LXXII. Zur Kenntniss der Methylketone des Naphtalins;

von

Ad. Claus und H. Tersteegen.

Da die Veröffentlichung der Ketonuntersuchungen, welche der Redaction schon seit Monaten im Manuscript vorliegen, leider noch weitere Verzögerung erleidet, so dürfte es, um Collisionen zu vermeiden, rätlich sein, die folgende kurze Notiz der von uns im letzten Sommersemester beendigten Untersuchungen über die Naphtylmethylketone vorläufig zur Mittheilung zu bringen.

Wenn man die Acetylirung des Naphthalins in der früher von Claus und Feist¹⁾ beschriebenen Weise, d. h. unter Anwendung von Wärme — ausführt, dann erhält man als Hauptprodukt vorwiegend,

α -Naphtylmethylketon: Im reinen Zustande erstarrt diese α -Verbindung — entgegen den damals gemachten Angaben — beim Abkühlen auf 0° nicht, und ist ein fast farbloses Oel mit dem constanten Siedepunkt 296° — 298° . Die damals von Feist nach längerem Abkühlen aus dem flüssigen Keton in geringer Menge erhaltenen Krystalle, für welche der Schmelzpunkt zu 34° angegeben ist, repräsentiren die zweite Acetylverbindung des Naphtalins, das:

β -Naphtylmethylketon: Diese Verbindung erhält man in vorwiegender Menge als das Produkt der Reaction, wenn man dieselbe unter Ausschluss von Wärme, sogar unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes, vor sich gehen lässt und einen Ueberschuss von Acetylchlorid anwendet: Die Reaction erfolgt unter diesen Umständen allerdings recht langsam, und es bedarf immerhin einer 4—5 stündigen Einwirkung, um von 100 Grm. angewendeten Naphtalins 10 Grm. zu acetyliren; aber aus dem Produkt sind dann bei gut geleiteter Operation immerhin 8—9 Grm. der reinen β -Naphtylverbindung zu gewinnen. Versucht man durch Erwärmen etwa am Schluss des Processes ein günstigeres Resultat zu erzielen, so tritt das

¹⁾ Ber. 19, 3180.

Gegentheil ein: Es erfolgt Verharzung des zuerst gebildeten β -Naphtylketones und auch die Ausbeuten an der α -Verbindung stellen sich unter diesen Umständen sehr gering: Eine Umlagerung der einen Verbindung in die andere scheint nach unseren Erfahrungen nicht zu erfolgen.

Von dem gleichzeitig gebildeten α -Naphtylderivat befreit und trennt man das β -Naphtylketon am besten und einfachsten durch Krystallisation und Abpressen. Man erhält es je nach dem schnelleren oder langsameren Ausfallen als ein farbloses krystallinisches Pulver, oder in derben, blattförmigen Krystallen. Beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf erhält man kleine durchsichtige Blättchen, oder zu Büscheln gruppirte Aggregate. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, Chloroform leicht auf. — Die Krystalle schmelzen bei $51,5^{\circ}$ – 52° (uncorr.) und sieden ohne Zersetzung bei 301° bis 303° (uncorr.).

Das β -Naphtylmethylketoxim bildet farblose Krystalle, die bei 145° (uncorr.) schmelzen. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 134° .

Das β -Naphtylmethylketophenylhydrazid bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt¹⁾ bei 171° (uncorr.) liegt.

Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der wiederholt beschriebenen Weise wird das β -Naphtylmethylketon genau ebenso, wie das α -Naphtylketon, zu der entsprechenden Ketoncarbonsäure, also zur

β -Naphtyl-Glyoxylsäure oxydirt; und es gelingt mit Leichtigkeit, bis zu 40%, dieser Säure bei der Oxydation des Ketons zu erhalten.

Die β -Naphtoylameisensäure bleibt frisch dargestellt

¹⁾ Die beiden angeführten Schmelzpunkte der β -Verbindungen sind nach der Untersuchung von Feist (a. a. O. S. 3181) irrthümlicher Weise den entsprechenden α -Verbindungen zugeschrieben worden. — Der Irrthum erklärt sich daher, dass zur Darstellung dieser Präparate von Feist die in geringer Menge erhaltenen Krystalle (von β -Naphtylketon), die damals für das ganz reine α -Keton gehalten wurden, verwendet waren.

Das α -Naphtylmethylketoxim hat nach den Untersuchungen von Tersteegen den Schmelzp. 114° ; doch scheint es in mehreren Formen, wie auch die entsprechende β -Verbindung, vorzukommen.

Das α -Naphtylmethylketohydrazid schmilzt bei 146° (uncorr.)

aus ätherischer Lösung als ein in der Regel grünlich-gelb gefärbtes Oel zurück, das nach einigem Stehen im Exsiccator fest wird und zu einer gelblichen, körnigen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt scheint bei 75° zu liegen, doch möchten wir diese Zahl nur mit Vorbehalt geben. Die Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, erleidet aber schon beim Kochen dieser Lösung Zersetzung. Die Salze krystallisiren gut: Das Baryumsalz ohne Wasser. Das Kalium- und das Calcium-Salz je mit einem Mol. H_2O . — Durch Reduction mit Natrium-amalgam entsteht in fast quantitativer Ausbeute die

β -Naphtyloxyessigsäure. Diese krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadelchen, beim Sublimiren¹⁾ in langen schönen Nadeln, die bei 176° (uncorr.) schmelzen. — In kaltem Wasser ist die Säure wenig löslich: Ihr Barytsalz, gleichfalls in Wasser schwer löslich, bildet wasserfreie Krystalle.

Die β -Naphtylessigsäure kann aus den beiden zuletzt beschriebenen Säuren durch Reduction mit Jodwasserstoff erhalten werden. Sie krystallisirt in glänzenden, silberweissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 142° (uncorr.) liegt. Dieselbe Säure wurde auch aus dem Amid erhalten, das nach der Methode von Willgerodt aus dem Keton durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt worden war: Dieses Amid, das in guter Ausbeute erhalten wird, krystallisirt in schneeweissen Blättchen, die bei 200° (uncorr.) schmelzen.

¹⁾ Die α -Naphtyloxyessigsäure, in gleicher Weise durch Sublimation gereinigt, bildet Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 163° (uncorr.) liegt.