstand hinterläßt.

0.1116 g Sbst.: 0.3173 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 8.0 ccm N (28° , 760 mm).

$C_{12}H_{11}ON$ (185.16). Ber. C 77.80, H 5.98, N 7.56.

Gef. » 77.57, » 5.91, » 7.91.

β -[Naphthyl-1]-äthylamin, $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.NH_2$.

Ansatz: 2.5 g Oxim in 30 ccm Alkohol, 30 ccm Eisessig, 200 g 3-proz. Natrium-amalgam, Rühren, Reaktionsdauer: 4—5 Stdn. Zusatz von Wasser zum Lösen von Natriumacetat. Die durch Beifügen von Alkali abgeschiedene Base zeigt den Sdp. 170 — 173° (16 mm).

0.1108 g Sbst.: 0.3425 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.1053 g Sbst.: 7.4 ccm N (19° , 761 mm).

$C_{12}H_{13}N$ (171.17). Ber. C 84.17, H 7.65, N 8.19.

Gef. » 84.34, » 7.66, » 8.23.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 243 — 248° , das Acetylderivat bei 91° (farblose Nadeln aus Ligroin).

Darstellung des β -[Naphthyl-1]-äthylamins aus der β -[Naphthyl-1]-propionsäure.

11.4 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Naphthyl-propionsäure wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 12.5 g ($\frac{1}{4}$ Mol.) Hydrazin-Hydrat 2 Stdn. gekocht. Das entstandene Hydrazid wurde aus Alkohol umkrystallisiert (Nadeln vom Schmp. 125 — 126° ; Ausbeute 10 g). 12 g des Hydrazids wurden in Teilen von je 3 g mit je 20 ccm verd. Salz-

säure versetzt. Der entstandene Krystallbrei wurde in einer Kältemischung mit je 4 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung tropfenweise unter Rühren diazotiert. Nach $1\frac{1}{2}$ —2-stündigem Stehen erstarrte das ausfallende Öl. Es wurde von der Flüssigkeit befreit und in Äther aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und die Lösung nach 2-stündigem Stehen mit absol. Alkohol versetzt und der Äther abdestilliert. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde noch 2 Std. gekocht. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit heißem, niedrigsiedendem Ligroin ausgezogen, aus dem das Urethan in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 50 — 51° auskrystallisierte. Ausbeute 7 g.

0.1066 g Sbst.: 0.2897 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1052 g Sbst.: 5.0 ccm N (18° , 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (243.23). Ber. C 74.04, H 7.05, N 5.76.

Gef. » 74.12, » 7.11, » 5.56.

7 g Urethan wurden mit 14 g Ätzkali und 105 ccm Alkohol 15 Std. am Rückflußkühler gekocht. Sodann wurde vom Kaliumcarbonat abfiltriert und aufgearbeitet. Schmp. des salzsauren Salzes des Amins 245° . Ausbeute 6 g. Das daraus gewonnene Amin zeigt ebenfalls den Sdp. 168 — 170° (12 mm).

1-[Brom-methyl]-4-brom-naphthalin.

Dieses wird erhalten als Nachlauf bei der Seitenketten-Bromierung in der dritten Fraktion oder durch Bromieren des im Kerne bromierten Derivats in der Hitze an der Bogenlampe, wie oben beim 1-[Brom-methyl]-naphthalin beschrieben. Der so erhaltene Krystallbrei wird von den öligen Beimengungen durch Absaugen und Abpressen befreit und krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 103 — 104° .

0.1566 g Sbst.: 0.2690 g CO_2 , 0.0431 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 0.2510 g Ag Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2$ (299.96). Ber. C 44.03, H 2.69, Br 53.28.

Gef. » 44.31, » 2.91, » 53.50.

Ein weiterer Beweis, daß Brom in der Seitenkette steht, ist durch Bildung des [4-Brom-naphthyl-1-methyl]-äthyl-äthers vom Sdp. 185 — 187° (17 mm) beim Kochen der zweifach bromierten Verbindung mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung erbracht.

[4-Brom-naphthyl-1]-essigsäure.

