

# Über die Acetylierung des Naphthalins

Von

G. LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 21. 10. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 11. 1941)

Über die *Acetylierung* des *Naphthalins* mittels Acetylchlorid und Aluminiumchlorid liegen zahlreiche Angaben vor, aus denen aber insbesondere über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die mengenmäßige Bildung der beiden isomeren *Methylnaphthylketone* (*Acetylnaphthaline*) keine Klarheit gewonnen werden kann. Am eingehendsten ist der Einfluß des Lösungsmittels auf das Mengenverhältnis der Isomeren untersucht worden. *1-Acetylnaphthalin* bildet sich in verhältnismäßig größter Menge in Lösung von Schwefelkohlenstoff, während das isomere *2-Acetylnaphthalin* bei der Acetylierung in Nitrobenzol bevorzugt gebildet wird. Über das Mengenverhältnis der sich bei der Acetylierung in Lösung von Schwefelkohlenstoff bildenden isomeren Ketone liegen die widersprechendsten Angaben vor. A. ST. PFAU und A. OFNER<sup>1</sup> finden durch Trennung der Isomeren über die Pikrinsäureverbindungen etwa  $\frac{2}{3}$  1-Acetylnaphthalin und  $\frac{1}{3}$  2-Acetylnaphthalin, und bestätigen damit frühere, mehr qualitative Angaben von A. CLAUS und H. TERSTEEGEN<sup>2</sup>, L. ROUSSET<sup>3</sup>, H. STOBBE und A. LENZNER<sup>4</sup> und R. WEITZENBÖCK und H. LIEB<sup>5</sup>. Hingegen können A. CLAUS und P. FEIST<sup>6</sup>, E. CAILLE<sup>7</sup> und L. E. CHOPIN<sup>8</sup> nur 1-Acetylnaphthalin auffinden. L. F. FIESER, H. L. HOLMES und M. S. NEWMAN<sup>9</sup> überprüften das nach E. CAILLE hergestellte Acetylnaphthalin und beobachteten einen Gehalt von mindestens 30% 2-Acetylnaphthalin. Nach zwei neueren Arbeiten

<sup>1</sup> Hely. chim. acta **9** (1926) 669.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. (2) **42** (1890) 517.

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. France (3) **15** (1896) 59.

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. **380** (1911) 95.

<sup>5</sup> M. Chem. **33** (1912) 555.

<sup>6</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **19** (1886) 3180.

<sup>7</sup> C. R. Acad. Sci. Paris **153** (1911) 393; Chem. Zbl. **1911** II, 1141.

<sup>8</sup> Franz. Pat. 536257, Chem. Zbl. **1922** IV, 1139; Bull. Soc. chim. France (4) **35** (1924) 610; Chem. Zbl. **1924** II, 625.

<sup>9</sup> J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1055; Chem. Zbl. **1937** I, 342.

von N. FRÖSCHL und J. HARLASS<sup>10</sup> und A. DARAPSKI<sup>11</sup> wird bei der Acetylierung des Naphthalins in Lösung von Schwefelkohlenstoff neuerlich *nur* „reines  $\alpha$ -Naphthyl-methyl-keton“<sup>11)</sup> erhalten; im ersten Falle wird das Keton durch den Sdp.<sub>13</sub>: 167—170° und durch den Schmp. 34°, im zweiten Falle durch den Schmp. des Pikrates 116° und durch Oxydation zu  $\alpha$ -Naphthoesäure gekennzeichnet.

Es ist bemerkenswert, daß über den Schmp. des *1-Acetyl-naphthalins*, obwohl beide Acetyl-naphthaline Handelsprodukte sind, nichts Näheres bekannt ist. A. CLAUS und P. FEIST<sup>6</sup> erhalten durch Ausfrierenlassen des Acetyl-naphthalins Kristalle vom Schmp. 34°, von denen nach späteren Angaben von H. MÜLLER und H. v. PECHMANN<sup>12</sup> und von A. CLAUS und H. TERSTEEGEN<sup>2</sup> angenommen werden kann, daß es sich um unreines 2-Acetyl-naphthalin, das rein bei 52° schmilzt, handelt. In neuerer Zeit haben N. FRÖSCHL und J. HARLASS<sup>10</sup> durch Destillation des Ketones mit Wasserdampf ebenfalls Kristalle von Schmp. 34° erhalten.

