

## 98. Gunther Lock und Rolf Schneider: Über die Chlormethylierung des Naphthalins, II. Mittel.\*): 1.4- und 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin

(Eingegangen aus Unterach/Attersee, Oberösterreich, am 2. Mai 1951)

Es wird gezeigt, daß das bekannte Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150° die Konstitution des 1.4-Derivates besitzt. Unter den Chlormethylierungsprodukten des Naphthalins wurde ein weiteres Di-chlormethyl-Derivat vom Schmp. 173° aufgefunden, das auch durch Chlorierung von 1.5-Dimethyl-naphthalin entsteht und über das Di-oxymethyl-Derivat in Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) umgewandelt werden kann.

In einer Patentschrift<sup>1)</sup> wird die Herstellung von Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 130–140° aus Naphthalin durch Kochen mit Formalin und Salzsäure beschrieben; ein ähnliches Produkt vom Schmp. 130–145° haben später A. R. Anderson und W. F. Short<sup>2)</sup> durch Umsetzung von 1-Chlormethyl-naphthalin mit Paraformaldehyd, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Benzin erhalten. Dieses Produkt enthält 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin, denn bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid<sup>3)</sup> wird eine Naphthalin-dicarbonsäure erhalten, die durch Veresterung Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester vom Schmp. 113° (bisherige Angaben: 113–114°<sup>2,4)</sup>, 114–115°<sup>5)</sup> und 119°<sup>6)</sup>) liefert. Außerdem ist dieses Produkt mit Zink und alkohol. Salzsäure in ein Dimethyl-naphthalin-Gemisch umgewandelt worden, aus dem 1.5-Dimethyl-naphthalin vom Schmp. 80–80.5° (bisherige Angaben: 77–78°<sup>7)</sup>, 80°<sup>2,8)</sup> und 82°<sup>9)</sup>) isoliert worden ist, dessen Pikrat den Schmp. 138–139° (bisherige Angaben: 137–139°<sup>7,8)</sup> und 140°<sup>9)</sup>) zeigt. R. H. F. Manske u. A. E. Ledingham<sup>10)</sup> haben aus höher siedenden Fraktionen von Chlormethylierungs-Produkten des Naphthalins durch Kristallisation aus Benzol ein Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 144° erhalten, das sie als 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin bezeichnen, da es über ein Naphthalin-di-acetonitril und eine Naphthalin-diessigsäure in ein Dimethyl-naphthalin umgewandelt werden kann, dessen Pikrat ebenfalls den Schmp. 138° zeigt. G. Lock u. E. Walter\*) haben nach den Angaben des erwähnten Patentes der I.G.-Farbenind. A.G.<sup>1)</sup> ein Di-chlormethylierungs-Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt durch wiederholte Kristallisation aus Aceton und aus Benzol schließlich auf 150° erhöht worden ist.

In der vorliegenden Untersuchung ist aus dem durch Chlormethylierung von 1-Methyl-naphthalin leicht erhältlichen 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin\*),<sup>11)</sup> durch Chlorierung bei höherer Temperatur bis zur Aufnahme von 1 Atom Chlor 1.4-Di-chlormethyl-naphthalin hergestellt

\*) I. Mittel.: G. Lock u. E. Walter, B. 75, 1158 [1942].

<sup>1)</sup> I.G.-Farbenindustrie A.G., Franz. Pat. 695095 (C. 1931 I, 2397).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1933, 485 (C. 1933 II, 872).

<sup>3)</sup> Vergl. R. Weißgerber u. O. Kruber, B. 52, 352 [1919].

<sup>4)</sup> C. B. Radcliffe u. W. F. Short, Journ. chem. Soc. London 1931, 220 (C. 1931 I, 1609).

<sup>5)</sup> P. Moro, Gazz. chim. Ital. 26 I, 92 [1896] (C. 1896 I, 1198); J. Salkind, B. 67, 1031 [1934].

<sup>6)</sup> E. F. Bradbrook u. R. P. Linstead, Journ. chem. Soc. London 1936, 1739 (C. 1937 II, 221).

