

## Über 1,5-Diacetyl-naphthalin.

Von  
G. Lock<sup>1</sup>.

(Eingelangt am 13. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

1,5-disubstituierte Naphthalinabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Funktionen, wie Methyl-, Oxo-, Carboxyl- oder Cyangruppen, sind geeignete Ausgangsprodukte für Synthesen der polycyclischen Ringsysteme des Pyrens und des Chrysens. Während die entsprechenden 1-substituierten Naphthaline leicht zugänglich und vielfach beschrieben sind, sind diese 1,5-disubstituierten Derivate entweder unbekannt oder nur mühevoll beschaffbar. Bei Anwesenheit eines Substituenten 1. Ordnung in 1-Stellung des Naphthalinmoleküls tritt weitere Substitution vorwiegend in 4-Stellung ein; die Bromierung von 1-Brom-<sup>2</sup> und 1-Methylnaphthalin<sup>3</sup> gibt vorzugsweise 1,4-Dibrom- bzw. 1-Methyl-4-brom-naphthalin. Bei Anwesenheit eines Substituenten 2. Ordnung tritt Substitution vorwiegend in 5-Stellung ein, diese 1,5-Derivate sind durch ihre schwerere Löslichkeit aus dem Isomerengemisch teilweise abscheidbar. Beispiele hierfür sind die Nitrierung von 1-Nitro-naphthalin zu 1,5 und 1,8-Dinitro-naphthalin<sup>4</sup>, die Bromierung von 1-Nitro-<sup>5</sup>, 1-Cyan-naphthalin<sup>6</sup>, 1-Naphthaldehyd<sup>7</sup> und 1-Naphthoesäure<sup>8</sup> zu 1,5-Brom-nitro-, 1,5-Brom-cyan-naphthalin, 5-Brom-1-naphthaldehyd und 5-Brom-1-naphthoesäure und insbesondere die fast einheitlich verlaufende Sulfurierung des Naphthalins

<sup>1</sup> Anschrift: Unterach a. A., Oberösterreich.

<sup>2</sup> J. S. Salkind und S. B. Faerman, Chem. Zbl. 1930 II, 3282.

<sup>3</sup> F. Mayer und A. Sieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1839 (1922).

<sup>4</sup> P. Friedländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3531 (1899).

<sup>5</sup> J. Guareschi, Liebigs Ann. Chem. 222, 291 (1884). — A. Scheufelen, ibid. 231, 185 (1885). — F. Ullmann und F. Consonno, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2802 (1902). — J. B. Shoemith und H. Rubli, J. chem. Soc. London 1927, 3098. — N. McLeish und N. Campbell, ibid. 1937, 1103.

<sup>6</sup> O. Hausmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1513 (1876).

<sup>7</sup> P. Ruggli und R. Preuß, Helv. chim. Acta 24, 1345 (1941).

<sup>8</sup> J. B. Shoemith und H. Rubli, J. chem. Soc. London 1927, 3098. — A. Wahl, Chem. Zbl. 1940 I, 2947.

bei niedrigerer Temperatur zu *1,5-Naphthalin-disulfosäure*<sup>9</sup>, die in Form ihres schwerlöslichen Bariumsalzes leicht rein erhalten werden kann.