*Vorliegende Untersuchung* beschäftigt sich mit der Aufklärung dieser einander widersprechenden Angaben. Bei Nacharbeitung der Angaben von N. FRÖSCHL und J. HARLASS<sup>10</sup> sind neben unverbrauchtem Naphthalin etwa 35% d. Th. Acetyl-naphthalin erhalten worden. Dieses durch Vakuum-Destillation erhaltene Produkt ist anscheinend nur auf Grund seines Siedepunktes als 1-Acetyl-naphthalin angesprochen worden, die Anwesenheit von 2-Acetyl-naphthalin ist nicht festgestellt worden. Da die Siedepunkte der beiden isomeren Ketone sehr nahe beieinander liegen, 1-Acetyl-naphthalin siedet bei 295—298°<sup>2, 3, 4, 5</sup>, 12 mm: 166—167°<sup>3</sup>, 2-Acetyl-naphthalin bei 300—305°<sup>2, 12</sup>, 11 mm: 171—172°<sup>3</sup> ist eine Trennung durch einfache Destillation nicht möglich.<sup>1</sup> Tatsächlich ist das durch Destillation erhaltene Keton ein Gemisch beider Isomeren, dessen Gehalt an 1- und 2-Acetyl-naphthalin leicht durch Trennung ihrer Pikrinsäureverbindungen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol<sup>3</sup> bestimmt werden kann. In dem nach N. FRÖSCHL und J. HARLASS<sup>10</sup> hergestellten „ $\alpha$ -Naphthyl-methyl-keton“ sind nur etwa 56% 1-Acetyl-naphthalin enthalten, der Rest ist das andere Isomere. Die von diesen Autoren bei der Destillation mit Wasserdampf beobachteten Kristalle vom

<sup>10</sup> Mh. Chem. **59** (1932) 275.

<sup>11</sup> J. prakt. Chem. (2) **146** (1936) 301.

<sup>12</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **22** (1889) 2556.

Schmp. 34° sind ebenfalls ein Gemisch beider Ketone mit überwiegendem Gehalt an 2-Acetyl-naphthalin, das rein bei 52° schmilzt.

Zur Ermittlung des Schmelzpunktes von 1-Acetyl-naphthalin sind käufliche Produkte untersucht und gereinigt worden. Aus „ $\alpha$ -Naphthyl-methyl-ke-ton“ von HEYL-Berlin sind nur 56% 1-Acetyl-naphthalin in Form des reinen Pikrates (Schmp. 119°), neben 22% 2-Acetyl-naphthalin (Schmp. des Pikrates: 82°) abzuscheiden gewesen. „Methyl- $\alpha$ -naphthyl-ke-ton“ von SCHUCHARDT-Görlitz enthält ebenfalls nur etwa 62% 1-Acetyl-naphthalin. Isomerenfreies 1-Acetyl-naphthalin kann leicht durch Zerlegung der gereinigten Pikrinsäureverbindung (Schmp. 119°) mit Alkalien in ihre Bestandteile erhalten werden. Außerdem ist es auch durch Umsetzung von, aus 1-Bromnaphthalin leicht erhältlichem 1-Cyan-naphthalin mit Methyl-magnesiumjodid-Lösung hergestellt worden. Dieses auf verschiedenen Wegen erhaltene reine 1-Acetyl-naphthalin erstarrt beim Abkühlen und zeigt den Schmp. 105°.

Nach den Angaben von A. DARAPSKI<sup>11</sup> sind bessere Ausbeuten an Acetyl-naphthalin erhältlich, als der Autor selbst angibt, nämlich 45% d. Th. Dieser Autor erhält aus dem ebenfalls durch Destillation erhaltenen Keton mittels Pikrinsäure das schwerlösliche 1-Acetyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 116°), untersucht aber nicht das Filtrat, in dem sich das leicht lösliche Pikrat des 2-Acetyl-naphthalins befindet und kommt so zu dem Schluß, daß sein durch Destillation erhaltenes Keton „reines  $\alpha$ -Naphthyl-methylketon“ sei. Die Bestimmung des 1-Acetyl-naphthalins als Pikrat in diesem Ketongemisch ergibt einen Gehalt von etwa 44% 1-Acetyl-naphthalin. E. CAILLE<sup>7</sup> hat schon früher unter ähnlichen Bedingungen bei tiefer Temperatur „absolut reines  $\alpha$ -Naphthylmethylketon“ nach einmaliger Vakuumdestillation erhalten, eine Angabe die von L. F. FIESER u. Mitarb.<sup>9</sup> widerlegt worden ist, die in diesem Keton mindestens 30% 2-Acetyl-naphthalin nachweisen. Eine Wiederholung des CAILLESchen Versuches ergibt tatsächlich, übereinstimmend mit dem genauer überprüfbareren DARAPSKISchen Versuch ein Ketongemisch, das nur etwa 47% 1-Acetyl-naphthalin enthält.

