

299. Walter Hückel und Erwin Vevera: Reduktionen in flüssigem Ammoniak VIII¹⁾: Naphtholäther, 1-Methyl-naphthalin. Methylierungen in flüssigem Ammoniak

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 14. Juni 1956)

β -Naphthol-methyläther liefert nach dem Verfahren von Hückel und Bretschneider als Hauptprodukt Δ^1 -Dihydronaphthol-methyläther, der auch bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht. α -Naphthol-methyläther, zum erstenmal rein erhalten, gibt nur wenig α -Tetralon neben Naphthalin und Δ^2 -Dihydronaphthalin. — 1-Methyl-naphthalin wird zur Δ^2 -Dihydroverbindung reduziert, die mit Alkoholat in die Δ^1 -Verbindung umgelagert werden konnte. Die Dinatriumverbindungen von Naphthalin und 1-Methyl-naphthalin werden in flüssigem Ammoniak durch Methylbromid dimethyliert; es entstehen dabei 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin bzw. 1.2.4-Tri-methyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, die leicht zu den entsprechenden methylierten Naphthalinen dehydriert werden können.

Phenoläther sind in großer Anzahl mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol von A. J. Birch²⁾ und Mitarbeitern umgesetzt worden. Da es Birch darauf ankam, sonst schwer zugängliche Ketone auf diesem Wege für Synthesen zu gewinnen, sind die primär zu erwartenden Dihydroverbindungen, Enoläther von Ketonen, in keinem Falle rein isoliert, vielmehr gleich zu Ketonen hydrolysiert worden, und auch diese sind nicht immer vollständig gereinigt und in ihrer Konstitution aufgeklärt worden. Das Verfahren von Hückel und Bretschneider, bei dem zuerst in flüssigem Ammoniak eine Dinatrium-Additionsverbindung hergestellt wird, die dann durch einen Protonendonator zersetzt wird, ist bei Phenoläthern bisher noch nicht angewendet worden.

In der vorliegenden Arbeit sind α - und β -Naphthol-methyläther nach diesem Verfahren behandelt worden. Bei Anwendung von 2 Atomen Natrium pro Mol. gibt der β -Naphthol-methyläther als Hauptprodukt den Δ^1 -Dihydronaphthol-methyläther, d. i. der Enoläther des β -Tetralons, der von beigemengtem Tetralin leicht durch Destillation, von unverändertem β -Naphthol-methyläther durch Säulenchromatographie getrennt werden kann und in reinem Zustande bei -8° schmilzt. Er verändert sich rasch an der Luft; bei der Hydrolyse mit Säuren entsteht β -Tetralon, das durch seine Blaufärbung mit Alkali nachgewiesen wurde. Die Lage der Doppelbindung in der Δ^1 -Stellung wurde durch den Abbau mit Ozon bewiesen, bei dem hauptsächlich Hydrozimt-*o*-carbonsäure neben etwas Phthalsäure entsteht; β -Naphthol-methyläther, dem gleichen Abbau unterworfen, gibt die erstgenannte Säure nicht.

Die Reduktion von β -Naphthol-methyläther mit Natrium und Alkohol gibt ebenfalls den Δ^1 -Dihydroäther, neben unverändertem Ausgangsmaterial,

¹⁾ VII. Mittell.: W. Hückel u. U. Wörfel, Chem. Ber. **89**, 2098 [1956], vorstehend.

²⁾ A. J. Birch u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1944**, 430; **1946**, 593; **1952**, 1768.

in mäßiger Ausbeute, wenn man sofort nach der Reduktion aufarbeitet. Tetralin wird bei diesem Verfahren nicht gebildet; wohl aber geht ein Teil des eingesetzten Materials verloren, wahrscheinlich infolge Selbstkondensationen von durch Hydrolyse gebildetem β -Tetralon, das als solches nicht gefunden wird. Um dieses zu erhalten, haben schon früher J. W. Cornforth, R. H. Cornforth und R. Robinson³⁾ die gleiche Reaktion durchgeführt, aber beim Aufarbeiten mit Säure hydrolysiert, weshalb ihnen die primäre Bildung des Δ^1 -Dihydroäthers entgangen ist. Dafür, daß hier wie beim Naphthalin zuerst 1.4-Addition stattfindet und sich erst nachträglich aus dem Δ^2 -Äther der Δ^1 -Äther durch Umlagerung bildet, konnte kein Anhaltspunkt gefunden werden; weder der mit Natrium und Alkohol, noch der in flüssigem Ammoniak gebildete Äther gab beim Abbau auch nur eine Spur *o*-Phenylendiessigsäure, die, wenn auch nur in geringer Menge, aus Δ^2 -Dihydronaphthalin bei der Ozonisierung entsteht.

