

Synthese des 1-Äthyl-6-methyl- und des 1-Äthyl-7-methyl-naphthalins

Von

OTTO BRUNNER und FRANZ GROF

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

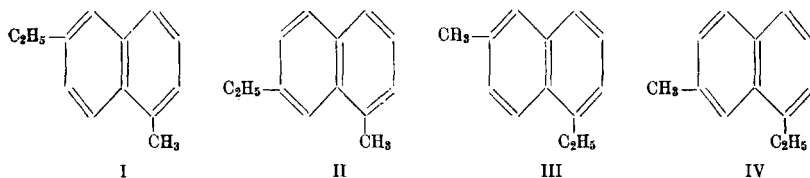
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. November 1933)

Alkylierte Naphthaline haben in letzterer Zeit durch ihr Auftreten unter den Dehydrierungsprodukten verschiedener Naturstoffe sehr an Interesse gewonnen. So wurden — um nur einige anzuführen — z. B. das Kadalin, Eudalin, Agathalin und Sapotalin usw. als solche erkannt und geklärt.

Gelegentlich der Untersuchungen der Dehydrierungsprodukte des Bernsteins fanden L. SCHMID und F. TADROS¹ einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{13}H_{14}$, der bei 29° schmolz und durch sein bei 139° schmelzendes Pikrat sowie durch sein Styphnat vom Fp. 130° charakterisiert war. Diese Schmelzpunkte ließen es von vornherein als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß in diesem Kohlenwasserstoff nichts anderes als Agathalin (1, 2, 5-Trimethylnaphthalin) vorliege, und tatsächlich hat der Vergleich dieser Substanzen, welcher im Laboratorium von L. RUZICKA in Zürich durchgeführt wurde, ihre Identität mit den entsprechenden synthetischen Produkten ergeben. Immerhin war aber eine gewisse Unsicherheit noch dadurch gegeben, daß die genannten Autoren bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, als Oxydationsprodukte Hemimellithsäure und Mellophansäure erhielten, sondern überraschenderweise neben der Hemimellithsäure nur Trimellithsäure isolieren konnten. Das Auftreten dieser beiden Säuren deutet also im Gegensatz zu den anderen Befunden eher auf das Vorliegen von nur zwei Seitenketten, mithin eines Methyl-äthyl-naphthalins hin.

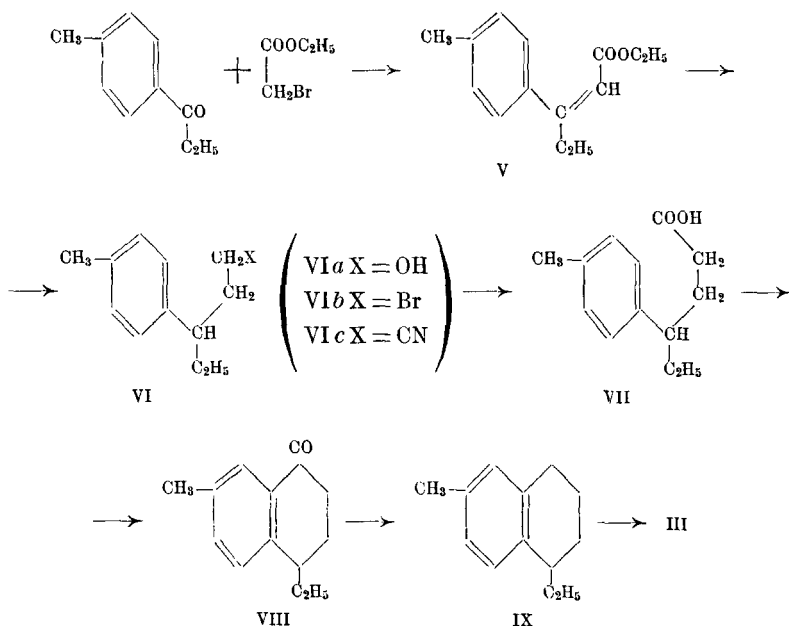
Von den 14 theoretisch möglichen isomeren Methyl-äthyl-naphthalinen können jedoch nur vier bei der Oxydation Hemimellithsäure und Trimellithsäure geben: das 1-Methyl-6-äthyl-naphthalin (I), das 1-Methyl-7-äthyl-naphthalin (II), das 1-Äthyl-6-methyl-naphthalin (III) und das 1-Äthyl-7-methyl-naphthalin (IV).

