

Winkelgrade. Bei den Aufnahmen der beiden Phäophorbide wurde pro Teilbild der Analysator um  $0,05^\circ$  gedreht. Der auf diese Weise reproduzierte Helligkeitsunterschied der Teilbildfelder erlaubt Hundertstelgrade durch Intrapolation zu schätzen und dadurch die visuelle Genauigkeit annähernd und objektiv zu erreichen. Bei Phäophorbid a würde beispielsweise ein zwischen  $-0,05^\circ$  und  $-0,10^\circ$  stehendes Teilbild gleiche Helligkeiten zeigen. Da der Helligkeitsunterschied der Teilbilder bei  $-0,10^\circ$  kleiner ist, als bei  $-0,05^\circ$ , muss der Drehwinkel grösser als  $-0,075^\circ$  sein; er ist in der Tabelle zu  $-0,08^\circ$  angenommen worden. Auf genau gleiche Weise ergibt sich für die Aufnahme von Phäophorbid b der in der Tabelle angeführte Wert von  $-0,07^\circ$ .

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik  
vormals Sandoz.

---

### Polyterpene und Polyterpenoide LXXXI<sup>1)</sup>.

#### Synthese des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins und einiger analoger Kohlenwasserstoffe. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene

von L. Ruzicka, L. Ehmann und E. Mörgeli.

(16. II. 33.)

In einigen Abhandlungen<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von verschiedenen Triterpenen und Triterpenoiden mit Selen auf etwa  $340\text{--}350^\circ$  neben höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, ferner dem 1,2,3,4-Tetramethyl-benzol (II) und dem Oxy-sapotalin, ein Gemisch von mehrfach methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen gebildet wird, worunter bisher das Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) (IV) und das 2,7-Dimethyl-naphtalin (III) aufgeklärt sind. Über die Konstitution des dritten, in reinem Zustande isolierten Naphtalin-kohlenwasserstoffs  $C_{14}H_{16}$ , der also vier Kohlenstoffatome in den Seitenketten aufweist, war bisher noch nichts bekannt. Der hohe Schmelzpunkt desselben ( $116^\circ$ ), der höher liegt als bei den bekannten methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen, veranlasste uns zur Annahme, dass hier ein Tetramethylnaphtalin von sehr symmetrischem Bau vorliege, und wir hatten schon vor einem Jahr<sup>3)</sup>, bei der Aufstellung unseres vorläufigen als Arbeitshypothese aufzufassenden Kohlenstoffgerüsts der Triterpene (I), für das  $C_{14}H_{16}$  die Formel des 1,2,5,6-Tetramethyl-

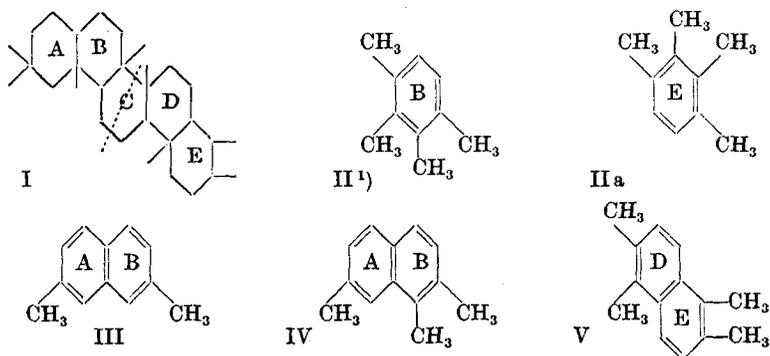
<sup>1)</sup> LXXX. Mitt. Helv. **16**, 268 (1933).

<sup>2)</sup> Vgl. besonders Helv. **15**, 431 und 1496 (1932).

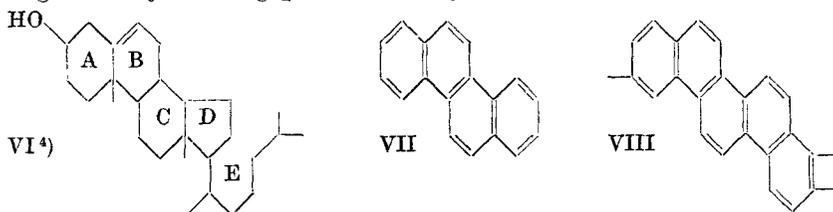
<sup>3)</sup> Siehe Formel XII in Helv. **15**, 441 (1932).

naphtalins (V) angenommen. Es wurde jetzt eine Synthese dieses Kohlenwasserstoffs ausgeführt und er erwies sich in der Tat sowohl nach seinem Schmelzpunkt, wie auch dem Schmelzpunkt des Pikrats, des Styphnats und des Trinitrobenzolats als identisch mit dem bei der Dehydrierung der Triterpene erhaltenen  $C_{14}H_{16}$ .