Ansatz: 20 g Dibromid, 250 ccm Alkohol, 10 g Cyankalium in 12 g Alkohol und 20 ccm Wasser, Schmp. des [4-Brom-naphthyl-1]-methylecyanids: 82° (Nadeln aus Ligroin).

Verseifung: 2.5 g Nitril, 10 ccm Alkohol, 3.2 g Kali in 3.5 ccm Wasser, 4 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd, Dauer des Erhitzens: 6 Stdn. Die Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 149—150° (aus Ligroin).

0.1806 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.1025 g Ag Br.

C₁₂H₉O₂Br (265.05). Ber. C 54.35, H 3.42, Br 30.15.
Gef. » 54.33, » 3.46, » 30.06.

5-Brom-acenaphthenon-1 (VII.).

Das Chlorid der Säure entsteht aus 5 g Säure und 7 g Phosphorpentachlorid, Sdp. 110—112° (12 mm), gelbes Öl. (Amid: farblose Nadeln, Schmp. 182°.)

~ 10 g Chlorid wurden in 15 ccm Nitro-benzol gelöst und mit einer Lösung von 7 g Aluminiumchlorid in 14 g Nitro-benzol versetzt. Die Umsetzung wurde auf dem Wasserbade bei 80—90° vervollständigt. Bei der Aufarbeitung mittels Wasserdampf-Destillation ging nach dem Nitro-benzol das Brom-acenaphthenon als farblose Krystallmasse über. Schmp. 174—175°; Nadeln aus Alkohol.

3.206 mg Sbst.: 6.884 mg CO₂, 0.88 mg H₂O. — 4.668 mg Sbst.: 3.48 mg Ag Br.

C₁₂H₇OBr (247.04). Ber. C 58.32, H 2.85, Br 32.35.
Gef. » 58.58, » 3.07, » 31.73.

Das Oxim bildet Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 215—216°.

7.8-Dihydro-phenalon-9.

Ansatz: 1 g Natrium, 14 g Malonester, 200 ccm absol. Benzol, 13 g 1-[Brom-methyl]-4-brom-naphthalin in 50 g absol. Benzol. Erhitzungsdauer 16 Stdn.: β-[4-Brom-naphthyl-1]-isobornsteinsäure-diäthylester, Sdp. 237° (14 mm), Schmp. 55°, Blättchen aus Eisessig.

0.0984 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₄Br (379.16). Ber. C 56.99, H 5.05.
Gef. » 57.06, » 5.05.

10 g des Esters wurden mit 25 g Eisessig und 5 g Salzsäure 6 Stdn. gekocht. Die so in einer Umsetzung — Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung — entstehende β-[4-Brom-naphthyl-1]-propionsäure krystallisiert aus Eisessig in Blättchen vom Schmp. 148°.

0.1527 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.0816 g Ag Br.

C₁₃H₁₁O₂Br (279.08). Ber. C 55.93, H 3.97, Br 28.64.
Gef. » 55.67, » 3.91, » 28.61.

15 g Chlorid (Sdp.₁₀ 195°, 2.5 g aus 5 g Säure) wurden in 15 ccm reinem Ligroin mit 15 g Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade erst mäßig, dann stärker erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde nach der Zersetzung mit Äther aufgenommen und dann im Vakuum destilliert. Sdp.₁₀ 190—195°; Schmp. 85—86°; gelbe, zersetzliche Tafeln aus Ligroin. Ausbeute 0.9 g.

0.1234 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₁₃H₁₀O (182.15). Ber. C 85.68, H 5.53.

Gef. » 86.55, » 5.64.

Das Oxim bildet farblose Nadeln vom Schmp. 125—126°. Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Oxim ohne Depression.

3.455 mg Sbst.: 10.02 mg CO₂, 1.87 mg H₂O. — 4.089 mg Sbst.: 0.256 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₃H₁₁ON (197.18). Ber. C 79.15, H 5.62, N 7.11.

Gef. » 79.12, » 6.06, » 7.28.

4-Brom-1-naphthaldehyd.

20 g 1-[Brom-methyl]-4-brom-naphthalin wurden mit 10 g Hexamethylenetetramin in 300 ccm 60-proz. Alkohol 6 Stdn. gekocht. Der Aldehyd wurde — wie früher beim 1-Naphthaldehyd beschrieben — aufgearbeitet. Farblose Nadeln aus Methylalkohol vom Schmp. 85°, Ausbeute 4.5 g.