<sup>7)</sup> V. Vesely u. F. Stursa, C. 1931 II, 3473.

<sup>8)</sup> E. W. J. Butz, Journ. Amer. chem. Soc. 62, 2557 [1940] (C. 1941 I, 646).

<sup>9)</sup> O. Kruber u. A. Marx, B. 72, 1970 [1939].

<sup>10)</sup> Canad. Journ. Res. 17 Sect. B., 14 [1939] (C. 1939 I, 4037).

<sup>11)</sup> G. Darzens u. A. Levy, Compt. rend. Acad. Sciences 202, 73 [1936] (C. 1936 I, 3828).

worden, das wie das durch direkte Chlormethylierung des Naphthalins erhaltene Di-chlormethyl-naphthalin den Schmp. 150° zeigt.

Die Konstitution des 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalins ist durch Oxydation zu Naphthalin dicarbonsäure-(1.4)<sup>12)</sup> und durch Reduktion zu 1.4-Dimethyl-naphthalin ermittelt worden<sup>11)</sup>. Wir haben außerdem noch 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin durch Umsetzung mit Bleiacetat in die Acetoxy-Verbindung übergeführt, aus der durch Hydrolyse das bekannte 1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalin vom Schmp. 77°<sup>13)</sup> erhalten worden ist. Dieses Carbinol kann in geringer Ausbeute auch aus 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin durch Kochen mit Wasser, in besserer Ausbeute durch Kochen mit alkohol. Kalilauge erhalten werden. Das Carbinol kann mittels Kaliumpermanganats glatt in 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(4)<sup>14)</sup> übergeführt werden. Schließlich ist noch 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in 1.4-Dimethyl-naphthalin umgewandelt worden.

Aus diesen Ergebnissen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die von Manske u. Ledingham<sup>10)</sup> als 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin bezeichnete Verbindung tatsächlich 1.4-Di-chlormethyl-naphthalin ist. Seine Konstitution ist außerdem noch durch folgende Umsetzungen gesichert worden: Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150° (sowohl das durch Chlorierung von 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin, als auch das durch direkte Chlormethylierung von Naphthalin erhaltene Produkt) kann über das entsprechende Carbinol durch Oxydation und Veresterung in Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester vom Schmp. 67°<sup>15)</sup> übergeführt werden. Ebenso gibt das durch Chlorierung von 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin erhaltene Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150° mit Natriummalonester den bereits früher beschriebenen  $\beta,\beta'$ -Naphthylen-bis- $[\alpha$ -carboxy-propionsäure]-tetraäthylester vom Schmp. 68.5° (früher mit 66.5° angegeben)\*).

Die von R. H. F. Manske und A. E. Ledingham<sup>10)</sup> aus Di-chlormethyl-naphthalin hergestellten, als 1.5-Derivate bezeichneten und tatsächlich 1.4-Derivate darstellenden Verbindungen, das 1.4-Di-cyanmethyl-naphthalin und die Naphthalin-di-essigsäure-(1.4) haben sich als nicht völlig rein erwiesen; die von den Autoren erhaltenen Schmelzpunkte 140 bzw. 280° konnten auf 148° (korr.) bzw. 285–286° (korr.) erhöht werden. Der für diese Naphthalin-di-essigsäure und somit auch für das Di-chlormethyl-naphthalin angegebene Konstitutionsbeweis durch Decarboxylierung zu Dimethyl-naphthalin und Bestimmung des Schmelzpunkts und Misch-Schmelzpunkts des Pikrates ist nicht zwingend,

<sup>12)</sup> Da über den Schmelzpunkt der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4) ziemlich abweichende Angaben vorliegen, nämlich 290°<sup>11)</sup>, 309 (unkorr.) (R. Scholl u. H. Neumann, B. 55, 118 [1922]; F. Mayer u. A. Sieglitz, B. 55, 1835, 2940 [1922]) und 320° (korr.) (R. Robinson u. H. W. Thompson, Journ. chem. Soc. London 1932, 2015; C. 1932 II, 1781), wurde diese Carbonsäure auf verschiedenen Wegen hergestellt und der Schmp. 325° (korr., im Kupferblock) ermittelt.