Dieser Befund ist für die Erforschung des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene von besonderer Bedeutung. Wir hatten für dasselbe einen hydrierten Picenring in Vorschlag gebracht, geleitet einmal durch gewisse Analogien mit dem Bau des Tetracyclo-squalens



und dessen Verhalten bei der Dehydrierung mit Selen und weiter durch die Überlegung, dass der Picenring bei den pentacyclischen Triterpenen die logische Fortsetzung des Phenanthrenringes in der Diterpenreihe wäre. Einige Monate später nahm die Chemie der Sterine und Gallensäuren eine neue Wendung, die schliesslich zur Formel VI für das Cholesterin führte, die bis auf einige unwesentliche Unsicherheiten<sup>2)</sup> mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit richtig ist. Denkt man sich beim Cholesterin die lange Seitenkette zu einem fünften Ring (E) geschlossen, so bestünde vollständige Analogie mit dem Ringsystem unseres Triterpengerüsts I bis auf den Fünfring D beim Cholesterin und den Gallensäuren. Da *Diels* und *Karstens*<sup>3)</sup> bei der Dehydrierung der Cholsäure mit Selen als einziges Dehydrierungsprodukt Chrysen (VII) beschrieben hatten,



<sup>1)</sup> Wir haben bei den Formeln II—V die Ringe des Triterpengerüsts, aus denen sich diese Kohlenwasserstoffe bilden können, durch die entsprechenden Buchstaben A—E gekennzeichnet.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu *Helv.* 16, 216 (1933).

<sup>3)</sup> *A.* 478, 135 (1930).

<sup>4)</sup> Um die Analogie mit I hervorzuheben, schreiben wir die Cholesterinformel hier umgekehrt, als es gewöhnlich üblich ist.

wobei also ein Übergang des Fünfringes D des Gallensäuregerüsts (analog VI) in einen Sechsring hätte stattfinden müssen, und da diese Möglichkeit eine gewisse Unsicherheit in unseren oben geschilderten Arbeitsgang zur Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene gebracht hätte, haben wir uns zu einer Nacharbeitung der *Diels-Karstens'schen* Dehydrierung der Cholsäure entschlossen, die, wie wir vor kurzem berichteten, kein Chrysen, sondern vier andere aromatische Kohlenwasserstoffe ergab, welche wahrscheinlich je einen Fünfring enthalten und, soweit sich vorläufig übersehen lässt, mit dem Kohlenstoffgerüst VI (bzw. dem analogen der Gallensäuren) nicht in Widerspruch stehen<sup>1)</sup>. Wir konnten somit wieder mehr Vertrauen in die „normale“ Entstehung unseres bei den Triterpenen beobachteten Dehydrierungsproduktes  $C_{25}H_{20}$  vom Schmelzpunkt etwa  $305^{\circ}$  gewinnen, das wir als ein Trimethyl-picen (z. B. Formel VIII, ausgehend von I) bezeichneten.

Die Formel V unseres Tetramethyl-naphtalins könnte als eine Bestätigung der Formel VIII aufgefasst werden, wenn es sicher wäre, dass die Bildung von IV und V tatsächlich, wie es der oben im Gerüst I gezogenen punktierten Linie entspricht, durch Halbierung der Triterpenmolekel vor sich geht. Man kann aber die 8 Methylgruppen am hydrierten Picenring, unter Beibehaltung der Zusammensetzung des ganzen Gerüsts aus Isoprenresten, auf verschiedene andere Arten verteilen, die allerdings nur in unwesentlichen Einzelheiten von der Anordnung in der Formel I abweichen und die eine Entstehung des 1, 2, 5, 6-Tetramethyl-naphtalins aus anderen als zwei endständigen Ringen zur Folge hätten. Darüber wird in erster Linie die Aufklärung der Konstitution des  $C_{25}H_{20}$ , mit der wir eben beschäftigt sind, Aufschluss geben, ebenso auch die der „Dinaphtylkohlenwasserstoffe“  $C_{25}H_{24}$  bzw.  $C_{27}H_{28}$ , welche wir bei verschiedenen Dehydrierungen beobachtet hatten. Es wird dabei besonders zu prüfen sein, ob in diesen höheren Kohlenwasserstoffen nicht dennoch, wie bei den Dehydrierungsprodukten des Cholesterins und der Cholsäure, ein Fünfring anwesend ist.

*Bemerkungen zur Synthese verschiedener mehrfach alkylierter Naphtalin-kohlenwasserstoffe.*

Ausser dem 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin haben wir noch einige ähnlich gebaute Isomere, das 1,2,5,7-, das 1,2,5,8-, das 1,2,6,8- und das 1,2,4,8-Tetramethyl-naphtalin (Formeln XXIX, XXIII, XVIII, XXXI) synthetisch hergestellt. Ferner ist hier auch noch die Synthese des 1-Äthyl-2,7-dimethyl-naphtalins (XXXIV) und des 1-Äthyl-2,5-dimethyl-naphtalins (XXXVI) beschrieben. Der

<sup>1)</sup> Helv. 16, 216 (1933).

