

WALTER RIED und HEINZ BODEM¹⁾

Charakteristische Derivate der Di- und Trimethyl-naphthaline

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 1. Juli 1958)

Durch Seitenkettenbromierung der Di- und Trimethyl-naphthaline mit *N*-Brom-succinimid werden charakteristische Derivate dieser Kohlenwasserstoffe erhalten.

Die Dimethyl- und Trimethyl-naphthaline, die vielfach als Öle vorliegen, pflegt man als Pikrate, Styphnate oder Trinitrobenzolate zu identifizieren. Diese Art des Nachweises hat bisweilen zu Verwechslungen geführt^{2,3,4)} und ist deswegen nicht einwandfrei, weil unter der Vielzahl der Isomeren (10 Dimethyl- und 14 Trimethyl-naphthaline) mehrere in diesen Additionsverbindungen einen gleichen oder ähnlichen Schmelzpunkt haben und weil solche Additionsverbindungen von verschiedenen Isomeren bei der Mischprobe manchmal keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen^{2,3)}.

Diese Nachteile fehlen bei den in den Seitenketten bromierten Kohlenwasserstoffen, die mit Hilfe der WOHL-ZIEGLER-Reaktion einfach und bequem darzustellen sind. Wir haben so die isomeren 10 Bis-brommethyl-naphthaline und 13 Tris-brommethyl-naphthaline (mit Ausnahme des uns nicht zugänglich gewesenen 1.2.8-Isomeren) hergestellt. Die Schmelzpunkte verschiedener Isomeren bei ähnlichen Temperaturen zeigten bei der Mischprobe merkliche Depressionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Die Bromierung mit 2 Moll. *N*-Brom-succinimid (für 1 Mol. *Dimethyl-naphthalin*⁵⁾) bzw. mit 3 Moll. *N*-Brom-succinimid (für 1 Mol. *Trimethyl-naphthalin*⁵⁾) geschieht in üblicher Weise⁶⁾ in Tetrachlorkohlenstoff mit Benzoylperoxyd als Katalysator. Zweckmäßig gibt man das fein pulverisierte und mit Benzoylperoxyd vermischte Bromsuccinimid in mehreren Portionen alle 10 Min. zu der siedenden Lösung des Kohlenwasserstoffs. Es wird heiß filtriert, evtl. heiß nachgewaschen. Aus dem Filtrat kristallisiert die Bromverbindung aus und kann aus Chloroform oder Chloroform/Petroläther umgelöst werden.

1) Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1957/58.

2) G. LOCK und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. **84**, 636 [1951].

3) L. RUZICKA und L. EHMANN, Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932].

4) L. RUZICKA, K. HOFMANN und H. SCHELLENBERG, Helv. chim. Acta **19**, 1393 [1936].

*) Schmpp. unkorrigiert.

5) Zur Herstellung der Di- und Trimethyl-naphthaline, sofern sie nicht bei der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, erhältlich sind, s. u. a. A. S. BAILY, K. C. BRYANT, R. A. HANCOCK, S. H. MORRELL und I. C. SMITH, J. Inst. Petroleum **33**, 503 [1947], L. RUZICKA und L. EHMANN, Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932], und W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **91**, 1354 [1958].

6) z. B. C. DJERASSI, Chem. Reviews **43**, 271 [1948].

Folgende Tabellen zeigen die Ergebnisse. Die Literaturzitate beziehen sich auch auf Bromverbindungen, die auf anderen Wegen dargestellt wurden.

Tab. 1. Schmp. und Analysen der Bis-brommethyl-naphthaline

Iso- meres	Schmp. °C	Analyse C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ (314.0)	
		Ber. C 45.90 H 3.21 oder Literaturzitat	
1.2	153		7)
1.3	118	C 45.74	H 2.97
1.4	188		8)
1.5	212	C 45.80	H 3.12
1.6	125		8)
1.7	132	C 45.73	H 3.03
1.8	130		9)
2.3	145		10)
2.6	182	C 45.88	H 3.06
2.7	147		11)

Tab. 2. Schmp. und Analysen der Tris-brommethyl-naphthaline

Iso- meres	Schmp. °C	Analyse C ₁₃ H ₁₁ Br ₃ (407.0)	
		Ber. C 38.37 H 2.72 oder Literaturzitat	
1.2.3	152	C 37.89	H 2.80
1.2.4	182	C 37.96	H 2.65
1.2.5	187	C 38.21	H 2.70
1.2.6	167		8)
1.2.7	203	C 38.28	H 2.83
1.3.5	190	C 38.46	H 2.95
1.3.6	154	C 38.26	H 2.74
1.3.7	170	C 37.99	H 2.73
1.3.8	187	C 38.79	H 2.89
1.4.5	175	C 37.83	H 2.78
1.4.6	202	C 38.51	H 2.82
2.3.5	160	C 38.14	H 2.80
2.3.6	137	C 37.96	H 2.61

7) W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **89**, 709 [1956].

8) A. FUNKE und C. O. ENGELER, Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 340 [1950].

9) G. GHILARDI und G. KALOPISSIS, Bull. Soc. chim. France [5] **19**, 217 [1952].

10) M. F. HEBBELYNCK und R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges **59**, 206 [1950].

11) W. BAKER, F. GLOCKLING und F. W. MCOMIE, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1118.

HERMANN STETTER und HILDEGARD SPANGENBERGER

Herstellung cyclischer Diamine des mittleren Ringgebietes durch Ringöffnung bicyclischer Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juli 1958)

Durch hydrierende Spaltung der N–N-Bindung in bicyclischen Hydrazinverbindungen entstehen höhergliedrige, cyclische Diamine. Die bicyclischen Verbindungen werden durch cyclisierende Kondensation von *N,N'*-Diacylhydrazinen mit Dihalogenverbindungen, anschließende Hydrolyse, Kondensation der cyclischen Hydrazine mit Bernsteinsäureester oder Bernsteinsäure-anhydrid und Lithiumalanat-Reduktion der bicyclischen Hydrazide dargestellt.

Während sich höhergliedrige, cyclische Diamine durch Kondensation von Di-carbonsäurechloriden mit Diaminen und Lithiumalanat-Reduktion der so erhaltenen cyclischen Diamide nach der früher beschriebenen Methode¹⁾ leicht in ausgezeich-

¹⁾ H. STETTER und J. MARX, Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 [1957].