

## WALTER HÜCKEL und CARL-MARTIN JENNEWEIN

Reduktionen in flüssigem Ammoniak, XIV<sup>1)</sup>**Reduktion und Methylierung von 1-Methyl-naphthalin in flüssigem Ammoniak**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 18. Juli 1961)

1-Methyl-naphthalin wird entgegen früheren Angaben durch Natrium in flüssigem Ammoniak im nicht substituierten Kern angegriffen. Bei der Hydrolyse der metallorganischen Verbindung wird 1-Methyl- $\Delta^6$ -dihydronaphthalin erhalten; die durch Isomerisierung erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit der Doppelbindung in  $\Delta^5$  und  $\Delta^7$  werden durch ihre IR-Spektren und durch Benzopersäuretitration als verschieden von dem  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff erkannt. Die Methylierung mit Methylbromid läßt zwei Methylreste ebenfalls in den unsubstituierten Kern in 1.4-Stellung eintreten, wie durch Überführung des 1.4.5-Trimethyl- $\Delta^2$ -dihydronaphthalins in 1.4.5-Trimethyl-naphthalin erkannt wird, das früher als 1.2.4-Trimethyl-naphthalin angesprochen worden war.

Die Reduktion von 1-Methyl-naphthalin zu einem Dihydrokohlenwasserstoff ist zuerst von V. VESELÝ und J. KAPP<sup>2)</sup> mit Natrium und Alkohol nach der Methode von BAMBERGER<sup>3)</sup> durchgeführt worden. Dabei sollte das 1-Methyl- $\Delta^5$ -dihydronaphthalin (III) entstanden sein, ohne daß dafür nach den Angaben dieser Forscher selbst ein schlüssiger Beweis erbracht worden war. Sie nahmen einen Angriff auf den nicht methylierten Kern deswegen an, weil dieser bei der katalytischen Hydrierung von 2-Methyl-naphthalin mit einem Nickelkatalysator unter Bildung von 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin angegriffen wird<sup>4)</sup>.

Der gleiche Kohlenwasserstoff wie bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht auch mit Natrium in flüssigem Ammoniak, wie W. HÜCKEL und E. VEVERA<sup>5)</sup> mittels Charakterisierung durch Derivate nachweisen konnten. Die Doppelbindung kann aber nicht konjugiert zum aromatischen Kern wie in einem  $\Delta^5$ -Kohlenwasserstoff liegen, wie sich aus den physikalischen Eigenschaften und der Bildung einer Additionsverbindung mit Quecksilberacetat ergibt. Durch Erhitzen mit Natriumalkoholat<sup>6)</sup> konnte die Doppelbindung in die konjugierte Lage verschoben werden.

Eine Strukturaufklärung durch oxydativen Abbau, der schon beim  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin Schwierigkeiten bereitet, führte bei keinem der beiden Kohlenwasserstoffe

1) XIII. Mitteil.: W. HÜCKEL und R. CRAMER, Liebigs Ann. Chem. 630, 89 [1960].

2) Chem. Listy 24, 97 [1930], C. 1930 I, 3307; Coll. Trav. chim. Tchecoslov. 3, 448 [1931], C. 1931 II, 3474.

3) E. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. 257, 1 [1890].

4) G. SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2245 [1921]; L. M. KALIBERDO, W. P. KUSNETZOWA und N. I. SCHERGINA, Nachr. sibir. Abt. Akad. Wiss. UdSSR 3, 77 [1958], C. 1959, 14985.

5) W. HÜCKEL und E. VEVERA, Chem. Ber. 89, 2105 [1956].