¹ L. SCHMID und F. TADROS, *Monatsh. Chem.* 63, 1933, S. 210, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 142, 1933, S. 420.



Von diesen vier Kohlenwasserstoffen sind die beiden zuerst genannten bereits bekannt; sie wurden von HARVEY, HEILBRON und WILKINSON² synthetisiert und der an zweiter Stelle angeführte (1-Methyl-7-äthyl-naphthalin [II]) von TETTWEILER, ENGEL und WEDEKIND³ identisch mit dem Dehydrierungskohlenwasserstoff aus Artemisin befunden. Beide sind aber auf Grund der angegebenen Eigenschaften von dem Dehydrierungskohlenwasserstoff aus Bernstein sicher verschieden.

Wir haben nun im Einverständnis mit L. SCHMID und Mitarbeiter das 1-Äthyl-6-methyl-naphthalin (III) und das 1-Äthyl-7-methyl-naphthalin (IV) dargestellt. Wir gingen hiebei in folgender Weise vor:

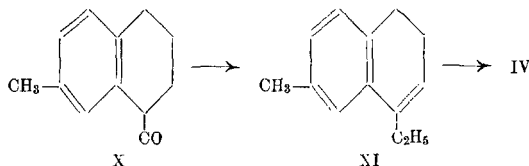


² HARVEY, HEILBRON und WILKINSON, Journ. Chem. Soc. London 1930, S. 423.

³ TETTWEILER, ENGEL und WEDEKIND, Liebigs Ann. 492, 1932, S. 105.

p-Methyl-propiofenon wurde nach REFORMATZKI mit Bromessigester kondensiert und der aus dem Kondensationsprodukt durch Behandeln mit PBr_3 und Dimethylanilin resultierende *p*-Methyl- β -äthyl-zimtsäureester (V) mit Natrium und Alkohol reduziert. Der so gewonnene Alkohol (VI a) wurde nun über das Bromid (VI b) in das Nitril (VI c) verwandelt und durch Verseifen des letzteren die γ -(*p*-Tolyl)-*n*-kapronsäure (VII) dargestellt. Diese gab beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Behandlung ihres Chlorides mit Aluminiumchlorid den Ringschluß zum 1-Äthyl-6-methyl-4-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (VIII), welches bei der Reduktion nach CLEMMENSEN in das 1-Äthyl-6-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin (IX) überging. Aus dem letzteren konnte durch Dehydrieren mit Schwefel das gewünschte 1-Äthyl-6-methyl-naphthalin (III) gewonnen werden. Das aus diesem Kohlenwasserstoff dargestellte Pikrat schmolz bei 81.5° , das Styphnat bei 90° .

Zur Darstellung des 1-Äthyl-7-methyl-naphthalins gingen wir von dem bereits mehrfach beschriebenen 7-Methyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin (X) aus, welches leicht aus γ -(*p*-Tolyl)-buttersäure erhalten werden kann.



Die Grignardierung desselben mit Äthylmagnesiumbromid ergab das 1-Äthyl-7-methyl- Δ^1 -dihydro-naphthalin (XI), welches dann bei der darauffolgenden Dehydrierung in das 1-Äthyl-7-methyl-naphthalin (IV) überging. Dieser Kohlenwasserstoff konnte durch sein bei 105 — 106° schmelzendes Pikrat und durch sein Styphnat vom Fp. 142 — 143° näher charakterisiert werden.

Die Eigenschaften der so dargestellten Kohlenwasserstoffe bzw. Pikrate und Styphnate zeigen deutlich und einwandfrei eine starke Verschiedenheit von dem aus Bernstein gewonnenen Dehydrierungsprodukte und schließen somit auch für dieses die Formeln III und IV aus.

Experimenteller Teil.

p-Methyl- β -äthyl-zimtsäureester (Formel V).