<sup>13)</sup> K. Ziegler u. P. Tiemann, B. 55, 3409 [1922]; J. B. Shoesmith u. H. Rubli, Journ. chem. Soc. London 1927, 3098 (C. 1928 I, 919).

<sup>14)</sup> F. Mayer u. A. Sieglitz, B. 55, 1839 [1922]; K. Dziewonski u. M. Marusinska, C. 1939 I, 1171.

<sup>15)</sup> F. Mayer u. A. Sieglitz, B. 55, 1841 [1922] geben 64°, E. F. Bradbrook u. R. P. Linstead<sup>6)</sup> u. J. F. Walker u. N. D. Scott, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 951 [1938] (C. 1938 II, 1032), 67° bzw. 66.5° an.

da die Schmelzpunkte der Pikrate von 1.4-Dimethyl-naphthalin (Angaben: 139–144<sup>16</sup>) und von 1.5-Dimethyl-naphthalin (Angaben: 137–140<sup>7,8,9</sup>) nahe beieinander liegen und beide Pikrate miteinander gemischt keine merkliche Schmp.-Erniedrigung zeigen, so daß auf diese Weise die beiden Isomeren nicht unterschieden werden können.

Es sind daher auch die auf Grund der Konstitutionsangabe von Manske u. Ledingham<sup>20</sup>) in einer früheren Arbeit\*) als 1.5-Derivate bezeichneten Verbindungen tatsächlich 1.4-Di-acetoxymethyl- und 1.4-Di-oxymethyl-naphthalin,  $\beta,\beta'$ -[Naphthylen-(1.4)]-bis-[ $\alpha$ -carboxy-propionsäure]-tetraäthylester,  $\beta,\beta'$ -[Naphthylen-(1.4)]-bis-[ $\alpha$ -carboxy-propionsäure] und  $\beta,\beta'$ -Naphthylen-(1.4)-bis-propionsäure. Der aus der letztgenannten Verbindung durch Einwirkung von Fluorwasserstoff durch einseitigen Ringschluß sich bildenden Monocarbonsäure kommt daher die Konstitution einer „Perinaphthindanon-(1)- $\beta$ -propionsäure-(6)“ zu<sup>17)</sup>.

Im Anschluß daran ist noch versucht worden, das in dem durch Chlor-methylierung von Naphthalin erhaltenen Di-chlormethyl-naphthalin-Gemisch von A. R. Anderson u. W. F. Short<sup>2)</sup> als Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester vom Schmp. 113<sup>0</sup> nachgewiesene 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin, das bisher nicht bekannt geworden ist, herzustellen. Seine Synthese gelingt durch Chlorierung des von V. Vesely u. F. Stursa<sup>7)</sup> beschriebenen und von O. Kruber u. A. Marx<sup>9)</sup> im Steinkohlenteer aufgefundenen 1.5-Dimethyl-naphthalins. 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin schmilzt bei 173<sup>0</sup> und ist schwerer löslich als das 1.4-Isomere. Mischungen beider Isomeren zeigen starke Schmelzpunktserniedrigungen; das Eutektikum liegt bei Mischungen mit 40–45% des 1.5-Isomeren.

1.5-Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 173<sup>0</sup> kann in geringer Menge auch aus dem durch Chlormethylierung von Naphthalin erhaltenen Di-chlormethyl-naphthalin-Gemisch vom Schmp. 130–140<sup>0</sup> durch wiederholte Kristallisation aus Benzol erhalten werden, allerdings erst nach Abtrennung der Hauptmenge des rein isolierbaren 1.4-Isomeren. 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin gibt mit Kaliumacetat und Essigsäure 1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin vom Schmp. 121.5<sup>0</sup>, das zu 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin vom Schmp. 191.5<sup>0</sup> hydrolysiert werden kann. Letzteres gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) vom Schmp. 390<sup>0</sup> (korr., Zers.); Schmp. des Dimethylesters: 120<sup>0 18)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