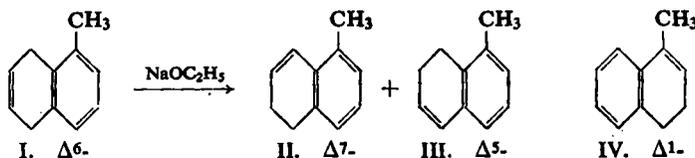
6) F. STRAUS und L. LEMMEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 232, 1051 [1913]; 54, 25 [1921].

zu einem eindeutig beweisenden Ergebnis. Ein Vergleich mit dem bekannten 1-Methyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin, das durch Wasserabspaltung aus dem 1-Methyl-tetralol-(1) erhalten wird<sup>7)</sup>, schien zu zeigen, daß dieses mit dem isomerisierten Kohlenwasserstoff identisch ist. Bei geringfügigen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften wurden bei der Oxydation durch Benzopersäure in Chloroformlösung in gleichen Zeiten nahezu die gleichen Mengen verbraucht. Ein Kohlenwasserstoff mit der Doppelbindung im nicht alkylierten Kern ( $\Delta^5$ - oder  $\Delta^7$ -) hätte wesentlich langsamer reagieren müssen als der an der Doppelbindung alkylierte  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff, da allgemein monoalkylierte Doppelbindungen 10–20mal so rasch reagieren wie nicht alkylierte. Damit schien bewiesen, daß die Reduktion den alkylierten Kern angreift.

Nunmehr kamen uns aber bei Versuchen, das 1-Methyl-naphthalin in flüssigem Ammoniak mit Natrium und Methylbromid stufenweise zu methylieren, Zweifel an dieser Annahme sowie daran, daß diese Methylierung zunächst zu einer 1.2.4-Trimethylverbindung führt. Da inzwischen eigene Erfahrungen<sup>8)</sup> in Übereinstimmung mit KOLTHOFF und Mitarbb.<sup>9)</sup> gezeigt haben, daß kinetische Messungen der Oxydation durch Benzopersäure in Chloroform häufig unzuverlässig sind, schien eine Nachprüfung durch Bestimmung der *RG*-Konstanten in Toluol bei tiefer Temperatur<sup>8)</sup> erforderlich. Zudem stand jetzt dem Institut ein Gaschromatograph und ein IR-Spektroskop zur Prüfung von Substanzen auf Reinheit und zu deren Charakterisierung zur Verfügung.

Die Überprüfung und Weiterführung der früheren Versuche hat folgendes ergeben.

Der aus 1-Methyl-naphthalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhaltene Kohlenwasserstoff ist praktisch einheitliches 1-Methyl- $\Delta^6$ -dihydronaphthalin (I):



Durch Umlagerung mit Natriumalkoholat entsteht daraus ein ungefähr äquimolekulares Gemisch von 1-Methyl- $\Delta^5$ - und - $\Delta^7$ -dihydronaphthalin. Aus diesem konnte das etwas höher siedende Isomere, das im Gaschromatogramm eine etwas größere Retentionszeit zeigt, in größerer Menge durch Destillation über eine Drehbandkolonne bis zu 96.3% angereichert werden. Das andere Isomere konnte durch präparative Gaschromatographie rein gewonnen werden. Welchem Kohlenwasserstoff die  $\Delta^7$ -, welchem die  $\Delta^5$ -Struktur zukommt, wurde nicht entschieden.

Keiner der beiden Kohlenwasserstoffe ist nun mit dem nach AUWERS und OTTENS hergestellten 1-Methyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin identisch, das nach langwierigem Fraktionieren auf 97.7% Reinheit gebracht werden konnte. Zwar stimmt seine Retentionszeit innerhalb der Fehlergrenze mit der des niedriger siedenden Kohlenwasserstoffs

<sup>7)</sup> K. v. AUWERS und B. OTTENS, Liebigs Ann. Chem. **415**, 162 [1918]; Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 151 [1925].

<sup>8)</sup> W. HÜCKEL und A. HUBELE, J. prakt. Chem. [4] **7**, 1 [1958].

<sup>9)</sup> I. M. KOLTHOFF, T. S. LEE und M. A. MAIRS, J. Polymer. Sci. **2**, 199 [1947].

