

WALTER HÜCKEL und CARL-MARTIN JENNEWEIN

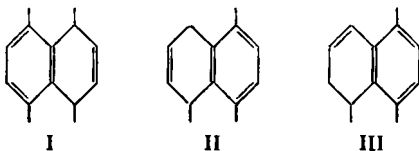
Reduktionen in flüssigem Ammoniak, XV¹⁾**Reduktion und reduzierende Methylierung von
1.4.5-Trimethyl-naphthalin und von 1.4.5.8-Tetra-
methyl-naphthalin**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. Juli 1962)

1.4.5-Trimethyl-naphthalin wird durch Natrium in flüssigem Ammoniak zu einem Gemisch von 1.4.5-Trimethyl- Δ^6 - und - Δ^7 -dihydronaphthalin reduziert. Die reduzierende Methylierung, d. h. die Umsetzung seiner Natriumverbindung mit Methylbromid, läßt nur *ein* Methyl unter Bildung von 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin in das Molekül eintreten. 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin wird auf die gleiche Weise nur zu einem Gemisch ungefähr gleicher Teile von Δ^1 - und Δ^2 -Dihydroisomerem und ebensoviel von einem leicht veränderlichen Kohlenwasserstoff, vielleicht 1.4.5.8-Tetramethyl-isotetralin, reduziert; Methyl tritt nicht in das Molekül ein.

Die Bildung von 1.4.5-Trimethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin aus 1-Methyl-naphthalin durch reduzierende Methylierung mit Natrium und Methylbromid in flüssigem Ammoniak¹⁾ zeigt, daß hierbei die α -Stellungen im nicht alkylierten Kern angegriffen werden. 1.4.5-Trimethyl-naphthalin besitzt nur mehr *eine* solche; es erhob sich somit die Frage, ob bei weiterer Alkylierung nur diese besetzt wird oder ob ein weiterer Methylrest entweder in β -Stellung eintritt oder eine α,α -gem. Dimethylgruppe schafft. Es hat sich nunmehr gezeigt, daß über die α -Alkylierung hinaus nach dem Verfahren der reduzierenden Methylierung kein weiteres Methyl eingeführt werden kann. Es entsteht zu etwa 85% das 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin (I) mit isolierter Doppelbindung, das durch sein Dibromid vom Schmp. 164.5–165° und die *RG*-Konstante der Benzopersäureoxydation, $k_{-9,7} = 1.88 \cdot 10^{-4}$ [l/Mol·sec], charakterisiert wurde. Es läßt sich zum 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin dehydrieren; seine Doppelbindung kann mit Alkoholat nicht in die konjugierte Δ^1 -Stellung verschoben werden.



1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 - und - Δ^2 -dihydronaphthalin entstehen nebeneinander in vergleichbaren Mengen beim Versuch, 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin reduzierend zu methylieren, wobei kein Methyl eintritt, sondern nur Reduktion stattfindet.

¹⁾ XIV. Mitteil.: W. HÜCKEL und C.-M. JENNEWEIN, Chem. Ber. **95**, 350 [1962].

In ungefähr der gleichen Menge wie die beiden Δ^1 - und Δ^2 -Isomeren zusammen wird ein weiterer Kohlenwasserstoff gebildet, von dem zwar erstere durch präparative Gaschromatographie abtrennbar sind, der selbst aber beim Versuch, ihn auf diese Weise rein zu erhalten, teilweise in 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin übergeht²⁾. Seine Konstitution konnte daher nicht aufgeklärt werden.

Vielleicht handelt es sich um das 1.4.5.8-Tetramethyl-isotetralin, das sich im IR-Spektrum wegen seiner voraussichtlichen Bandenarmut wenig bemerkbar machen dürfte. Es kann mit seiner Bildung infolge weitergehender Hydrierung deswegen gerechnet werden, weil trotz des Verbrauches von 2 Atomen Natrium ein Drittel des 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalins unverändert zurückgewonnen wird. Bei der präparativen Gaschromatographie müßte dann unter Rückbildung eines aromatischen Ringes eine partielle Dehydrierung stattfinden.

1.4.5-Trimethyl-naphthalin wird durch 2 Atome Natrium zu zwei Dritteln zu Δ^6 -, zu einem Drittel zu Δ^7 -1.4.5-Trimethyl-dihydronaphthalin reduziert; es wird also der am niedrigsten methylierte Ring angegriffen. Das Δ^6 -Isomere (II) läßt sich mit Natriumäthylat weitgehend, zu rund drei Vierteln, in das Δ^7 -Isomere (III) umlagern; beide Kohlenwasserstoffe konnten durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden.