1-Methyl-4-acetoxymethyl-naphthalin: 5 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin wurden mit 5 g Bleiacetat und 80 ccm Essigsäure 1 Stde. gekocht. Durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Abdampfen der äther. Lösung wurde ein Rückstand erhalten, der nach der Vakuumdestillation 1-Methyl-4-acetoxymethyl-naphthalin (Sdp.<sub>14</sub> 145–155<sup>0</sup>; Schmp. 41<sup>0</sup>) lieferte. Durch Kristallisation aus verd. Alkohol konnte der Schmp. auf 42.5<sup>0</sup> erhöht werden.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber.  $CH_3CO$  20.09 Gef.  $CH_3CO$  19.95, 19.99

1-Methyl-4-oxymethyl-naphthalin: a) 5 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin wurden mit 200 ccm Wasser 15 Stdn. gekocht, mit Benzol ausgeschüttelt und der Benzolrückstand mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 0.2 g Carbinol vom Schmp. 76<sup>0 13)</sup> (4% d.Th.) erhalten.

b) 3 g des Chlormethyl-Derivates wurden mit 30 g 30-proz. Kalilauge 1 Stde. gekocht. Durch Ausäthern und Vak.-Destillation wurde ein Produkt erhalten, das durch Kristal-

<sup>16)</sup> Von den zahlreichen Angaben werden nur die neuesten genannt: R. Robinson u. H. W. Thompson, Journ. chem. Soc. London 1932, 2015 (C. 1932 II, 1781); E. de Barry Barnett u. F. G. Sanders, Journ. chem. Soc. London 1933, 434 (C. 1933 II, 377), 143–144<sup>0</sup> bzw. 144<sup>0</sup>. <sup>17)</sup> Vergl. B. 77–79, 287 [1944–1946], Fußn. 8).

<sup>18)</sup> G. Lock, Monatsh. Chem. 81, 850 [1950].

lisation nicht vollständig gereinigt werden konnte. Erst nach Chromatographieren in Benzollösung und Kristallisation aus Cyclohexan wurde das Carbinol vom Schmp. 77° erhalten (1.5 g, d. s. 55% d.Th.).

c) 1-Methyl-4-acetoxymethyl-naphthalin wurde mit alkohol. Kalilauge gekocht und die Mischung mit Äther ausgeschüttelt. Kristallisation des Ätherrückstandes aus Petroläther ergab 68% d.Th. an Carbinol vom Schmp. 77°.

4-Methyl-1-naphthoesäure<sup>14)</sup>: 1 g des Carbinols wurden durch Erwärmen mit einer Lösung von 1.25 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser oxydiert, wobei sich 90% d.Th. der Carbonsäure bildeten (aus verd. Essigsäure Schmp. 175°).

1.4-Dimethyl-naphthalin<sup>11)</sup>: 3 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin wurden mit 6 g Zinkstaub und 100 ccm Essigsäure 1 Stde. gerührt, wobei völlige Lösung eintrat. Nach Versetzen mit Wasser, Ausäthern und Waschen der äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung wurden durch Destillation 2 g 1.4-Dimethyl-naphthalin vom Sdp.<sub>760</sub> 260–264° erhalten (81% d.Th.). Der Schmelzpunkt des über das Pikrat gereinigten Produktes lag bei 6.5°.

1.4-Dimethyl-naphthalin-pikrat wurde aus den Komponenten in alkohol. Lösung erhalten. Schmp. 143–144°<sup>16)</sup>; ein Misch-Schmelzpunkt mit einem auf gleiche Weise hergestellten Pikrat von 1.5-Dimethyl-naphthalin vom Schmp. 140°<sup>7,8,9)</sup> zeigte keine Erniedrigung (141.5°).

