

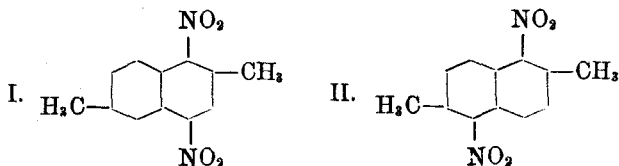
256. Fritz Mayer und Erika Alken: Über das 2.6-Dimethyl-naphthalin.

(Eingegangen am 20. Mai 1922.)

A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ haben beim Abbau des Jonens das 2.6-Dimethyl-naphthalin erhalten, R. Weißgerber und O. Kruber²⁾ gelang die Auffindung des Kohlenwasserstoffs unter den Destillationsprodukten des Steinkohlen-Teers und die Sicherstellung der Konstitution vermittels Abbaus. Zu der nachfolgenden Untersuchung, welche sich im wesentlichen auf die Nitrierungsprodukte³⁾ und deren Umwandlungen erstreckt, verdanken wir das Ausgangsmaterial der Freundlichkeit des Hrn. Dr. R. Weißgerber von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich.

Die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol führt zu einem Dihydro-dimethyl-naphthalin, dessen Dibromid bei der Vakuum-Destillation unter Bromwasserstoff-Abspaltung glatt 2.6-Dimethyl-naphthalin zurückbildet, so daß ihm nach den Untersuchungen von E. Bamberger⁴⁾, sowie F. Straus und A. Rohrbacher⁵⁾ die Konstitution eines $\Delta^{2,3}$ -Dihydro-2.6-dimethyl-naphthalins zugeschrieben werden darf.

Bei der Nitrierung tritt die erste Nitrogruppe, wie die weitere Untersuchung lehrte, in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe. Die Verbindung ist daher — schon aus Ähnlichkeit mit dem β -Methylnaphthalin als 1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin aufzufassen. Die weitere Nitrierung ergibt, je nachdem man in Schwefelsäure oder in Eisessig-Lösung arbeitet, zwei verschiedene Dinitro-Substitutionsprodukte. Eines derselben ist mit einem Nitroprodukt identisch, das v. Baeyer und Villiger beim Behandeln von 2.6-Dimethyl-naphthalin mit starker Salpetersäure zwecks Darstellung einer Naphthoesäure erhielten. Für beide Verbindungen kommen die Formeln I und II



in Betracht. Durch den Eintritt einer Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe ist jene beweglich geworden. Die Kondensation

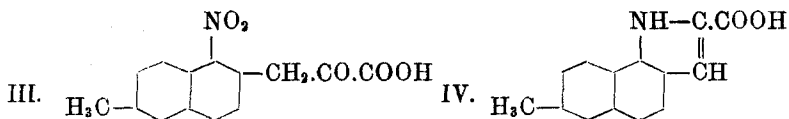
¹⁾ B. 32, 2434 [1899]. ²⁾ B. 52, 346 [1919].

³⁾ Betreffe Einzelheiten und Analysen der Zwischenverbindungen vergl. die demnächst erscheinende Dissertation von Erika Alken, Frankfurt a. M. 1922.

⁴⁾ A. 268, 114 [1885].

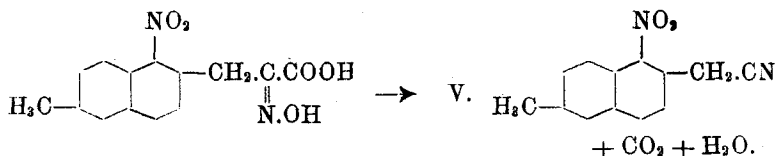
⁵⁾ B. 54, 43 [1921].

mit Oxalester (A. Reißert) führt daher zur [1-Nitro-6-methylnaphthyl-2]-brenztraubensäure (III.), deren Oxydation mit Wasser-



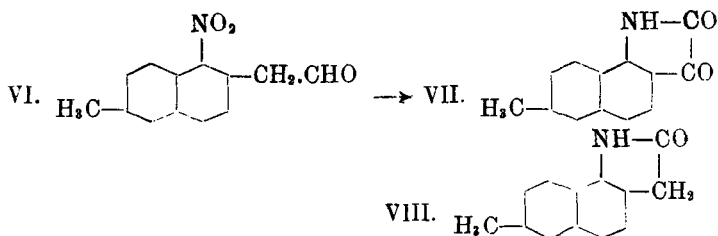
stoffsuperoxyd die zugehörige Essigsäure liefert, während die Oxydation mit Kaliumpermanganat die entsprechende Naphthoesäure gewinnen läßt. Reduktion der Brenztraubensäure liefert die 7-Methyl- α -naphthindol-carbonsäure-2 (IV.), diese durch Kohlensäure-Abspaltung das zugehörige 7-Methyl- α -naphthindol.