Die bisher vorliegenden Angaben über die bei der Acetylierung in Schwefelkohlenstoff erzielbaren Gesamtausbeuten an Acetyl-naphthalin schwanken sehr; es sind bisher angegeben worden: 30%<sup>4</sup>, 35%<sup>11</sup>, 45%<sup>5</sup> und 60—80%<sup>7</sup>. Es sind daher Versuche über die erhältlichen Höchstaussbeuten angestellt worden. Da

dabei bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Mengen Aluminiumchlorid gearbeitet worden ist, ist gleichzeitig der Einfluß dieser Faktoren auf das Verhältnis der gebildeten Mengen von 1- und 2-Acetylnaphthalin festgestellt worden. Die besten Ausbeuten sind bei Anwendung von etwa gleichen Gewichtsteilen Naphthalin (1 Mol) und Acetylchlorid (1,5 Mol), der 1,5-fachen Menge Aluminiumchlorid (1,5 Mole) und der doppelten bis vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff erhalten worden. Bei Vermeidung höherer Temperaturen als Raumtemperatur bleiben meist geringe Mengen Naphthalin unverbraucht, die Ausbeute an Acetylnaphthalin beträgt höchstens 75% d. Th., der Rest sind verharzte Stoffe. Der Gehalt der erhaltenen Ketongemische an 1-Acetyl-naphthalin beträgt 50—60%.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des Isomeren Gemisches liegen 2 Angaben vor. A. CLAUS und H. TERSTEEGEN<sup>2</sup> behaupten, daß sich 2-Acetylnaphthalin besonders bei Ausschluß von Wärme bildet, während nach L. ROUX<sup>13, 7</sup> bei tiefer Temperatur steigende Ausbeuten an 1-Acetylnaphthalin erhalten werden. Es sind daher Acetylierungsversuche unter den üblichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden. Bei einem Versuch bei —40 bis —50°, bei dem viel Naphthalin unverbraucht geblieben ist, ist ein Gehalt von 59% 1-Acetyl-naphthalin im Ketongemisch nachgewiesen worden. Bei erhöhter Temperatur, etwa 45°, bleibt kein Naphthalin unverbraucht, der Gehalt des Acetyl-naphthalins an 1-Acetyl-naphthalin beträgt 55—56%. Daraus geht hervor, daß entgegen obigen Angaben die Temperatur bei der Acetylierung in Schwefelkohlenstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Isomeren Gemisches ausübt. Eine Versuchsreihe mit wechselnden Mengen Aluminiumchlorid hat kein eindeutiges Bild ergeben; es werden Ketongemische mit 50—68% 1 Acetyl-naphthalin erhalten.

Bei einer Acetylierung von Naphthalin ohne Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, aber bei Anwendung von überschüssigen Acetylchlorid wird ein ähnliches Ergebnis erhalten wie bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

### Zusammenfassung.

Bei der Acetylierung des Naphthalins mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff

<sup>13</sup> Ann. Chim. (6) 12 (1887) 289.

wird immer ein Gemisch von 1- und 2-Acetyl-naphthalin in einer Ausbeute von höchstens 75% d. Th. erhalten. Der Gehalt des Ketongemisches an 1-Acetyl-naphthalin beträgt etwa 50—60%. Käufliche als „ $\alpha$ -Naphthyl-methyl-keton“ bezeichnete Produkte enthielten ebenfalls nur 56 bzw. 62% 1-Acetyl-naphthalin. Der Einfluß der Reaktionstemperatur und der angewendeten Aluminiumchlorid-Menge auf das Mengenverhältnis der gebildeten isomeren Ketone ist unwesentlich. Der Schmelzpunkt von 1-Acetyl-naphthalin liegt bei 10<sup>o</sup>5.

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

25.6 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) *Naphthalin* wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler in 100 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff gelöst und unter starkem Kühlen und Rühren mit 40 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Bei einer Innentemperatur von etwa 0—10<sup>o</sup> wurden 25 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid während  $\frac{1}{2}$  Stunde eingetropt und dann die Temperatur allmählich auf Raumtemperatur ansteigen gelassen. Insgesamt wurde 6 Stunden gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Durch Eintragen in Eis und verdünnte Salzsäure wurde zersetzt, mit Benzol mehrmals ausgeschüttelt, die Benzollösungen wiederholt mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet. Nach Verdampfen des Benzols wurde im Vakuum destilliert, wobei anfangs zur vollständigen Kondensation des unverbrauchten Naphthalins ein Säbelkolben als Vorlage Verwendung fand, der dann durch eine Spinne ausgetauscht wurde. Bei 120—150<sup>o</sup> bei 12 mm wurden 0.2 g unverbrauchtes Naphthalin zurückerhalten, bei 160—170<sup>o</sup> destillierten 25.65 g *Acetyl-naphthalin* als gelbliches Öl über, d. s. 75.4% d. Th.