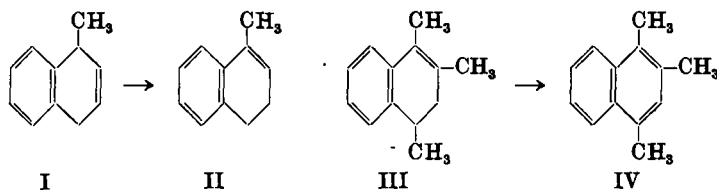
Δ^2 -Enoläther des β -Tetralons sollen nun aber bei der elektrolytischen Reduktion von β -Naphtholäthern entstehen. Diese ist beim β -Naphthol-äthyläther und mehrfach methoxylierten Naphthalinen von G. B. Diamond und M. D. Soffer⁴⁾ durchgeführt worden. Nach Meinung dieser Autoren soll in den erhaltenen Enoläthern die Doppelbindung sich in der Δ^2 -Stellung befinden. Ein chemischer Beweis dafür ist nicht geführt worden; es ist vielmehr lediglich aus dem UV-Spektrum des Dihydro-2.7.8-trimethoxy-naphthalins auf die Δ^2 -Lage aus dem Grunde geschlossen worden, weil die Intensität der charakteristischen Absorptionsbande wesentlich geringer ist als bei Sterinen mit Δ^1 -Lage der Doppelbindung. Dazu sei bemerkt, daß dieser Vergleich höchst fragwürdig ist, weil in den Sterinen der Ring B kein aromatischer Ring ist, und ein Δ^1 -Enoläther des Naphthalins, in dem die Doppelbindung konjugiert zum aromatischen Ring sich befindet, sehr wohl eine wesentlich andere Intensität der Absorption besitzen kann als ein ungesättigtes Sterin, in welchem die Doppelbindung in keinem Konjugationsverhältnis steht. Somit muß die Frage offen bleiben, ob der von Diamond und Soffer dargestellte Dihydronaphthol-äthyläther, von dem sie übrigens kein UV-Spektrum aufgenommen haben, der Δ^2 -Äther des β -Tetralons ist, oder ob nicht auch hier der Δ^1 -Äther vorliegt.

α -Naphthol-methyläther, der erstmalig mit Hilfe der Chromatographie in reinem Zustande erhalten wurde und bei $+5.5^\circ$ schmilzt, verhält sich ganz anders als der β -Äther. Ein Dihydro-enoläther ist nicht nachzuweisen, statt seiner wird nur ein wenig α -Tetralon gefunden (β -Tetralon ist im Reaktionsprodukt des β -Naphthol-methyläthers nicht vorhanden, sondern bildet sich erst langsam aus seinem Enoläther beim Stehenlassen an der Luft). Fast die Hälfte des α -Naphthol-methyläthers ist unverändert geblieben; die andere Hälfte hat ihren Sauerstoff verloren und ist dabei in Δ^2 -Dihydronaphthalin und Naphthalin im ungefähren Verhältnis 3:2 übergegangen. Ferner ist durch Spaltung des Äthers etwas α -Naphthol entstanden. Das Natrium bewirkt hier also in dem Sinne eine Ätherspaltung, wie sie unter anderen Bedingungen bei Phenoläthern schon lange bekannt ist, unter starker Bevorzugung der Ar-O-Bindung; daneben findet eine Addition nur in geringem Umfange statt, wie sich auch in dem Auftreten einer braunen Farbe der Reaktionslösung zu erkennen gibt.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1942, 689.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 4126 [1952].

Bei der Reduktion von 1-Methyl-naphthalin mit Natrium und Alkohol erhielten V. Veselý und J. Kapp⁵⁾ ein Produkt, dem sie die Konstitution eines 1-Methyl-5.8-dihydro-naphthalins zuschrieben. Die Autoren betonen jedoch ausdrücklich, daß sie diese Konstitution nicht als sicher bewiesen ansehen könnten. Eine Wiederholung des Versuches hat, was das Stoffliche betrifft, die älteren Angaben bestätigt. Dasselbe Methyl-dihydronaphthalin entsteht auch bei der Reduktion des 1-Methyl-naphthalins mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach dem Verfahren von Hückel und Bretschneider in besserer Ausbeute und in reinerem Zustande. Die Aufklärung der Konstitution hat nun eindeutig ergeben, daß es sich dabei um das 1-Methyl-1.4-dihydro-naphthalin (1-Methyl- Δ^2 -dihydro-naphthalin) (I) handelt; es ist also der alkylierte Kern angegriffen worden, nicht, wie Veselý und Kapp angenommen hatten, der nicht alkylierte. Der entscheidende Beweis wurde durch Umlagerung der Δ^2 -Dihydroverbindung in das Δ^1 -Isomere durch Natriumalkoholat geführt (Kaliumamid in flüssigem Ammoniak dehydriert zu 1-Methyl-naphthalin), das sich als identisch mit dem nach K. v. Auwers und B. Ottens⁶⁾ aus α -Tetralon über das 1-Methyl-tetralol-(1) durch Wasserabspaltung gewonnenen Kohlenwasserstoff erwies, für den nach seiner Synthese die Konstitution des 1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalins (II) feststeht:



Die Methylierung der bei dem Verfahren von Hückel und Bretschneider als Zwischenprodukt auftretenden Dinatriumverbindung des 1-Methyl-naphthalins durch Methylbromid in flüssigem Ammoniak wurde untersucht, weil sich beim Fluoren herausgestellt hatte, daß dabei Methyl nicht an die gleichen Stellen tritt wie der Wasserstoff bei der Zersetzung der Dinatriumverbindung durch Protonendonatoren. Auch hier war dies nicht der Fall. Es entsteht nämlich das leicht veränderliche 1.2.4-Trimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin (III), das leicht zu dem bekannten 1.2.4-Trimethyl-naphthalin vom Schmp. 55° (IV) zu dehydrieren ist. Die Lage der Doppelbindung im Dihydroprodukt wurde durch das UV-Spektrum als konjugiert zum aromatischen Kern erkannt; ihre Stellung zwischen den zwei Methylgruppen gab sich durch die außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit mit Benzopersäure zu erkennen.