Kohlenwasserstoff XXXIV wurde hergestellt, da dessen Bildung aus dem Gerüst I als Begleitkörper des Tetramethylnaphtalins nicht ausgeschlossen gewesen wäre. Schliesslich haben wir auch noch zwei Pentamethyl-naphtaline, das 1,2,4,5,8- und das 1,2,4,6,8- (XXXVIII, XL), bereitet, die aus Zwischenprodukten der anderen Synthesen sehr leicht zugänglich waren.

Einer der Gründe der Herstellung dieser verschiedenen, vier oder fünf Kohlenstoffatome in drei bis fünf Seitenkette aufweisenden Kohlenwasserstoffe lag in dem Wunsche, Material zu besitzen, um bei gleich oder doch sehr ähnlich schmelzenden Derivaten verschiedener isomerer oder homologer Alkyl-naphtaline die Mischschmelzpunkte untersuchen zu können. Wir hatten nämlich wiederholt bei einigen Trimethyl-naphtalin-pikraten das Ausbleiben von Depressionen festgestellt<sup>1)</sup>, während die Styphnate ausnahmslos mit Erniedrigung der Schmelzpunkte beim Mischen gleich oder ähnlich schmelzender Präparate reagierten.

Es schmolzen allerdings nur wenige der jetzt neu hergestellten Derivate so ähnlich, dass man mit denselben Mischschmelzpunkte ausführen konnte. Bei den Pikraten wurde in einzelnen Fällen das Ausbleiben von Depressionen festgestellt<sup>2)</sup>:

1,2,5,7-Tetramethyl (144—144,5°) und 1,2,4,8-Tetramethyl (146,5—147°): 144—145°.  
1,2,5-Trimethyl (137,5°) und 1,2,5,8-Tetramethyl (137—138°): 136—137°.

Bei anderen Paaren trat dagegen Depression ein:

1,2,6-Trimethyl (120,5°) und 1-Äthyl-2,7-dimethyl (119°): 98—100°.  
1,2,5,8-Tetramethyl (137—138°) und 1,2,6,8-Tetramethyl (133,5—134°): 123—125°.

Bei den zwei untersuchten Styphnaten wurde eine deutliche Depression beobachtet:

1,2,8-Trimethyl (144—144,5°) und 1,2,5,7-Tetramethyl (143,7—144°): 129—130°.

Im Zusammenhang mit diesen und unseren früheren Resultaten möchten wir nochmals darauf hinweisen, dass man mit der Folgerung von Identität bei Pikraten auf Grund von Mischproben sehr vorsichtig sein muss. Wir möchten in dieser Beziehung nur ein Beispiel anführen. Mischt man gleiche Mengen der Pikrate des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins (Sapotalin) (129°) und des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins (155°), so liegt der Mischschmelzpunkt bei 131—132°. Auch geringere Beimengungen des letzteren zum Sapotalin-pikrat bedingen eine ganz schwache Erhöhung des Schmelzpunktes, so dass zu hohe Schmelzpunkte des Sapotalin-pikrats nicht ein Zeichen besonderer Reinheit sind.

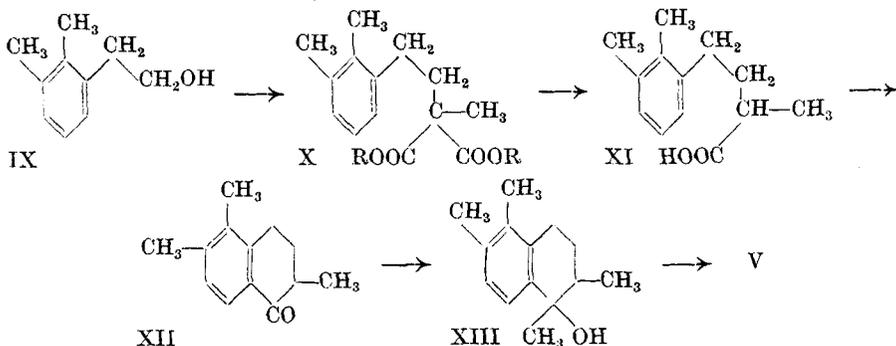
<sup>1)</sup> Helv. **15**, 141 (1932).

<sup>2)</sup> Das Mischungsverhältnis war in allen Fällen ungefähr 1 : 1.

Experimenteller Teil.

Synthese des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalins.

