

Graphit und Borfluorid-diessigsäure

Die Borfluorid-diessigsäure wurde nach Literaturangaben^{8,9)} dargestellt. Es wurde die Fraktion Sdp.₁₅ 68–69° (Lit.: Sdp.₁₀ 53–54°) verwendet.

Oxydationsbestimmung der 2. Stufe: Die Bestimmung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Trifluoracetat durchgeführt. Gewicht der Graphitnadel 174.4 mg. Insgesamt zugesetzte Menge $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 612.8 mg. Verbrauch an $n/10$ KMnO_4 19.35 ccm. Daraus berechnet sich die zur Reduktion der Graphitverbindung verbrauchte Menge an $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zu 74.8 mg. Äquivalent: C-Verhältnis 1:55.6.

Sulfatbestimmung in der 1. Stufe Graphit-borfluoriddiacetat: Graphit wurde mit CrO_3 in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zur 1. Stufe oxydiert, mit konz. Schwefelsäure nachgewaschen und anschließend mit $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$ solange behandelt, bis im Filtrat die Probe auf SO_4^{2-} negativ ausfiel. Der Graphit wurde dann mit Wasser zersetzt, ausgekocht, und im Filtrat wurde SO_4^{2-} als BaSO_4 gefällt: 212.6 mg Graphit gaben 13.8 mg $\text{BaSO}_4 = 5.8$ mg H_2SO_4 .

8) H. MEERWEIN und W. PANNWITZ, J. prakt. Chem. [2] **141**, 123 [1934].

9) H. BOWLUS und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3853 [1931].

WALTER RIED und HEINZ BODEM¹⁾

Trimethylnaphthaline durch Chlormethylierung von Dimethylnaphthalinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich

(Eingegangen am 14. März 1958)

Es werden die 10 isomeren Dimethylnaphthaline chlormethyliert, die Chlormethylverbindungen mit Zinkstaub und Eisessig zu Trimethylnaphthalinen reduziert und deren Konstitution sichergestellt.

Die Trimethylnaphthaline erscheinen in Teer- und Erdölfraktionen und beim Abbau von Naturstoffen, besonders von Terpenen. Synthetisch sind sie jedoch schwer zugänglich.

L. RUZICKA und L. EHMANN²⁾ haben bereits die 14 möglichen isomeren Trimethylnaphthaline auf komplizierten Wegen dargestellt. Ein Teil dieser Trimethylnaphthaline läßt sich durch Chlormethylierung der zum Teil aus Steinkohlenteer, zum Teil durch einfache Synthese leicht zugänglichen Dimethylnaphthaline rasch und in befriedigender Ausbeute gewinnen. Einige Chlormethylierungen sind schon beschrieben worden^{3, 4)};

1) Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1957/1958.

2) Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932].

3) N. P. BUU-HOI und P. CAGNIANT, Rev. sci. **81**, 173 [1943]; C. **1944** II, 316.

4) C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] **1940**, 293.

wir haben die Versuche unter anderen Bedingungen in diesem Zusammenhang wiederholt. Die Synthese eines der als Ausgangsmaterial verwendeten Dimethylnaphthaline, des 1.8-Isomeren, konnte vereinfacht werden. Sie ist im Versuchsteil beschrieben.

Die Chlormethylierung führt im allgemeinen zu einheitlichen Verbindungen. Ist die 2-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt, so tritt die Chlormethylgruppe in die 1-Stellung ein; ist diese besetzt, so findet Substitution in der 4-Stellung statt. Lediglich die Verarbeitung des 1.6-Dimethyl-naphthalins, bei dessen Chlormethylierung N. P. BUU-HOI und P. CAGNIANT³⁾ nur das 1.6-Dimethyl-4-chlormethyl-naphthalin erhielten, ergab noch das 1.6-Dimethyl-5-chlormethyl-naphthalin in etwa gleicher Menge, weil dieses Dimethylnaphthalin auch als 2.5-Isomeres aufgefaßt werden kann. Eine Ausnahme bildet das 1.5-Dimethyl-naphthalin. Hier erfolgt die Substitution nicht, wie zu erwarten, in 4-Stellung, sondern in 2-Stellung.

Die Chlormethylverbindungen wurden reduziert und die Trimethylnaphthaline durch Schmp., Misch-Schmp. und evtl. Pikrat oder Styphnat identifiziert.