4.703 mg Sbst.: 9.74 mg CO₂, 1.31 mg H₂O.

C₁₁H₇OBr (253.04). Ber. C 56.19, H 3.00.

Gef. » 56.50, » 3.12.

β-[4-Brom-naphthyl-1]-acrylsäure.

Ansatz: 5 g 4-Brom-1-naphthaldehyd, 3.2 g Essigsäure-anhydrid, 1.1 g Natriumacetat. Erhitzungsdauer: 16 Stdn. auf 160—165°. Ausbeute quantitativ. Feine, hellgelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 250—251°.

0.1275 g Sbst.: 0.2645 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 0.1161 g AgBr.

C₁₃H₉O₂Br (277.06). Ber. C 56.33, H 3.27, Br 28.85.

Gef. » 56.59, » 3.56, » 28.48.

[7.8-Dihydro-phenalon-9] aus β-[4-Methoxy-naphthyl-1]-propionsäure.

Die in der Überschrift genannte Säure wurde nach der Vorschrift von Ruhemann¹⁾ dargestellt. Auf 8 g dieser Säure ließ man bei Zimmerwärme 15 ccm reines Thionylchlorid 24 Stdn. lang

¹⁾ B. 53, 268 [1920].

wirken. Das Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert und ein gelbes, zähes Öl danach übergetrieben, das in Ligroin aufgenommen wurde und mit 10 g Aluminiumchlorid der Kondensation unterworfen wurde. Nach der Zersetzung wurde mit Äther aufgearbeitet und der Rückstand des Äther-Auszugs zweimal im Vakuum ohne Rücksicht auf die Temperatur destilliert. Als Vorlauf wurde jedoch alles unter 100° Siedende abgetrennt, wodurch Spuren Ligroin entfernt wurden. In der Kältemischung krystallisierte nach 3 Tagen eine gelbe Verbindung (3 mg aus zwei solcher Ansätze) aus vom Schmp. 85—86° unter Erweichen bei 70°. Ein Vergleichspräparat von 7.8-Dihydro-phenalon-9 ergab keine Depression bei der Mischprobe.

Die Analysenwerte fielen etwas zu niedrig aus, weil das Präparat sehr zersetzlich ist und nicht ganz rein war.

3.070 mg Sbst.: 9.45 mg CO₂, 1.45 mg H₂O. — 0.14 mg = 0.45% Asche.

C₁₃H₁₀O (182.15). Ber. C 85.68, H 5.53.

Gef. » 83.97, » 5.30.

B. Umsetzungen in der 2-Reihe.

1-Brom-2-methyl-naphthalin.

Darstellung wie in der 1-Reihe, Ausbeute 70%. Mehrmalige Destillation lieferte das reine Bromid vom Sdp.₁₃ 165—170°, Sdp.₇₆₀ 290—295°. Pikrat: Schmp. 113°.

2-Methyl-naphthalin-1-carbonsäure.

Ansatz wie in der 1-Reihe, Schmp. der reinen Säure (farblose Prismen aus verd. Eisessig) 126—127°. Ausbeute 60%.

0.1029 g Sbst.: 0.2911 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂ (186.14). Ber. C 77.40, H 5.42.

Gef. » 77.17, » 5.61.

Die Säure läßt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, auch Oxydationsversuche zur Erlangung der Dicarbonsäure schlugen fehl. Über das Säurechlorid (mit Thionylchlorid, Sdp.₂₀ 170—172°) werden die Ester erhalten. Äthylester: Sdp. 180—183° (15 mm); Methylester: Sdp. 168—170° (15 mm); Amid: Schmp. 143° (aus Benzol); Anilid: Schmp. 167—168° (aus Methylalkohol).

[2-Methyl-naphthyl-1]-urethan.