1.4-Di-chlormethyl-naphthalin: 67 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin wurden im Ölbad bei 160–180° (Badtemp.) chloriert, bis die für die Aufnahme von 1 Atom Chlor ber. Gewichtszunahme (12.0 g) erfolgt war (Dauer 5 Stdn.). Nach Einblasen von Luft zur Entfernung von Chlor und Chlorwasserstoff wurde i. Vak. destilliert: 32 g erstarrendes Destillat (Sdp.<sub>4</sub> 175–180°). Nach Kristallisation aus Cyclohexan wurde der Schmp. 150° (korr.) beobachtet, der durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr zu erhöhen war; Ausb. 23.6 g (30% d.Th.). Ein Misch-Schmelzpunkt mit einem durch Chlormethylierung von Naphthalin erhaltenen 1.4-Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150° zeigte keine Erniedrigung.

$C_{12}H_{10}Cl_2$  (249.9) Ber. C 64.05 H 4.42 Cl 31.52 Gef. C 64.02 H 4.48 Cl 31.86

Naphthalin-dicarbonensäure-(1.4). a) 3.8 g 1-Methyl-4-chlormethyl-naphthalin wurden mit 600 ccm 10-proz. Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt und innerhalb weiterer 4 Stdn. mit 12.8 g Kaliumpermanganat versetzt. Die durch Abfiltrieren vom Mangandioxyd erhaltene Lösung ergab nach dem Ansäuern 1.4 g Naphthalin-dicarbonensäure-(1.4) vom Schmp. 325° (korr., im Kupferblock<sup>12)</sup>), d. s. 32.5% d.Theorie. Sie wurde mit überschüss. Thionylchlorid mehrere Stdn. gekocht, die Lösung i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Methanol gekocht, wobei 0.8 g Naphthalin-dicarbonensäure-(1.4)-dimethylester vom Schmp. 67° (50% d.Th.)<sup>15)</sup> gebildet wurden.

Zur Kontrolle wurde 1.4-Dicyan-naphthalin<sup>6)</sup> hergestellt, das durch Sublimation i. Hochvak. und folgende Kristallisation aus Alkohol unter Zusatz von Kohle in farblosen Kristallen vom Schmp. 211° (korr.)<sup>18)</sup> erhalten wurde. Durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure wurde eine Dicarbonensäure vom Schmp. 313° erhalten, die nach Reinigung über das Chlorid und den Methylester (Schmp. 67°) ebenfalls den Schmp. 325° (korr., aus Nitrobenzol) zeigte.

b) 5 g durch Chlormethylierung von Naphthalin erhaltenes 1.4-Dichlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150° wurden mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das Reaktionsprodukt mit 10 g Kaliumpermanganat in der Wärme oxydiert. Es wurden 1.35 g Dicarbonensäure neben wenig verharzten Stoffen erhalten. Die Dicarbonensäure wurde wie oben über das Chlorid in Naphthalin-dicarbonensäure-(1.4)-dimethylester vom Schmp. 67° umgewandelt.

c) Dasselbe Ausgangsprodukt wie unter b) wurde nach früheren Angaben<sup>\*)</sup> über 1.4-Di-acetoxymethyl-naphthalin (Schmp. 79.5°) in 1.4-Di-oxymethyl-naphthalin

<sup>18)</sup> Bisherige Angaben 206°, uncorr. (R. Scholl u. H. Neumann, B. 55, 120 [1922] und 208° (Fußn. 6)).

(Schmp. 127°) übergeführt und 1 g dieses Carbinols mit 2.5 g Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung oxydiert; es wurden 0.9 g Naphthalin-dicarbonssäure-(1.4) erhalten. Durch Veresterung mit Diazomethan oder alkohol. Salzsäure wurde ebenfalls der Dimethylester vom Schmp. 67° erhalten. Die daraus durch Hydrolyse erhaltene Dicarbonssäure zeigte den Schmp. 325° (korr.).

