

Synthese des 1-Methyl-2-äthyl- und des 1-Äthyl-2-methylnaphthalins

Von

OTTO BRUNNER und FRANZ GROF

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1933)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹ haben wir über die Synthese des 1-Äthyl-6-methylnaphthalins sowie über die des 1-Äthyl-7-methylnaphthalins berichtet. Im Zusammenhange mit diesen Arbeiten haben wir nun auch das 1-Methyl-2-äthyl-naphthalin und das 1-Äthyl-2-methylnaphthalin synthetisch dargestellt, worüber wir in folgender Mitteilung machen wollen.

Zur Darstellung des 1-Methyl-2-äthyl-naphthalins gingen wir von dem β -Phenyläthylbromid aus, welches wir mit Natriumäthylmalonester zur Reaktion brachten. Durch Verseifen des Reaktionsproduktes und Abspalten von Kohlensäure erhielten wir die γ -Phenyl- α -äthylbuttersäure, die durch Ringschluß in das 2-Äthyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin übergeführt wurde. Die Umsetzung dieser letztgenannten Verbindung mit Methylmagnesiumjodid lieferte schließlich das 1-Methyl-2-äthyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, aus dem durch Dehydrierung das gewünschte 1-Methyl-2-äthyl-naphthalin erhalten werden konnte.

Dieser Kohlenwasserstoff gab bei der Umsetzung mit Pikrinsäure ein in goldgelben Nadeln kristallisierendes Pikrat, welches bei 97° schmolz. Sein Styphnat schmolz bei 114°.

In analoger Weise ergab die Umsetzung des β -Phenyläthylbromids mit Natriummethylmalonester die γ -Phenyl- α -methylbuttersäure, welche in das 2-Methyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin übergeführt werden konnte. Mit Äthylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht, resultierte das 1-Äthyl-2-methyl- Δ^1 -dihydronaphthalin, welches bei der darauffolgenden Dehydrierung in das 1-Äthyl-2-methylnaphthalin überging.

Das Pikrat dieses Kohlenwasserstoffes schmolz bei 110 bis 111°, das Styphnat bei 141°.

¹ O. BRUNNER und F. GROF, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 28, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 682.

Experimenteller Teil.*γ*-Phenyl-*α*-äthylbuttersäure.

1.1 g Natrium wurden in 40 cm³ absolutem Toluol zerstäubt, dann mit 8.9 g Äthylmalonester versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden 8.8 g *β*-Phenyläthylbromid zugegeben und 8 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das mit Wasser durchgeschüttelte Reaktionsgemisch wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum vom Toluol befreit und der so erhaltene (*β*-Phenyläthyl-)äthylmalonester im Vakuum destilliert. Unter 11 mm Druck ging er bei 186—187° als dickflüssiges, farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 8 g.

Der so gewonnene Ester wurde nun durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge verseift, wobei das schwer lösliche Kaliumsalz der Dikarbonsäure ausfiel. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert worden war, wurde der Rückstand angesäuert, mit Äther ausgezogen und nach dem Vertreiben des letzteren durch Erhitzen auf 180° Kohlendioxyd abgespalten. Bei der darauffolgenden Destillation ging die *γ*-Phenyl-*α*-äthylbuttersäure unter 11 mm Druck bei 172—173° als dickflüssiges, farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 4.5 g.

2-Äthyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-
naphthalin.

4.5 g der obigen Säure wurden mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Eis versetzt, ausgeäthert, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gewaschen und das gebildete Keton nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Es sott unter 11 mm Druck bei 140—145°. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

1-Methyl-2-äthyl- Δ^1 -dihydronaphthalin.

0.5 g Magnesium wurden in ätherischer Lösung mit 2.9 g Methyljodid grignardiert und unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 3 g Keton zutropfen gelassen. Dann wurde in üblicher Weise mit Eis und Salzsäure zersetzt, der Äther abdestilliert und das Reaktionsprodukt zweimal der Vakuumdestillation im Röhrchen unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 135—145° ging das Dihydroprodukt unter 11 mm Druck in einer Ausbeute von 2.4 g als farbloses Öl über.

1 - M e t h y l - 2 - ä t h y l n a p h t h a l i n .

