

Aceton eine Verbindung vom Smp. 140—142°, welche mit Solanidan eine Schmelzpunktserniedrigung von 10° gab. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 115° sublimiert.

$[\alpha]_D^{18} = +34,8^\circ (\pm 4^\circ) (c = 0,519)$   
2,821 mg Subst. gaben 8,725 mg CO<sub>2</sub> und 2,960 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>N Ber. C 84,52      H 11,82%  
Gef. „ 84,40      „ 11,75%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

#### 45. Über die Acetylierung von 1,2-Dimethyl-naphtalin

von Pl. A. Plattner und A. Roneo.

(9. II. 44.)

Im Zusammenhang mit Synthesen in der Phenanthrenreihe haben wir die Einführung einer Acetyl-Gruppe in das 1,2-Dimethyl-naphtalin untersucht. Man erhält dabei in recht einheitlicher Reaktion das bisher unbekannte Methyl-(1,2-dimethyl-naphyl-4)-keton. Die Acetylierung verläuft also analog wie die Bromierung<sup>1)</sup> und die Sulfurierung<sup>2)</sup> des Kohlenwasserstoffs, die beide das 1,2-Dimethyl-naphtalin in Stellung 4 angreifen.

Da diese Untersuchung nicht fortgesetzt wird, geben wir hier kurz die wichtigsten experimentellen Ergebnisse bekannt.

Einfache Darstellungsmethoden für das 1,2-Dimethyl-naphtalin wurden von Darzens<sup>3)</sup><sup>4)</sup> und von Mayer und Stieglitz<sup>5)</sup> beschrieben. Wie wir fanden, erhält man jedoch die besten Ausbeuten nach der Methode von Veselý und Štursa<sup>6)</sup>, durch Umsetzen von 1-Brom-2-methyl-naphtalin mit Lithium und nachherige Einwirkung von Dimethylsulfat. Dabei bildet sich das 1,2-Dimethyl-naphtalin in 75-proz. Ausbeute.

Bei der Acetylierung des 1,2-Dimethyl-napthalins (I) nach Friedel-Crafts wurde sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Nitrobenzol das gleiche Keton (II) erhalten; nur die Ausbeuten waren in Nitrobenzol etwas höher. Das Keton wurde durch ein Pikrat und ein Semicarbazone charakterisiert. Beide Derivate waren sofort ein-

<sup>1)</sup> C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.

<sup>2)</sup> O. Krüger und W. Schade, B. 68, 12, 15 (1935).

<sup>3)</sup> G. Darzens, C. r. 202, 74 (1936).

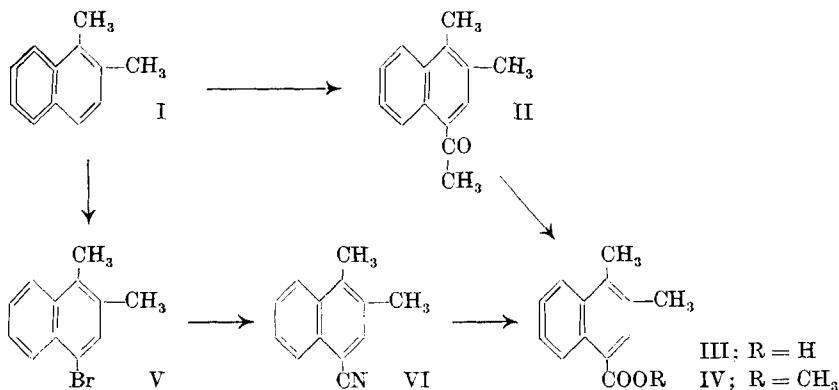
<sup>4)</sup> C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.

<sup>5)</sup> F. Mayer und A. Stieglitz, B. 55, 1835 (1922).

<sup>6)</sup> V. Veselý und F. Štursa, Coll. trav. chim. tchèques 4, 139 (1932).

heitlich; die Entstehung erheblicher Mengen Isomerer liess sich nicht nachweisen.

Um die Konstitution des so erhaltenen Ketons (II) zu sichern, wurde dieses mit Bromlauge zur entsprechenden Dimethyl-naphtoesäure (III) abgebaut, die bei  $226 - 227^{\circ}$  und deren Methylester (IV) bei  $49^{\circ}$  schmolz.



