

Zur Kenntnis der Methyläthyl-naphthaline III

Synthese des 2-Methyl-6-äthyl-naphthalins

Von

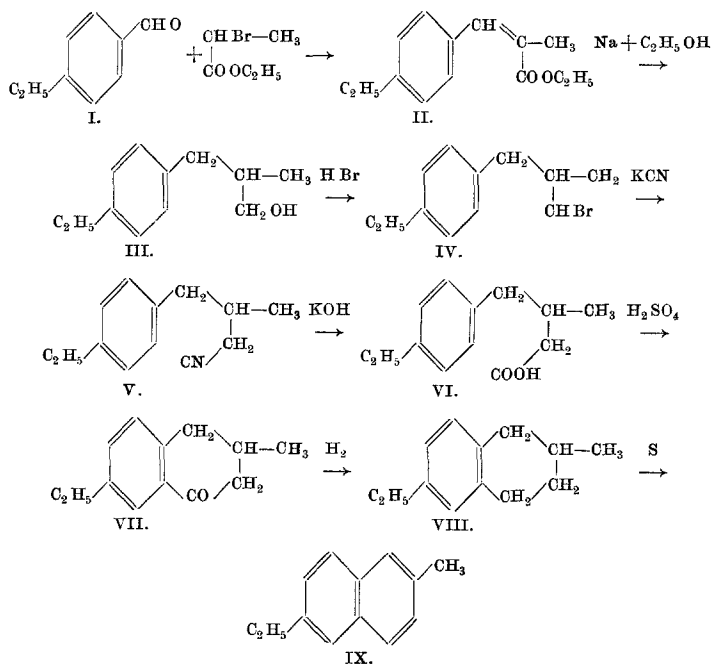
OTTO BRUNNER UND FRANZ GROF

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingelangt am 22. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

In früheren Mitteilungen haben wir über die Darstellung einiger Methyläthyl-naphthaline berichtet¹; im folgenden soll nun die Synthese des 2-Methyl-6-äthyl-naphthalins beschrieben werden.

Der Aufbau dieser Verbindung gelang uns auf nachstehendem Wege:



Ausgehend von dem nach der bekannten GATTERMANN^{SCHEN} Methode leicht aus Äthylbenzol und Kohlenoxyd erhältlichen *p*-Äthylbenzaldehyd (I) stellten wir durch Kondensation mit α -Brompropionsäureester nach REFORMATZKI den *p*-Äthyl- α -methyl-

¹ O. BRUNNER und F. GROF, Mh. Chem. **64** (1934) S. 28, 76 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 682, 730.

zimtsäureäthylester (II) dar. Dieser wurde sodann mit Natrium und Alkohol reduziert und so das 3-(*p*-Äthylphenyl)-2-methylpropanol-(1) (Formel III) gewonnen. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Bromwasserstoff-Eisessig im Einschlußrohr wurde weiterhin das 3-(*p*-Äthylphenyl)-2-methyl-1-brompropan (IV) erhalten, welches nun durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung zum Nitril (V) umgesetzt wurde. Die Verseifung desselben lieferte schließlich die Säure (VI), welche beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure durch Ringschluß das 2-Methyl-6-äthyl-4-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (VII) ergab. Dieses Keton wurde durch Reduktion nach CLEMMENSEN in das 2-Methyl-6-äthyl-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (VIII) umgewandelt; die Dehydrierung dieser Verbindung führte schließlich zu dem gewünschten 2-Methyl-6-äthyl-naphthalin (IX).

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff gab bei der Umsetzung mit Pikrinsäure ein charakteristisches, rötlichgelbes Pikrat, welches bei 101° schmolz. Das in analoger Weise dargestellte Styphnat bildete gelbe Kristalle, welche aus Methylalkohol umgelöst bei 139° schmolzen.

Experimenteller Teil.

p-Äthyl- α -methyl-zimtsäureäthylester (Formel II).

Zu 35 g frisch gedrehten Zinkspänen, welche mit absolutem Benzol überschichtet und am Wasserbade schwach erwärmt waren, wurde eine Lösung von 50 g frisch destilliertem *p*-Äthylbenzaldehyd und 67 g α -Brompropionsäureester — gelöst in 200 cm³ absolutem Benzol — tropfenweise zufließen gelassen. Durch mäßiges Erwärmen wurde die Reaktion in Gang gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde mehrere Stunden unter Rückflußkühlung gekocht und sodann nach dem Abkühlen vom überschüssigen Zink abfiltriert. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Benzolschichte wurde zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum vertrieben. Bei der darauffolgenden Destillation ging der gebildete Ester unter 11 mm Druck zwischen 155° und 185° als farbloses Öl über. Da der unscharfe Siedepunkt zeigte, daß die Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Oxyester nur teilweise vor sich gegangen war und das Destillat somit aus einem Gemisch von Oxyester und ungesättigtem Ester bestand,

wurde die gesamte Substanz in absolutem Benzol aufgenommen, mit 50 g Phosphortribromid vorsichtig versetzt und einen Tag stehen gelassen. Dann wurde unter kräftiger Eiskühlung in das eineinhalbfache Volumen Alkohol eingegossen und mit Wasser gefällt. Die abgetrennte Benzolschicht wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging der Ester in einem Intervall von 155—170° über; er erwies sich als bromhältig und wurde daher zur vollständigen Abspaltung des Bromwasserstoffes mit 50 g Dimethylanilin eine halbe Stunde auf 180° erhitzt. Hierauf wurde in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und schließlich mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Bei einem Druck von 11 mm ging der so erhaltene *p*-Äthyl- α -methyl-zimtsäureäthylester vollkommen scharf bei 159—160° als farbloses Öl über. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 45 g.

