

## Über 1-Äthyl- und 1,4-Diäthyl-naphthalin.

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

(Eingelangt am 21. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> sind die Angaben von *N. Fröschl* und *J. Harlass* (*F. u. H.*)<sup>3</sup> über die Acetylierung des Naphthalins nachgearbeitet worden, wobei sich ergeben hat, daß das von diesen Autoren als „ $\alpha$ -Methyl-naphthyl-keton“ bezeichnete Reaktionsprodukt ein Gemisch der beiden isomeren Methyl-naphthyl-ketone mit einem Gehalt von etwa 56%  $\alpha$ -Methyl-naphthyl-keton (1-Acetyl-naphthalin) darstellt und daß reines  $\alpha$ -Methyl-naphthyl-keton bei 10° schmilzt und nicht bei 34°, wie diese Autoren angeben. Da das vermeintliche „ $\alpha$ -Methyl-naphthyl-keton“ von *F. u. H.* in Äthyl-naphthalin und weiterhin in Acetyl-äthyl-naphthalin und Diäthyl-naphthalin übergeführt worden ist, sind auch die diesbezüglichen Angaben dieser Autoren einer Überprüfung unterzogen worden.

Die genannten Autoren stellen unter anderem die Behauptung auf, daß die Ausbeuten bei der Acetylierung von Naphthalin bei größeren Ansätzen geringer seien als bei kleineren. Wir haben aber auch bei großen Ansätzen Ausbeuten bis zu 90% d. Th. erhalten. Ebenso wenig kann das angegebene Auftreten von Dinaphthyl bestätigt werden, die Angaben über die Siedegrenzen ihres Dinaphthyls (114 bis 120° bei 13 mm) sind so verschieden von denen anderer Autoren, nämlich 240 bis 244° bei 12 mm für 1,1-Dinaphthyl<sup>4</sup> und 452° bei 753 mm für 2,2-Dinaphthyl<sup>5</sup>, daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß *F. u. H.* kein Dinaphthyl in Händen gehabt haben.

Die Reduktionen des Methyl-naphthylketons von *F. u. H.* und der isomerenfreien 1- und 2-Acetyl-naphthaline zu den entsprechenden

<sup>1</sup> Anschrift: Unterach am Attersee, Oberösterreich.

<sup>2</sup> *G. Lock*, Mh. Chem. **74**, 77 (1942).

<sup>3</sup> Mh. Chem. **59**, 275 (1932).

<sup>4</sup> *E. Späth*, Mh. Chem. **34**, 2013 (1913).

<sup>5</sup> *R. Wegscheider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 60 (1914).

Äthyl-naphthalinen sind nach der *Clemmensen*-Reduktion<sup>6</sup> und nach der vereinfachten *Wolff-Kishner*-Reaktion<sup>7</sup> erfolgt. Das nach *F. u. H.* erhaltene Äthyl-naphthalin zeigt beträchtliche Abweichungen in Schmelzpunkt und Brechungsindex, die zu einer beiläufigen Gehaltsbestimmung an 1-Äthyl-naphthalin in diesem Produkt benützt worden sind. Nach beiden Methoden ergibt sich ein Gehalt von etwa 80% 1-Äthyl-naphthalin und 20% 2-Äthyl-naphthalin.

In der folgenden Tabelle I sind die Schmelzpunkte der Äthyl-naphthaline und deren Pikrate zusammengestellt, und zwar die der nach *F. u. H.* erhaltenen Produkte, die der isomerenfreien Verbindungen und zum Vergleich einige neuere Literaturangaben.

Tabelle I.

	Erhalten nach Fröschl und Harlass	Isomerenfreies 1-Äthyl-naphthalin		Isomerenfreies 2-Äthyl-naphthalin	
		Literaturangabe	Eigener Befund	Literaturangabe	Eigener Befund
Schmp. von Äthyl-naphthalin . . . . .	—28°	—7,5° <sup>8</sup> —13,5° <sup>9</sup> —15° <sup>10</sup>	—15°	—7° <sup>9</sup> —7,4° <sup>11</sup>	—7,5°
Schmp. von Äthyl-naphthalinpikrat .	84°	99° <sup>9</sup>	99°	77° <sup>9</sup>	75°