1.4.5-Trimethyl- Δ^7 -dihydronaphthalin (III) hat W. L. Mosby³⁾ aus 4.5.8-Trimethyl-tetralol-(1) durch Erhitzen mit etwas Jod erhalten; es ist mit dem durch reduzierende Methylierung erhaltenen Δ^7 -Isomeren identisch. Eine denkbare Wanderung der Doppelbindung bei der Wasserabspaltung, die das Δ^5 -Isomere hätte entstehen lassen, hat nicht stattgefunden. Dies konnte durch die Kinetik der Benzopersäuretitration eines aus 73% Δ^7 - und 27% Δ^6 -Isomerem bestehenden Gemisches bewiesen werden; die von $4.15 \cdot 10^{-4}$ auf $2.05 \cdot 10^{-4}$ [l/Mol·sec] absinkende „Konstante“ (bei -10°) ist um weit mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die für das Δ^5 -Isomere zu erwartende, das als an der Doppelbindung alkylierter Kohlenwasserstoff wie das 1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalin besonders rasch oxydiert werden sollte⁴⁾.

Es ist bemerkenswert, daß die Doppelbindungsverschiebung durch Alkoholat vom Δ^6 - zum Δ^7 - und nicht zum Δ^5 -Isomeren führt, für das man wegen seiner alkylierten Doppelbindung in Analogie zu isomeren Olefinen⁵⁾ und einfachen Cycloolefinen⁶⁾ eine größere thermodynamische Stabilität erwarten sollte.

²⁾ Wir danken Herrn Dr. E. BAYER, Karlsruhe, für das Entgegenkommen, uns diese Trennung in seinem Laboratorium durchführen zu lassen.

³⁾ W. L. MOSBY, J. Amer. chem. Soc. 74, 2564 [1952].

⁴⁾ I. c. ¹⁾ S. 352, Tab. 1.

⁵⁾ Vgl. die Zusammenstellung in W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen d. organ. Chemie, 9. Aufl., S. 107, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1961.

⁶⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 396, 264 [1913]; R. B. TURNER und R. H. GARNER, J. Amer. chem. Soc. 79, 253 [1957]; 80, 1424 [1958]; G. CHIURDOGLU und Y. RYPENS, Bull. Soc. chim. belges 67, 185 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4.5-Trimethyl-naphthalin, Schmp. 59.5°, wurde nach dem früher¹⁾ beschriebenen Verfahren aus *1-Methyl-naphthalin* über das *1.4.5-Trimethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin* erhalten. Die übliche Methodik der Reduktion und der reduzierenden Methylierung in flüssigem Ammoniak muß wegen der geringen Löslichkeit des Trimethyl-naphthalins in diesem etwas abgeändert werden.

Reduzierende Methylierung des 1.4.5-Trimethyl-naphthalins: In dem auf -70° abgekühlten Reaktionsgefäß wurden 10 g feingeschnittenes Natrium mit 75 ccm Äther bedeckt; nach dem Spülen mit trockenem Stickstoff und Evakuieren wurden 500 ccm flüssiges Ammoniak einkondensiert. Nachdem das Natrium unter Rühren in Lösung gegangen war, wurde langsam eine Lösung von 34 g *1.4.5-Trimethyl-naphthalin* in 100 ccm Äther zugegeben, wobei sich eine braunrote Natriumverbindung bildete. Im Laufe einer Stde. wurden 20.9 g *Methylbromid* einkondensiert, worauf die Lösung entfärbt war (für 2 Mol berechnen sich 38 g). Nach Zusatz von überschüss. Ammoniumchlorid wurde das Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert und über Natrium destilliert: 30.7 g Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₂ 122–124°, n_D^{20} 1.5487.

Die planimetrische Auswertung des Gaschromatogramms (Beckman GC-2, 4-m-Polyglykol₄₀₀₀-Säule 30% auf Chromosorb RS, 190°, 2.45 atü H₂, Empfindlichkeit 2) ergab 80 bis 85% *1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin* (I) (Retentionszeit 38 Min.), 15–20% zweier weiterer Kohlenwasserstoffe (Retentionszeiten 21 und 26 Min.) und etwa 3% unverändertes *1.4.5-Trimethyl-naphthalin* (Retentionszeit 50 Min.). Durch frakt. Destillation über eine Drehbandkolonne wurden 12.2 g gaschromatographisch reines *1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^2 -dihydronaphthalin* (I) erhalten. Schmp. 6.5–7.5°, Sdp.₁₀ 131–132°, d_4^{20} 0.97045, n_D^{20} 1.5485. MR_D 61.01 (ber. für C₁₄H₁₈ 41¹ 60.58), EM_D +0.43.

