

137. Nitrierung von 1- und 2-Methoxymethyl-naphthalin

von Diether G. Markees

Department of Chemistry, Wells College, Aurora, N.Y. 13026 (USA)

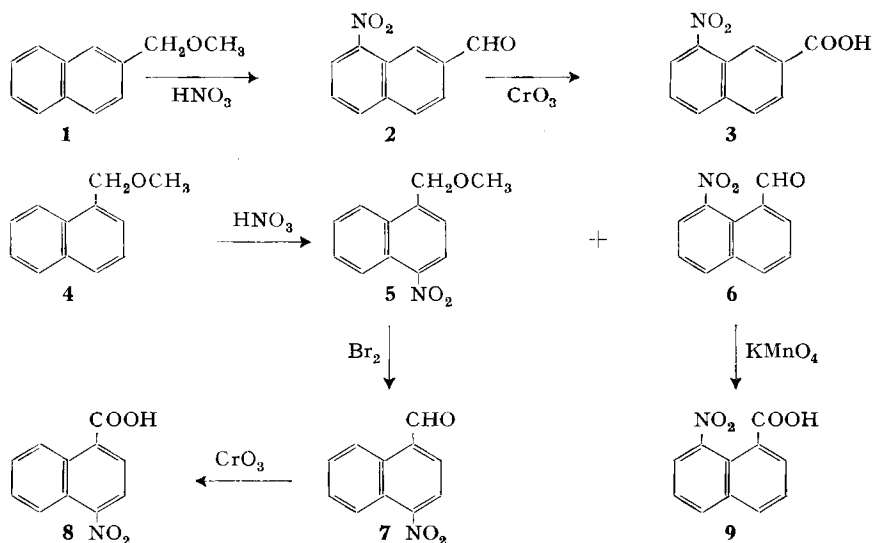
(5. IV. 73)

Summary. 2-Methoxymethyl naphthalene (**1**) was synthesized and its properties were found to be different from those reported in the literature. The reaction of this compound with cold conc. nitric acid gave 8-nitro-2-naphthaldehyde (**2**). When 1-methoxymethyl naphthalene (**4**) was treated similarly 4-nitro-1-methoxymethyl naphthalene (**5**) and 8-nitro-1-naphthaldehyde (**6**) were obtained.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese gewisser Benzochinoline erschien eine einfache Darstellungsmethode für 1-Nitro-2-naphthaldehyd wünschenswert. Vor einigen Jahren wurde über die Reaktion von Benzylmethyläthern mit Brom berichtet [1], die neben Methylbromid aromatische Aldehyde in guter Ausbeute liefert, und es schien möglich, diese Methode zur Darstellung des gesuchten Aldehydes anzuwenden. Eine *Williamson*-Synthese des benötigten 1-Nitro-2-methoxymethyl-naphthalins scheiterte allerdings daran, dass Versuche, das leicht zugängliche 1-Nitro-2-methylnaphthalin in der Methylgruppe zu bromieren, erfolglos blieben. Es wurde deshalb versucht, den gewünschten Nitroäther durch Nitrierung von 2-Methoxymethyl-naphthalin (**1**) darzustellen. Die Verbindung **1** ist als Abbauprodukt von Carzinophilin beschrieben worden [2], ihre Synthese bisher aber nicht. Die Reaktion von Natriummethylat mit 2-Brommethyl-naphthalin lieferte eine Verbindung, deren Eigenschaften sich aber nicht mit den von den japanischen Autoren angegebenen deckten. Darstellungsmethode, Elementaranalyse, IR.-Spektrum sowie Reaktion mit Brom, die neben wenig 2-Naphthoesäure 2-Naphthaldehyd ergab, sind jedoch alle in vollem Einklang mit den Eigenschaften von 2-Methoxymethyl-naphthalin (**1**).

Die Nitrierung von **1** in kalter Salpetersäure führte nicht zum gewünschten Nitroäther, sondern es trat Ätherspaltung ein und die einzige rein isolierte Verbindung war 8-Nitro-2-naphthaldehyd (**2**). Die Stellung der Nitrogruppe wurde durch Oxydation zu der bekannten 8-Nitro-2-naphthoesäure (**3**) ermittelt, und der noch unbekannt Aldehyd durch sein Phenylhydrazon weiter charakterisiert.