Die Einführung von kohlenstoffhaltigen Substituenten in 1,5-Stellung des Naphthalinmoleküls gelingt am einfachsten durch Erhitzen von 1,5-naphthalin-disulfosaurem Natrium mit Kaliumcyanid<sup>10</sup> unter Bildung von *1,5-Dicyan-naphthalin*, wobei unter geeigneten Bedingungen die bisher angegebenen Ausbeuten beträchtlich übertroffen werden können. Da nach einer Beobachtung von *H. King* und *E. V. Wright*<sup>11</sup> bei Cyankaliumdestillationen von naphthalin-sulfosauren Salzen die Cyangruppen nicht immer in die Stellung der Sulfogruppen eintreten, ist noch versucht worden, die Cyangruppen in 1,5-Stellung stufenweise einzuführen, um die auf beiden Wegen erhaltenen Dicyan-naphthaline vergleichen zu können. Als Ausgangsprodukt ist *1,5-Brom-nitro-naphthalin* gewählt worden, das durch Bromierung von 1-Nitro-naphthalin<sup>5</sup> leicht erhalten werden kann. Die mehrfach angegebene Verwendung von Eisen oder Eisenchlorid als Katalysator bei der Bromierung ist unnötig; durch Übergießen von 1-Nitro-naphthalin mit Brom ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator werden 52% 1,5-Brom-nitro-naphthalin erhalten<sup>12</sup>. Durch Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe nach *K. Fries* und *E. Köhler*<sup>13</sup>, Diazotierung letzterer und Umsetzung mit Kaliumkupfercyanür wird *1-Cyan-5-brom-naphthalin* erhalten. Die letztgenannte Umsetzung, die nach *H. Rupe* und *A. Metzger*<sup>14</sup> nicht mit guten Ausbeuten verläuft, ergibt unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen 55% d. Th. Ausbeute, wenn die Abscheidung des Reaktionsproduktes durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf durchgeführt wird. Auf ähnliche Weise sind *1,5-Dibrom-naphthalin* und das bisher nicht beschriebene *1-Brom-5-jod-naphthalin* vom Schmp. 118° hergestellt worden. Diese drei Verbindungen können durch Erhitzen mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolinlösung<sup>15</sup> leicht in *1,5-Dicyan-naphthalin* umgewandelt werden, das sich mit dem aus 1,5-Naphthalin-disulfosäure erhaltenen identisch erwiesen hat. Die Konstitution des 1,5-Dicyan-naphthalins folgt auch aus seiner Hydrolyse zu *1,5-Naphthalin-dicarbon-*

<sup>9</sup> D. R. P. 457776 (Friedl. Fortschr. Teerfarb. Fabr. 2, 253). — *H. E. Fierz-David* und *A. W. Hasler*, Helv. chim. Acta 6, 1135 (1923).

<sup>10</sup> *L. Darmstädter* und *H. Wichelhaus*, Liebigs Ann. Chem. 152, 307 (1869). — *R. Ebert* und *V. Merz*, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 604 (1876). — *R. Scholl* und *H. Neumann*, ibid. 55, 126 (1922). — *E. F. Bradbrook* und *R. P. Linstead*, J. chem. Soc. London 1936, 1742.

<sup>11</sup> J. chem. Soc. London 1939, 253.

<sup>12</sup> *F. Ullmann* und *F. Consonno*, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2804 (1902).

<sup>13</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 500 (1924).

<sup>14</sup> Helv. chim. Acta 8, 843 (1925).

<sup>15</sup> D. R. P. 271 790, 293 094 (Chem. Zbl. 1914 I, 1383; 1916 II, 288).

säure und deren Überführung in das *Dichlorid* vom Schmp. 156° und den *Dimethylester* vom Schmp. 120°.

Aus 1,5-Dicyan-naphthalin wird durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid das bisher nicht beschriebene *1,5-Diacetyl-naphthalin* vom Schmp. 133° erhalten, das auch direkt aus Naphthalin nach der *Friedel-Craftsschen* Synthese in etwa 17%iger Ausbeute hergestellt werden kann. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte ergibt sich aus der Mischprobe und der Bildung des gleichen *1,5-Dibrom-acetyl-naphthalins* vom Schmp. 182° durch Bromierung in Essigsäurelösung. Außerdem ist die Stellung der Acetylgruppen auch durch Oxydation des Diacetylnaphthalins mit Kaliumpermanganat zu *1,5-Naphthalin-dicarbonensäure* (Schmp. und Mischschmp. des Dimethylesters 120°) erwiesen worden. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung entsteht eine nicht weiter gereinigte Ketocarbonsäure, die bei Erwärmung mit konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd abspaltet<sup>16</sup> und in 1,5-Naphthalin-dicarbonensäure übergeht.