überein. Aber sein IR-Spektrum ist von dem der beiden umgelagerten Kohlenwasserstoffe verschieden. Außerdem beweist die Geschwindigkeit der Oxydation mit Benzopersäure in Toluol bei  $-10^\circ$  eindeutig die Verschiedenheit; als an der Doppelbindung alkylierter Kohlenwasserstoff reagiert das  $\Delta^1$ -Isomere ungefähr 7mal so schnell wie das Gemisch der  $\Delta^5$ - und  $\Delta^7$ -Isomeren und ungefähr 70mal so schnell wie das nicht konjugierte  $\Delta^6$ -Isomere:

Tab. 1. *RG*-Konstanten der Oxydation der 1-Methyl-dihydronaphthaline mit Benzopersäure unter gleichen Bedingungen bei  $-10^\circ$  in Toluol

	<i>k</i> [l/Mol·sec]
1-Methyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin (IV)	$2.14 \cdot 10^{-2}$ ( $-10.5^\circ$ )
Umgelagerter K.-W. mit höherem Sdp.	$3.12 \cdot 10^{-3}$ ( $-9.9^\circ$ )
Gemisch der umgelagerten K.-W.	$2.93 \cdot 10^{-3}$ ( $-10.0^\circ$ )
1-Methyl- $\Delta^6$ -dihydronaphthalin (I)	$2.90 \cdot 10^{-4}$ ( $-9.3^\circ$ )

Die für das Gemisch von  $\Delta^5$ - +  $\Delta^7$ -Kohlenwasserstoff berechneten Intervallkonstanten zeigen keinen Gang, also müssen beide Isomeren ungefähr gleich schnell reagieren; daher ist auch der Mittelwert dieser Konstanten fast derselbe wie beim höher siedenden Isomeren. Die Anwesenheit von  $\Delta^1$ -Isomerem hätte sich in einem starken Gang der Konstanten bemerkbar machen müssen.

Da, wie VEVERA<sup>5)</sup> gezeigt hat, die Reduktion von 1-Methyl-naphthalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak und mit Natrium und absolutem Alkohol zum gleichen Kohlenwasserstoff führt, wird somit beidemale der *nicht methylierte Kern angegriffen*, wie es ursprünglich VESELÝ und KAPP<sup>2)</sup> angenommen hatten, aber nicht, wie sie glaubten, unter 1.2-, sondern unter 1.4-Addition.

Die *Methylierung des 1-Methyl-naphthalins* mit Methylbromid in flüssigem Ammoniak verläuft dementsprechend auch anders als früher angenommen. Es entsteht nicht ein 1.2.4-trimethylierter Kohlenwasserstoff, sondern Methyl tritt wie der Wasserstoff in den unsubstituierten Kern in 1.4-Stellung; aus dem gebildeten 1.4.5-Trimethyl- $\Delta^2$ -dihydronaphthalin wird durch Dehydrierung das 1.4.5-Trimethyl-naphthalin erhalten. Dieses besitzt ungefähr den gleichen Schmelzpunkt ( $59.5^\circ$ ) wie das 1.2.4-Trimethyl-naphthalin ( $54^\circ$ ) und gibt mit diesem keine deutliche Depression (Misch-Schmp. etwa  $47-53^\circ$ ); dasselbe gilt für das Pikrat. Erst der Vergleich der IR-Spektren mit den Spektren von auf anderem Wege synthetisierten Präparaten ermöglicht die Entscheidung. Die seinerzeit<sup>5)</sup> eigenartig erscheinende Addition von Methyl in *m*-Stellung entfällt damit.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