Das unerwartete Resultat dieser Nitrierung veranlasste uns, auch 1-Methoxymethyl-naphthalin (**4**) der Reaktion mit Salpetersäure zu unterwerfen. Hierbei gelang es neben dem erwarteten 4-Nitro-1-methoxymethyl-naphthalin (**5**) auch 8-Nitro-1-naphthaldehyd (**6**) zu isolieren. Der Nitroäther **5** ergab bei Behandlung mit Brom 4-Nitro-1-naphthaldehyd (**7**), dessen Struktur durch Smp. und Oxydation zu 4-Nitro-1-naphthoesäure (**8**) ermittelt wurde. Die Struktur von 8-Nitro-1-naphthaldehyd wurde durch Elementaranalyse, Smp., IR.-Spektrum und Oxydation zu 8-Nitro-1-naphthoesäure (**9**) bestimmt.



Die Ausbeuten an Reinprodukten waren im allgemeinen nicht sehr gut und neben den isolierten Verbindungen werden wahrscheinlich auch noch andere Produkte gebildet. Die Beobachtung, dass die erhaltenen Nitroaldehyde die Nitrogruppe nicht im durch die Aldehydfunktion desaktivierten Ring enthalten, lässt die Vermutung zu, dass in ihrer Bildung erst die Äthergruppe gespalten wird und daraufhin Nitrierung stattfindet. Andernfalls sollte bei der Reaktion von 1-Methoxymethyl-naphthalin (**4**) auch 4-Nitro-1-naphthaldehyd anfallen. Diese Verbindung konnte jedoch bisher aus den Reaktionsgemischen nicht isoliert werden.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Smp. wurden mit einem *Mel-Temp*-Apparat bestimmt, IR.-Spektren mit einem *Beckman* IR 8 Spektrophotometer aufgenommen. Die Analysen wurden z. T. von Herrn *J. F. Alcino*, New Hope Pa., und z. T. von Herrn Dr. *H. Agahigian*, Baron Consulting Co., Orange, Conn., ausgeführt.

2-Methoxymethyl-naphthalin (**1**). Eine Lösung von 55,9 g 2-Brommethyl-naphthalin [**3**] in 140 ml Methanol wurde zu einer Lösung von 6,5 g Natrium in 140 ml Methanol gegeben und die lebhaftere Reaktion durch Kochen am Rückfluss beendet. Der Alkohol wurde abdestilliert, das zurückbleibende Öl auf Eis gegossen und das Gemisch mit Eisessig neutralisiert. Das Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Verjagen des Äthers wurde destilliert; Sdp. 119–122°/2,2 Torr, Ausbeute 38,6 g (89%). Eine weitere Destillation ergab das analysenreine Produkt, Sdp. 113°/1,3 Torr. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172,2) Ber. C 83,69 H 7,02% Gef. C 83,73 H 7,01%

Nitrierung von 2-Methoxymethyl-naphthalin. 11,2 g **1** wurden portionenweise und unter Rühren während 2 Std. zu 70 ml konz. HNO_3 getropft. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung zwischen 5 und 10° gehalten. Der Niederschlag wurde nach weiterem Stehen im Kühlschrank abgutscht, in Wasser suspendiert, gewaschen und aus Äthanol kristallisiert, Ausbeute 3,0 g. Die Mutterlauge wurde eingedampft, mit heissem Heptan ausgezogen und das in diesem Lösungsmittel unlösliche Material aus Äthanol umkristallisiert, wobei weiter 0,8 g Rohaldehyd erhalten wurde. Die vereinigten Rohprodukte ergaben nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol 2,0 g 8-Nitro-2-naphthaldehyd (**2**), hellgelbe Kristalle, Smp. 166–168°.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_3$ (201,2) Ber. C 65,67 H 3,51 N 6,96% Gef. C 65,72 H 3,65 N 6,86%

Das Phenylhydrazon dieses Aldehyds wurde in Pyridin-Lösung dargestellt und als dunkel rotgelbe Nadelchen (aus Eisessig) vom Smp. 196–198° erhalten.

$C_{17}H_{13}N_3O_2$ (291,3) Ber. C 70,09 H 4,50 N 14,42% Gef. C 70,19 H 4,64 N 14,20%

Oxydation von 8-Nitro-2-naphthaldehyd. 0,8 g Chromtrioxid wurden portionenweise in eine kochende Lösung von 1,6 g **2** in 20 ml Eisessig eingetragen. Gegen Ende der Reaktion begann ein Niederschlag sich abzuschneiden. Nach gründlichem Kühlen wurde abgenutscht und die rohe 8-Nitro-2-naphthoesäure (**3**) aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute 1,3 g, Smp. 295° (Lit. 295° [4], 291° [5]).