### Experimenteller Teil.<sup>17</sup>

#### *1-Nitro-5-brom-naphthalin.*

86,5 g (0,5 Mol) *1-Nitro-naphthalin* wurden mit 80 g Brom unter Kühlung versetzt, über Nacht stehen gelassen und schließlich auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verbraucht war. Das Reaktionsprodukt ergab nach 2maliger Kristallisation aus Alkohol 65 g *1-Nitro-5-brom-naphthalin* vom Schmp. 121°<sup>5</sup> (52% d. Th.).

#### *1-Cyan-5-brom-naphthalin.*

11,1 g (0,05 Mol) *1,5-Brom-naphthylamin*<sup>13</sup> wurden mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) und 30 ccm Wasser versetzt und unter Rühren und Kühlen mit 4,3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert. Nach 1stündigem Rühren wurde das Reaktionsprodukt in eine warme Kaliumkupfer(I)-cyanidlösung (aus 14 g krist. CuSO<sub>4</sub>, 15 g KCN und 75 ccm Wasser) eingegossen, über Nacht stehen gelassen und einige Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurden insgesamt 6,4 g *1,5-Brom-cyan-naphthalin* (Schmp. 147°) erhalten (55% d. Th.). Durch Kristallisation aus Alkohol stieg der Schmp. auf 150°<sup>6</sup>.

#### *1-Jod-5-brom-naphthalin.*

11,1 g *1,5-Brom-naphthylamin* wurden wie oben diazotiert und mit einer Kaliumjodidlösung (10 g KJ in 20 ccm Wasser) umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit NaOH entfärbt und mit Wasserdampf destilliert. *1-Jod-5-brom-naphthalin* bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 118° (aus Alkohol), Ausbeute 28% d. Th.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrJ (332,7). Ber. Br 24,01, J 38,13. Gef. Br 23,65, J 38,73<sup>18</sup>.

<sup>16</sup> Vgl. *L. Claisen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 631 (1879).

<sup>17</sup> Teilweise mitbearbeitet von *V. Rieger*.

<sup>18</sup> *F. Böck* und *G. Lock*, Chem. Fabrik **7**, 406 (1934).

*1,5-Dibrom-naphthalin.*

8 g *1,5-Brom-naphthylamin-sulfat* wurden mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (1,9 g) diazotiert, das Reaktionsprodukt in eine kochende Kupfer(I)-bromidlösung (aus 6,3 g krist.  $\text{CuSO}_4$ , 2 g Kupferpulver, 16 g NaBr, 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 ccm Wasser durch Kochen bis zur Entfärbung) eingetropft und einige Stdn. gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht. Durch Einengen des Auszuges wurden 5 g *1,5-Dibrom-naphthalin* (Schmp.  $125^\circ$ ; 70% d. Th.) erhalten, die nach Vakuumdestillation (11 mm:  $175$  bis  $180^\circ$ ) und Kristallisation aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp.  $131^{\circ 19}$  gaben.

*1,5-Dicyan-naphthalin.*

a) Aus *1,5-Brom-jod-naphthalin* (7 g), 20 g Kupfer(I)-cyanid und 50 ccm Chinolin durch 48stündiges Kochen am Rückflußkühler. Nach Destillation mit Wasserdampf wurde der dunkle Rückstand abfiltriert und mit Essigsäure ausgekocht. Durch Einengen der Auszüge wurden 3 g *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp.  $265^\circ$  erhalten<sup>20</sup>.

b) Aus *1,5-Dibrom-* bzw. *1,5-Brom-cyan-naphthalin*. Aus 2,86 g *1,5-Dibrom-naphthalin* wurden auf gleiche Weise nach Sublimation des Rohproduktes bei 11 mm und 300 bis  $330^\circ$  1,5 g *1,5-Dicyan-naphthalin* (Schmp.  $266^\circ$ , 84% d. Th.) erhalten. Ebenso lieferte auch *1,5-Brom-cyan-naphthalin* *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp.  $266^\circ$ .