Die Ester lieferten beim Kochen mit Hydrazin-Hydrat kein Hydrazid. Es entstand, als je 10 g 2-Methyl-1-naphthoylchlorid mit einer ätherischen Lösung von 5 g Hydrazin-Hydrat geschüttelt wurden. Die ausgeschiedene Masse wurde mit Wasser gewaschen, der

Rückstand bestand aus Bis-[2-methyl-1-naphthoyl]-hydrazin, Schmp. 234° aus Eisessig. In der wäßrigen Lösung befand sich neben Hydrazin-Chlorhydrat das gesuchte Hydrazid, Schmp. 164° (Würfel aus Alkohol). Je 2 g Hydrazid wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und bei 0° mit 3 ccm 10-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Nach 1-stündigem Stehen wurde die Ausscheidung abfiltriert und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde, wie bei der 1-Reihe beschrieben, weiter behandelt. Schmp. des Urethans 135° (aus Eisessig).

0.1496 g Sbst.: 8.3 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{15}O_3N$ (229.20). Ber. N 6.11. Gef. N 6.30.

1-Amino-2-methyl-naphthalin.

Das Urethan wurde wie in der 1-Reihe verseift. Das Amin wurde in die Acetylverbindung (Schmp. 188°) und die Benzoylverbindung (Schmp. 180°) übergeführt. Misch-Schmelzpunkte mit nach R. Lesser hergestellten Verbindungen zeigten keine Depression.

2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin.

Ansatz: 17 g Aluminiumchlorid, 60 ccm thiophen-freies Benzol, 10 g 2-Methyl-1-naphthoylchlorid in 20 ccm Benzol, mehrstündiges Erwärmen; nach der Aufarbeitung wurde das Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Sdp.₁₅ 240—245°, Schmp. 74° (Prismen aus Alkohol).

0.1065 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

$C_{18}H_{14}O$ (246.20). Ber. C 87.77, H 5.73.

Gef. » 87.61, » 5.75.

Die gleiche Verbindung erhält man aus 2-Methyl-naphthalin und Benzoylchlorid. (28.4 g Methyl-naphthalin, 28 g Benzoylchlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff, 53 g Aluminiumchlorid, 12 Std. stehen lassen, 30 Min. erwärmen.) Misch-Schmelzpunkt mit obigem zeigt keine Depression.

6-Methyl-benzanthron¹⁾.

Ansatz: 12 g Keton, 40 g Aluminiumchlorid, Erhitzen im Ölbad und zwar 2 Std. auf 90°, 2 Std. auf 110°, 2 Std. auf 130°. Die Aufarbeitung ergab bronzefarbene, schillernde Blättchen vom Schmp. 195° (aus Eisessig).

4.805 mg Sbst.: 15.60 mg CO₂, 2.19 mg H₂O.

$C_{18}H_{12}O$ (244.19). Ber. C 88.49, H 4.95.

Gef. » 88.57, » 5.10.

¹⁾ s. Fußnote 1, S. 1840.

1.2-Dimethyl-naphthalin.

44 g 3-mal destilliertes 1-Brom-2-methyl-naphthalin, 4.8 g Mg und 80 g Äther wurden zur Umsetzung gebracht und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 25 g Dimethylsulfat in absol. Äther versetzt. Nach der Zersetzung mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure wurde der Kohlenwasserstoff in Äther geschüttelt und das nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Öl mehrfach destilliert. Die Fraktion 130—140° (13 mm) wurde unter gewöhnlichem Druck zur Entfernung von bromhaltigen Nebenprodukten 1 Stde. mit Natrium gekocht. Sdp. des reinen Kohlenwasserstoffes (13 mm) 137°.

0.1713 g Sbst.: 0.5799 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₁₂H₁₂ (156.16). Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.32, » 7.48.

$d_4^{19.0} = 1.0118$; daraus $d_4^{20} = 1.011$.

$n_a = 1.60691$, $n_D = 1.61461$, $n_\beta = 1.63613$ bei 19.0°, $n_D^{20} = 1.6142$.

	M _a	M _D	M _β —M _a
Ber. für C ₁₂ H ₁₂ · 5	50.49	50.88	1.26
Gef.	53.27	53.81	2.05
EM	+ 2.78	+ 2.93	+ 0.79
EΣ	+ 1.78	+ 1.88	+ 63 ⁰ / ₁₀

Das Präparat stimmt im Brechungsindex gut mit dem Schröterschen Kohlenwasserstoff überein. Seine Dichte wurde etwas niedriger gefunden (Schröter: $d_4^{20} = 1.017$).