Auch beim Naphthalin liefert die Dinatriumverbindung mit Methylbromid nicht das 1.4-Anlagerungsprodukt, wie man in Analogie zur Bildung des 1.4-Dihydro-naphthalins hätte erwarten können, sondern das 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, wie durch Dehydrierung zum 1.2-Dimethyl-naphthalin bewiesen werden konnte. Dieser Kohlenwasserstoff dürfte so am einfachsten

⁵⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 3, 448 [1931]; Chem. Listy 24, 97 [1930].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 161 [1925]; vgl. auch Liebigs Ann. Chem. 415, 162 [1918].

rein zu gewinnen sein, wie übrigens auch das 1.2.4-Trimethyl-naphthalin aus 1-Methyl-naphthalin. Die Δ^1 -Lage der Doppelbindung im Dihydroprodukt folgte aus den gleichen Beobachtungen wie beim Methylierungsprodukt des 1-Methyl-naphthalins.

Eine Monomethylierung des Naphthalins bei Anwendung eines Unterschusses von Methylbromid war nicht zu beobachten; an Stelle von 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalin, das man bei der Aufarbeitung hätte erwarten können, wurden nur 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin und Δ^2 -Dihydronaphthalin neben unverändertem Naphthalin gefunden.

Beschreibung der Versuche

Naphtholäther

β -Naphthol-methyläther wurde, obwohl durch Kristallisation leicht recht rein zu erhalten, noch mit Äther als Lösungs- und Elutionsmittel über Aluminiumoxyd chromatographiert. Schmp. 73° , 19.62% Methoxyl.

A. Reduktion mit 2 Atomen Natrium

31.6 g β -Naphthol-methyläther wurden in 100 ccm Äther gelöst, mit 9.2 g fein geschnittenem Natrium zusammen in das Reaktionsgefäß gebracht und 300 ccm Ammoniak bei -70° darauf kondensiert. Die anfangs blaue Lösung des Natriums nahm erst eine braune, dann rote Farbe an. Es wurde 50 Stdn. gerührt, dann durch allmähliches Zugabe von 21.8 g Ammoniumchlorid entfärbt, das Ammoniak abgedampft, 250 ccm Wasser zugesetzt und mit Äther extrahiert. Die gelbe wäßrige Phase enthält geringe Mengen von Polymerisationsprodukten. Aus dem Äther 28 g Rohprodukt.

1. Sdp.₁₄ $68-70^\circ$, 2 g: Tetralin.

2. Sdp.₁₄ $107-108^\circ$, 18 g: β -Naphthol-methyläther + Dihydro- β -naphthol-methyläther.

3. Rotbrauner Rückstand, 8 g, enthielt noch β -Naphthol-methyläther neben Polymerisaten, kein β -Tetralon.

1. Frakt.: Das Tetralin wurde durch die Hydrierzahl wie durch die Sulfonsäure (Schmp. roh ($\alpha + \beta$) 57° , umkristallisiert 70° (β)) nachgewiesen.

2. Frakt.: Hydrierzahl: 71.8 mg in 5 ccm Eisessig, 100 mg PtO_2 , 52.8 ccm H_2 (21° , 726 mm) = 4.57 Moll. ~ 4.6 F.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. OCH_3 14.62

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. OCH_3 19.37 Gef. OCH_3 19.29*

Bei 0° scheiden sich Mischkristalle von β -Naphthol-methyläther und seiner Dihydroverbindung ab. Sie färben sich, ebenso wie das Filtrat, allmählich gelb. Mit verd. Salzsäure erwärmt, alkalisch gemacht und mit Äther versetzt, zeigen Kristalle wie Filtrat die für β -Tetralon charakteristische Blaufärbung der ätherischen Schicht. Ohne die vorhergehende Hydrolyse mit Salzsäure ist keine Blaufärbung zu beobachten.

Kristalle wie ölig bleibendes Filtrat erwiesen sich durch Chromatographie über Aluminiumoxyd, Lösungsmittel Äther (50 g auf 5 g Subst.), Elutionsmittel Äther + niedrig siedender Petroläther 1:1 als aus zwei Stoffen bestehend. Der zuerst eluierte Stoff schmilzt bei -8° und ist Δ^1 -Dihydro- β -naphthol-methyläther; nach wenigen Zwischenfraktionen kommt mit deutlichem Sprung im Schmelzpunkt bereits ziemlich reiner β -Naphthol-methyläther, der in den Kristallen in größerer Menge vorhanden ist als im Öl.

*) Alle Methoxylbestimmungen werden nach Vieböck-Schwappach ausgeführt.

Δ^1 -Dihydro- β -naphthol-methyläther („Dihydronerolin“)

Hydrierzahl: 60.7 mg Subst., 5 ccm Eisessig, 100 mg PtO_2 , 38.8 ccm H_2 (22°, 735 mm) = 4.03 Moll. = 4 *F*. Mit Pd-BaSO_4 -Katalysator: 186.6 mg Subst., 10 ccm Eisessig, 300 mg Katalysator, 14.8 ccm H_2 (19°, 715 mm) = 0.437 Mol. = 0.44 *F*. Hier ist Disproportionierung eingetreten; es konnte sowohl β -Naphthol-methyläther, Schmp. 71°, herausgearbeitet wie β -Tetralon durch Blaufärbung mit Alkali nachgewiesen werden.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.1) Ber. OCH_3 19.37 Gef. OCH_3 19.36

Gegen Luft und Licht ist die Verbindung sehr empfindlich. Eine schwache Gelbfärbung zeigt sich schon nach wenigen Minuten, dabei nimmt der Methoxylgehalt ab (nach 10 Stdn. auf 17.9% gesunken), und β -Tetralon wird nachweisbar. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure bildet es sich rasch und quantitativ; in dem ausgeätherten Keton ist kein Methoxyl mehr nachweisbar. Dadurch wird die Abwesenheit von β -Naphthol-methyläther in der gereinigten Dihydroverbindungargetan. Bei einer Wasserdampfdestillation entsteht ebenfalls β -Tetralon. Im Sonnenlicht verharzt das Dihydronerolin während einer Woche vollständig. Mit Brom erfolgt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung, einfache Anlagerung findet nicht statt.