Zum Vergleich wurde die 1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4) (III) auch auf einem andern, die Stellung des Carboxyls sicherstellenden Wege bereitet. Ein geeignetes Ausgangsmaterial für diese Synthese schien uns das von *C. L. Hewett*<sup>1)</sup> durch Bromierung des 1,2-Dimethyl-naphthalins erhaltene 1,2-Dimethyl-4-brom-naphthalin (V) zu sein, dessen Konstitution durch Überführung in das von *Ruzicka* und *Ehmann*<sup>2)</sup> dargestellte 1,2,4-Trimethyl-naphthalin gesichert ist. Es gelang nicht, dieses Bromid nach der Methode von *Rosenmund* und *Struck*<sup>3)</sup> direkt in die 1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4) umzuwandeln. Hingegen konnten wir nach *J. von Braun*<sup>4)</sup> das Bromid durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid auf  $260^{\circ}$  in 1,2-Dimethyl-naphtonitril-(4) (VI) überführen. Das Nitril erwies sich als ziemlich schwer verseifbar. Durch energische alkalische Behandlung konnte die Säure schliesslich in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Dieses Präparat der Säure sowie der daraus bereitete Methylester, gaben mit den aus dem Keton erhaltenen Präparaten keine Schmelzpunktser niedrigung.

Es ist dadurch sichergestellt, dass bei der Acetylierung des 1,2-Dimethyl-naphthalins nach *Friedel-Crafts* die Acetyl-Gruppe einheitlich in die Stellung 4 des Napthalin-Kerns eintritt.

<sup>1)</sup> *C. L. Hewett*, Soc. 1940, 295.

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka* und *L. Ehmann*, Helv. 15, 145 (1932).

<sup>3)</sup> *K. Rosenmund* und *E. Struck*, B. 52, 1749 (1919).

<sup>4)</sup> *J. von Braun* und *G. Manz*, A. 488, 117 (1931); *E. Mosettig* und *J. van de Kamp*, Am. Soc. 54, 3335 (1932).

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### 1, 2-Dimethyl-naphtalin.

Zu einer Suspension von 0,7 g Lithium in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther wurde eine Lösung von 10 g 1-Brom-2-methyl-naphtalin langsam zugetropft. Anschliessend wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht bis fast alles Lithium gelöst war. Nun liess man 6 g frisch destilliertes Dimethylsulfat, in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, zutropfen, wobei das Reaktionsgemisch in heftiges Sieden geriet. Anschliessend wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht.

Die geringe Menge überschüssigen Lithiums wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, die ätherische Schicht abgetrennt und zur Zerstörung des Überschusses an Dimethylsulfat mit 15-proz. Kalialauge behandelt. Durch Destillation des Rohproduktes im Vakuum wurden 5,35 g 1,2-Dimethyl-naphtalin vom Sdp. (13 mm) 135—137° erhalten, was einer Ausbeute von 76% der Theorie entspricht.

Das Pikrat schmolz bei 129—130° und war sofort einheitlich.

#### Acetylierung des 1, 2-Dimethyl-napthalins.

15,6 g 1,2-Dimethyl-naphtalin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Röhren und Kühlen mit 26,7 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Dann wurden unter Kühlung mit Eis 8 g Acetylchlorid zugetropft. Eine deutliche Chlorwasserstoff-Entwicklung trat erst beim schwachen Erwärmen auf. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion wurde noch 3 Stunden am Rückfluss gekocht und über Nacht stehen gelassen. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand in Eis-Salzsäure eingetragen. Das ausgefallene Öl wurde in Benzol aufgenommen, die dunkelgrün gefärbte Benzollösung gewaschen und getrocknet und das Benzol verdampft. Aus dem Rückstand konnten nach zweimaliger Fraktionierung im Hochvakuum 12,8 g eines Öls vom Sdp. (0,45 mm) 142—143° erhalten werden (65% Ausbeute).

In ähnlicher Weise wurde auch eine Acetylierung in Nitrobenzol durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde Äther verwendet, wobei starke Emulsionsbildung auftrat. Nach dem Abdestillieren des Nitrobenzols im Vakuum wurden aus 15,6 g Dimethyl-naphtalin bei der Rektifikation des Reaktionsprodukts 15,2 g Keton vom Sdp. (0,3 mm) 135—137° erhalten, was einer Ausbeute von 75% entspricht.

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 134—135°.

3,908 mg Subst. gaben 8,127 mg CO<sub>2</sub> und 1,468 mg H<sub>2</sub>O

2,842 mg Subst. gaben 0,245 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 727 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,21 H 4,01 N 9,83%

Gef. „, 56,75 „, 4,20 „, 9,71%

Das Semicarbazon bildet sich bereits bei Zimmertemperatur leicht und krystallisierte in feinen Krystallen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den konstanten Schmelzpunkt von 225°.