Die Acetylierung von 1-Äthyl-naphthalin zu *1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin* ergibt eine Ausbeute von etwa 60 bis 70% d. Th. Im Gegensatz zu *F. u. H.* ist keine Bildung von Diäthyl-dinaphthyl zu beobachten, auch hier geht aus der Siedepunktangabe hervor, daß kein Dinaphthylderivat vorgelegen haben kann. Aus isomerenfreiem 1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin, wie auch aus dem nach *F. u. H.* erhaltenen Produkt sind vergleichsweise Pikrate und Semicarbazone hergestellt worden, wobei merkliche Schmelzpunktsdepressionen festzustellen sind. Das von *F. u. H.* nicht erhaltene Oxim ist auf übliche Weise ohne Schwierigkeit hergestellt worden.

Isomerenfreies *1,4-Diäthyl-naphthalin* ist außer aus 1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin auch aus dem bisher nicht beschriebenen *1,4-Diacetyl-naphtha-*

<sup>6</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1840 (1913); **47**, 60 (1914).

<sup>7</sup> *G. Lock*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 5 (1949).

<sup>8</sup> *H. Luther* und *G. Wächter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 161 (1949).

<sup>9</sup> *S. H. Morell*, *G. B. Pickering* und *J. C. Smith*, J. Inst. Petr. **34**, 677 (1948).

<sup>10</sup> *G. Lévy*, C. R. Acad. Sci. Paris **193**, 174 (1931).

<sup>11</sup> *H. Köbel*, Brennstoff-Chem. **30**, 73 (1949).

lin durch Reduktion erhalten worden<sup>7</sup>. Letzteres ist aus *1,4-Dicyan-naphthalin* durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid hergestellt worden. 1,4-Dicyan-naphthalin ist sowohl aus *1,4-Dibrom-naphthalin* durch Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid in siedendem Chinolin, als auch aus *Naphthionsäure* über *1-Cyan-naphthalin-4-sulfosäure* durch Umsetzung mit Kaliumferrocyanid zugänglich<sup>12</sup>. Das auf diese Weise erhaltene *1,4-Diäthyl-naphthalin* zeigt den Schmp. 20°, sein Pikrat schmilzt bei 95°, die entsprechenden Angaben von einem nach *F. u. H.* erhaltenen Produkt sind — 23° und 82 bis 83°.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die nach den Angaben von *Fröschl* und *Harlass* erhaltenen Äthyl-naphthalin, Acetyl-äthyl-naphthalin und Diäthyl-naphthalin, nicht einheitliche 1- bzw. 1,4-Derivate sind, sondern Isomerenmische darstellen. Die hergestellten isomerenfreien Verbindungen und deren Abkömmlinge zeigen durchwegs höhere Schmelzpunkte.

Der Vollständigkeit halber ist auf ähnliche Weise aus *1,5-Diacetyl-naphthalin*<sup>13</sup> das bisher nicht beschriebene *1,5-Diäthyl-naphthalin* vom Schmp. 40°<sup>7</sup> hergestellt worden, dessen Pikrat bei 99° schmilzt.

#### Experimenteller Teil<sup>14</sup>.

*Acetyl-naphthalin*<sup>15</sup>. 400 g *Naphthalin* wurden in 1 l Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Rühren allmählich 700 g Aluminiumchlorid eingetragen und 1 Std. heftig gerührt, damit sich kein Bodensatz bildet. Dann wurden unter Eiskühlung innerhalb von 10 Min. 1/2 l Acetylchlorid zugegeben, wobei sich die anfangs rote Anlagerungsverbindung grün färbt. Nach 2- bis 3stünd. Rühren wurde die feste Doppelverbindung abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und unter Zusatz von Kohlensäureschnee in 2 kg Eis eingetragen. Das abgeschiedene Öl wurde abgetrennt, die wäßr. Anteile mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, Öl und Extrakt vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Soda getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Es wurden erhalten: 56 g *Naphthalin* und 418 g *Acetyl-naphthalin* (Sdp.<sub>10</sub>: 163°), das sind 91% d. Th.

Nach längerem Stehen der festen Anlagerungsverbindung entstand ein zähflüssiges, schwer filtrierbares Produkt, aus dem z. B. nach 12stünd. Stehen nur mehr 35% d. Th. an 1-Acetyl-naphthalin erhalten wurden.