B. Reduktion mit 4 Atomen Natrium

Ansatz: 31.6 g in 100 ccm Äther, 18.4 g Natrium, 300 ccm flüss. Ammoniak bei -70° . Dauer 40 Stdn., Farben blau-orange-hellrot. Zersetzung mit 43.2 g Ammoniumchlorid.

1. Sdp.₁₂ 67°, 15 g Tetralin, kein Methoxylgehalt.
2. Sdp.₁₂ 107°, 8 g β -Naphthol-methyläther, Dihydro- β -naphthol-methyläther, β -Tetralon durch Blaufärbung mit Lauge nachweisbar.
3. Rückstand enthält wie bei A noch β -Naphthol-methyläther.

C. Reduktion des Rohproduktes aus der Reduktion mit 2 Atomen Natrium

15.9 g, 50 ccm Äther, 4.6 g Natrium, 300 ccm Ammoniak. Dauer 14 Stdn., Farben blau-rotorange-rotbraun. Zersetzung mit 10.8 g Ammoniumchlorid.

7.3 g Tetralin, 2.0 g wie unter B 2, Rückstand 5.0 g wie unter B 3.

D. Reduktion mit Natrium und Alkohol

16 g in 200 ccm absol. Alkohol, 20 g Natrium. Nach beendeter Reaktion wurde sofort mit Wasser versetzt und ausgeäthert. 10 g Rohprodukt.

1. Sdp.₁₄ 105–106°, 6.5 g. 2. Rückstand, 3.5 g.

Aus 1. ließ sich durch Chromatographie reiner Δ^1 -Dihydro- β -naphthol-methyläther, Schmp. -8° , 19.32% Methoxyl, isolieren. Kein β -Tetralon, das sich offenbar verändert hat, daher die schlechte Ausbeute.

Der gleiche Ansatz gibt bei -20° nur sehr wenig Dihydronerolin, der meiste β -Naphthol-methyläther bleibt unverändert, ein isomeres Δ^2 -Dihydronerolin ist nicht nachweisbar.

Beweis der Lage der Doppelbindung in Δ^1 -Dihydro- β -naphthol-methyläther

Keine Additionsverbindung mit Quecksilberacetat.

Abbau mit Ozon: 1.6 g in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden in einem Sauerstoffstrom mit 480 mg Ozon bei 20° ozonisiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Ozonid mit 100 ccm 2 *n* NaOH und 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd (Selbsterwärmung!) zersetzt. Von harzigen Produkten wurde abfiltriert. Die Ätherextraktion lieferte neben ein wenig stechend riechender Ameisensäure Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 167° schmolzen, nach dem Wiedererstarren bei 159° . Der doppelte Schmelzpunkt weist auf die polymorphe Hydrozimt-*o*-carbonsäure. Diese wurde überdies noch durch ihr erstmalig dargestelltes Dianilid, zu erhalten über das mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid mit Anilin, charakterisiert; dieses ist im Äther schwer löslich, daher leicht vom Anilin zu befreien, und läßt sich aus 70-proz. Alkohol umkristallisieren. Schmp. der verfilzten Nadelchen 151–152°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (344.2) Ber. N 8.14 Gef. N 7.99

Außer der Hydrozimt-*o*-carbonsäure entsteht noch in geringerer Menge Phthalsäure (Fluoresceinprobe).

Die Ozonisierung eines nach D mit Natrium und Alkohol erhaltenen Präparates hatte dasselbe Ergebnis.

β -Naphthol-methyläther liefert bei der Ozonisierung, die genau so durchgeführt wurde, nur Phthalsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Aus α -Naphthol-methyläther erhält man übrigens die gleichen Säuren. Die Oxydation des Dihydronerolins mit Permanganat (1.2 g; 0.6 g KMnO_4 , 0.5 g Na_2CO_3 , 100 ccm Wasser⁷⁾) gibt neben Schmierem nur Phthalsäure und Ameisensäure.

Um sicher zu gehen, daß keine Δ^2 -Verbindung entstanden ist, wurde zum Vergleich Δ^2 -Dihydronaphthalin ozonisiert. Dabei entstanden viel braune Schmierem, aus denen etwas Phthalsäure kristallisierte, die mit Chloroform von den Schmierem getrennt wurde. Der schmierige Chloroform-Rückstand wurde in Äther mit Diazomethan verestert. Von einem dabei auftretenden schmierigen, voluminösen Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat nach Verdampfen des Äthers i. Hochvak. destilliert; es ging bei etwa 90° über. Das Ester enthaltende Destillat wurde mehrere Stunden mit verd. Salzsäure – mit Alkali bilden sich wieder Schmierem – auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach dessen Verdampfen hinterblieben Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform bei 148–149° schmolzen. Misch-Schmp. mit einem nach A. v. Baeyer⁸⁾ bereiteten Vergleichspräparat von *o*-Phenylen-diessigsäure 149°. Das Dianilid, wie bei der Hydrozimt-*o*-carbonsäure bereitet, schmilzt viel höher als bei dieser, ist auch schwerer löslich, so daß es unbedingt hätte gefunden werden müssen, wenn beim Abbau des Dihydronerolins auch Phenylen-diessigsäure entstanden wäre. Schmp. 230° (aus Alkohol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (344.2) Ber. N 8.29 Gef. N 8.14