34 g frisch gedrehte Zinkspäne wurden mit absolutem Benzol überschichtet und unter gleichzeitigem Erwärmen ein Gemisch von

67 g Bromessigester und 60 g *p*-Methyl-propiophenon, welches mit 250 cm³ Benzol verdünnt waren, langsam zufließen gelassen. Nach beendeter Reaktion wurde mit Eis und Salzsäure zerlegt, die Benzol-schicht über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Er ging unter 12 mm Druck bei 130—160° über.

Da aus dem unscharfen Siedepunkt die Anwesenheit von unverändertem Oxyester hervorging, wurde die gesamte Menge in Benzol gelöst und mit 50 g Phosphortribromid versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde unter Eiskühlung in Alkohol eingegossen, mit Wasser gefällt und nach dem Abdestillieren des Benzols mit 50 g Dimethylanilin $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückflußkühlung auf 180° erhitzt. Dann wurde mit Äther aufgenommen, mit Salzsäure und Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging die Hauptmenge bei 153 bis 155° über. Ausbeute 56 g.

3 - (*p* - T o l y l) - p e n t a n o l - (1) (Formel VI a).

Zu 144 g klein geschnittenem Natrium wurden 48 g des vorhergehenden Esters, welche mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt waren, zugegeben und dann unter gleichzeitigem Erhitzen im Ölbad (Badtemperatur 130°) langsam absoluter Alkohol zutropfen gelassen. Dann wurde mit etwas Wasser aufgenommen, der überschüssige Alkohol abdestilliert und das 3-(*p*-Tolyl)-pentanol-(1) ausgeäthert. Bei der Destillation im Vakuum ging der Alkohol unter 11 mm Druck bei 134—136° über. Die Ausbeute betrug 22 g.

A n a l y s e:

3·300 mg Substanz gaben 2·968 mg H₂O und 9·758 mg CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₈O: H 10·19, C 80·83 %.

Gef.: H 10·06, C 80·65 %.

3 - (*p* - T o l y l) - 1 - b r o m - p e n t a n (Formel VI b).

21 g des vorher beschriebenen Alkohols wurden mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoff-Eisessig 15 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumkarbonatlösung durchgeschüttelt und das so erhaltene Bromid destilliert. Es ging unter 12 mm Druck bei 133° als farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 24 g.

Analyse:

0·2545 g Substanz gaben nach Carius 0·1978 g AgBr.

Ber. für $C_{12}H_{17}Br$: Br 33·15%.

Gef.: Br 33·07%.

 γ -(*p*-Tolyl)-*n*-kaprönsäure (Formel VII).

23 g Bromid wurden in 450 cm³ Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 17 g Kaliumcyanid in 70 cm³ Wasser durch 15 Stunden gekocht. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das so erhaltene Nitril wurde direkt verseift.

Zu diesem Zwecke wurde es mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden gekocht, nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die Säure ging unter 13 mm Druck bei 189° als farbloses, dickflüssiges Öl über. Ausbeute 20 g.

Analyse:

3·524 mg Substanz gaben 2·699 mg H₂O und 9·774 mg CO₂.

Ber. für $C_{13}H_{18}O_2$: H 8·80, C 75·68%.

Gef.: H 8·57, C 75·64%.

Zur Darstellung des Chlorids wurden 19 g Säure in Petrolätherlösung mit 23 g Thionylchlorid erwärmt und dann im Vakuum destilliert. Das Chlorid bildete ein dünnflüssiges, farbloses Öl, welches bei 141° (11 mm) überging.

1-Äthyl-6-methyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (Formel VIII).

Zu 7 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid, welches mit Petroläther überschichtet war, wurden 8 g des vorhergehenden Säurechlorids zugegeben und bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, die abgetrennte Petrolätherlösung mit Lauge gewaschen und nach dem Abdestillieren des Petroläthers das schwach chlorhaltige Öl mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Das Keton ging unter 11 mm Druck bei 159° über. Die Ausbeute betrug 5 g.

Analyse:

4·867 mg Substanz gaben 3·637 mg H₂O und 14·783 mg CO₂.

Ber. für $C_{13}H_{16}O$: H 8·57, C 82·92%.

Gef.: H 8·36, C 82·84%.

Zur Charakterisierung wurde das Semikarbazon hergestellt. Es schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 156°.

Das Keton wurde auch direkt aus der Säure durch zwei-
stündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefel-
säure am Wasserbad dargestellt. Hierbei wurden aus 8 g Säure
4·5 g Keton erhalten.