Hrn. Geh.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers sind wir für die optische Untersuchung zu außerordentlichem Dank verpflichtet.

Pikrat: Schmp. 129° (unter Entweichen bei 126°), das Schrötersche Vergleichspräparat schmolz bei 129—130°, Misch-Schmelzpunkt keine Depression.

0.1787 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₈H₁₈O₇N₃ (385.36). Ber. N 10.9. Gef. N 10.7.

2-[Brom-methyl]-naphthalin.

Die Darstellung des 2-[Brom-methyl]-naphthalins erfolgte wie in der 1-Reihe. Aus 400 g 2-Methyl-naphthalin wurden erhalten 389 g einer Fraktion vom Sdp.₁₃ 160—180°, 9 g einer Fraktion vom Sdp. 200—210° (Dibromid); die große Fraktion ergab, erneut destilliert und bei 168—172° (13 mm) aufgefangen, das gewünschte Bromid, welches auf Ton abgepreßt wurde, Ausbeute von 60—65% d. Th.

Einwirkung von Acetaldehyd auf die Magnesium-
verbindung des 2-[Brom-methyl]-naphthalins.

Ansatz und Aufarbeitung wie in der 1-Reihe. Zum Schluß wurde im Vakuum destilliert, die oberhalb 200° (30 mm) übergehende Fraktion schied Krystalle aus. Die Verbindung ist identisch mit dem von Friedmann¹⁾ hergestellten α,β -Di-[naphthyl-2]-äthan. Da bei dieser Bildungsweise die Bildung einer unsymmetrischen Verbindung ausgeschlossen ist, so erhält die Ansicht Friedmanns eine Bestätigung, daß das von Bamberger dargestellte Dinaphthyl-äthan²⁾ die unsymmetrische Verbindung sein muß. Schmp. 182° (aus Chloroform).

0.1647 g Sbst.: 0.5663 g CO₂, 0.0969 g H₂O.

C₂₂H₁₈ (282.25). Ber. C 93.57, H 6.43.

Gef. » 93.80, » 6.58.

Acetessigester-Synthese mit 2-[Brom-methyl]-
naphthalin.

Ansatz: 12 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Natrium, 200 ccm absol. Alkohol, 160 g (1 Mol) Acetessigester, 11 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Bromid. In der Aufarbeitung (4 Fraktionen) wurde aus der Fraktion 200—230° der [2-Naphthyl-methyl]-acetessigester durch weiteres Fraktionieren rein abgetrennt. Sdp.₁₃ 218—220°. Ausbeute 67 g (50%).

0.1958 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₃ (270.23). Ber. C 75.52, H 6.71.

Gef. » 75.29, » 6.53.

1-[Naphthyl-2]-butanon-3.

Ansatz: 67 g Ester, 20 g Kali, 60 ccm Methylalkohol, Erhitzungsdauer 6 Stdn. Erhalten 6 g β -[Naphthyl-2]-propionsäure und 25 g Keton, Sdp.₁₃ 190—200°. Das Öl erstarrte (Schmp. 50° aus Alkohol).

0.1842 g Sbst.: 0.5718 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₁₄H₁₄O (198.18). Ber. C 84.81, H 7.12.

Gef. » 84.69, » 7.07.

Das Oxim schmilzt bei 115—116° (Nadeln aus Alkohol), das Semicarbazon bei 173° (Nadeln aus Alkohol).

1-[Naphthyl-2']-butan.

Ansatz wie in der 1-Reihe; der Kohlenwasserstoff siedet bei 125—130° (13 mm).

¹⁾ B. 49, 1352 [1916].

²⁾ B. 21, 54 [1888].

0.1691 g Sbst.: 0.5642 g CO₂, 0.1286 g H₂O.

C₁₄H₁₆ (184.20). Ber. C 91.24, H 8.76.

Gef. » 91.02, » 8.51.

β-[Naphthyl-2]-isobornsteinsäure-diäthylester.

Ansatz und Aufarbeitung wie in der 1-Reihe, die Fraktion 200—235° (13 mm) enthält den Ester. Sdp.₁₃ 214—216°.

0.1322 g Sbst.: 0.3473 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300.25). Ber. C 71.91, H 6.71.