Die Bestimmung des Verhältnisses der isomeren Ketone geschah durch Abscheidung des in Alkohol schwerlöslichen 1-Acetyl-naphthalin-pikrates: 10 g Ketongemisch wurden mit einer heißen Lösung von 13.5 g Pikrinsäure in 140 cm<sup>3</sup> Alkohol übergossen, abgekühlt und filtriert. Durch einmalige Kristallisation aus der 4—5-fachen Menge kochenden Alkohols wurden 11.8 g *1-Acetyl-naphthalin-pikrat* vom Schmp. 118.5—119<sup>o</sup> <sup>15</sup> abgeschieden,

<sup>14</sup> Teilweise mitbearbeitet von W. CLEMENS.

<sup>15</sup> Direkt durch Fällung erhaltenes 1-Acetyl-naphthalin-pikrat zeigt unscharfen Schmp. unter 117<sup>o</sup>. Erst nach Kristallisation aus Alkohol wird ein scharfer Schmp. erhalten. Bei Ausbeutebestimmungen zu Vergleichszwecken ist die Kristallisation des gefällten Pikrates unerlässlich.

entspr. 5 g Keton, d. s. 50% d. Gemisches. Durch mehrmaliges Einengen der Mutterlauge wurden 10·3 g 2-Acetyl-naphthalin-pikrat vom Schmp. 76—82°, also in nicht ganz reinem Zustand erhalten (43%).

Ähnliche Versuche bei denen die Reaktionstemperatur während 6 Stunden auf verschiedener Höhe gehalten wurde, hatten folgendes Ergebnis:

Reaktionstemperatur	Ketongemisch		1-Acetyl-naphthalin in % d. Gemisches	unverbrauchtes Naphthalin in g
	in g	in % d. Th.		
—5 bis 0°	16	67	61	7·4
10—20°	20·6	65	49	2·1
45°	24·9	73	55	0
45°	20·7	66	56	2·3
—40 bis —50°	4·3	30	59	15

#### Versuche mit verschiedenen Aluminiumchloridmengen:

Versuche mit gleichem Ansatz wie oben, nur mit größeren Aluminiumchloridmengen und 150 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff ergaben bei 6-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und nachherigem Stehenlassen über Nacht folgende Ausbeuten an 1-Acetyl-naphthalin-pikrat, bestimmt in je 10 g des Ketongemisches wie oben:

Menge AlCl <sub>3</sub> in g	40	80	106	120	133	160
1-Acetyl-naphthalin-pikrat, in g	11·8	15·1	14·1	16	12·9	15·8
1-Acetyl-naphthalin in % d. Ketongemisches	50	64	60	68	55	67

#### Acetylierung ohne Lösungsmittel<sup>16</sup>.

Ein Gemisch von 50 g Naphthalin, 100 g Acetylchlorid und 100 g gepulvertem Aluminiumchlorid wurde unter gelegentlichem Schütteln 2 Tage stehen gelassen. Die Ausbeute an Acetyl-

<sup>16</sup> J. RABCEWICZ-ZUBKOWSKI (Chem. Zbl. 1929 II, 2775) erhielten bei einem ähnlichen Versuch ohne Lösungsmittel 30—50% eines Gemisches beider Ketone.

naphthalin betrug 39 g (58% d. Th.). Durch Umsetzung mit Pikrinsäure wurden etwa 48 g 1-Acetyl-naphthalin-pikrat und 22 g 2-Acetyl-naphthalin-pikrat erhalten, das entspricht einen Gehalt des Ketongemisches an dem präparativ leichter zu bestimmenden 1-Acetyl-naphthalin von etwa 52%.

### Überprüfung von Literaturangaben.

Acetylierungen des Naphthalins wurden nach den Angaben verschiedener Autoren wiederholt und die erhaltenen Ketongemische auf die bereits genannte Weise auf einen Gehalt von 1 Acetyl-naphthalin untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tafel zusammengestellt:

Autoren	Angewandte Ausgangsmaterialien				Ketonausbeute (bezogen auf Acetylchlorid)		1-Acetyl-naphthalin	
	Naphthalin in g	CS <sub>2</sub> in cm <sup>3</sup>	AlCl <sub>3</sub> in g	CH <sub>3</sub> COCl in g	in g	in % d. Th.	Pikrat in g (Schmp.)	in % des Ketongemisches
N. FRÖSCHL u. J. HARLASS <sup>10</sup>	50	50	50	40	30·3	35	40 (116°)	56
A. DARAPSKI <sup>11</sup>	64	60	67	20	19·4	45	20 (117°)	44
E. CAILLE <sup>7</sup>	26	20	27	7·8	3·6	21	4 (116°)	47