Äthylester, Smp. 118–120° (Lit. 120,5–121° [5]); Amid, Smp. 225–226° (Lit. 218° [4]).

Nitrierung von 1-Methoxymethyl-naphthalin. 9,0 g (**4**) [6] wurden wie oben langsam zu 60 ml konz. HNO_3 getropft, wobei die Temperatur bei 12–15° gehalten wurde. Das Gemisch wurde noch 15 Min. weiter gerührt und dann mit Eiswasser verdünnt. Das anfallende Öl erstarrte beim Stehen im Kühlschranks und wurde nach Abtrennung der wässrigen Phasen und Waschen mit Wasser aus Äthanol und darauf aus Heptan umkristallisiert, wobei von wenig in Heptan unlöslichem Öl abgetrennt wurde. Das so erhaltene rohe 4-Nitro-1-methoxymethyl-naphthalin (**5**) (1,4 g) wurde mehrfach aus Heptan und aus Methanol und Äthanol umkristallisiert und als hellgelbe Nadeln vom Smp. 87–89° erhalten.

$C_{12}H_{11}NO_3$ (217,2) Ber. 66,35 H 5,10 N 6,45% Gef. C 66,17 H 5,11 N 6,62%

4-Nitro-1-naphthaldehyd. Eine Lösung von 1,3 g rohem **5** in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer 300-W-Glühlampe bestrahlt und zum Sieden erhitzt. Brom (1,0 g in 10 ml des gleichen Lösungsmittels) wurde zuge tropft und die flüchtigen Anteile nach vollendeter Reaktion abdestilliert. Der Rückstand wurde wiederholt mit kochendem Heptan ausgezogen. Beim Abkühlen der vereinigten Extrakte schieden sich 0,8 g 4-Nitro-1-naphthaldehyd (**7**) ab, aus verd. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, Smp. 109–109,5° (Lit. 109–109,5° [7]). Das IR.-Spektrum war mit der Struktur **7** vereinbar.

Die Oxydation von 230 mg **7** mit 110 mg Chromtrioxid wurde wie weiter oben durchgeführt und ergab 200 mg 4-Nitro-1-naphthoesäure (**8**); (aus Benzol) Smp. 222–223° (Lit. 219–220° [8]).

Das in Heptan unlösliche Öl (siehe oben) erstarrte beim Stehen und wurde aus Äthanol umkristallisiert (Ausbeute 1,1 g). Zur weiteren Reinigung wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert; Smp. (123–124°), Elementaranalyse und IR.-Spektrum zeigen 8-Nitro-1-naphthaldehyd (**6**) an (Lit. Smp. 123–124° [9]).

$C_{11}H_7NO_3$ (201,2) Ber. C 65,67 H 3,51 N 6,96% Gef. C 65,40 H 3,45 N 7,19%

Oxydation von 8-Nitro-1-naphthaldehyd. Zu einer Lösung von 0,28 g **6** in 10 ml Aceton wurde 0,15 g $KMnO_4$ in 15 ml Wasser gegeben. Nach Entfernung von MnO_2 wurde eingedampft, die 8-Nitro-1-naphthoesäure (**8**) mit verd. NaOH aufgenommen und mit verd. HCl gefällt. Ausbeute 0,10 g, Smp. 218–220° (aus Toluol) (Lit. 214–215° [9]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. G. Markees, J. org. Chemistry **23**, 1490 (1958).
- [2] M. Tanaka, T. Kishi & Y. Maruta, J. Antibiotics (Japan) Ser. B **12**, 361 (1959); Chem. Abstr. **54**, 9856° (1960).
- [3] N. B. Chapman & J. F. A. Williams, J. chem. Soc. **1952**, 5044.
- [4] P. Friedländer, H. Heilpern & M. Spielfogel, Chem. Zbl. **1899**, I 288.
- [5] C. C. Price & R. H. Michel, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3652 (1952).
- [6] W. Krust & H. Veldstra, Landbouwk Tijdschr. **63**, 398 (1951); Chem. Abstr. **45**, 7287° (1951).
- [7] S. I. Sergievskaya & A. S. Elina, Z. obsc. Chim. U.S.S.R. **13**, 868 (1943); Chem. Abstr. **39**, 1159.
- [8] L. Zalukajevs & E. Vanags, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **103**, 619 (1955); Chem. Abstr. **50**, 5604.
- [9] P. Ruggli & E. Burchhardt, Helv. **23**, 441 (1943).