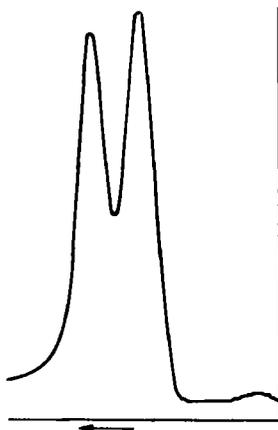
*1-Methyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin (IV)*, aus  $\alpha$ -Tetralon durch Grignardierung mit *Methylmagnesiumjodid* und Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol nach v. AUWERS und OTTENS<sup>7)</sup> bereitet, ist, mit deren Angaben übereinstimmend, sehr schwierig zu reinigen. Durch Destillation am Drehband konnten die Verunreinigungen auf 2.7% verringert werden, wie gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Der leicht veränderliche Kohlenwasserstoff wies folgende Konstanten auf (Werte von AUWERS und OTTENS in Klammern): Sdp.<sub>14</sub> 103°;  $d_4^{20.0}$  0.9895 (0.992);  $n_D^{20.0}$  1.5758 (1.5748);  $MR_D$  48.16 (47.95) (ber. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> 4  $\bar{F}$  46.73);  $EM_D$  + 1.43 (+ 1.22);  $\lambda_{max}$  261 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.94); 295 m $\mu$  (log  $\epsilon$  2.94).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.44 H 8.34

*1-Methyl- $\Delta^6$ -dihydronaphthalin (I)*, nach HÜCKEL und VEVERA dargestellt, roh  $n_D^{20}$  1.5617, enthält nach dem Gaschromatogramm nur 4.3% Verunreinigungen, die durch Destillation am Drehband auf unter 2% herabgedrückt werden konnten (Werte von VEVERA in Klammern): Sdp.<sub>13</sub> 110–111°;  $d_4^{20}$  1.0055 (1.003);  $n_D^{20}$  1.5637 (1.5631);  $MR_D$  46.60 (46.67) (ber. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> 4  $\bar{F}$  46.73);  $EM_D$  -0.13;  $\lambda_{max}$  264 m $\mu$  (log  $\epsilon$  2.80); 270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  2.79); 293 m $\mu$  (log  $\epsilon$  1.18, Schulter).

Auch bei -50° unter Stickstoff färbt sich der Kohlenwasserstoff alsbald gelb.