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.45 H 9.58

UV-Spektrum: λ_{\max} 267 m μ , log ϵ 2.93 (Schulter 272 m μ , log ϵ 2.89).

Dibromid: Aus 2.0 g mit Brom in Chloroform bei -20° bereitet, 2.5 g Kristalle von rhombischem Umriß, Schmp. 164.5–165° (aus Äther).

C₁₄H₁₈Br₂ (346.1) Ber. Br 46.18 Gef. Br 46.04

Benzopersäuretitration des 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^2 -dihydronaphthalins (I) in Toluol bei -9.7° : 1.5035 g I wurden zu 100 ccm gelöst (0.0807 m). Nach dem Zusammengeben von je 50 ccm dieser Lösung und Benzopersäurestammlösung (0.0997 m) war der Ansatz an Kohlenwasserstoff 0.0383 m (aus der Titration nach vollständigem Umsatz) und an Persäure 0.0498 m (aus dem Blindversuch). Der Verbrauch an Persäure ist in ccm $n_{10}/10\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ausgedrückt.

Zeit Sek.	Persäure- verbrauch	% K.-W. umgesetzt	$k \cdot 10^4$ [l/Mol·sec]
180 · 10 ²	1.56	20.4	[2.69]
398 · 10 ²	2.29	29.9	2.05
560 · 10 ²	2.84	36.4	1.98
773 · 10 ²	3.39	44.2	1.89
998 · 10 ²	3.88	49.7	1.85
126 · 10 ³	4.34	56.7	1.82
204 · 10 ³	5.32	69.4	1.80
440 · 10 ³	6.64	85.2	1.81
Endtitration	7.66	100.0	

$k_{-9.7}$ (Mittel) $1.88 \pm 0.034 \cdot 10^{-4}$ [l/Mol·sec] (ohne den ersten Wert)

Aus dem geringen Gang der Konstanten bis zum Umsatz von etwa 40% scheint hervorzugehen, daß eine Spur von einem etwas rascher oxydierbaren Kohlenwasserstoff zugegen ist, die sich im Gaschromatogramm nicht zu erkennen gibt.

Umlagerungsversuch: 9.1 g I wurden mit einer Lösung von 8.3 g Natrium in 90 ccm absol. Äthanol 42 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Kohlenwasserstoff war gaschromatographisch einheitlich und nach dem IR-Spektrum unverändert geblieben.

Dehydrierung von I zu 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin: 30.6 g rohes I, n_D^{20} 1.5487, wurden mit 6.5 g Palladium-Asbest⁷⁾ (30% Pd) in einem schwachen Strom trockenen Stickstoffs während 10 Stdn. auf 260° erhitzt. Das über Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Akt.-St. I) durch Elution mit einem Gemisch von Äther und Petroläther (30–50°) 1:1 vorgereinigte Reaktionsprodukt, 15.5 g, schmolz bei 129–130.5°. Reinigung über das Pikrat, Schmp. 155–155.5°, und nochmalige Säulenchromatographie gab reines 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin, Schmp. 130.4 bis 130.8°.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.31 H 8.80

UV-Spektrum: λ_{\max} 296 m μ , log ϵ 3.84; 333 m μ , log ϵ 3.16; Schultern bei 263 m μ , log ϵ 2.98; 285 m μ , log ϵ 3.69; 308 m μ , log ϵ 3.75.

Die Identität mit einem nach W. L. Mosby³⁾ hergestellten Vergleichspräparat war vollkommen.

1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, aus 4.5.8-Trimethyl-tetralon-(1) nach W. L. Mosby³⁾ gewonnen, besaß folgende Eigenschaften: Sdp._{0.3} 76–80°, n_D^{20} 1.5634, n_D^{25} 1.5612 (Lit.³⁾: 1.5600). Nach dem Gaschromatogramm enthält es noch 3.6% einer Verunreinigung. Es bildet kein kristallines Dibromid. Sein IR-Spektrum ist von dem des Δ^2 -Isomeren deutlich verschieden. Von den Kohlenwasserstoffen, die dieses bei der reduzierenden Methylierung von 1.4.5-Trimethyl-naphthalin in einer Menge von 15–20% begleiten, ist keiner mit dem 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin identisch.

Benzopersäuretitration des 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalins in Toluol bei –9.6°: 1.4904 g wurden zu 100 ccm gelöst (0.0800 m). Nach dem Zusammengeben von je 50 ccm dieser Lösung und Benzopersäureestammllösung (0.0997 m) war der Ansatz an Kohlenwasserstoff 0.0390 m (aus der Titration nach vollständigem Umsatz) und 0.0498 m an Persäure (aus dem Blindversuch).