α -Naphthol-methyläther wurde entsprechend der für β -Naphthol-methyläther bekannten Darstellungsweise aus α -Naphthol und Dimethylsulfat gewonnen. Das Präparat färbte sich ebenso wie käufliche Präparate mit der Zeit dunkel und schließlich schwarzbraun, war also sicher nicht rein. Mit Diazomethan war α -Naphthol nicht zur Reaktion zu bringen. Deshalb wurden 30 g des nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Äthers zur Entfernung beigemengten α -Naphthols 3mal mit je 100 ccm 2*n* NaOH geschüttelt und anschließend 3mal i. Hochvak. destilliert; dabei verschwand die anfänglich gelbliche Farbe fast ganz, kehrte aber nach einigen Wochen wieder. Das Produkt enthält noch Spuren α -Naphthol, wie sich aus der Methoxylbestimmung und auf papierchromatographischem Wege ergab:

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. OCH₃ 19.62 Gef. OCH₃ 19.11

Die Papierchromatographie ermöglichte bei folgender Arbeitsweise ein besonders weites Auseinanderziehen von α -Naphthol und seinem Methyläther: Papier Nr. 2043 a von Schleicher & Schüll, Streifen 30 cm \times 10 cm, absteigend. Lösungsmittel: mit Pentan gesättigtes Methanol, Chromatographie in einer mit Methanol- und Pentandampf gesättigten Kammer. Nach 6 Stdn. Lösungsmittelfront 2 cm vom unteren Rand; Trocknen und Entwickeln mit 5-proz. Lösung von 1.3.5-Trinitro-benzol. α -Naphthol wie sein Methyläther geben gelbe Flecken, ersteres bleibt stark zurück, letzterer wandert mit der Lösungsmittelfront.

Der noch mit etwas α -Naphthol verunreinigte frisch destillierte α -Naphthol-methyläther wurde in wasserfreiem Äther gelöst und über Aluminiumoxyd (Woelm), Aktivitätsstufe I, chromatographiert; Höhe der Säule 120 cm, Durchmesser 23 mm, 150 g Aluminiumoxyd für 30 g. Eluiert wurde mit wasserfreiem Äther, bis das Eluat mit Pikrinsäure keine Fällung oder Färbung mehr gab. In der Säule waren dann ein grünlich-bläulicher und ein brauner Ring zu sehen, die bis 10 cm in die Säule gewandert und dort stehen geblieben waren. Im UV-Licht war außerdem noch etwa in der Mitte der Säule ein fluoreszierender Ring zu sehen. Es müssen also außer α -Naphthol auch noch andere Verunreinigungen zugegen sein, die aber vollständig in der Säule geblieben sind, denn das

⁷⁾ J. P. Wibaut u. F. Haak, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 96 [1948].

⁸⁾ A. Baeyer u. C. Pape, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 447 [1884].

Eluat erwies sich nach Verdampfen des Äthers und Vakuumdestillation als reiner α -Naphthol-methyläther; die Methoxylbestimmung ergab den theoret. Wert (19.62%). Durch Papierchromatographie war kein α -Naphthol mehr nachweisbar. Das UV-Spektrum läßt auch keine Verunreinigungen mehr erkennen.

Schmp. + 5.5°, $d_4^{20.0}$ 1.097, $n_D^{20.0}$ 1.6221, MR_D 50.73, ber. 47.91, EM_D = + 2.82.

Für ein nicht ganz reines Präparat haben früher R. Nasini und O. Bernheimer⁹⁾ gefunden $d_4^{19.5}$ 1.09636, $n_D^{19.5}$ 1.62322; MR_D 50.89, EM_D + 2.98. Auch nach dieser älteren Bestimmung, die doch merklich kleinere Werte für Dichte und Brechungsindex ergeben hat, ist eine erhebliche Exaltation der Molrefraktion vorhanden, die nach der neuen Bestimmung nur um ein wenig kleiner ist. Der β -Naphthol-äthyläther hat nach K. v. Auwers und A. Frühling¹⁰⁾ eine Exaltation von +3.50.

Reduktion mit 2 Atomen Natrium: Zu einer Lösung von 31.6 g reinem α -Naphthol-methyläther in 150 ccm Äther wurden 9.2 g fein geschnittenes Natrium gegeben und 350 ccm Ammoniak bei -70° darauf kondensiert. Die anfangs blaue Lösung wurde erst dunkelbraun, dann braunrot. Nach 72stdg. Rühren wurde mit 13 g Ammoniumchlorid zersetzt und wie üblich aufgearbeitet:

1. Sdp.₁₄ 122–127°, 12 g: Naphthalin und Δ^2 -Dihydronaphthalin
 2. Sdp.₁₄ 131–132°, 14 g: α -Naphthol-methyläther und etwas Tetralon.
- Brauner Rückstand 4 g.