$\beta,\beta$ -[Naphthylen-(1.4)]-bis- $[-\alpha$ -carboxy-propionsäure]-tetraäthylester wurde auf die bereits früher angegebene Weise hergestellt und zeigte den Schmp. und Misch-Schmp. 68.5° (bisher mit 66.5° angegeben)\*).

1.4-Di-cyanmethyl-naphthalin: 5 g 1.4-Di-chlormethyl-naphthalin wurden mit 3.5 g Kaliumcyanid, 4 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol 4 Stdn. gekocht. Nach Versetzen mit Wasser, Filtrieren und Umkristallisieren wurde aus Chloroform 1.4-Di-cyanmethyl-naphthalin vom Schmp. 147° erhalten, das nach Kristallisation aus Aceton den Schmp. 148° hatte. Ein Misch-Schmp. mit dem bei 150° schmelzenden Ausgangsprodukt zeigte starke Erniedrigung.

$C_{14}H_{10}N_2$  (206.2) Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.58 Gef. C 81.53 H 5.11 N 13.65

Naphthylen-(1.4)-di-essigsäure: 2.65 g des Nitrils wurden mit einer Mischung von 20 ccm Schwefelsäure (d 1.84), 20 ccm Wasser und 20 ccm Essigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurden 2.8 g Carbonsäure vom Schmp. 285–286° (korr.) (89% d. Th.) abfiltriert; der Schmelzpunkt konnte durch Kristallisation aus Methanol nicht mehr erhöht werden.

$C_{14}H_{12}O_4$  (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 69.05 H 5.16

1.5-Di-chlormethyl-naphthalin. a) Aus 1.5-Dimethyl-naphthalin: 8 g dieses Kohlenwasserstoffes (Schmp. 82°; Pikrat, Schmp. 140°)<sup>20</sup> wurden im Ölbad bei 170 bis 190° chloriert, bis die für die Aufnahme von 2 Atomen Chlor ber. Gewichtszunahme erreicht war (3.47 g, anstatt 3.53 g). Das Reaktionsprodukt wurde vom Chlorwasserstoff befreit, i. Hochvak. destilliert und das Destillat aus Cyclohexan kristallisiert (2.15 g vom Schmp. 163°). Durch Kochen mit Äthylalkohol, Einengen der Lösung zur Kristallisation und mehrfaches Umkristallisieren aus Cyclohexan wurde schließlich der Schmp. 173° erreicht (0.005 g).

b) Aus Di-chlormethyl-naphthalin-Gemisch: 190 g eines Gemisches vom Schmp. 130–135°, wie es bei der Chlormethylierung des Naphthalins nach Umkristallisieren aus Benzol anfällt, ergaben nach einer Kristallisation aus Cyclohexan 118 g (Schmp. 132°), nach einer weiteren 83 g (Schmp. 135°). Die folgenden Kristallisationen wurden jeweils mit der 10fachen Menge Benzol durchgeführt. Die 1. Kristallisation ergab 35 g (Schmp. 146°), eine weitere 21 g 1.4-Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 150°. Die gesammelten Mutterlaugen wurden durch Einengen zur Kristallisation gebracht: 80 g (Schmp. 133°). Diese 80 g wurden 2 mal aus Benzol kristallisiert und gaben 43 g (Schmp. 133°) und 18 g (Schmp. 133°). Diese letzte Fraktion wurde in heißem Benzol gelöst und über Nacht allmählich auf Raumtemperatur erkalten gelassen, wobei 3.4 g vom Schmp. 155° auskristallisierten; eine neuerliche Kristallisation ergab 1.7 g (Schmp. 170°) und eine weitere 1.2 g 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin vom Schmp. 173°. Eine weitere Erhöhung des Schmelzpunkts konnte nicht mehr beobachtet werden. Ein Misch-Schmelzpunkt zwischen den nach a) und b) erhaltenen Produkten vom Schmp. 173° zeigte keine Erniedrigung.