Merkwürdig verläuft die Einwirkung der salpetrigen Säure, wobei [1-Nitro-6-methylnaphthyl-2]-acetonitril (V.) entsteht. Die Umsetzung stellen wir uns so vor, daß aus der salpetrigen Säure durch Reduktion Hydroxylamin gebildet wird, das mit der Ketogruppe reagiert, worauf der schon von V. Meyer¹⁾ bei der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure beobachtete Zerfall in Nitril, Kohlendioxyd und Wasser eintritt:



Endlich ergibt die Spaltung der Brenztraubensäure mit Alkali den [1-Nitro-6-methylnaphthyl-2]-acetaldehyd (VI.), den wir der geringen Ausbeute halber nur in Form seines Phenylhydrazons analysieren konnten. Er war entstanden, als wir das Reaktionsprodukt der Alkali-Spaltung mit Bisulfit behandelten und die Bisulfit-Verbindung in der Kälte mit verd. Schwefelsäure zersetzten. Gesah die Zersetzung in der Wärme, so erhielten wir durch Umlagerung und Wasserabspaltung das zugehörige Isatin (VII.). Die Reduktion der Essigsäure dagegen führt zum 7-Methyl- α -naphthoxindol (VIII.):

¹⁾ B. 26, 1252 [1893]. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure vergl. A. Reißert, B. 30, 1030 [1897], auf [1-Nitro-naphthyl-2]-brenztraubensäure: F. Mayer und T. Oppenheimer, B. 51, 1239 [1918].



Beschreibung der Versuche.

4^{2,3}-Dihydro-2.6-dimethyl-naphthalin.

50 g ($\frac{1}{3}$ Mol) 2.6-Dimethyl-naphthalin wurden in 500 g Amylalkohol gelöst und allmählich 46 g Natrium (2 Mol) in kleinen Stücken zugegeben. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, die amyalkoholische Lösung davon getrennt, mit Pottasche getrocknet und die Hydrierung mit 46 g Natrium wiederholt. Sodann wurde mittels Wasserdampf-Destillation aufgearbeitet und das übergelassene Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 125—126° (15 mm). Die Verbindung bildet in alkoholischer Lösung kein Pikrat.

0.1092 g Sbst.: 0.3647 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.4543 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₁₂H₁₄ (158.17). Ber. C 91.08, H 8.92.
Gef. » 91.11, 90.80, » 8.77, 8.85.

1.58 g Dihydroprodukt — in Chloroform-Lösung titriert — brauchten statt ber. 1.59 g 1.55 g Brom. Das ölige Dibromid ließ sich nicht unzerlegt destillieren, es bildet unter Bromwasserstoff-Abspaltung 2.6-Dimethyl-naphthalin zurück.

1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin.

10.4 g ($\frac{1}{15}$ Mol) Dimethyl-naphthalin wurden in 50—60 g Eisessig gelöst und mit 4.2 g ($\frac{1}{15}$ Mol) Salpetersäure (1.51) tropfenweise unter Rühren bei 70° versetzt und weitere 2 Stdn. gerührt. Beim Erkalten schied sich das Nitroprodukt aus; die Mutterlauge läßt auf Wasserzusatz weitere Mengen fallen. Gelbe Blättchen aus Eisessig, Schmp. 68°, Ausbeute 11 g.

0.1224 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 9.5 ccm N (10°, 753 mm).

C₁₂H₁₁O₂N (201.16). Ber. C 71.62, H 5.51, N 6.96.
Gef. » 71.55, » 5.51, » 7.00.

1-Amino-2.6-dimethyl-naphthalin.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (1.19) entsteht das Zinndoppelsalz der Base, das mit Natronlauge zerlegt wird. Das

Amin wird durch Wasserdampf-Destillation oder Ausäthern gereinigt. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 91°. Ausbeute 3.4—4 g aus 10 g Nitroprodukt.