### Herstellung von reinem 1-Acetyl-naphthalin.

#### a) Aus käuflichen Produkten:

85 g „Methyl- $\alpha$ -naphthyl-keton“ (HEYL u. Co., Berlin) wurden mit einer heißen Lösung von 115 g Pikrinsäure in 1 l Alkohol versetzt, abgekühlt, filtriert, gewaschen und getrocknet, wobei 112 g 1-Acetyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 118—119°) erhalten wurden (56% des Gemisches, entspr.: 47·7 g Keton). Durch Einengen des Filtrates auf etwa 300 cm<sup>3</sup> wurden 45 g 2-Acetyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 82°) erhalten (entsprech.: 19·2 g Keton, d. s. 22% des Gemisches). 112 g 1-Acetyl-naphthalin-pikrat wurden mit wässrigem Ammoniak (120 cm<sup>3</sup>,  $d=0,910$  und 200 cm<sup>3</sup> Wasser) auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Pikrat vollständig zersetzt war. Von dem am Boden sich absetzenden Öl wurde noch heiß abgegossen und das abgekühlte Dekantat ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit dem Öl vereinigt, filtriert, gewaschen, getrocknet und destilliert, wodurch 43 g 1-Acetyl-naphthalin vom Sdp.<sub>745 mm</sub>: 295—297° in Form eines

gelblichen Öles erhalten wurden, das beim Abkühlen erstarrte und den Schmp.  $10^{\circ}5'$  zeigte.

Aus dem ausgeäthertem Filtrat waren nach Filtration der kochenden, mit Wasser verdünnten Lösung durch Kühlung Pikrinsäure in Form von Ammonpikrat (62 g) zurückerhalten worden, mittels konz. Salpetersäure konnte dieses in freie Pikrinsäure übergeführt werden.

Auf gleiche Weise wurden aus 133 g „Methyl- $\alpha$ -naphthylketon“ (SCHUCHARDT-Görlitz) 192 g 1-Acetyl-naphthalin-pikrat (Schmp.  $119^{\circ}$ ) erhalten, d. s.  $61^{\circ}5'$  % des Gemisches.

b) Aus 1-Cyan-naphthalin.

Je 30 g 1-Brom-naphthalin, Kupfer(D)-cyanid und Chinolin wurden 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ergab nach Zusatz von verd. Schwefelsäure, Ausäthern und Abdampfen durch Vakuumdestillation 16 g (72 % d. Th.) 1-Cyan-naphthalin, eine farblose, erstarrende Flüssigkeit (Sdp. 15:  $162-165^{\circ}$ ), die den Schmp.  $38^{\circ}$  zeigte.<sup>17</sup>

1-Acetyl-naphthalin.

18 g 1-Cyan-naphthalin wurden in  $150\text{ cm}^3$  Benzol gelöst, zu einer Methylmagnesiumjodidlösung aus 27 g Magnesium, 16 g Jodmethyl und  $50\text{ cm}^3$  Äther hinzugefügt und über Nacht auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Durch Destillation wurde Benzol größtenteils abgetrennt, der Rückstand mit 10 % iger Schwefelsäure unter Eiskühlung zersetzt, ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert (Sdp. 15:  $164-166^{\circ}$ ). Das Destillat erstarrte beim Abkühlen nur schwierig und schmolz unscharf, da es noch Cyan-naphthalin enthielt, von dem es durch Destillation nicht befreit werden konnte. Es gelang aber durch Kristallisation des Pikrates Letzteres abzutrennen. Das Destillat wurde mit einer warmen Lösung von 25 g Pikrinsäure in  $260\text{ cm}^3$  Alkohol versetzt, abgekühlt, filtriert und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp.  $118^{\circ}5'-119^{\circ}$ ). Durch Zersetzung mit Ammoniak wurden 15 g 1-Acetyl-Naphthalin als gelbliche Flüssigkeit erhalten, die in einer Kältemischung aus Trockeneis und Alkohol erstarrte und bei  $10^{\circ}5'$  schmolz.

<sup>17</sup> M. S. NEWMAN (J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2472; Chem. Zbl. 1938 I, 587) erhielten 1-Cyan-naphthalin auf ähnliche Weise in Pyridinlösung, Schmp.  $34-35^{\circ}$ . O. KRUBER und A. MARX (Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938) 2478) gaben den Schmp.  $38-39^{\circ}$  an.