c) Aus *1,5-naphthalin-disulfosaurem Natrium*. 20 g dieses Salzes (I. G. Farbenindustrie) und 30 g KCN (beide fein gepulvert und bei  $110^\circ$  getrocknet) wurden in einem Säbelkolben im  $\text{CO}_2$ -Strom 1 Std. im Luftbade auf 410 bis  $430^\circ$  (im Bade) erhitzt, wobei sich unter Dunkelfärbung und Aufblähung 6,3 g Sublimat (trocken) bildeten. Durch Umlösen aus 100 ccm kochendem Dioxan wurden 4,85 g *1,5-Dicyan-naphthalin* vom Schmp.  $270^\circ$  (korr.)<sup>20</sup> erhalten. Durch Einengen der Dioxanlösung wurden noch weitere 0,75 g erhalten, insgesamt also 5,6 g, das sind 52% d. Th. (bezogen auf 100%iges Natriumsalz).

Ein ähnlich durchgeführter Versuch, bei dem im Vak. (11 mm) mit Kapillare gearbeitet wurde, ergab trotz 6stündigem Erhitzen nur 2 g Rohnitrit. Bei einem wie oben durchgeführten Versuch mit 20 g Natriumsalz, 30 g KCN, 10 g Kupfer(I)-cyanid und 2 g Kupferbronze wurden nur 3,9 g Rohnitrit beobachtet. Bei der Umsetzung des entsprechenden Bariumsalzes mit Kaliumferricyanid wurden 35% d. Th. Rohnitrit gefunden, Verdünnung mit Seesand hatte dabei keine Ausbeutesteigerung zur Folge<sup>21</sup>. Ersatz von Kaliumferricyanid durch Kaliumferrocyanid ergab 25% Rohnitrit. Mit Kupfer(I)-cyanid tritt fast keine Umsetzung ein.

*1,5-Naphthalin-dicarbonssäure.*

8,9 g (0,05 Mol) *1,5-Dicyan-naphthalin* wurden mit verd. Schwefelsäure [30 ccm Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und 20 ccm Wasser] 3 Stdn. auf 170 bis  $180^\circ$  (im Bade) erhitzt, mit Wasser verdünnt und filtriert. Nach Umfällen

<sup>19</sup> *I. Guareschi*, Liebigs Ann. Chem. **222**, 270 (1884).

<sup>20</sup> Der Schmp. von *1,5-Dicyan-naphthalin* ist nach zahlreichen Angaben zwischen 260 bis  $267^\circ$  gefunden worden. Reinstes, aus Dioxan wiederholt umkristallisiertes Produkt schmilzt bei  $270^\circ$  (korr.).

<sup>21</sup> *L. Darmstädter* und *H. Wichelhaus*, Liebigs Ann. Chem. **152**, 307 (1869).

aus Sodalösung wurde die Carbonsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht und bei 120° getrocknet; Ausbeute: 10,4 g grau verfärbtes Pulver. Es ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, 1 g benötigt zur Lösung 300 ccm kochendes Nitrobenzol, wonach beim Abkühlen wieder 0,9 g auskristallisieren. Im Metallblock tritt unter Dunkelfärbung bei etwa 390 bis 395° (korr.) Zersetzung ein<sup>22</sup>.

$C_{12}H_8O_4$ . Molgew. Ber. 216. Gef. 210.

1,5-Naphthalin-dicarbonensäure-dichlorid. 2 g 1,5-Naphthalin-dicarbonensäure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid mehrere Stdn. gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach dem Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids wurde der erstarrte Rückstand aus Benzol und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute quantitativ, Schmp. 156° (korr.)<sup>23</sup>.

1,5-Naphthalin-dicarbonensäure-dimethylester. 1,25 g dieses Chlorids wurden mit 10 ccm Methanol kochend gelöst, beim Erkalten kristallisierte der Dimethylester in farblosen Nadeln vom Schmp. 120°<sup>24</sup>, Ausbeute: 1 g.