0.2034 g Sbst.: 0.6281 g CO₂, 0.1430 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 765 mm).

C₁₂H₁₃N (171.17). Ber. C 84.16, H 7.65, N 8.18.

Gef. » 84.24, » 7.87, » 8.38.

Das Acetylderivat besteht aus seidig glänzenden Nadeln vom Schmp. 211° (Eisessig), das Benzoylderivat aus braunen Blättchen mit Silberglanz vom Schmp. 219—220° (aus Xylol).

1.4- und 1.5-Dinitro-2.6-dimethyl-naphthalin.

3 g Mononitroprodukt wurden in 80 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, 1 g Salpetersäure (1.51) in 30 g konz. Schwefelsäure unter Rühren und äußerer Eiskühlung zugegeben und eine weitere halbe Stunde gerührt. Die Lösung wurde dann auf Eis gegossen, das entstandene Produkt aus Eisessig umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 186°. Ausbeute 2 g.

0.1347 g Sbst.: 0.2879 g CO₂, 0.0471 g H₂O. — 0.0962 g Sbst.: 9.55 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂ (246.16). Ber. C 58.52, H 4.09, N 11.38.

Gef. » 58.31, » 3.93, » 11.41.

Die Nitrierung in Eisessig ergab eine Dinitroverbindung vom Schmp. 179° (feine, gelbe Nadeln aus Eisessig); Misch-Schmelzpunkt mit dem erstgenannten ergab Depression von 50°.

0.0975 g Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.0775 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 753 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂ (246.16). Ber. C 58.52, H 4.09, N 11.38.

Gef. » 58.59, » 4.15, » 11.02.

Das Diamin aus der Dinitroverbindung vom Schmp. 179° wurde durch Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Es ist nötig, die Dinitroverbindung in Alkohol gelöst zuzugeben. Das erhaltene Zinndoppelsalz wird zerlegt und die Base in Äther aufgenommen. Dunkelrote Krystalle aus Ligroin; Schmp. 158—159°. Ausbeute 1—1.5 g.

0.1459 g Sbst.: 0.4144 g CO₂, 0.0979 g H₂O. — 0.0875 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₂H₁₄N₂ (186.19). Ber. C 77.37, H 7.57, N 15.05.

Gef. » 77.48, » 7.51, » 15.23.

Die Diacetylverbindung (hellgelbe Nadeln aus Eisessig) schmilzt über 27°.

Trinitroverbindung des 2.6-Dimethyl-naphthalins.

In den Mutterlaugen der Nitrierung des Mononitroderivats zum Dinitro-Abkömmling in Eisessig-Lösung befindet sich eine Trinitroverbindung, welche sich durch fraktionierte Krystallisation gewinnen läßt. Hellgelbe, feine Nadeln aus Eisessig; Schmp. 243°.

0.1062 g Sbst.: 0.1928 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₂H₉O₆N₃ (291.16). Ber. C 49.48, H 3.11, N 14.43.

Gef. » 49.53, » 3.08, » 14.45.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-2]-brenztraubensäure (III.).

2.3 g Natrium wurden in 23 g absol. Alkohol gelöst, dazu nach dem Erkalten 7.4 g Oxalsäure-diäthylester und ferner 10 g 1-Nitro-2.6-dimethyl-naphthalin gegeben. Die Lösung wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser und etwas Natronlauge vorsichtig versetzt, filtriert und eiskalt mit verd. Salzsäure gefällt. Rohausbeute 5–6 g; hellbraune Nadeln aus Eisessig. Schmp. 195°.

0.1582 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 3.02 mg Sbst.: 1.3 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₄H₁₁O₅N (213.17). Ber. C 61.53, H 4.06, N 5.12.

Gef. » 61.39, » 4.10, » 4.98.

Der Methylester bildet derbe, braune Nadeln aus Ligroin, Schmp. 119°, das Oxim, welches in der Kälte unter Kühlung aus der alkalischen mit Hydroxylamin versetzten Lösung der Säure beim Stehen über Nacht entsteht, gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 176°.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-2]-essigsäure.