Gef. » 71.67, » 6.62.

Verwendet man statt Benzol Alkohol zum Ansatz, so erhält man u. a. eine Fraktion vom Sdp. 148—151° (13 mm), welche den [Naphthyl-2-methyl]-äthyl-äther, C₁₀H₇.CH₂.O.CH₂.CH₃, enthält, der sich als Nebenprodukt bildet.

0.1594 g Sbst.: 0.4914 g CO₂, 0.1053 g H₂O.

C₁₃H₁₄O (186.18). Ber. C 83.83, H 7.58.

Gef. » 84.10, » 7.39.

β-[Naphthyl-2]-isobornsteinsäure.

Die Verseifung geschah wie in der 1-Reihe. Die Säure hat den Schmp. 94—95° (Nadeln aus Benzol).

0.1653 g Sbst.: 0.4167 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄ (244.17). Ber. C 68.83, H 4.96.

Gef. » 68.77, » 3.09.

β-[Naphthyl-2]-propionsäure

wird durch Kohlensäure-Abspaltung aus der Isobornsteinsäure erhalten. Wir fanden den Schmp. 134—135° (Blättchen aus Alkohol) im Gegensatz zu Wickham¹⁾ und Gattermann²⁾, welche 129—130° angeben. Ausbeute 79%. Auch durch ein Gemisch von Eisessig und Salzsäure kann die Säure unmittelbar aus dem Isobornsteinsäure-ester erhalten werden. Das Chlorid entsteht aus der Säure mit der 3-fachen Menge dreimal destillierten Thionylchlorids, Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids unter vermindertem Druck und Erstarrenlassen des Säurechlorids. Schmp. 54° (aus Ligroin). Ausbeute 55%. Amid³⁾ Schmp. 168° (Prismen aus Alkohol).

[4.5-Benzo-indan-on-1].

5 g Säurechlorid wurden in 50 ccm heißem Ligroin gelöst und mit 3 g Aluminiumchlorid versetzt, sodann am Rückflußkühler

¹⁾ C. 1906, I, 1487.

²⁾ A. 393, 229 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 80, 188 [1909].

2—3 Stdn. erwärmt. Bei der Aufarbeitung hinterblieb als Rückstand des Ätherauszugs das Indanon in farblosen Nadeln vom Schmp. 103° (aus Ligroin). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb mit blauer Fluoreszenz. Die Ausbeute war sehr schlecht.

0.0937 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.0452 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ (182.15). Ber. C 85.68, H 5.53.

Gef. » 85.89, » 5.40.

Ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

β -[Naphthyl-2]- α -äthyl-isobbernsteinsäure-
diäthylester.

Ansatz wie in der 1-Reihe mit 112 g 2-[Brom-methyl]-naphthalin; Sdp. (13 mm) 225 — 227° . Ausbeute 120 g = 73 %, farbloses Öl.

0.2866 g Sbst.: 0.7654 g CO_2 , 0.1842 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (328.29). Ber. C 73.14, H 7.36.

Gef. » 72.86, » 7.19.

β -[Naphthyl-2]- α -äthyl-isobbernsteinsäure.

Darstellung wie in der 1-Reihe; farblose Krystalle aus Benzol vom Schmp. 150° .

0.1850 g Sbst.: 0.4765 g CO_2 , 0.0973 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (272.21). Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.27, » 5.89.

β -[Naphthyl-2]- α -äthyl-propionsäure.

Sdp. der reinen Säure 225 — 227° (13 mm); Darstellung wie in der 1-Reihe. Ausbeute 72 %.

0.2233 g Sbst.: 0.6442 g CO_2 , 0.1394 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.21). Ber. C 78.91, H 7.07.

Gef. » 78.70, » 6.99.

Der Äthylester siedet bei 195 — 196° (13 mm). Das Chlorid (mittels Thionylchlorids) ist ein schweres Öl vom Sdp.₁₃ 190 — 195° . Ausbeute fast quantitativ. Das Amid schmilzt bei 108° (Nadeln aus Benzol).

2-Äthyl-[4.5-benzo-indanon-1] (II.).