3-(*p*-Äthylphenyl)-2-methyl-propanol-(1) (Formel III).

Zu 130 g Natrium, welches unter Petroläther in kleine Stücke geschnitten worden war, wurde soviel absoluter Alkohol zugegeben, daß die Stücke knapp überschichtet waren, und dann unter gleichzeitigem Erhitzen im Ölbad (Badtemperatur 120°) ein Gemisch von 42 g des vorhergehend beschriebenen Esters mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols langsam zutropfen gelassen. Schließlich wurde noch absoluter Alkohol zugesetzt, bis alles Natrium verbraucht war. Dann wurde Wasser zugefügt, die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde die Ätherlösung eingeeengt, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Unter 10 mm Druck ging das 3-(*p*-Äthylphenyl)-2-methyl-propanol-(1) bei 140° konstant als farbloses, angenehm riechendes Öl über. Die Ausbeute betrug 23 g.

3'378, 4'557 mg Substanz gaben 3'188, 4'272 mg H₂O und 9'979, 13'609 mg CO₂.
Ber. für C₁₂H₁₈O: 10'18% H, 80'84% C.
Gef.: 10'56, 10'49% H, 80'57, 80'45% C.

3-(*p*-Äthylphenyl)-2-methyl-1-brompropan (IV).

20 g des vorhergehenden Alkohols wurden mit der zehnfachen Menge 30% igen Bromwasserstoffsäure 15 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, sodann mit Wasser verdünnt

und mit Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit Soda-lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das Bromid ging unter 10 mm Druck bei 141—142° als farbloses Öl über. Ausbeute: 20·5 g.

γ -(*p*-Äthylphenyl)- β -methyl-buttersäure (VI).

19 g Bromkörper wurden in 350 cm³ Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 14 g Kaliumcyanid in 50 cm³ Wasser 15 Stunden am lebhaft siedenden Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht. Die hellgefärbte Lösung wurde dann durch Abdestillieren von der Hauptmenge des Alkohols befreit und der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgezogen.

Das so gewonnene Nitril wurde direkt durch mehrstündiges Kochen mit 10% iger alkoholischer Kalilauge verseift. Sobald keine Ammoniakentwicklung zu beobachten war, wurde der Alkohol so weitgehend als möglich abdestilliert, mit Äther behandelt, dann mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Säure siedet unter einem Druck von 10 mm bei 185—187° und stellt ein farbloses, dickflüssiges Öl vor. Die Ausbeute betrug 15 g.

2·222 mg Substanz gaben 1·802 mg H₂O und 6·166 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₈O₂: 8·80% H, 75·68% C.

Gef.: 9·08% H, 75·68% C.

2-Methyl-6-äthyl-4-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (VII).

14 g Säure wurden mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden am lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde auf viel zerkleinertes Eis ausgegossen, mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert. Bei einer Temperatur von 143—148° und einem Druck von 11 mm ging das so gewonnene Keton als farbloses Öl über. Ausbeute: 9·2 g reines Keton.

2-Methyl-6-äthyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin (VIII).

Zu 50 g amalgamiertem Zink wurden 150 cm³ Salzsäure (1:2) und 8 g Keton zugegeben und auf dem Drathnetz zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach je einer Stunde wurden weitere 10 cm³ konzentrierter Salzsäure zugefügt und die Reaktion fünf Stunden im lebhaftesten Gange erhalten. Dann wurde mit Wasser-

dampf abgeblasen, nach dem Aufnehmen in Äther mit Natriumbisulfidlösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff ging bei zweimaliger Destillation bei 140—145° (10 mm) als farbloses Öl über.

1'504 mg Substanz gaben 1'379 mg H₂O und 4'944 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₈: 10'42% H, 89'58% C.

Gef.: 10'26% H, 89'65% C.

2-Methyl-6-äthyl-naphthalin (IX).

3 g des vorhergehend beschriebenen Tetrahydronaphthalins wurden mit 1'2 g Schwefel im Metallbad durch mehrere Stunden auf 270—300° erhitzt. Dabei ging unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff die Dehydrierung vor sich. Das Dehydrierungsprodukt wurde in Äther aufgenommen, im Röhrchen destilliert und zunächst zur rohen Reinigung mit der berechneten Menge Pikrinsäure in methylalkoholischer Lösung in das Pikrat verwandelt. Aus diesem wurde nach einmaligem Umlösen aus Methylalkohol durch Versetzen mit Lauge und Abblasen mit Wasserdampf der Kohlenwasserstoff regeneriert und nach dem Aufnehmen mit Äther neuerdings im Röhrchen destilliert. Hierbei ging unter 11 mm Druck bei einer Luftbadtemperatur von 145 bis 150° das reine 2-Methyl-6-äthyl-naphthalin als farbloses Öl über.

Das *Pikrat*, welches durch Umsetzung mit der genau berechneten Menge Pikrinsäure in methylalkoholischer Lösung erhalten und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umgelöst worden war, bildete schöne goldgelbe Nadeln, welche bei 100—101° schmolzen.

3'756 mg Substanz gaben 1'560 mg H₂O und 7'825 mg CO₂.

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

Gef.: 4'65% H, 56'82% C.

Das in gleicher Weise dargestellte *Styphnat* kristallisierte in gelben Nadeln und schmolz bei 138—139°.

4'038 mg Substanz gaben 1'525 mg H₂O und 8'109 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₄·C₆H₅O₆N₃: 4'13% H, 54'92% C.

Gef.: 4'23% H, 54'77% C.