Frakt. 1: Geruch nach Δ^2 -Dihydronaphthalin, Quecksilberacetat-Additionsverbindung Schmp. 123°, daraus reines Δ^2 -Dihydronaphthalin, Schmp. 24°. – Naphthalin als Pikrat, Schmp. 148°. Nach dem Schmp. 50–55° liegen Mischkristalle aus 30–40% Naphthalin und 60–70% Δ^2 -Dihydronaphthalin vor.

Frakt. 2: 18.54% Methoxyl. Pikrat rot, Schmp. 119°, identisch mit dem des α -Naphthol-methyläthers. Mit Hydroxylamin geringe Mengen Oxim, Schmp. 103°; Semicarbazon Zers.-P. 230°: α -Tetralon.

Ein Dihydro- α -naphthol-methyläther ist nicht zu finden, auch nicht durch Chromatographie des nicht destillierten Rohprodukts.

Der Rückstand enthält σ -Naphthol, wie durch Farbreaktionen und den R_F -Wert bei der Papierchromatographie festgestellt werden konnte.

Methylierte Naphthaline

42.8 g 1-Methyl-naphthalin, Schmp. -17.5°, in 100 ccm Äther gelöst, wurden in das mit 15 g fein geschnittenem Natrium beschickte Reaktionsgefäß gebracht, unter lebhafterem Rühren darauf 300 ccm flüssiges Ammoniak kondensiert und bei -70° 10 Stdn. gerührt. Die anfangs blaue Lösung wurde rot. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumchlorid, Verdampfen des Ammoniaks und Zusatz von Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Sdp.₁₃ 110°, Ausb. 40.3 g. Es färbt sich an der Luft gelb. $d_4^{20.0}$ 1.003, $n_D^{20.0}$ 1.5631, MR_D 46.67, ber. 46.73.

$C_{11}H_{12}$ (144.1) Ber. C 91.66 H 8.36 Gef. C 91.58 H 8.56

30 g 1-Methyl-naphthalin wurden in 300 ccm absol. Alkohol gelöst und allmählich mit 20 g Natrium versetzt. Die ins Sieden geratene Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Metall gelöst war. Dann wurde nach Zusatz von Wasser ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Sdp.₁₂ 105–110°. Das gemäß UV-Spektrum noch vorhandene 1-Methyl-naphthalin wurde mittels gesätt. alkohol. Pikrinsäurelösung als Pikrat abgetrennt. Die Reinigung des 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalins erfolgte nach Absaugen des Alkohols in Petroläther durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd (Woelm), Aktivitäts-Stufe I. Es gab dieselben Derivate wie der in flüssigem Ammoniak erhaltene Kohlenwasserstoff.

Quecksilberacetat-Additionsverbindung: 2 g 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalin in 1 ccm Äther wurden mit 100 ccm einer 15-proz. Quecksilberacetatlösung und 1 ccm Eisessig 20 Stdn. geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 163°.

$C_{13}H_{16}O_3Hg$ (408.7) Ber. Hg 49.06 Gef. Hg 49.07

(Bestimmung mit Komplexon III und Eriochrom als Indikator)

⁹⁾ Gazz. chim. ital. 15, 79 [1885].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 422, 200 [1921].

1-Methyl-2.3-dibrom-tetralin: 2 g Subst. in 15 ccm Methanol, dazu bei 0° eine Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden Gelbfärbung, Kristallisation bei -40°. Aus Methanol, Schmp. 86°.

$C_{11}H_{12}Br_2$ (303.9) Ber. Br 52.58 Gef. Br 53.05 (Carius)

1-Methyl-2.3-oxido-tetralin: 5 g Kohlenwasserstoff wurden mit einer 800 mg aktiven Sauerstoff enthaltenden Lösung von Benzopersäure in 200 ccm Chloroform bei 0° 3 Tage stehen gelassen. Nach Ausschütteln der Benzoesäure mit Lauge wurde das Chloroform i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther aufgenommen und bei -40° kristallisieren gelassen. Schmp. 91-92° (aus Petroläther). Die Substanz zersetzt sich allmählich.

$C_{11}H_{12}O$ (160.1) Ber. C 82.35 H 7.69 Gef. C 82.25 H 7.56

1-Methyl-2.3-*trans*-dihydroxy-tetralin: Die Hydratation des Oxyds (1 g) wurde mit 0.2 *n* Überchlorsäure (100 ccm) bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, wobei dessen Kristalle in Lösung gingen, zum Teil aber auch verharzten. Vom ungelösten Harz wurde die noch heiße Lösung rasch abfiltriert, die beim Erkalten die Kristalle des Glykols ausschied. Sie wurden aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 137-138°.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.1) Ber. C 74.16 H 7.86 Gef. C 74.16 H 7.89

Ozonisierung des 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalins: Durch eine Lösung von 4 g Kohlenwasserstoff in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde langsam ozonisierter Sauerstoff mit insgesamt 1.3 g Ozon geleitet. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde das Ozonid durch eine Mischung von 30 ccm 2*n* NaOH und 70 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zersetzt und oxydiert. Aus der sauer gemachten Lösung wurde durch Ausäthern ein Kristalle enthaltendes Öl erhalten, das die Fluoresceinprobe gab, also Phthalsäure enthält. Hemimellitsäure wurde nicht gefunden.

Dehydrierung des 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalins: In 300 ccm flüssigem Ammoniak wurden 9 g Kalium unter Zugabe einer Spatelspitze Eisen(III)-nitrat als Kaliumamid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 15 g 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalin in 50 ccm Äther gegeben und 6 Stdn. gerührt, wobei eine braune Farbe auftrat. Die übliche Aufarbeitung gab einen flüssig bleibenden Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₄ 125°, dessen UV-Spektrum dem des 1-Methyl-naphthalins entsprach und keine der für dessen Δ^1 - und Δ^2 -Dihydroverbindung charakteristische Absorption erkennen ließ.