$C_{12}H_{10}Cl_2$  (224.9) Ber. C 64.05 H 4.42 Cl 31.52 Gef. C 64.29 H 4.41 Cl 31.05

Misch-Schmelzpunkte von 1.4- und 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin

Gehalt an 1.4-Isomerem .....	100%	66%	60%	50%	45%	40%	33%	0%
Schmelzpunkt .....	150°	140°	130°	131.5°	135°	149°	159°	173°

1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin: 1 g 1.5-Di-chlormethyl-naphthalin (Schmp. 173°) wurde mit 1 g Kaliumacetat und 4 ccm Essigsäure 2 Stdn. gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und Benzol geschüttelt und die Benzol-

<sup>20</sup>) Für die freundliche Überlassung von 1.5-Dimethyl-naphthalin sind wir Hrn. Dr. O. Kruber (Duisburg-Meiderich) zu Dank verpflichtet.

lösung abgedampft. Der Rückstand ergab nach Kristallisation aus Cyclohexan und aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 121.5° (Ausb. 0.9 g).

$C_{16}H_{16}O_4$  (273.3) Ber.  $COCH_3$  31.62 Gef.  $COCH_3$  32.05

1.5-Di-oxymethyl-naphthalin: 0.8 g 1.5-Di-acetoxymethyl-naphthalin wurden durch 2stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge (2 g Kaliumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 5 ccm Äthylalkohol) hydrolysiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit heißem Alkohol bis zur vollständigen Lösung versetzt und abgekühlt: 0.4 g vom Schmp. 191.5° (korr.). Aus der Mutterlauge wurde 1 g 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin (Schmp. 191.5°) erhalten.

$C_{18}H_{12}O_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.71 H 6.58

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester: 0.4 g 1.5-Di-oxymethyl-naphthalin wurden bei 60–70° mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser oxydiert und 0.2 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5) (Schmp. 390°, korr., Zers.) erhalten. Die Dicarbonsäure wurde wie oben beschrieben mit Thionylchlorid, dann mit Methanol behandelt; es entstanden 0.16 g Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester vom Schmp. und Misch-Schmp. 120°<sup>4)</sup>.

### 99. Rudolf Tschesche und Friedhelm Korte: Über Pteridine, IV. Mittel.\*): Zur Konstitution des Chrysopterins und Mesopterins

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 7. Mai 1951)

Es wird die Isolierung des 9-Methyl-xanthopterins aus *Gonepteryx rhamni* ♀ beschrieben und die Identität mit Chrysopterin wahrscheinlich gemacht. Mesopterin ist möglicherweise nur ein verunreinigtes Isoxanthopterin.

In Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Pteridine, ihre Bedeutung, Bildung und Abbau in Organismen, schien es uns wichtig, auch den Aufbau einiger Vertreter dieser Gruppe von Naturstoffen zu klären, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Während Leukopterin, Xanthopterin, Isoxanthopterin<sup>1)</sup>, Erythropterin<sup>2)</sup> und das wahrscheinlich als ein Sekundärprodukt bei der Aufarbeitung anzusehende Pterorhodin<sup>3)</sup> in ihrer Konstitution bekannt sind, ist die Natur des Chrysopterins und Mesopterins, die von C. Schöpf und E. Becker<sup>4)</sup> aus den Flügeln von *Gonepteryx rhamni* isoliert wurden, noch offen.

Wir arbeiteten nun 140 g (die Flügel von ungefähr 17000 Faltern) von *Gonepteryx rhamni* ♀<sup>5)</sup> auf ihre Pigmentbestandteile hin auf. Unser besonderes Augenmerk galt dabei dem 9-Methyl-xanthopterin, welches als Vorstufe

\*) III. Mittel.: B. 84, 579 [1951].

1) R. Purmann, Angew. Chem. 56, 253 [1943].

2) R. Tschesche u. F. Korte, B. 84, 77 [1951].

3) P. B. Russell, R. Purmann, W. Schütt u. G. H. Hitchings, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 3412 [1949].

4) A. 507, 266 [1933], 524, 49 [1936].

5) Wir sind Hrn. Prof. C. Schöpf für die Überlassung des kostbaren Materials zu großem Dank verpflichtet.