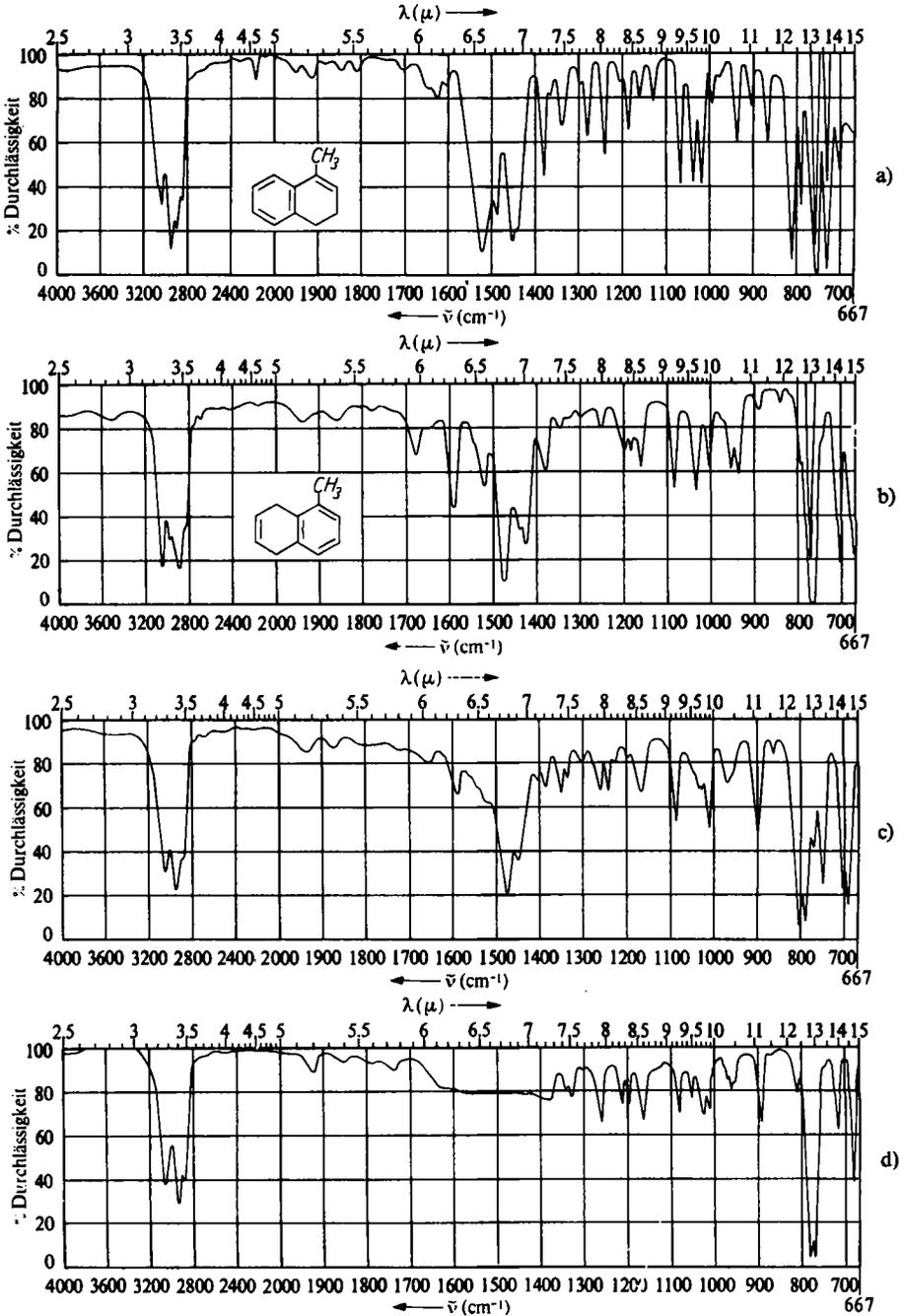
*1-Methyl- $\Delta^5$ - (III) und - $\Delta^7$ -dihydronaphthalin (II)*: Die Umlagerung des  $\Delta^6$ -Isomeren wurde durch Natriumäthylat aus 12 g Natrium und 150 ccm absol. Äthanol für 10 g bewirkt. Das gaschromatographisch ermittelte Mengenverhältnis der  $\Delta^5$ - und  $\Delta^7$ -Isomeren verschiebt sich etwas zugunsten des höher siedenden mit größerer Retentionszeit, von dem nach 10 oder 13 Stdn. ~45%, nach 90 Stdn. ~55% zugehen sind. Die Retentionszeiten der isomeren 1-Methyl-dihydronaphthaline betragen vergleichsweise in Min.:  $\Delta^1$ - 54,  $\Delta^5$ - bzw.  $\Delta^7$ - 55.3 und 60,  $\Delta^6$ - 70 (Beckman GC-2, 4.2 m K<sub>4000</sub>-Säule, 190°, 2.8 at H<sub>2</sub>).



Abbild. 1. Gaschromatogramm von 1-Methyl- $\Delta^5$ - und - $\Delta^7$ -dihydronaphthalin, erhalten aus  $\Delta^6$ - mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> während 13 Stdn.

Destillation an der Drehbandkolonne lieferte das höher siedende Isomere in 96.3-proz. Reinheit, Sdp.<sub>10</sub> 101°,  $n_D^{20}$  1.5805.

Aus einer niedriger siedenden Fraktion wurde durch präparative Gaschromatographie (Perkin-Elmer Fraktometer 116, 6 m K<sub>4000</sub>-Säule, 190°, 2.5 at He) das andere Isomere, dessen IR-Spektrum in CS<sub>2</sub> aufgenommen wurde, rein erhalten.