Ansatz: 5 g Säurechlorid, 20 ccm reines Ligroin, 5 g Aluminiumchlorid, Erhitzungsdauer 2—3 Stdn. Das bei der Aufarbeitung erhaltene, im Vakuum fraktionierte Öl (Sdp. 195 — 200° bei 13 mm) erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 54° ; farblose Nadeln aus Methylalkohol.

0.1573 g Sbst.: 0.4928 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₁₅H₁₄O (210.19). Ber. C 85.68, H 6.71.

Gef. » 85.47, » 6.45.

Die Darstellung des Oxims und Semicarbazons gelang nicht.

2-Äthyl-[4.5-benzo-indan] (IV.).

Ansatz und Aufarbeitung wie in der 1-Reihe beim Äthyl-dihydro-phenalin; Sdp. 157—160° (14 mm).

0.2035 g Sbst.: 0.6825 g CO₂, 0.1519 g H₂O.

C₁₅H₁₆ (196.21). Ber. C 91.78, H 8.22.

Gef. » 91.50, » 8.35.

2.3-Diäthyl-[4.5-benzo-inden] (VI.).

Ansatz und Aufarbeitung wie beim Diäthyl-phenalin; Sdp. 205—207° (16 mm).

0.1475 g Sbst.: 0.4953 g CO₂, 0.1076 g H₂O.

C₁₇H₁₈ (222.23). Ber. C 91.84, H 8.16.

Gef. » 91.61, » 8.16.

Abbau des 2.3-Diäthyl-[4.5-benzo-indanons-1] zur Mellophansäure.

1 g Indanon wurde im Bombenrohr mit 3 ccm rauchender Salpetersäure (1.51) und 1½ ccm Wasser 24 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die klare Lösung wurde mit rauchender Salpetersäure gefällt, der schwach gelb gefärbte Niederschlag aus konz. Salpetersäure dreimal umkrystallisiert. Das Präparat zeigte trotzdem noch eine schwach gelbe Färbung und schmolz bei 235° (unter Erweichen bei 233°). Eine Vergleichsprobe von Mellophansäure schmolz bei 237°, der Misch-Schmelzpunkt war nicht erniedrigt.

0.0845 g Sbst.: 0.1464 g CO₂, 0.0191 g H₂O.

C₁₀H₈O₃ (254.10). Ber. C 47.25, H 2.38.

Gef. » 47.27, » 2.53.

Darstellung des 2-Naphthaldehyds.

Ansatz: 55 g 2-[Brom-methyl]-naphthalin, 35 g Hexamethylen-tetramin in 1200 ccm 60-proz. Alkohol, Erhitzungsdauer 12 Stdn. (Wasserbad). Aufarbeitung wie in der 1-Reihe. Sdp. 155—160° (13 mm), farblose Krystalle. Schmp. 61°; Ausbeute 70—80%. Das Anlagerungsprodukt zwischen Seitenketten-Bromid und Hexamethylen-tetramin (Zersetzungspunkt 160°) bildet farblose Blättchen.

α -[Naphthyl-2]- β -nitro-äthylen.

Ansatz: 10 g Aldehyd, 20 ccm Alkohol, 4.2 g Nitro-methan, dazu 7.2 g Kali in 20 ccm Alkohol, Temperatur unter 5°. Ein entstehendes Öl wird abgetrennt, die Lösung in 10-proz. eiskalte Salzsäure gegossen. Schmp. 123° (aus Alkohol: gelbe Nadeln). Ausbeute 70%.

0.1722 g Sbst.: 0.4549 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 8.10 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₂H₉O₂N (199.14). Ber. C 72.34, H 4.56, N 7.04.

Gef. » 72.07, » 4.33, » 7.19.

[Naphthyl-2]-acetaldoxim.

Ansatz und Aufarbeitung wie in der 1-Reihe; glänzende, farblose Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff; Schmp. 120°.

0.1027 g Sbst.: 0.2927 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.0305 g Sbst.: 5.80 ccm N (27°, 758 mm).

C₁₂H₁₁ON (185.16). Ber. C 77.80, H 5.99, N 7.57.

Gef. » 77.75, » 6.11, » 7.89.

 β -[Naphthyl-2]-äthylamin.

Ansatz und Aufarbeitung wie in der 1-Reihe; Sdp. 160—165° (15 mm).

0.1337 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1389 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 767 mm).