5 g rohe Brenztraubensäure wurden in der 20-fachen Menge 2-proz. Natronlauge gelöst und in der Kälte und unter Rühren mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Farbe der Lösung sich nicht weiter aufhellte. Sodann wurde die Essigsäure ausgefällt. Ausbeute 2–3 g; gelbe Krystalle vom Schmp. 201° aus Eisessig.

0.1954 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 4.9 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₃H₁₁O₄N (245.17). Ber. C 63.66, H 4.52, N 5.71.

Gef. » 63.68, » 4.35, » 5.86.

Der Methylester bildet bräunliche Krystalle vom Schmp. 89° aus Xylol.

1-Nitro-6-methyl-naphthalin-carbonsäure-2.

5.5 g rohe Brenztraubensäure wurden unter Zusatz von 1.6 g Natron in 100 ccm Wasser gelöst. Unter Rühren und äußerer Eiskühlung wurde eine Lösung von 4 g Kaliumpermanganat zuge-

geben Der Braunstein wurde abgetrennt und die Lösung gefällt. Ausbeute 3 g. Glänzende Nadeln aus Eisessig; Schmp. 238—239°.

0.1653 g Sbst.: 0.3787 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.0964 Sbst.: 5.1 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₂H₉O₄N (231.14). Ber. C 62.33, H 3.92, N 6.06.

Gef. » 62.50, » 3.98, » 6.28.

1-Amino-6-methyl-naphthalin-carbonsäure-2.

Die Reduktion der Säure mit Ferrosulfat ergibt die Aminosäure: Hellgelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 205—207°.

0.2431 g Sbst.: 0.6396 g CO₂, 0.1226 g H₂O. — 0.0869 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 768 mm).

C₁₂H₁₁O₂N (201.16). Ber. C 71.62, H 5.51, N 6.96.

Gef. » 71.78, » 5.64, » 7.02.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-2]-acetonitril (V).

5 g Brenztraubensäure ($\frac{1}{50}$ Mol) wurden in der 10-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt und mit 15 g 10-proz. Salzsäure erhitzt. Zu der heißen Lösung ließ man 1.4 g Natriumnitrit ($\frac{1}{50}$ Mol) in wenig Wasser zutropfen. Dann wurde die Mischung in einer Stöpselflasche 2 Stdn. geschüttelt, das Ungelöste abfiltriert, mit Soda verrieben, hierdurch die sauren Bestandteile ausgezogen und der Rückstand mit Benzol behandelt. Nach dem Abdunsten des Benzols wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1201 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.0740 g Sbst.: 8.5 ccm N (30°, 758 mm).

C₁₃H₁₀O₂N₂ (226.17). Ber. C 69.01, H 4.45, N 12.39.

Gef. » 69.12, » 4.46, » 12.37.

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht die oben beschriebene Essigsäure.

7-Methyl- α -naphthindol-carbonsäure-2 (IV).

Bei der Reduktion der Brenztraubensäure mit Ferrosulfat (34 g Ferrosulfat, 250 ccm Wasser, 10 g 25-proz. Ammoniak, 5.5 g Säure in verd. Ammoniak gelöst) entsteht diese Säure. Sie wird zwecks Reinigung in das Bariumsalz übergeführt. Die Säure selbst kann aus Chloroform umkrystallisiert werden (farblose Nadeln vom Schmp. 211°).

0.1210 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 5.3 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$ (255.17). Ber. C 74.64, H 4.92, N 6.22.

Gef. » 74.72, » 4.93, » 6.33.

Wird die Säure im Ölbad $\frac{1}{4}$ Stde. auf 220° erhitzt, so entsteht das 7-Methyl- α -naphthindol: Bräunliche Krystalle aus Methylalkohol, Schmp. 143° .

4.532 mg Sbst.: 14.37 mg CO_2 , 2.55 mg H_2O . — 3.688 mg Sbst.: 0.351 ccm N (16° , 762 mm).

$C_{13}H_9O_2N$ (181.17). Ber. C 86.15, H 6.12, N 7.73.

Gef. » 86.50, » 6.29, » 8.06.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-2]-acetaldehyd (VI.) und
7-Methyl- α -naphthisatin (VII.).