2·2 g des oben beschriebenen Dihydronaphthalins wurden mit 0·7 g Schwefel einige Stunden auf 260—290° erhitzt und dann nach dem Aufnehmen mit Äther zweimal im Vakuumröhrchen — zuletzt über Natrium — destilliert. Die Badtemperatur betrug hiebei 140—150° (11 mm). Zur weiteren Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff nun mit der berechneten Menge Pikrinsäure umgesetzt, das erhaltene Pikrat aus Methylalkohol umkristallisiert und durch Versetzen mit Lauge und Abblasen mit Wasserdampf der Kohlenwasserstoff regeneriert. Nach neuerlicher Destillation im Vakuumröhrchen (11 mm, Badtemperatur 140 bis 145°) wurde das 1-Methyl-2-äthyl-naphthalin rein erhalten.

Das *Pikrat* bildete orangefarbene Nadeln (aus Methylalkohol), welche bei 97° schmolzen.

A n a l y s e :

3·006 mg Substanz gaben 1·092 mg H₂O und 6·278 mg CO₂.

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

Gef.: H 4·07, C 56·96%.

Das *Styphnat* bildete aus Methylalkohol umkristallisiert gelbe Nadeln, welche bei 114° schmolzen.

A n a l y s e :

3·199 mg Substanz gaben 1·194 mg H₂O und 6·447 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₃O₈N₃: H 4·09, C 54·94%.

Gef.: H 4·18, C 54·96%.

γ - P h e n y l - α - m e t h y l b u t t e r s ä u r e .

0·8 g Natrium, welche in 40 cm³ Toluol zerstäubt waren, wurden mit 5·6 g Methylmalonester umgesetzt und sodann 6 g β-Phenyläthylbromid zugegeben. Nach achtstündigem Kochen wurde mit Wasser durchgeschüttelt, dann das Toluol abdestilliert und der (β-Phenyläthyl-)methylmalonester der Röhrhendestillation im Vakuum unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 175 bis 185° ging der Ester unter 11 mm Druck als dickflüssiges, farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 6 g.

Der so erhaltene Ester wurde nun durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der gewonnenen Dikarbonsäure Kohlendioxyd abgespalten. Bei der Destillation im Röhrchen ging die γ-Phenyl-α-methylbuttersäure unter 11 mm Druck bei einer Badtemperatur von 155—165° als farbloses, dickflüssiges Öl über.

2-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.

3·4 g γ -Phenyl- α -methylbuttersäure wurden mit der fünf-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gewaschen und im Vakuumröhrchen destilliert. Das Keton ging hierbei bei einer Badtemperatur von 140—150° (11 mm) als farbloses Öl über. Ausbeute: 3 g.

1-Äthyl-2-methylnaphthalin.

1·9 g Äthylbromid wurden in ätherischer Lösung mit 0·4 g Magnesium zur Reaktion gebracht und zu der erhaltenen Grignardverbindung eine ätherische Lösung von 2·9 g des vorhergehenden Ketons unter Eiskühlung zutropfen gelassen. Nachdem die Reaktion durch Erwärmen am Wasserbade beendet worden war, wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt. Bei der darauffolgenden Destillation im Röhrchen ging der Dihydrokohlenwasserstoff unter 11 mm Druck bei einer Badtemperatur von 130—140° über. Die Ausbeute betrug 1·5 g reines Produkt.

Dieser Dihydrokohlenwasserstoff wurde nun mit 0·5 g Schwefel mehrere Stunden auf 260—290° erhitzt, das Dehydrierungsprodukt im Röhrchen destilliert und in das Pikrat umgesetzt. Aus diesem wurde nach dem Umlösen aus Methylalkohol der Kohlenwasserstoff durch Versetzen mit Lauge und Abblasen mit Wasserdampf regeneriert und nach neuerlicher Röhrchendestillation (11 mm, Badtemperatur 135—145°) das nunmehr reine 1-Äthyl-2-methylnaphthalin in das Pikrat und Styphnat verwandelt.

Das *Pikrat* bildete goldgelbe Nadeln vom Fp. 110—111° (aus Methylalkohol).

Analyse:

2·896 mg Substanz gaben 1·144 mg H₂O und 6·083 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₅O₇N₃: H 4·29, C 57·12%.

Gef.: H 4·42, C 57·29%.

Das *Styphnat* kristallisierte aus Methylalkohol in gelben Nadeln. Sie schmolzen bei 141°.

Analyse:

3·648 mg Substanz gaben 1·408 mg H₂O und 7·382 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₅O₈N₃: H 4·09, C 54·94%.

Gef.: H 4·32, C 55·19%.