Der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., insbesondere Herrn Dr. O. KRUBER †, danken wir für das Interesse an der vorliegenden Arbeit, Frau H. SPIETSCHKA und FrI. DETIG für die gewissenhafte Ausführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1.8-Dimethyl-naphthalin

a) 33 g *1.8-Bis-chlormethyl-naphthalin*⁵⁾ werden in 600 ccm Eisessig gelöst, mit 100 g Zinkstaub versetzt und während 3 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird in Eiswasser gegossen, abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Rohausb. 19 g vom Schmp. 54 bis 56° (88 % d. Th.).

b) 11 g *1-Methyl-8-brom-naphthalin*⁶⁾, in 200 ccm absol. Äther gelöst, läßt man bei -10 bis -12° unter Rühren zu einer Lösung von Phenyllithium (bereitet aus 12 g Brombenzol in 100 ccm absol. Äther und 1.2 g Lithium) zutropfen. Dann wird für 15 Min. die Kältemischung entfernt und nach erneutem Kühlen unter starkem Rühren eine Lösung von 22 g *Dimethylsulfat* in 40 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe rührt man noch einige Stdn. bei Zimmertemperatur weiter und erwärmt anschließend. Die ätherische Lösung wäscht man mit Säure, Lauge und Wasser, trocknet und destilliert den Äther ab. Aus dem zurückgebliebenen Öl fällt man das 1.8-Dimethyl-naphthalin als Pikrat. Die Zersetzung des Pikrates ergibt 7 g *1.8-Dimethyl-naphthalin* (90 % d. Th.).

Trimethylnaphthaline (allgemeiner Arbeitsgang): Das *Dimethylnaphthalin* wird in der Wärme in Eisessig gelöst, mit *Salzsäure*, *Paraformaldehyd* und *Phosphorsäure* (d 1.7) versetzt und auf dem siedenden Wasserbad 1½ Stdn. gerührt. Die Reaktionsmischung gießt man in Eiswasser, dekantiert das ausgeschiedene Öl oder das feste Produkt mit Wasser, nimmt in Äther auf und wäscht bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand i. Vak. einer Öl- oder Quecksilberpumpe destilliert. Eine geringe Polymerisation des Rückstandes läßt sich nicht vermeiden. Die bei 3 Torr zwischen 145 und 175° übergangende Fraktion wird aufgefangen und aus Petroläther umkristallisiert. Isomere Chlormethylverbindungen, wie sie beim 1.6-Dimethyl-naphthalin entstehen, werden

*) Schmp. unkorrigiert.

5) V. BOEKELHEIDE und G. K. VICK, J. Amer. chem. Soc. **78**, 655 [1956].

6) L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 136 [1939].

durch Auslesen der unterschiedlichen Kristallformen getrennt und nochmals umkristallisiert. Die Chlormethylverbindungen zersetzen sich leicht bei längerem Lagern.

Zur Reduktion wird die Chlormethylverbindung mit der doppelten Gewichtsmenge Zinkstaub in Eisessig 1 Stde. bei Zimmertemperatur kräftig gerührt. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub gießt man in Wasser, äthert aus, wäscht neutral, trocknet, dunstet den Äther ab und destilliert das Trimethylnaphthalin i. Vak.; evtl. gebildete dimere Verbindungen scheiden sich beim Ausäthern ab.

Ausgangsmaterial Dimethylnaphthalin	Eintritt der Chlormethylgruppe in Stellung	Chlormethylverbindung			Trimethylnaphthalin			identifiziert durch
		Schmp. °C	Ausb. (% d. Th.)	Analyse C ₁₃ H ₁₃ Cl (204.7) Ber. C 76.28 H 6.40	Isomeres	Schmp. °C	Ausb. bez. auf Chlormethylverb. (% d. Th.)	
1.2	4	75	34	C 76.49 H 6.26	1.2.4	53	64	*)
1.3	4	88	24	C 76.68 H 6.56	1.2.4	53	96	*)
1.4	2	56	33	C 76.05 H 6.39	1.2.4	53	78	*)
1.5	2	91	29	C 75.79 H 6.40	1.2.5	32	84	*) Pikrat Schmp. 140°
1.6	4 und	65	12	C 75.97 H 6.22	1.4.6	-10	78	*) Pikrat Schmp. 134°
		5	95	10	C 76.16 H 6.36	1.2.5	32	74
1.7	4	62	39	C 75.75 H 6.58	1.4.6	-10	66	*) Pikrat Schmp. 134° Styphnat Schmp. 115°
1.8	4	73	gering	C 76.26 H 6.45	1.4.5	62	ca. 60	**)
2.3	1	88	34	C 76.46 H 6.36	1.2.3	30	56	
2.6	1	101	26	C 76.35 H 6.41	1.2.6	20	60	Pikrat Schmp. 124°
2.7	1	68	43	C 75.64 H 6.73	1.2.7	13	64	Pikrat Schmp. 131°

*) Alle Trimethylnaphthaline, die mehrfach auftraten, wurden durch Misch-Schmpp. untereinander identifiziert.

***) Durch Misch-Schmp. mit auf anderem Wege hergestelltem Trimethylnaphthalin identifiziert.