5.3 g Brenztraubensäure wurden in 10 g 20-proz. Natronlauge und 300 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung unterwarf man der Wasserdampf-Destillation, solange noch 1-Nitro-2,6-dimethyl-naphthalin überging. Der Destillationsrückstand wurde filtriert, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei ein bräunlicher, an der Luft sich rötender Niederschlag ausfiel. Er wird mit Bisulfit-Lösung und etwas Wasser gekocht. Zersetzte man die von Harzen abgetrennte Bisulfit-Lösung in der Kälte, so entstand eine gelbe Verbindung vom Schmp. etwa $212-213^\circ$. Sie wurde mit Phenyl-hydrazin behandelt. Das Hydrazon bildet hellgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 156° . Es ist das Phenyl-hydrazon des Aldehyds VI. Ausbeute 0.5—1 g.

0.1894 g Sbst.: 0.4968 g CO_2 , 0.0958 g H_2O . — 0.1374 g Sbst.: 15.5 ccm N (21° , 763 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ (319.27). Ber. C 71.44, H 5.37, N 13.16.

Gef. » 71.56, » 5.66, » 13.15.

Zersetzt man bei Siedetemperatur mit verd. Schwefelsäure, so fällt eine rötliche Verbindung aus. Am reinsten wurde sie erhalten, wenn das Filtrat von der Zersetzung der Bisulfit-Verbindung in der Kälte eingedampft wurde, bis das Isatin sich ausschied. Feine, rote Nadeln aus Eisessig, Schmp. 265° .

4.795 mg Sbst.: 12.96 mg CO_2 , 2.03 mg H_2O . — 3.690 mg Sbst.: 0.197 ccm N (16° , 762 mm).

$C_{13}H_9O_2N$ (211.15). Ber. C 73.91, H 4.30, N 6.63.

Gef. » 73.74, » 4.74, » 6.32.

Das Phenyl-hydrazon besteht aus roten Nadeln vom Schmp. 275° (aus Alkohol).

4.491 mg Sbst.: 12.49 mg CO_2 , 1.99 mg H_2O . — 2.834 mg Sbst.: 0.345 ccm N (15° , 752 mm).

$C_{19}H_{15}ON_3$ (301.25). Ber. C 75.72, H 5.02, N 13.95.

Gef. » 75.87, » 4.96, » 14.13.

7-Methyl- α -naphthoxindol (VIII.).

Reduziert man die Naphthyl-essigsäure mit Ferrosulfat, so erhält man das Oxindol; dunkelbraune Krystalle aus Eisessig, Schmp. über 280°.

0.1583 g Sbst.: 0.4608 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₃H₁₁ON (197.17). Ber. C 79.15, H 5.62, N 7.10.

Gef. » 79.41, » 5.63, » 7.34.

Frankfurt a. M., April 1922.

256. W. Schlenk und Hermann Mark: Über das freie Pentaphenyl-äthyl. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Natur der Kohlenstoffbindung.)

(Eingegangen am 22. Mai 1922.)

Seitdem Gomberg das interessante Triphenyl-methyl entdeckt hat, ist unsere Kenntnis vom dreiwertigen Kohlenstoff durch eine beträchtliche Anzahl von Experimentaluntersuchungen verschiedener Forscher schon ziemlich erweitert und vertieft worden. Als den wesentlichsten theoretischen Erfolg aller dieser Studien betrachten wir, daß sie die klare Erkenntnis der Aufteilbarkeit der Valenz des Kohlenstoffes oder, um mit A. Werner¹⁾ zu sprechen, den Beweis für den »wechselnden Affinitätswert« der Kohlenstoffbindung gebracht haben.

Die Auffindung und Untersuchung des freien Pentaphenyl-äthyls, über welches wir im Folgenden berichten, bringt in dieser Hinsicht nichts wesentlich Neues. Indessen haben unsere Studien über dieses Kohlenwasserstoff-Radikal neuartige und, wie uns scheint, nicht unwichtige Einblicke in die Natur der Kohlenstoffvalenz eröffnet. Da zum Verständnis unserer diesbezüglichen Betrachtungen die Kenntnis des neu gefundenen Tatsachenmaterials notwendige-Voraussetzung ist, so sei zunächst Mitteilung über die experimentellen Beobachtungen gemacht. Im zweiten Abschnitt werden wir an diesem Material unsere theoretischen Folgerungen entwickeln.

Pentaphenyl-äthyl.

Für die Bildung freier Triarylmethyle kennt man verschiedene Wege; für die Darstellung diente bisher aber fast stets die gleiche

¹⁾ B. 39, 1282 [1906].