1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalin: a) Durch Umlagerung von 1-Methyl- Δ^2 -dihydronaphthalin mit Alkoholat. Aus dem bei der Reduktion des 1-Methyl-naphthalins beschriebenen Ansatz wurden nach beendeter Reaktion 150 ccm Alkohol abdestilliert, bis sich Kristalle von Natriumäthylat abzuschneiden begannen, und die Lösung dann noch 6 Stdn. im Sieden erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Δ^2 -Verbindung beschrieben: 12.5 g von Sdp.₁₄ 100-102°. Unverändertes 1-Methyl-naphthalin wurde wieder über sein Pikrat abgetrennt, der verbleibende Kohlenwasserstoff in Äther + Petroläther 1:1 gelöst und über Aluminiumoxyd chromatographiert. $d_4^{20.0}$ 0.9978 (v. Auwers Mittelwert 0.992), $n_D^{20.0}$ 1.5709 (v. Auwers Mittelwert 1.5748), M_{R_D} 47.44, ber. 46.73 (v. Auwers Mittelwert 47.95). Die Exaltation ist danach nicht ganz so hoch wie bei v. Auwers; die bei diesen nicht unerheblich schwankenden Werte von verschiedenen Präparaten zeigen jedoch, daß es sehr schwierig ist, den Kohlenwasserstoff völlig rein zu erhalten.

b) Vergleichspräparat nach K. v. Auwers⁶⁾: Aus 12.8 g α -Tetralon und Methylmagnesiumjodid aus 2.6 g Magnesium und 17.0 g Methyljodid, 1-Methyl-tetrahydronaphthol-(1), Schmp. 89° aus Petroläther. Destillation über wasserfreiem Natriumhydrogensulfat. Sdp.₁₄ 95-102°. Reinigung durch Chromatographie wie oben.

Die UV-Spektren der nach a) und b) hergestellten Präparate sind identisch. Beide Präparate geben die gleichen Reaktionen: Keine Quecksilberacetat-Additionsverbindung. Öliges, sich leicht unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzendes Dibromid. Gleiche Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure. Nicht kristallisierbares, schon bei kurzem Stehenlassen verharzendes Epoxyd, aus dem bei verschiedenen Versuchen, es zu hydratieren, kein Glykol erhalten werden konnte; mit Chlorwasserstoff in Äther bei -72° entsteht ein nicht kristallisierbares Chlorhydrin.

Methylierungen in flüssigem Ammoniak

Naphthalin: 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin und 1.2-Dimethyl-naphthalin. Eine Lösung von 39 g Naphthalin in 100 ccm Äther wurde mit 15 g in Scheiben geschnittenem Natrium in das Reaktionsgefäß gegeben und unter Rühren 300 ccm Ammoniak darauf kondensiert. Nachdem sich die rote Natriumverbindung gebildet hatte, wurde sie mit frisch dest. Methylbromid umgesetzt, das langsam in das zwischen -50° und -70° gehaltene Gefäß bis zur Entfärbung eingeleitet wurde; Reaktionsdauer 10 Stunden. Dann wurde das Ammoniak verdampft, Wasser zugegeben, ausgeäthert und destilliert: 44 g, Sdp.₁₄ $105-106^\circ$.

$C_{12}H_{14}$ (158.1) Ber. C 91.09 H 8.92 Gef. C 91.06 H 9.09

Hydrierzahl: 59.4 mg Subst. in 5 ccm Eisessig, 100 mg PtO_2 , 30.7 ccm H_2 (24° , 740 mm) = 4.045 Moll. = 4 F.

Keine Quecksilberacetat-Additionsverbindung. Dibromid, aus 2 g in 10 ccm Methanol mit Brom-Chloroformlösung bei -20° : Etwas Bromwasserstoffentwicklung; nach Absaugen der Lösungsmittel öliges, allmählich Bromwasserstoff abspaltendes Dibromid.

Oxydation mit Benzopersäure: 402.5 mg 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin verbrauchten bei Zugabe von 30 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit einem Gehalt von 8.64 mg akt. Sauerstoff bei der Titration nach 10 Min. 7.21 mg akt. Sauerstoff, nach 20 Min. 10.368 mg akt. Sauerstoff (ber. für ein Atom Sauerstoff 10.12 mg).

Dehydrierung. a) nach R. P. Linstead¹¹⁾: 1.6 g 1.2-Dimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin wurden zusammen mit 2.08 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Chlorbenzol gelöst und im zugeschmolzenen Rohr 6 Tage auf 150° gehalten. Darauf wurde mit Petroläther versetzt, von den ausfallenden dunklen Kristallen (Schmp. um 150°) abfiltriert und über Aluminiumoxyd (Woelm), Aktivitäts-Stufe I, chromatographiert. Erhalten 0.3 g 1.2-Dimethyl-naphthalin.

b) Nach E. Clar und F. John¹²⁾: 3.04 g mit 4.5 g Chloranil, 50 ccm Xylol, bei 145° , 50 Stdn.; Aufarbeitung wie unter a). Erhalten 1 g 1.2-Dimethyl-naphthalin, wenn unter Luftzutritt gearbeitet wurde, 1.5 g in Stickstoffatmosphäre.

c) Mit Chinon in Anisol in Stickstoffatmosphäre: 7.0 g mit 10.0 g Chinon in 50 g Anisol bei 150° , 144 Stdn.; 4.2 g 1.2-Dimethyl-naphthalin.