*1- und 2-Äthyl-naphthalin*. Die Ausbeuten bei der *Clemmensen*-Reduktion betragen 30 bis 50%<sup>6</sup>, nach dem vereinfachten *Wolff-Kishner*-Verfahren wurden 88% d. Th. erhalten<sup>7</sup>.

Modellmischungen von *1- und 2-Äthyl-naphthalin* zeigten bei einem Gehalt von 80% 1-Derivat den Schmp. — 20° und bei einem Gehalt von 57% den Schmp. — 35°, woraus für das Produkt von *F. u. H.* (Schmp. — 28°) ein Gehalt von 70 bis 80% 1-Äthyl-naphthalin folgt. — Die bei

<sup>12</sup> *E. F. Bradbrook* und *R. P. Linstead*, J. chem. Soc. London 1936, 1742.

<sup>13</sup> *G. Lock*, Mh. Chem. 81, 850 (1950).

<sup>14</sup> Mitbearbeitet von *E. Haupt*.

<sup>15</sup> Die Herstellung von Acetyl-naphthalin wurde von *G. Gergely* ausgearbeitet.

14,5° bestimmten Brechungsindizes für 1- und 2-Äthyl-naphthalin waren 1,6095 bzw. 1,6025, für das Produkt von *F.* u. *H.* 1,6084.

%-Gehalt des Gemisches an 1-Äthyl-

naphthalin .....	100	82,6	62,5	56,9	37,5	14,2	0
Brechungsindizes (14,5°) .....	1,6095	..85	..64	..58	..43	..29	..25

Aus diesen Angaben folgt ebenfalls ein Gehalt von etwa 80% 1-Äthyl-naphthalin.

*1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin.* Es zeigte den Sdp.<sub>10</sub>: 182°. Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in Leichtbenzin wurden Kristalle vom Schmp. — 18° erhalten.

*Pikrat.* Schmp. 75,5° (nach *F.* u. *H.*: 72 bis 73°), Ausbeute 98% d. Th.

$C_{20}H_{17}O_8N_3$  (427,35). Ber. N 9,83. Gef. N 9,91.

*Semicarbazon.* Schmp. 194° (nach *F.* u. *H.*: 186 bis 187°), Ausbeute 60% d. Th.

$C_{15}H_{17}ON_3$  (255,31). Ber. N 16,47. Gef. N 16,32.

*Oxim.* Ein Gemenge von 0,5 g Keton, 3 g Hydroxylaminhydrochlorid, 2 g Soda und 7 ccm Alkohol wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Eingießen in Wasser wurde das Reaktionsprodukt aus Alkohol kristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 120,5°.

$C_{14}H_{15}ON$  (213,27). Ber. N 6,57. Gef. N 6,06.

*1,4-Dicyan-naphthalin.* a) Aus *1,4-Dibrom-naphthalin.* 28,6 g (0,1 Mol) dieser Verbindung wurden mit 50 g Kupfer(I)-cyanid und 200 ccm Chinolin 24 Stdn. zum Kochen erhitzt. Das beim Erkalten zu einer harten Kristallmasse erstarrte Produkt wurde durch Destillation mit Wasserdampf vom Chinolin befreit. Der Rückstand wurde mit Salzsäure versetzt, filtriert und mit Alkohol ausgekocht: 11,2 g vom Schmp. 200° (63% d. Th.). Durch Umlösen aus Essigsäure unter Zusatz von Kohle wurden gelbliche Nadeln von *1,4-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 209° erhalten.

b) Aus *Naphthionsäure.* 90 g Natrium-naphthionat wurden nach den Angaben von *Erdmann*<sup>16</sup> diazotiert und das abfiltrierte Diazoniumsalz bei 50 bis 60° mit einer Kupfer(I)-cyanidlösung umgesetzt. Durch Aussalzen mit Kochsalz wurden 110 g *1-cyan-naphthalin-4-sulfosaures Natrium* erhalten, das, in 3 Teilen mit der doppelten Menge Kaliumferro-cyanid gemischt, im Vak. auf 360 bis 400° erhitzt wurde, wobei 31,2 g Sublimat übergingen. Durch Auskochen des letzteren mit 800 ccm Alkohol wurden nach dem Erkalten 12,2 g *1,4-Dicyan-naphthalin* vom Schmp. 210° erhalten, aus der Mutterlauge konnten noch weitere 16 g vom Schmp. 208° gewonnen werden.

