

**296. O. Brunel: Ueber  $\beta$ -Aethylnaphtalin.**

(Eingegangen am 13. Mai.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, synthetisch  $\beta$ -Methylnaphtalin und  $\beta$ -Aethylnaphtalin darzustellen. Bisher ist es mir nicht gelungen, das erstere zu erhalten. Ich habe versucht, es nach der Fittig'schen Reaktion aus  $\beta$ -Bromnaphtalin<sup>1)</sup> zu gewinnen; ferner habe ich Chlormethyl auf Naphtalin bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken lassen. Das Naphtalin wurde angegriffen, aber es gelang nicht, Methylnaphtalin zu isoliren. Auch als ich das Naphtalin, um die Einwirkung zu mässigen, in Lithion löste, erhielt ich kein Methylnaphtalin. Endlich habe ich  $\beta$ -Bromnaphtalin mit Zinkmethyl in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und die Temperatur bis 250° gesteigert; das Resultat war gleichfalls negativ.

$\beta$ -Aethylnaphtalin lässt sich dagegen aus  $\beta$ -Bromnaphtalin erhalten und gleichfalls nach der Reaktion von Friedel und Crafts darstellen.

Das zu meinen Versuchen nothwendige  $\beta$ -Bromnaphtalin habe ich durch Einwirkung von Phosphorbromid auf  $\beta$ -Naphtol dargestellt. Diese Methode gab mir bessere Resultate als die Darstellung desselben aus  $\beta$ -Naphtylamin nach Liebermann und Palm. Den Schmelzpunkt habe ich constant niedriger gefunden, als ihn diese Chemiker angeben.  $\beta$ -Bromnaphtalin schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 56—57° und nicht bei 68°. Der Siedepunkt wurde bei 277—278° beobachtet, während der des Benzophenons unter gleichen Bedingungen bei 302° lag, so dass der corrigirte Siedepunkt (bei 760 mm Druck) bei 281—282° liegt. Mit Pikrinsäure bildet  $\beta$ -Bromnaphtalin eine Verbindung, die in gelben Nadeln krystallisirt und bei 86° schmilzt.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Aethylnaphtalins wurde das Bromnaphtalin mit einem Ueberschuss Natrium und ungefähr 1 Molekül Bromäthyl am aufsteigenden Kühler auf 60° erhitzt. In dem Maasse, als die Reaktion voranging, wurde von Neuem Bromäthyl zugefügt. Es war von letzterem immer ein grosser Ueberschuss nöthig, der nicht von Anfang zugegeben wurde, da es sonst nicht möglich war, durch Erwärmen die zur Reaktion nöthige Temperatur von 60° zu erhalten.

Das Produkt wurde mit Aether ausgezogen und der Destillation unterworfen. Aus 24 g Bromnaphtalin wurden 13 g einer Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 240—270° übergang. Die Flüssigkeit wurde wiederholt fraktionirt und zuletzt über Natrium destillirt.

Das so erhaltene  $\beta$ -Aethylnaphtalin ging bei 725 mm Druck bei 248° über (Naphtalin ging unter denselben Bedingungen bei 216° und

<sup>1)</sup> Auch Jacobsen ist es mit  $\beta$ -Jodnaphtalin nicht gelungen,  $\beta$ -Methylnaphtalin zu erhalten.

Benzophenon bei 301° über); der Siedepunkt des  $\beta$ -Aethylnaphtalins liegt also bei 250—251°. Es bildet ein farbloses Oel.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.47 pCt.
H	7.69	7.54 »

In eine Kältemischung von — 19° gebracht wird es leicht fest und unterscheidet sich dadurch vom  $\alpha$ -Aethylnaphtalin. Ferner ist die Pikrinsäureverbindung charakteristisch; man erhält sie aus Alkohol in goldgelben Nadeln oder länglichen Blättchen, welche bei 69° schmelzen, während der Schmelzpunkt derjenigen des  $\alpha$ -Aethylnaphtalins bei 98° liegt.

Ich habe auch die Methode von Friedel und Crafts versucht, ohne damalige Kenntniß der Versuche von Marchetti<sup>1)</sup>. An Stelle von Chloräthyl habe ich Bromäthyl benutzt, welches den Vortheil bietet, das Naphtalin theilweise zu lösen. Man muss sehr vorsichtig erwärmen, um die direkte Zersetzung des Naphtalins durch Chloraluminium zu verhindern. Das mit Wasser ausgewaschene Produkt wurde destillirt; zuerst ging Naphtalin, dann bei 250—280° ein flüssiger Körper über. Darauf steigt die Temperatur plötzlich. Aus den höher siedenden Produkten konnte Dinaphtyl isolirt werden, welches ja auch Friedel und Crafts bei directer Einwirkung von Chloraluminium auf Naphtalin erhielten. Durch Destillation erhielt ich, wie Marchetti, einen flüssigen, bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff, der der Formel  $C_{10}H_7C_2H_5$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.36 pCt.
H	7.69	7.80 »

Marchetti hat, den mir zugänglichen Referaten in diesen Berichten und im Jahresbericht nach, sich nicht darüber ausgesprochen, ob seine Verbindung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe angehöre. Die von ihm erhaltene Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 71°) entspricht der oben beschriebenen des  $\beta$ -Aethylnaphtalins.

Dieselbe habe ich gleichfalls aus dem nach der Friedel und Crafts'schen Reaktion dargestellten Aethylnaphtalin erhalten. Ich fand den Schmelzpunkt, wie oben, bei 69°.

Ich glaube aber, dass dem so erhaltenen  $\beta$ -Aethylnaphtalin etwas  $\alpha$ -Aethylnaphtalin beigemischt ist, da dasselbe nicht wie das nach der Fittig'schen Reaktion in einer Kältemischung erstarrt. Jedenfalls ist aber das  $\beta$ -Aethylnaphtalin das Hauptprodukt.

Genf, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Chemie 1881, 366.