(bearbeitet von E. Mörgeli).



vic.-o-Nitro-xylol, dessen Konstitution durch Überführung in die o-Nitro-phtal-säure sichergestellt ist, wurde nach *Crossley* und *Renouf*<sup>1)</sup> hergestellt und dann nach *Nölting* und *Forel*<sup>2)</sup> zum vic.-o-Xylidin reduziert. Zur Trennung des vic.-o-Nitro-xylols von der p-Verbindung wurde mit einer sehr wirksamen Fraktionierkolonne destilliert und so schliesslich aus 800 g o-Xylol 360 g des bei 111° (10 mm) siedenden Produkts erhalten. Um geringe Mengen vielleicht noch beigemengten asymm. Xylidins zu entfernen, wurde das Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisiert, wobei das Derivat der asymm. Verbindung als sehr leicht löslich in der Mutterlauge bleiben müsste. Es wurden daher 87 g des bei der Reduktion erhaltenen Xylidins vom Sdp. 96° (8 mm) in einem Gemisch von 100 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 50 cm<sup>3</sup> Wasser heiss gelöst und dann unter dauerndem Schütteln, um ein Zusammenbacken zu vermeiden, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das dabei in schönen Blättchen<sup>3)</sup> krystallisierende Chlorhydrat wurde nach dem Filtrieren mit etwas Wasser gewaschen und dann mit Lauge behandelt, wobei man 61 g Xylidin regenerierte.

vic.-o-Brom-xylol. Da die *Sandmeyer*'sche Umwandlung des vic.-o-Xylidins zum vic.-o-Brom-xylol nach den Angaben von *v. Auwers*<sup>4)</sup>, die wir bestätigen können, sehr schlecht geht und sich statt dessen in reichlicher Menge vic.-o-Xylenol bildet, haben wir den Austausch der Diazoniumgruppe gegen Brom nach dem von *H. W. Schwechten*<sup>5)</sup> angegebenen Verfahren ausgeführt. 13 g des Xylidins wurden in 100 cm<sup>3</sup> heissem Wasser emulgiert und 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure in dünnem Strahl zugegeben. Nach Abkühlen auf 0° und Zufügen von etwas Eis wurde mit 7,5 g Natriumnitrit in 20-proz. Lösung diazotiert. Das Diazoniumsalz wurde sofort unter Rühren in dünnem Strahle zu einer auf 0° gekühlten Lösung gegossen, die durch Versetzen von 60 g Quecksilber-(II)-nitrat mit Kaliumbromidlösung bis zum Verschwinden der Fällung hergestellt war. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Methylalkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Man erhielt so etwa 50 g des Quecksilber-diazoniumkomplexes, der mit 100 g Kaliumbromid

<sup>1)</sup> Soc. **95**, 207 (1909).

<sup>2)</sup> B. **18**, 2671 (1885).

<sup>3)</sup> Das Chlorhydrat der asymm. Verbindung krystallisiert dagegen in Prismen.

<sup>4)</sup> A. **419**, 95 (1919).

<sup>5)</sup> B. **65**, 1605 (1932).

fein verrieben wurde, wonach man das Gemisch in einem, auf einer Seite mit Steigrohr versehenen, 1 m langen Glasrohr (von etwa 3 cm lichter Weite) durch Erhitzen mit einer Gasflamme zersetzte. Es wurde dabei nie eine heftige Umsetzung beobachtet, sondern die an einem Ende eingeleitete Zersetzung nahm ohne weiteres Erhitzen einen allmählichen Fortgang durch die ganze Schicht. Das gebildete Bromxyloxyd wurde durch Wasserdampfdestillation isoliert. Man erhielt schliesslich 13,5 g vom Sdp. 83° (11 mm).

$\beta$ -(1,2-Dimethyl-phenyl-3)-äthylalkohol (IX). Zu einer Grignard'schen Lösung, die aus 2,4 g Magnesium (aktiviert durch Erhitzen mit 1 g Jod) und 19 Bromxyloxyd in 70 cm<sup>3</sup> Äther bereitet war, wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine vorgekühlte ätherische Lösung von 4,5 cm<sup>3</sup> Äthylenoxyd allmählich zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehen destillierte man den Äther ab, fügte Eis und Salzsäure zu und schüttelte die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung. Die bei etwa 74—76° (0,05 mm) siedende Fraktion bestand nach der Analyse aus dem gesuchten Alkohol, der noch mit etwas Tetramethyl-diphenyl verunreinigt war.

12 g des so erhaltenen Produktes wurden mit 100 g 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig 2 Tage am Wasserbade erhitzt. Das Bromid siedete bei 123—125° (10 mm). Ausbeute 11,5 g.