1 - Ä t h y l - 6 - m e t h y l - 1, 2, 3, 4 - t e t r a h y d r o -
n a p h t h a l i n (Formel IX).

3·5 g Keton wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und
20%iger Salzsäure mehrere Stunden im Ölbad erhitzt. Dann wurde
in Äther aufgenommen, mit Natriumbisulfit geschüttelt und nach
dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Der
Kohlenwasserstoff ging bei 10 mm Druck bei 126° über. Aus-
beute 2·8 g.

A n a l y s e:

2·287 mg Substanz gaben 2·114 mg H₂O und 7·539 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₈: H 10·42, C 89·58%.

Gef.: H 10·34, C 89·90%.

1 - Ä t h y l - 6 - m e t h y l - n a p h t h a l i n (III).

2 g 1-Äthyl-6-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin wurden
mit 0·7 g Schwefel durch 16 Stunden auf 250—280° erhitzt. Dann
wurde in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Kp.₁₂:
135—138°. Ausbeute 1·5 g.

Das Pikrat bildete goldgelbe Nadeln, welche bei 81·5°
schmolzen.

A n a l y s e:

3·701 mg Substanz gaben 1·445 mg H₂O und 7·788 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₃O₇N₃: H 4·29, C 57·12%.

Gef.: H 4·37, C 57·39%.

Das Styphnat kristallisierte aus Methylalkohol in gelben Na-
deln, deren Schmelzpunkt bei 90° lag.

A n a l y s e:

3·245 mg Substanz gaben 1·270 mg H₂O und 6·565 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₃O₆N₃: H 4·13, C 54·92%.

Gef.: H 4·38, C 55·18%.

1 - Ä t h y l - 7 - m e t h y l - Δ¹ - d i h y d r o n a p h t h a l i n (XI).

Das zur Darstellung dieses Körpers als Ausgangsmaterial be-
nötigte 7-Methyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin wurde nach
den in der Literatur hiefür angegebenen Vorschriften aus
γ-(p-Tolyl)-n-buttersäure gewonnen, welche letztere leicht durch

Reduktion der aus Toluol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellten *p*-Toluyl- β -propionsäure erhalten werden kann.

7 g dieses Ketons wurden zu einer aus 6 g Äthylbromid und der berechneten Menge Magnesium bereiteten Äthylmagnesiumbromidlösung unter Eiskühlung zutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation war der Siedepunkt bereits vollkommen konstant bei 135° (16 mm). Die Ausbeute betrug 6 g.

Analys e:

2·950 mg Substanz gaben 2·516 mg H₂O und 9·829 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₆: H 9·37, C 90·63%.

Gef.: H 9·54, C 90·87%.

1 - Ä t h y l - 7 - m e t h y l - n a p h t h a l i n (IV).

4·2 g des im vorhergehenden beschriebenen Dihydrokohlenwasserstoffes wurden mit 1·4 g Schwefel durch 16 Stunden im Metallbad auf 250—280° erhitzt. Dann wurde in Äther aufgenommen, mit Lauge durchgeschüttelt und im Vakuum destilliert. Bei 128° ging das 1-Äthyl-7-methyl-naphthalin unter 11 mm Druck als farbloses Öl über.

Analys e:

3·998 mg Substanz gaben 2·996 mg H₂O und 13·403 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄: H 8·30, C 91·70%.

Gef.: H 8·39, C 91·43%.

Das *Pikrat* kristallisierte in schönen goldgelben Nadeln. Sie wurden aus Methylalkohol umgelöst und schmolzen bei 106°.

Analys e:

3·864 mg Substanz gaben 1·525 mg H₂O und 8·070 mg CO₂.

4·078 mg „ „ „ 1·480 mg H₂O „ 8·517 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₃O₇N₃: H 4·29, C 57·12%.

Gef.: H 4·42, 4·06, C 56·96, 56·96%.

Das *Styphnat* bildete gelbe Nadeln, welche bei 142—143° schmolzen.

Analys e:

3·793 mg Substanz gaben 1·455 mg H₂O und 7·639 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₃O₈N₃: H 4·13, C 54·92%.

Gef.: H 4·29, C 54·93%.