Abbild. 2. IR-Spektren der 1-Methyl-dihydronaphthaline.  $\Delta^1$ -,  $\Delta^6$ - und höher siedendes konjugiertes Isomeres in Substanz, niedriger siedendes konjugiertes in  $\text{CS}_2$ , aufgenommen mit Beckman-Spektralphotometer IR4

Hervorzuheben sind Banden \*) bei  $\text{cm}^{-1}$ :

- a)  $\Delta^1$ -.: 1650, 1625, 1605 alle -; 868, 704 beide  $\pm$ ; 812, 792, 733 +  
 b)  $\Delta^6$ -.: 1680, 1650 -; 1585, 1525, 790  $\pm$ ; 773 ++; 742 -; 705, 670 +  
 c, d)  $\Delta^5$ - und  $\Delta^7$ -.: Ähnlich; charakteristisch sind folgende Unterschiede:  
 c) Ret.-Zeit 60 Min.: 1240  $\pm$ ; 807/792 ++; 773 +; 753  $\pm$ ; 707/693 +  
 d) Ret.-Zeit 55 Min.: 808 -; 780/770 ++; 717  $\pm$ ; 683 +

Von einer Deutung der Spektren im einzelnen sei vorläufig noch abgesehen.

\*) - schwach, aber charakteristisch  $\pm$  mittelstark + stark ++ sehr stark

*Benzopersäure-Titration des während 90 Stdn. umgelagerten Kohlenwasserstoffgemisches bei  $-10.0^\circ$ : 633.4 mg K.-W.-Gemisch wurden zu 55 ccm in Toluol gelöst; die K.-W.-Stammlösung war also 0.0798 m. Die verwendete Benzopersäurestammlösung war 0.103 m. Nach dem Zusammengeben von je 50 ccm der beiden Stammlösungen war der Versuchsansatz 0.0378 m an K.-W. (aus der Tritation nach vollständigem Umsatz) und 0.0514 m an Persäure (aus einem parallel laufenden Blindversuch). Einzelheiten zur Versuchstechnik l.c.<sup>8)</sup>*

Zeit Min. Sek.	Persäure- verbrauch in ccm	% K.-W. um- gesetzt	$k \cdot 10^3$	Zeit Min. Sek.	Persäure- verbrauch in ccm	% K.-W. um- gesetzt	$k \cdot 10^3$
12 10	0.97	12.8	[3.85]	140 37	4.48	59.2	2.84
35 05	1.98	26.1	3.13	235 42	5.55	73.3	2.85
60 50	2.84	37.5	2.98	391 43	6.39	84.4	2.80
91 23	3.68	48.6	3.00	973 48	7.40	97.7	[3.25]

$$k_{-10.0} = 2.93 \pm 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ [l/Mol} \cdot \text{sec]}$$

*Methylierung des 1-Methyl-naphthalins zu 1.4.5-Trimethyl- $\Delta^2$ -dihydronaphthalin: Zu 42.8 g 1-Methyl-naphthalin, gelöst in 125 ccm wasserfreiem Äther, wurden unter Stickstoff 15 g fein geschnittenes Natrium gegeben und bei  $-78^\circ$  im Laufe einer Stde. 300 ccm Ammoniak darauf kondensiert. Während unter Stickstoff gerührt wurde, löste sich das Natrium erst mit blauer Farbe und setzte sich während  $1/2$  Stde. zur rotbraunen Natriumverbindung des Kohlenwasserstoffs um. Nach 2 Stdn. wurden im Laufe von  $1 1/2$  Stdn. 58 g Methylbromid einkondensiert, wobei sich die Farbe von Blutrot über Orange nach schwach Gelb änderte. Dann wurde sofort mit Ammoniumchlorid versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden 39.8 g Kohlenwasserstoff, nach der Destillation über Natrium Sdp.<sub>12</sub>  $107-109^\circ$ . Durch Destillation an einer Drehbandkolonne wurde er in 18 Fraktionen zerlegt, von denen 5, zusammen 10.3 g, die gleichen Eigenschaften aufwiesen und gaschromatographisch einheitlich erschienen (Werte von VEVEA, Dissertat. Univ. Tübingen 1956, in Klammern): Sdp.<sub>12</sub>  $119^\circ$  ( $118-120^\circ$ ); Schmp.  $+3.6-3.8^\circ$  (-);  $d_4^{20}$  0.9655 (0.9691);  $n_D^{20}$  1.5420 (1.5475);  $MR_D$  56.16 (56.37) (ber.  $C_{13}H_{16}$  4  $\square$  55.96);  $EM_D$   $+0.20$  ( $+0.41$ ).*