$\gamma$ -(1,2-Dimethyl-phenyl-3)- $\alpha$ -methyl-buttersäure (XI). 14 g Methyl-malonester (bereitet durch Kondensation von Propionester und Oxalester) wurden mit 1,8 g gepulvertem Natrium 24 Stunden in Benzol stehen gelassen und dann 3 Tage mit 11,5 g des erhaltenen Bromids gekocht. Bei der Aufarbeitung gewann man 13 g des zwischen 132—140° (0,15 mm) siedenden Kondensationsproduktes (X) als dickflüssiges Öl. Letzteres wurde durch 15-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und das schliesslich in Äther aufgenommene Verseifungsprodukt destilliert. Man erhielt 8 g der bei 130—135° (0,1 mm) siedenden Säure XI, die vollständig erstarrte und bei 63° schmolz, infolge grosser Löslichkeit sich jedoch nicht gut umkrystallisieren liess.

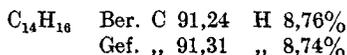
$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,68	H 8,80%
	Gef. „ 75,47	„ 8,75%

Das durch zweistündiges Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf 70° bereitete Chlorid siedete bei 150—151° (8 mm).

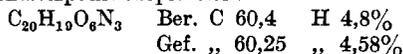
1,2,6-Trimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin (XII). 7,8 g Säurechlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst liess man zu 8 g Aluminiumchlorid, die mit Schwefelkohlenstoff bedeckt waren, zutropfen. Es findet sofort heftige Chlorwasserstoffentwicklung statt, die nach ½ Stunde beendet ist. Erhalten wurden 6,2 g Keton XII vom Sdp. 155—160° (10 mm). Das vollständig erstarrende Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 54—55°.

$C_{13}H_{16}O$	Ber. C 82,92	H 8,57%
	Gef. „ 82,87	„ 8,50%

1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin (V). Zu einer *Grignard*-schen Lösung von 10 g Methyljodid werden 6,1 g des Ketons, in Äther gelöst, zugegeben und das Gemisch kurze Zeit gelinde erwärmt. Das erhaltene Umsetzungsprodukt siedete bei 145—150° (10 mm) und erstarrt teilweise. Das Carbinol XIII erlitt dabei wahrscheinlich schon Wasserabspaltung. 5 g des erhaltenen Gemisches wurden mit 10 g Selen 36 Stunden am Rückfluss gekocht. Mit fortschreitender Dehydrierung scheidet sich immer mehr des Naphtalinkohlenwasserstoffs im Kolbenhals in Form schöner Prismen ab. Fast das ganze Umsetzungsprodukt siedete bei 150—155° (12 mm), erstarrte völlig und schmolz bei 113—114°. Zweimaliges Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 116—116,5°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Mit dem bei der genau gleichen Temperatur schmelzenden Tetramethyl-naphtalin (Präparat aus Siaresinolsäure) trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.



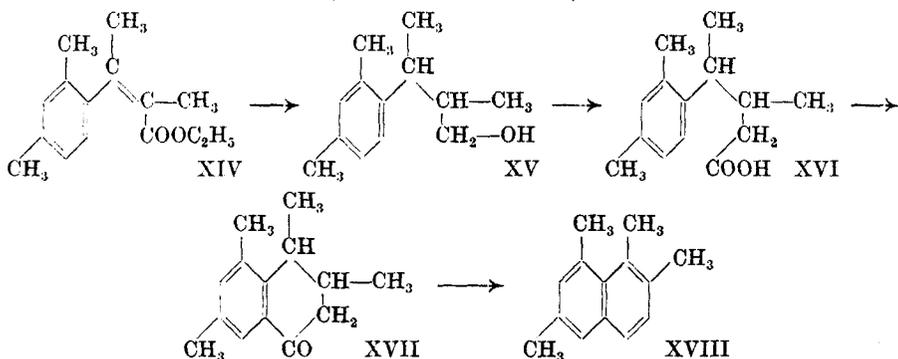
Die Additionsverbindungen wurden in methylalkoholischer Lösung hergestellt und auch aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Es war schon nach einmaligem Umlösen Konstanz des Schmelzpunktes erreicht. Das in langen gelben Nadeln krystallisierende Trinitro-benzolat schmolz bei 180—180,5° und gab mit dem Vergleichspräparat (aus Betulin<sup>1)</sup>) keine Schmelzpunktsdepression.



Das Pikrat schmolz bei 154—154,5°, ebenso das Gemisch mit dem Vergleichspräparat (aus Betulin). Das Styphnat zerfällt beim Umkrystallisieren teilweise, genau wie es beim Produkt aus den Triterpenen beobachtet wurde. Der Schmelzpunkt der rohen Verbindung lag bei etwa 160—161° und der eines ähnlich hergestellten Vergleichspräparates (aus Siaresinolsäure) bei 162°.

### Synthese des 1,2,6,8-Tetramethyl-naphtalins.

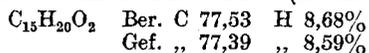
(bearbeitet von O. Isler).