Zeit Sek.	Persäure- verbrauch	% K.-W. umgesetzt	$k \cdot 10^2$ [l/Mol·sec]
378	2.35	30.1	[2.11]
962	3.86	49.5	1.82
217·10	5.50	70.5	1.72
317·10	6.02	77.2	1.60
424·10	6.32	81.0	1.42
565·10	6.70	85.9	1.37
911·10	7.24	92.8	1.35
148·10 ²	7.58	97.2	1.33
Endtitration	7.80	100.0	
$k_{-9.6}$ (Mittel) $1.52 \pm 0.08 \cdot 10^{-2}$ [l/Mol·sec] (ohne den ersten Wert)			

Die „Konstante“ weist bis zu 80% Umsatz einen deutlichen Gang auf; es müssen etwas größere Mengen einer leichter oxydierbaren Verunreinigung zugegen sein als beim Δ^2 -Isomeren.

Versuch einer reduzierenden Methylierung des 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalins: Zu einer Lösung von 3.5 g Natrium, 400 ccm flüssigem Ammoniak und 50 ccm Äther wurde bei –70° eine Lösung von 13.8 g 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin in 400 ccm Äther unter Rühren in Stickstoffatmosphäre zugegeben. Nach 2 Stdn., während der sich eine schwache Rotfärbung

⁷⁾ N. D. ZELINSKY und P. BORISOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 150 [1924].

der Lösung nicht vertieft, wurde *Methylbromid* einkondensiert, von dem bereits 1.2 g die Lösung entfärbten (ber. für 2 Mol 14.3 g). Nach 3 Stdn. wurde mit 3 g Ammoniumchlorid zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 4.2 g nicht ganz reinen Ausgangsmaterials erhalten, die aus Äther kristallisierten. Der Rest wurde durch Chromatographie über Aluminiumoxyd (Woelm, neutral, Akt.-St. I) entfernt, wobei das flüssig bleibende Reaktionsprodukt mit Petroläther (30–50°) eluiert wurde; 6.5 g vom Sdp.₁₂ 125–128° nach der Destillation über Natrium, n_D^{20} 1.5504.

Das Gaschromatogramm (25-m-Apiezonfett-L-Kapillarsäule, 130°, 0.8 atü N₂, Empfindlichkeit 1 : 1) ergab ~27% 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin (Retentionszeit 29.5 Min.), ~23% Δ^2 -Isomeres (I) (Retentionszeit 27 Min.) und ~50% eines Kohlenwasserstoffes mit der Retentionszeit 22.5 Min. Beim Versuch, das Hauptprodukt durch präparative Gaschromatographie mit H₂ oder He als Trägergas abzutrennen, trat Zersetzung unter Vermehrung der Menge des 1.4.5.8-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalins ein. Das abgetrennte Gemisch von Δ^1 - und Δ^2 -Isomeren wurde durch das IR-Spektrum identifiziert.

Die IR-Spektren⁸⁾ werden an anderer Stelle mitgeteilt und diskutiert werden.

Reduktion von 1.4.5-Trimethyl-naphthalin zu 1.4.5-Trimethyl- Δ^6 - (II) und - Δ^7 -dihydronaphthalin (III): Aus 2.5 g Natrium unter 20 ccm Äther wurde mit 100 ccm flüssigem Ammoniak bei –70° die blaue Reduktionslösung bereitet. Zu ihr wurde allmählich eine Lösung von 8.5 g 1.4.5-Trimethyl-naphthalin in 25 ccm Äther gegeben. Die gebildete braunrote Natriumverbindung wurde nach $\frac{1}{2}$ Stde. durch 5.9 g Ammoniumchlorid zersetzt. Erhalten wurden 6.5 g über Natrium dest. Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₂ 120–122°, n_D^{20} 1.5576.

Nach dem Gaschromatogramm (Perkin-Elmer Fraktometer 116, 6-m-Polyglykol₄₀₀₀-Säule 30% auf Chromosorb RS, 190°, 2.5 atü He, Empfindlichkeit 1) sind zwei Hauptprodukte mit den Retentionszeiten 71 und 83 Min. im Verhältnis 35 : 65 entstanden; außerdem sind Spuren eines weiteren Kohlenwasserstoffes (Trimethyl-tetrahydronaphthalin (?)) und etwas unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden. Nach der Trennung durch präparative Gaschromatographie wurden die IR-Spektren aufgenommen.