$C_{13}H_{16}$  (172.3) Ber. C 90.72 H 9.28 Gef. C 90.84 H 9.12

*Dibromid: Aus 2 g in 1 ccm Methanol mit Brom/Chloroformlösung bereitet, 2.8 g lange weiße Nadeln vom Schmp.  $100-101^\circ$  (aus Methanol). (HÜCKEL und VEVEA<sup>5)</sup> fanden für ein aus nicht fraktioniertem Kohlenwasserstoff hergestelltes Dibromid Schmp.  $94-95^\circ$ .)*

$C_{13}H_{16}Br_2$  (332.1) Ber. Br 48.13 Gef. Br 48.08

*Benzopersäure-Titration des 1.4.5-Trimethyl- $\Delta^2$ -dihydronaphthalins bei  $-10.0^\circ$ : 700.5 mg K.-W. wurden zu 52 ccm in Toluol gelöst; die K.-W.-Stammlösung war also 0.0782 m. Die verwendete Benzopersäurestammlösung war 0.0984 m. Nach dem Zusammengeben von je 50 ccm der beiden Stammlösungen war der Versuchsansatz 0.0391 m an K.-W. und 0.0492 m an Persäure*

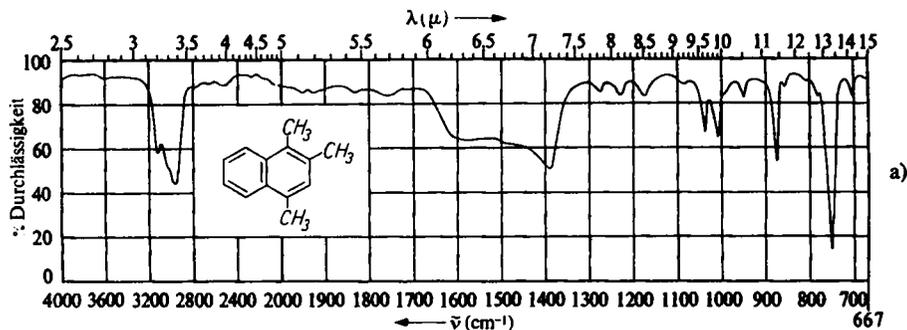
Zeit		Persäureverbrauch in ccm	% Umsatz K.-W.	$k \cdot 10^4$ [//Mol·sec]
Stdn.	Min.			
1	1	0.26	3.3	1.90
2	28	0.53	6.8	1.65
5	28	1.00	12.8	1.49
11	27	1.81	23.1	1.44
23	30	2.72	34.8	1.24
30	32	3.20	40.9	1.22

Die Konstante zeigt anfangs einen Gang; es muß also doch ein etwas leichter oxydierbarer Kohlenwasserstoff zugegen sein. Der nach etwa 25% Umsatz erreichte nahezu konstante Wert  $1.2 \cdot 10^{-4}$  ist ungefähr halb so groß wie die für das 1-Methyl- $\Delta^6$ -dihydronaphthalin bei  $-9.3^\circ$  ermittelte Konstante. Es muß daher eine nicht konjugierte und nicht alkylierte Doppelbindung vorliegen; auf das Fehlen der Konjugation weist auch das Fehlen einer ausgesprochenen Exaltation der Molrefraktion hin. Ein  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff, wie früher<sup>5)</sup> angenommen, liegt also nicht vor.