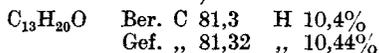
2,4-Dimethyl-acetophenon wurde nach der Methode von *Reformatsky* mit  $\alpha$ -Brom-propionester kondensiert. Man erhielt ein

<sup>1)</sup> Vgl. eine spätere Mitteilung.

zwischen 142—160° (12 mm) siedendes Gemisch des ungesättigten Esters XIV und des entsprechenden Oxyesters. Durch mehrstündiges Erwärmen der Ester mit einigen Körnchen Jod auf ca. 130° wurde die Wasserabspaltung vervollständigt. Der ungesättigte Ester XIV sott hierauf scharf zwischen 142—143° (12 mm).



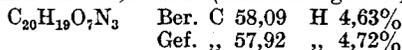
Die Reduktion dieses Esters nach *Bouveault* lieferte den  $\gamma$ -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)- $\beta$ -methyl-butylalkohol (XV), ein zähflüssiges, farbloses, unangenehm riechendes Öl, das bei 143° (12 mm) destillierte.



Durch Erhitzen von XV mit der fünffachen Menge 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig während 20 Stunden auf 100° erhielt man das zwischen 138—148° (12 mm) destillierende Bromid. Dieses wurde in bekannter Weise mit Kaliumcyanid in das Nitril übergeführt, und das rohe Nitril direkt im Autoklaven bei 150° mit alkoholischer Lauge verseift. Die  $\gamma$ -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)- $\beta$ -methyl-valeriansäure (XVI) siedete bei 187—188° (12 mm). Deren Chlorid, Sdp. 158,5—159,5° (15 mm), lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1,2,6,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XVII), das bei 174—178° (15 mm) destillierte. Das aus dem Keton dargestellte Semicarbazon schmolz unscharf bei 173°. Das Keton wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert und das erhaltene Carbinol, Sdp. 168—172° (15 mm), mit Selen dehydriert.

Das 1,2,6,8-Tetramethyl-naphthalin (XVIII) siedet bei 166 bis 168° (15 mm).

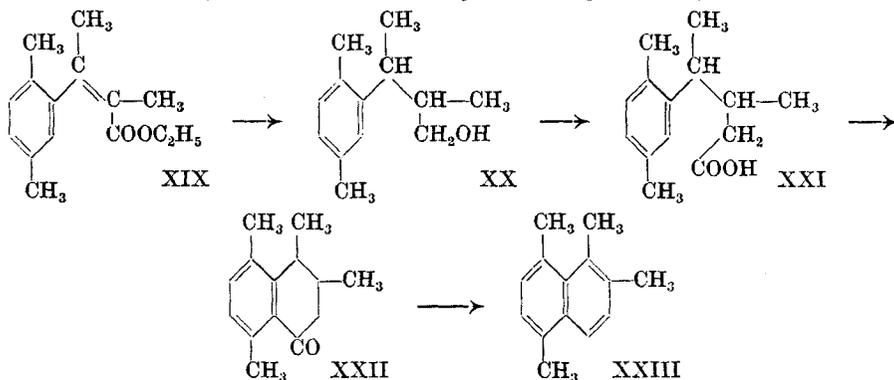
Das Pikrat schmilzt bei 133,5—134° (dunkelorange-rote, feine Nadeln).



Das Styphnat schmilzt bei 135—136° (orange Nadelchen).

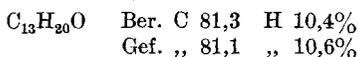
### Synthese des 1,2,5,8-Tetramethyl-naphthalins.

(bearbeitet von R. Geering und L. Wyszewianski).

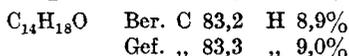


Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah genau in der beim 1,2,6,8-Tetramethyl-naphthalin beschriebenen Weise.

Der  $\beta$ -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- $\alpha$ -methyl-crotonsäure-äthylester (XIX) wurde aus Acetyl-p-xylol und  $\alpha$ -Brompropionester hergestellt. Sein Siedepunkt lag bei 144—145° (12 mm). Daraus gewann man durch *Bouveault'sche* Reduktion den  $\gamma$ -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- $\beta$ -methyl-butylalkohol (XX) als bei 147 bis 148° (12 mm) siedende Flüssigkeit.



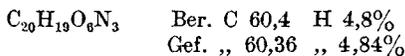
Das aus diesem Alkohol hergestellte Bromid siedete bei etwa 145° (12 mm). Beim Umsetzen mit Kaliumcyanid und Verseifen des Nitrils wurde die  $\gamma$ -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- $\beta$ -methyl-valeriansäure (XXI) vom Sdp. 184—185° (10 mm) gebildet, deren Chlorid den Sdp. 148° (10 mm) zeigte. Durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bereitete man daraus das 1,2,5,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXII) vom Sdp. 153—154° (10 mm).