Ein nach W. L. Mosby³⁾ hergestelltes Vergleichspräparat des Δ^7 -Isomeren mit den Eigenschaften Sdp._{0.02} 53–54°, n_D^{20} 1.5646, Retentionszeit 71 Min., enthielt nach dem Gaschromatogramm nicht unerhebliche Mengen an Verunreinigungen; nach der Abtrennung durch präparative Gaschromatographie war sein IR-Spektrum identisch mit dem Spektrum des bei der Reduktion zu 35% entstandenen Kohlenwasserstoffes.

Umlagerung $\Delta^6 \rightleftharpoons \Delta^7$ -Kohlenwasserstoff mit Äthylat: 3.3 g des Gemisches von 65% Δ^6 - und 35% Δ^7 -1.4.5-Trimethyl-dihydronaphthalin wurden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 20 ccm absol. Äthanol während 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Erhalten wurden 1.8 g über Natrium dest. Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₂ 109–111°, n_D^{20} 1.5624. Die planimetrische Auswertung des Gaschromatogramms ergab 73% Δ^7 - (71 Min.) und 27% Δ^6 -1.4.5-Trimethyl-dihydronaphthalin (83 Min.). Ein weiterer Kohlenwasserstoff ist nicht zugegen.

Benzopersäuretitration des Gemisches von 73% Δ^7 - und 27% Δ^6 -1.4.5-Trimethyl-dihydronaphthalin in Toluol bei –9.9°: 576 mg Kohlenwasserstoffgemisch wurden in Toluol zu 52 ccm gelöst (0.0643 m). 50 ccm dieser Lösung wurden mit gleichem Volumen Benzopersäurestammlösung (0.101 m) vereinigt. Die so erhaltene Reaktionslösung war an Kohlenwasserstoff 0.0300 m (aus der Titration nach vollständigem Umsatz) und an Persäure 0.0502 m (aus dem Blindversuch).

⁸⁾ Siehe dazu C.-M. JENNEWEIN, Dissertat. Univ. Tübingen 1962.

Zeit Sek.	Persäure- verbrauch	% K.-W. umgesetzt	$k \cdot 10^4$ [l/Mol·sec]
846·10	0.93	15.5	4.15
182·10 ²	1.68	28.0	3.95
348·10 ²	2.60	43.3	3.81
513·10 ²	3.19	53.2	3.62
758·10 ²	3.74	62.3	3.33
133·10 ³	4.45	74.2	2.84
300·10 ³	5.16	86.0	2.05
Endtitration	6.00	100.0	

$k_{-9.9}$ absinkend von 4.15 auf $2.05 \cdot 10^{-4}$ [l/Mol·sec].

Nach 10 Min. war noch kein Persäureverbrauch feststellbar.

Benzopersäuretitration des 1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalins in Toluol bei -10.5° : 606.4 mg Kohlenwasserstoff wurden in Toluol zu 52 ccm gelöst (0.0809 m). Nach dem Zusammengeben von je 50 ccm dieser Lösung und Benzopersäurestammlösung (0.0994 m) war der Ansatz an Kohlenwasserstoff 0.0407 m (aus der Titration nach vollständigem Umsatz) und an Persäure 0.0498 m (aus dem Blindversuch).

Zeit Sek.	Persäure- verbrauch	% K.-W. umgesetzt	$k \cdot 10^2$ [l/Mol·sec]
295	2.01	24.7	2.17
700	3.65	44.8	2.18
117·10	4.75	58.3	2.19
203·10	5.95	73.1	2.18
349·10	6.77	83.2	2.02
538·10	7.39	90.8	2.10
Endtitration	8.14	100.0	

$k_{-10.5}$ (Mittel) $2.14 \pm 0.03 \cdot 10^{-2}$ [l/Mol·sec]

Ergänzung zur XIV. Mitteilung: Das 1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalin aus 1-Methyl-tetralol-(1) enthält als nicht vollständig zu entfernende Verunreinigung⁹⁾ 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalin, wie sich aus seinem Kernresonanzspektrum ergab¹⁰⁾, nicht etwa 1-Methylen-tetralin. Die Doppelbindung ist also bei der Wasserabspaltung mit Jod zu einem geringen Teil in die nicht konjugierte Lage gewandert, was auch im Vergleich mit der nur teilweisen Umlagerung von Δ^6 - zu Δ^7 -Trimethyl-dihydronaphthalin (S. 446) von Interesse ist.

⁹⁾ l. c. ¹⁾ S. 351, 353.

¹⁰⁾ Für die Aufnahme und Deutung des Spektrums danken wir Herrn Dr. U. SCHÖLLKOPF, Heidelberg.