**Dehydrierung:** 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 0.8 g Pd-Asbest<sup>10)</sup> unter Stickstoff 24 Stdn. auf  $240^\circ$  erhitzt, das Reaktionsprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxyd (Woelm neutral, Akt.-St. I) mit Petroläther als Elutionsmittel gereinigt. Erhalten wurden 1.2 g lange Nadeln aus Petroläther, Schmp.  $59.5^\circ$  (VEVERA<sup>5)</sup>: Schmp.  $54-55^\circ$  bei einer Dehydrierung mit Chinon in Anisol). Pikrat, Schmp.  $147^\circ$ , Styphnat, Schmp.  $130-130.5^\circ$ . Dazu passen nach Literaturangaben<sup>11,12)</sup> nur zwei Trimethylnaphthaline:

Schmp. zwischen		Pikrat	Styphnat
1.4.5-12)	58 und $63^\circ$	144–146°	129–130.5°
1.2.4-11)	50 und $55^\circ$	147–148°	123°
1.2.4-	53.5– $54^\circ$	148.5–149°	124° (eigene Synthese)

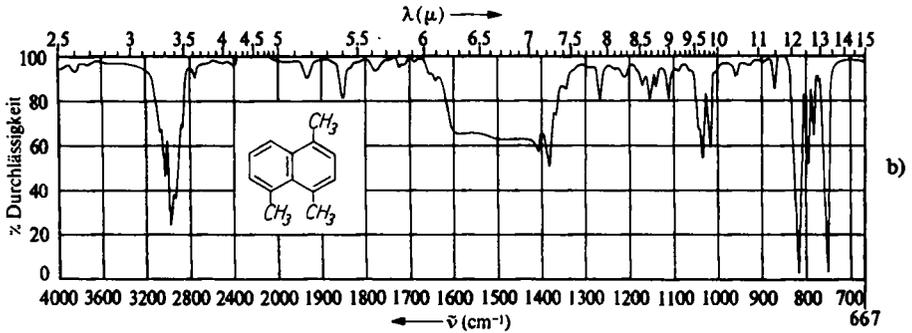
Das nach W. COCKER, B. E. CROSS und J. McCORMICK<sup>11c)</sup> aus 1.2.4-Trimethyl-benzol mit Bernsteinäureanhydrid synthetisierte Vergleichspräparat von 1.2.4-Trimethyl-naphthalin gab mit dem dehydrierten Kohlenwasserstoff nur eine geringfügige Schmelzpunktsdepression; auch bei den Derivaten waren die Misch-Schmp. nur wenig erniedrigt. Im IR-Spektrum besteht aber ein deutlicher Unterschied:



<sup>10)</sup> N. D. ZELINSKY und P. BORISOFF, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 150 [1924].

<sup>11)</sup> a) L. RUZICKA und L. EHMANN, Helv. chim. Acta 15, 140 [1932]; b) M. C. KLOETZEL, J. Amer. chem. Soc. 62, 3405 [1940]; c) W. COCKER, B. E. CROSS und J. McCORMICK, J. chem. Soc. [London] 1952, 72.

<sup>12)</sup> a) Lit. <sup>11)</sup> a); b) E. DE B. BARNETT und F. G. SANDERS, J. chem. Soc. [London] 1933, 437.



Abbild. 3. IR-Spektren von 1.2.4-Trimethyl-naphthalin (a) und von 1.4.5-Trimethyl-naphthalin (b) in  $\text{CS}_2$

Dagegen stimmt das Spektrum mit einem freilich nur undeutlich wiedergegebenen Spektrum des 1.4.5-Trimethyl-naphthalins<sup>12c)</sup> überein.

12) c) W. L. Mosby, J. Amer. chem. Soc. 74, 2564 [1952].