#### 1,5-Diacetyl-naphthalin.

a) Aus 1,5-Dicyan-naphthalin. Eine Lösung von 10,7 g 1,5-Dicyan-naphthalin in 170 ccm Benzol wurde zu einer Methylmagnesiumjodidlösung (aus 3,6 g Mg, 25 g Methyljodid und 50 ccm Äther) hinzugefügt und 48 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der erstarrende Rückstand ergab nach Kristallisation aus Alkohol 6,7 g grau verfärbte Blättchen vom Schmp. 132,5°, durch Vakuumdestillation wurden sie farblos erhalten.

b) Aus Naphthalin. Eine Lösung von 32 g Naphthalin in 80 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren allmählich mit 140 g gepulvertem Aluminiumchlorid und später mit 60 ccm Acetylchlorid versetzt, einige Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen und schließlich 12 Stdn. auf dem Wasserbade auf 60° (im Bade) erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolrückstand wurde im Vak. destilliert, wobei bei 12 mm bei 215 bis 220° ein erstarrendes Öl übergang, das aus Alkohol umkristallisiert wurde: farblose Blättchen von 1,5-Diacetyl-naphthalin vom Schmp. 133° (korr.), Ausbeute 9 g (17% d. Th.).

$C_{14}H_{12}O_2$  (212). Ber. C 79,21, H 5,66. Gef. C 79,47, H 5,66.

*Pikrat.* Heiß gesättigte alkohol. Lösungen von molekularen Mengen Diketon und Pikrinsäure lieferten gelbe Nadeln von 1,5-Diacetyl-naphthalin-pikrat vom Schmp. 144° (korr.).

*Dioxim.* Durch Kochen molekularer Mengen Diacetyl-naphthalin, Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in wäßr.-alkohol. Lösung, farblose Kristalle vom Schmp. 280 bis 285° (u. Zers.).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$  (242). Ber. N 11,57. Gef. N 11,47.

<sup>22</sup> Der Schmp. von aus nicht ganz reinem Dicyan-naphthalin hergestellter 1,5-Naphthalin-dicarbonensäure wurde von *R. Scholl* und *H. Neumann* [Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 126 (1922)] bei 315 bis 320° (unkorr.) unter Zersetzung und von *C. B. Radcliffe* und *W. F. Short* (J. chem. Soc. London **1931**, 220) bei 320 bis 322° (korr.) angegeben.

<sup>23</sup> *P. Moro*, Gazz. chim. Ital. **26**, 92 (1896).

<sup>24</sup> *E. F. Bradbrook* und *R. P. Linstead* (J. chem. Soc. London **1936**, 1742) geben 119° an.

1,5-Di[bromacetyl]-naphthalin. 4,24 g (0,02 Mol) 1,5-Diacetyl-naphthalin wurden in 40 ccm Essigsäure gelöst und mit 6,4 g Brom in 10 ccm Essigsäure versetzt. Nach Verschwinden der Bromfärbung war eine farblose Kristallmasse ausgefallen, die aus Essigsäure und Essigester umkristallisiert wurde: 4,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 182,5° (korr.).

$C_{14}H_{10}O_2Br_2$  (369,8). Ber. Br 43,20. Gef. Br 43,03.

1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester. 1,06 g (0,005 Mol) 1,5-Diacetyl-naphthalin (aus Naphthalin) wurden mit verd. KOH (1,5 g in 200 ccm Wasser) versetzt und unter Rühren bei 40 bis 50° mit 4 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach Filtrieren vom Mangandioxydhydrat wurde angesäuert, ausgeäthert und abgedampft. Der farblose, feste Rückstand wurde mit 20 ccm konz. Schwefelsäure einige Min. auf 30 bis 40° erwärmt und nach Beendigung der Gasentwicklung in Wasser gegossen. Der so erhaltene Niederschlag von 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure wurde auf bereits früher beschriebene Weise über das Dichlorid in den Dimethylester übergeführt: 0,35 g 1,5-Naphthalin-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. und Mischschmp. 120°<sup>24</sup>. Dasselbe Ergebnis hatte eine Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei etwa 80°.