*1,4-Naphthalin-dicarbonssäure.* 1 g *1,4-Dicyan-naphthalin* wurde mit 2 ccm Wasser und 6 ccm konz. Schwefelsäure im Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Niederschlag mit Sodalösung behandelt, mit Kohle gekocht und filtriert. Nach dem Ansäuern wurde die Fällung aus Essigsäure umkristallisiert: 0,85 g *1,4-Naphthalin-dicarbonssäure* vom Schmp. 325° (korr.) (74% d. Th.)<sup>17</sup>.

*1,4-Diacetyl-naphthalin.* 11 g *1,4-Dicyan-naphthalin* wurden in 200 ccm Benzol heiß gelöst, zu einer Methylmagnesiumjodidlösung (aus 5 g Mg,

<sup>16</sup> Liebigs Ann. Chem. 275, 226 (1894).

<sup>17</sup> G. Lock und R. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 637 (1951), Fußnote 12.

27 g Methyljodid und 50 cem Äther) hinzugegeben und 20 Stdn. auf 120 bis 130° (im Bade) erhitzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure wurde ausgeäthert, der ölige, langsam kristallisierende Rückstand (12 g) im Vak. destilliert und das Destillat aus Methanol umkristallisiert.

$C_{14}H_{12}O_2$  (212,1). Ber. C 79,24, H 5,66. Gef. C 79,09, H 5,70.

1,4-Diacetyl-naphthalin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 91° und Sdp.<sub>13</sub>: 218 bis 222°. Es ist leicht lösl. in Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwer lösl. in kaltem Alkohol.

*Dioxim.* Schmp. 220° (aus verd. Alkohol).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$  (242,1). Ber. N 11,57. Gef. N 11,82.

*1,4-Diäthyl-naphthalin.* a) Aus *1-Äthyl-4-acetyl-naphthalin*. 0,75 g dieses Ketons wurden mit 7,5 cem Hydrazinhydrat 1 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 20 g gepulvertem KOH bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Das Destillat wurde im Vak. neuerlich destilliert (Sdp.<sub>12</sub>: 150°); Schmp. 16°. Durch Ausfrieren einer gesättigten methylalkohol. Lösung wurde *1,4-Diäthyl-naphthalin* vom Schmp. 20° (88% d. Th.) erhalten.

b) Aus *1,4-Diacetyl-naphthalin*. 4,24 g dieses Diketons wurden wie oben mit 5 cem Hydrazinhydrat und 25 g KOH umgesetzt. Durch Lösen in Wasser, Ausäthern, Trocknen und Vakuumdest. wurden 3 g *1,4-Diäthyl-naphthalin* vom Sdp.<sub>18</sub>: 162 bis 164° als gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten (82%), die beim Erkalten erstarrte (Schmp. 18°). Durch Kristallisation konnte der Schmp. auf 20° erhöht werden.

$C_{14}H_{16}$  (184,27). Ber. C 91,25, H 8,75. Gef. C 91,37, H 8,73.

*Pikrat.* Auf übliche Weise wurden durch Kristallisation aus Methanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 95° erhalten. Ein Mischschmp. mit dem bei 99° schmelzenden Pikrat des 1,5-Diäthyl-naphthalins zeigte deutliche Erniedrigung auf etwa 75 bis 85°.

$C_{20}H_{19}O_7N_3$  (413). Ber. N 10,17. Gef. N 10,30.

*1,5-Diäthyl-naphthalin.* 5,3 g ( $\frac{1}{40}$  Mol) *1,5-Diacetyl-naphthalin*<sup>13</sup> wurden analog dem 1,4-Isomeren mit Hydrazinhydrat und KOH umgesetzt. Der erhaltene Ätherrückstand wurde im Vak. destilliert, Sdp.<sub>13</sub>: 150 bis 153°, wobei 3,1 g einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 38° erhalten wurden. Durch Kristallisation aus Methanol konnte der Schmp. auf 40° erhöht werden.

$C_{14}H_{16}$  (184,27). Ber. C 91,25, H 8,75. Gef. C 91,28, H 8,66.

*Pikrat.* Aus äthylalkohol. Lösung wurden orangegelbe Kristalle vom Schmp. 99° erhalten (Ausbeute 85% d. Th.).

$C_{20}H_{19}O_7N_3$  (413). Ber. N 10,17. Gef. N 9,85.