Durch Reduktion dieses Ketons mit Natrium und absolutem Alkohol wurde das entsprechende Carbinol hergestellt, das bei 155—160° (12 mm) siedete. Die Dehydrierung desselben mit Selen ergab den gesuchten Naphthalinkohlenwasserstoff vom Sdp. 150° (9 mm).

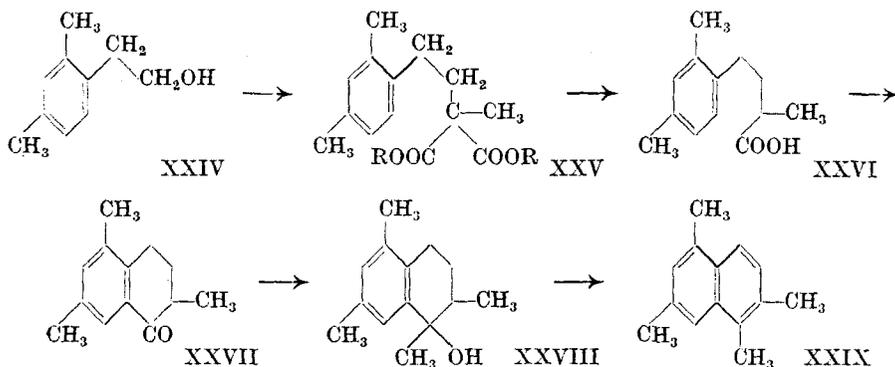
Das Pikrat bildet rote, derbe Spiesse, vom Smp. 137—138°.

Das Trinitrobenzolat krystallisiert in orange-gelben, feinen Nadelchen, die bei 158—159° schmelzen.



### Synthese des 1,2,5,7-Tetramethyl-naphthalins.

bearbeitet von C. Scholz)



Aus Brom-m-xylol wurde die *Grignard*'sche Verbindung bereitet und diese mit dem Umsetzungsprodukt von Äthylenchlorhydrin und Äthylmagnesiumbromid nach den Angaben von *Grignard*<sup>1)</sup> in ätherischer Lösung erwärmt. Der so erhaltene  $\beta$ -(1,3-Dimethylphenyl-6)-äthylalkohol (XXIV) wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig ins Bromid verwandelt.

$\alpha$ -(2,4-Dimethylphenyl-1)-butan- $\gamma, \gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester (XXV). Zu 9,25 g Methyl-malonester in 150 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol wurden 1,22 g Natrium gegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Die entstandene gallertartige Masse wurde mit 7,0 g  $\beta$ -(2,4-Dimethylphenyl-1)-äthylbromid versetzt und während 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeiten und Destillieren erhält man 5,6 g des Kondensationsproduktes XXV, dessen Siedepunkt bei 199° (12 mm) liegt.

C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 70,6	H 8,55%
	Gef. „ 70,87	„ 8,52%

$\gamma$ -(2,4-Dimethylphenyl-1)- $\alpha$ -methyl-buttersäure (XXVI). Der oben erhaltene Dicarbon-ester XXV war nach 4½-stündigem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge völlig verseift. Nach Decarboxylierung der dabei gewonnenen sauren Anteile erhält man 3,73 g der Monocarbonsäure XXVI, Sdp. 192° (12 mm).

C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 75,7	H 8,7 %
	Gef. „ 75,43	„ 8,84%

Durch Kochen der Säure mit einem Überschuss reinsten Thionylchlorids wurde das Säurechlorid hergestellt, das bei 153—155° (12 mm) als farbloses, dünnflüssiges Öl destillierte.

1,3,6-Trimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XXVII). 3,55 g des Säurechlorids wurden mit 3,0 g Aluminiumchlorid und 30 cm<sup>3</sup> trockenem Schwefelkohlenstoff 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Destillieren der neutralen Produkte wurden 2,7 g (90% Ausbeute) des Ketons vom Sdp. 163—164° (12 mm) gewonnen.

Das daraus hergestellte Semicarbazon krystallisierte aus wässrigem Methylalkohol in kleinen Prismen, die bei 203—204° schmelzen.

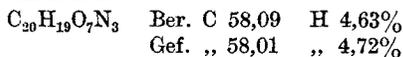
C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	Ber. C 68,53	H 7,79%
	Gef. „ 68,47	„ 7,72%

1,2,5,7-Tetramethyl-naphthalin (XXIX). 2,50 g Keton wurden mit dem 10-fachen Überschuss an Methyl-magnesiumjodid während 11 Stunden gekocht und dann durch Zersetzen mit Eis und Salzsäure aufgearbeitet. Das erhaltene Reaktionsprodukt destillierte unscharf zwischen 140—156° (11 mm); es bestand aus einem Gemisch des ursprünglich gebildeten tertiären Alkohols XXVIII und dessen Wasserabspaltungsprodukts. 1,70 g dieses

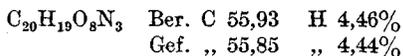
<sup>1)</sup> Ann. chim. et physique [8] 10, 23 (1907).

