

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

$$[\alpha]_D^{18} = +34,8^\circ (\pm 4^\circ) (c = 0,519^\circ)$$

2,821 mg Subst. gaben 8,725 mg CO₂ und 2,960 mg H₂O

C₂₇H₄₅N 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. Ronco.

(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-naphtyl-4)-keton. Die Acetylierung verläuft also analog wie die Bromierung¹⁾ und die Sulfurierung²⁾ 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 Darzens³⁾ und von Mayer und Stieglitz⁵⁾ beschrieben. Wie wir fanden, erhält man jedoch die besten Ausbeuten nach der Methode von Veselý und Štursa⁶⁾, 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-naphtalins (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 Semicarbazon charakterisiert. Beide Derivate waren sofort ein-

¹⁾ C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.

²⁾ O. Kruber und W. Schade, B. 68, 12, 15 (1935).

³⁾ G. Darzens, C. r. 202, 74 (1936).

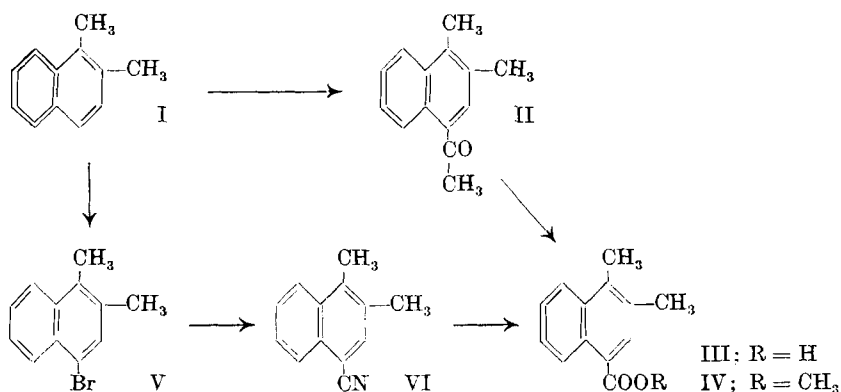
⁴⁾ C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.

⁵⁾ F. Mayer und A. Stieglitz, B. 55, 1835 (1922).

⁶⁾ 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° und deren Methylester (IV) bei 49° 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*¹⁾ durch Bromierung des 1,2-Dimethyl-naphtalins erhaltene 1,2-Dimethyl-4-brom-naphtalin (V) zu sein, dessen Konstitution durch Überführung in das von *Ruzicka* und *Ehmann*²⁾ dargestellte 1,2,4-Trimethyl-naphtalin gesichert ist. Es gelang nicht, dieses Bromid nach der Methode von *Rosenmund* und *Struck*³⁾ direkt in die 1,2-Dimethyl-naphtoesäure-(4) umzuwandeln. Hingegen konnten wir nach *J. von Braun*⁴⁾ das Bromid durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid auf 260° 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 Schmelzpunktserniedrigung.

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

¹⁾ *C. L. Hewett*, Soc. **1940**, 295.

²⁾ *L. Ruzicka* und *L. Ehmann*, Helv. **15**, 145 (1932).

³⁾ *K. Rosenmund* und *E. Struck*, B. **52**, 1749 (1919).

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

Experimenteller Teil¹⁾.

1, 2-Dimethyl-naphtalin.

Zu einer Suspension von 0,7 g Lithium in 20 cm³ 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 cm³ 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. Kalilauge 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-naphtalins.

15,6 g 1, 2-Dimethyl-naphtalin wurden in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Rühren 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 CO₂ und 1,468 mg H₂O

2,842 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C₂₀H₁₇O₃N₃ 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 CO₂ und 2,319 mg H₂O

3,178 mg Subst. gaben 0,465 cm³ N₂ (17°, 719 mm)

C₁₅H₁₇ON₃ 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 CO₂ und 2,553 mg H₂O

C₁₄H₁₄O Ber. C 84,81 H 7,12%

Gef. „ 84,79 „ 7,16%

d₄¹⁶ = 1,1048; n_D¹⁷ = 1,6302

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

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

3 g Keton wurden auf der Schüttelmaschine in 10 cm³ 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 Natriumhydrogensulfid 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 CO₂ und 2,147 mg H₂O

C₁₃H₁₂O₂ 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 CO₂ und 2,975 mg H₂O

C₁₄H₁₄O₂ 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-naphtalin.

1,2-Dimethyl-naphtonitril-(4). 3,57 g 1,2-Dimethyl-4-brom-naphtalin¹⁾ 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 CO₂ und 2,005 mg H₂O

C₁₃H₁₁N 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 cm³ 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 CO₂ und 2,055 mg H₂O

C₁₃H₁₂O₂ 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 CO₂ und 2,131 mg H₂O

C₁₄H₁₄O₂ 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.

¹⁾ C. L. Hewett, Soc. 1940, 295.