Das durch Chromatographie gereinigte Produkt erstarrt bei -50° und schmilzt zwischen -20° bis -18° . Ein Vergleichspräparat der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, das freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, kristallisierte nicht, gab aber im übrigen die gleichen Reaktionen, erwies sich allerdings als unreiner: Pikrat, Schmp. 127° , nach mehrmaligem Umkristallisieren 131° , dagegen eigenes Präparat Schmp. $139-140^\circ$. Misch-Schmp. beider Proben $133-136^\circ$.

Der Abbau über das ω, ω' -Dibrom-1.2-dimethyl-naphthalin¹³⁾ zur Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2) verlief bei beiden Präparaten gleich, gab aber beide Male nur eine sehr geringe Ausbeute: 7.2 g 1.2-Dimethyl-naphthalin wurden bei 200° allmählich mit 8 g Brom versetzt; das entstandene Bromid, das größtenteils unter Dunkelwerden verharzte, wurde nach der Destillation (Sdp.₁₂ 190°), in 100 g Alkohol gelöst, mit 10 g wasserfreiem Kaliumacetat umgesetzt, indem es mehrere Stunden stehen gelassen und dann der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig verjagt wurde. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfen mit einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser verseift und darauf durch 23 g Kaliumpermanganat in 225 ccm Wasser oxydiert, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, mit Salzsäure versetzt und die Lösung wie das Mangandioxydhydrat erschöpfend extrahiert. Es hinterblieben nach Verdampfen des Äthers Kristalle, die i. Hochvak. bei 70° sublimiert wurden. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zeigten sie den für Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2) angegebenen Subl.-P. 174° ; das Sublimat

¹¹⁾ E. A. Braude, L. M. Jackman u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1954, 3558. ¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2967 [1930].

¹³⁾ Vergl. beim *o*-Xylol A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 245, 138 [1888].

wies den dem Anhydrid der Säure zukommenden Schmp. 165° auf. Schmp. mit den aus dem Vergleichspräparat erhaltenen Produkten ebenso, desgl. Misch-Schmelzpunkt.

Wird Naphthalin mit nur 1 Mol. Methylbromid umgesetzt (26 g in 100 ccm Äther, 9.2 g Natrium, 300 ccm flüss. Ammoniak, 21 g Methylbromid), so entstehen etwa 60% Dihydronaphthalin, als Quecksilberacetat-Additionsverbindung abgetrennt, und 40% 1.2-Dimethyl-dihydronaphthalin. Für die Anwesenheit eines Monomethylnaphthalins ergaben sich keine Anhaltspunkte.

1-Methyl-naphthalin: 1.2.4-Trimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin und 1.2.4-Trimethyl-naphthalin.

Ansatz entsprechend wie beim Naphthalin: 42.8 g 1-Methyl-naphthalin in 150 ccm Äther, 15 g Natrium, 300 ccm flüss. Ammoniak bei -70°, langsames Einleiten von Methylbromid bis zur Entfärbung der hier braun erscheinenden Lösung; Reaktionsdauer 12 Stunden. Nach eingetretener Entfärbung wurden noch 3 g Methylbromid zugegeben. Aufarbeitung wie üblich. 45 g 1.2.4-Trimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, Sdp.₁₄ 118--120°.

$C_{12}H_{16}$ (172.1) Ber. C 90.72 H 9.28 Gef. C 90.84 H 9.12

Hydrierzahl: 75.9 mg Subst. in 5 ccm Eisessig, 100 mg PtO₂, 45.9 ccm H₂ (22°, 745 mm) = 4.04 Moll. = 4 F.

Dibromid, in Methanol mit Brom-Chloroformlösung bei -20°: Kristallisiert bei 0° z. T. aus. Schmp. (aus Methanol) 94-95°.

Oxydation mit Benzopersäure: 490.6 mg 1.2.4-Trimethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin verbrauchten bei Zugabe von 30 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit einem Gehalt von 8.64 mg akt. Sauerstoff bei der Titration nach 10 Min. 7.21 mg akt. Sauerstoff, nach 20 Min. 9.60 mg akt. Sauerstoff. Ber. für 1 Atom O 9.29 mg.

Dehydrierung: 17.0 g in 65 ccm frisch dest. Anisol wurden mit 15 g Chinon in einer Stickstoffatmosphäre 5 Tage bei 130° gehalten. Nach dem Abkühlen fiel auf Zusatz von Petroläther Hydrochinon aus, von dem abfiltriert wurde. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Säule aus Aluminiumoxyd (Woelm), Aktivitäts-Stufe I, zurückgehalten und mit Petroläther so lange eluiert, bis das Eluat mit Pikrinsäure keine Trübung mehr gab. Nach Konzentrieren der Eluate auf 100 ccm und Abkühlen auf -50° fielen Kristalle aus; aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 54-55°. 1.2.4-Trimethyl-naphthalin nach L. Ruzicka¹⁴⁾ 50°, nach M. C. Kloetzel¹⁵⁾ 54-55°, nach W. Cocker, B. E. Cross und J. McCormick¹⁶⁾ 50-52°.

Die UV- und IR-Spektren werden demnächst in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

¹⁴⁾ Hclv. chim. Acta 15, 140 [1932].

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 62, 3405 [1940].

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 72.