C₁₂H₁₃N (171.17). Ber. C 84.17, H 7.65, N 8.19.

Gef. » 83.76, » 7.40, » 8.10.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 250° unter Zersetzung, das Acetyl-derivat bei 109—110° (aus Ligroin).

1-Brom-2-[brom-methyl]-naphthalin.

Dieses wird erhalten durch weiteres Bromieren des 1-Brom-2-methyl-naphthalins (44 g, Bromieren bei 240—245°, 32 g Brom in 20 Min.; Fraktionierung im Vakuum, Hauptfraktion 195—210°) oder als Nebenprodukt in den dritten Fraktionen beim Bromieren des 2-Methyl-naphthalins. Schmp. 107—108° (Nadeln aus Alkohol).

0.1732 g Sbst.: 0.2815 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 0.2573 g AgBr,

C₁₁H₈Br₂ (299.96). Ber. C 44.03, H 2.68, Br 53.29.

Gef. » 44.34, » 2.91, » 53.62.

Ein durch Bromieren des 1-Brom-2-methyl-naphthalins in der Kälte entstehendes Bromid (Schmp. 88°) trägt offenbar auch das zweite Bromatom im Kern.

[1-Brom-naphthyl-2]-methylecyanid,

wurde aus dem Dibromid und Cyankalium erhalten. Schmp. 127.5° (Nadeln aus Alkohol).

[1-Brom-naphthyl-2]-essigsäure

aus dem Nitril durch Verseifung. Schmp. 194° (Nadeln aus Eisessig). Der Methylester siedet bei $210\text{--}215^{\circ}$ (18 mm).

1-Brom-2-naphthaldehyd

läßt sich aus dem Dibromid mit Hexamethylentetramin darstellen. Schmp. 118° (Nadeln aus Eisessig). Oxim: Schmp. $164\text{--}166^{\circ}$.

1-Brom-naphthalin-2-carbonsäure

entsteht durch Oxydation des Aldehyds. Schmp. 186° (Nadeln aus Eisessig).

 β -[1-Brom-naphthyl-2]-isobernsteinsäure-diäthylester.

Ansatz: 16 g Malonester, 50 ccm Benzol, 1.1 g Natrium, 15 g 2-[Brom-methyl]-1-brom-naphthalin in 50 ccm Benzol. Sofort erstarrendes Öl; Sdp. $250\text{--}260^{\circ}$ (15 mm), Schmp. $79\text{--}80^{\circ}$ (Blättchen aus Alkohol).

0.1088 g Subst.: 0.2288 g CO_2 , 0.0448 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$ (379.16). Ber. C 56.99, H 5.05.

Gef. » 57.38, » 4.61.

 β -[1-Brom-naphthyl-2]-propionsäure.

Die durch alkalische Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung erhaltene Säure schmilzt bei 125° (Blättchen aus Alkohol).

0.1390 g Subst.: 0.2859 g CO_2 , 0.0470 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ (279.08). Ber. C 55.93, H 3.97.

Gef. » 56.11, » 3.78.

Der Methylester schmilzt bei $86\text{--}87^{\circ}$ (aus Eisessig), das Chlorid siedet bei $210\text{--}220^{\circ}$ (20 mm), das Amid schmilzt bei 164° (Nadeln aus Benzol).

4-Brom-[5.6-benzo-indanon-1] (VIII).

Ansatz: 7 g Aluminiumchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff, 5 g Säurechlorid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff, Erhitzungsdauer 2 Stdn. Schmp. 152° (aus Eisessig). Ausbeute schlecht.

0.1351 g Subst.: 0.3028 g CO_2 , 0.046 g H_2O . — 0.1931 g Subst.: 0.1379 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OBr}$ (261.06). Ber. C 59.79, H 3.47, Br 30.00.

Gef. » 59.82, » 3.72, » 30.39.

Das Oxim schmilzt unter Zersetzung bei $222\text{--}225^{\circ}$. Das durch Reduktion nach Clemmensen und Entbromung erhaltene Hydrindin vom Schmp. 92° war noch nicht ganz rein, wie die Analyse zeigte; aus Mangel an Material wurde der Versuch nicht wiederholt.

Frankfurt a. M., April 1922.