3,903 mg Subst. gaben 10,112 mg CO<sub>2</sub> und 2,319 mg H<sub>2</sub>O

3,178 mg Subst. gaben 0,465 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 719 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 70,56 H 6,71 N 16,46%

Gef. „, 70,70 „, 6,64 „, 16,30%

Regenerierung des Ketons. Das Semicarbazon wurde durch kurzes Kochen mit Salzsäure gespalten. Das mit Äther extrahierte Keton wurde im Hochvakuum rektifiziert; Sdp. (0,3 mm) 135—137°.

3,992 mg Subst. gaben 12,403 mg CO<sub>2</sub> und 2,553 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 84,81 H 7,12%

Gef. „, 84,79 „, 7,16%

d<sub>4</sub><sup>16</sup> = 1,1048; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,6302

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Ein Teil der experimentellen Arbeit ist von Herrn F. Fleck durchgeführt worden.

Oxydation des Methyl-(1,2-dimethylnaphyl-4)-ketons zur 1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4).

3 g Keton wurden auf der Schüttelmaschine in 10 cm<sup>3</sup> Wasser emulgiert. Zu dieser Emulsion wurde Bromlauge aus 10 g Brom, 7,5 g Natriumhydroxyd und 125 g Eiswasser gegeben und während einer Stunde geschüttelt. Die neutralen Produkte wurden hierauf durch Extraktion mit Äther entfernt. Dann wurde die Säure durch Eingießen in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Natriumhydrogensulfit ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde gewaschen, getrocknet und der Äther entfernt. Die so erhaltene Säure krystallisierte aus Alkohol in Nadeln und zeigte nach der Sublimation im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 226—227°.

3,864 mg Subst. gaben 11,070 mg CO<sub>2</sub> und 2,147 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,98 H 6,04%

Gef. „, 78,18 „, 6,22%

Methylester. 120 mg Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie üblich aufgearbeitet. Der Ester wurde zweimal im Hochvakuum destilliert und so als Öl vom Sdp. (0,3 mm) 150—155° erhalten, das durch Reiben zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 49°.

5,098 mg Subst. gaben 14,650 mg CO<sub>2</sub> und 2,975 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,48 H 6,59%

Gef. „, 78,42 „, 6,53%

Herstellung der 1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4) aus dem 1,2-Dimethyl-4-brom-naphthalin.

1,2-Dimethyl-naphtonitril-(4). 3,57 g 1,2-Dimethyl-4-brom-naphthalin<sup>1)</sup> wurden mit 1,5 g Kupfer(I)-cyanid während 6 Stunden auf 260° erhitzt. Die erhaltene braune Schmelze wurde fein pulverisiert und 2 Tage lang mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms verblieben 1,9 g eines braunen Öls, das beim Erkalten krystallisierte. Dieses wurde im Hochvakuum destilliert. Das Destillat krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln, die nach Sublimieren im Hochvakuum bei 120 bis 121° schmolzen.

3,676 mg Subst. gaben 11,604 mg CO<sub>2</sub> und 2,005 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N Ber. C 86,15 H 6,12%

Gef. „, 86,15 „, 6,10%

1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4). 500 mg des obigen Nitrils wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 25-proz. alkoholischer Kalilauge 7 Stunden gekocht, dann in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure mit Salzsäure gefällt, abgenutscht und mit Wasser gewaschen.

Die neutralen Anteile (320 mg farblose Krystalle) erwiesen sich noch als stickstoffhaltig. Sie wurden erneut während 48 Stunden mit 25-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht und dann wie oben aufgearbeitet. Es liessen sich so nochmals 260 mg Säure isolieren. Diese krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die nach dem Sublimieren bei 226 bis 227° schmolzen. Sie gab mit dem aus dem Keton durch Abbau erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,768 mg Subst. gaben 10,782 mg CO<sub>2</sub> und 2,055 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,98 H 6,04%

Gef. „, 78,09 „, 6,10%

Der Methylester schmolz bei 49° und gab mit dem aus dem Keton erhaltenen Ester ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,666 mg Subst. gaben 10,524 mg CO<sub>2</sub> und 2,131 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,48 H 6,59%

Gef. „, 78,34 „, 6,50%

Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung von den Herren Hs. Gubser und W. Manser ausgeführt.

Organ.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.