Gemisches wurden mit 2,0 g trockenem Selen 44 Stunden auf 300 bis 310° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt erhielt man durch Destillation den rohen Kohlenwasserstoff XXIX, der zwecks Reinigung zweimal über Natrium destilliert wurde, Sdp. 153—159° (10 mm).

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in feinen orange-roten Nadelchen, die bei 144—144,5° schmelzen.



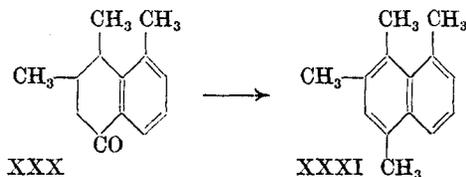
Das Styphnat krystallisiert aus Methylalkohol in orange-gelben bei 143,7—144° schmelzenden Nadeln.



*Synthese des 1,2,4,8-Tetramethyl-naphthalins.*

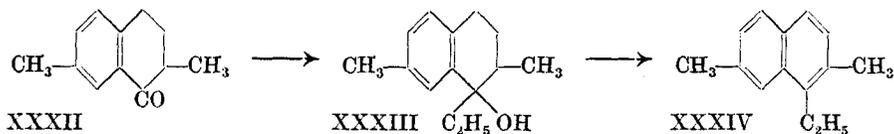
(bearbeitet von W. Hauschild)

Das seinerzeit erhaltene 1,2,8-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin<sup>1)</sup> (XXX) wurde mit dem doppelten Überschuss Methyl-magnesiumjodid zwei Stunden gekocht. Das gebildete Gemisch von tertiärem Alkohol und dessen Wasserabspaltungsprodukt wurde direkt mit Selen dehydriert. Der Ätherextrakt wurde zur Reinigung einige Male über Natrium destilliert, wonach der Kohlenwasserstoff (XXXI) scharf bei 150° (10 mm) sott. Das Pikrat bildet tiefrote Nadeln, die bei 145,5° schmelzen.



*Synthese des 1-Äthyl-2,7-dimethyl-naphthalins.*

(bearbeitet von L. Ehmman)

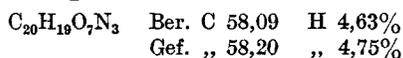


Eine Lösung von 4 g 2,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (XXXII)<sup>2)</sup> in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde im Verlauf von 5 Stunden zum 10-fachen Überschuss von Äthyl-magnesiumjodid zutropfen gelassen. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet und destilliert. Man erhält 2,9 g eines farblosen, zwischen 120—140° (12 mm) siedenden

<sup>1)</sup> Helv. **15**, 152 (1932).

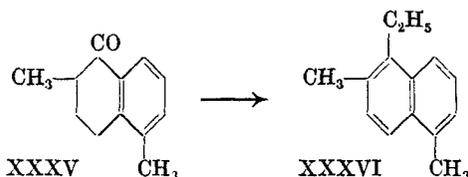
<sup>2)</sup> Über dessen Herstellung vgl. Helv. **15**, 148 (1932).

Öles, wohl ein Gemisch von XXXIII und dessen Wasserabspaltungsprodukt, das sofort mit 5 g Selen 48 Stunden auf 300° erhitzt wurde. Der aus dem Dehydrierungsprodukt gewonnene Kohlenwasserstoff siedete unscharf zwischen 125—140° (12 mm), und wurde zwecks Reinigung mehrmals über Natrium und schliesslich fraktioniert destilliert. Man erhielt einen bei 128—130° (12 mm) siedenden Vorlauf, der im Destillationsrohr sofort erstarrte und nach seinem Smp. 94°, sowie dem Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Pikrats (135°) und Styphnats (158°), 2,7-Dimethyl-naphthalin<sup>1)</sup> darstellt. Die Hauptmenge destillierte bei 140—142° (12 mm) als farbloses Öl (0,93 g). Das in der üblichen Weise hergestellte Pikrat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rote, verfilzte Nadelchen, die bei 119° schmelzen, und dessen Analyse für den Kohlenwasserstoff XXXIV sprechen.



*Synthese des 1-Äthyl-2,5-dimethyl-naphthalins.*

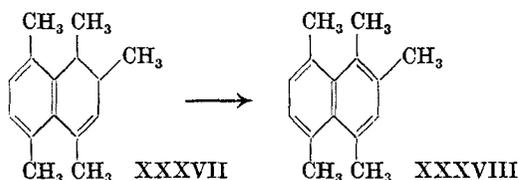
(bearbeitet von L. Ehmman).



Ausgegangen wurde von dem früher hergestellten<sup>2)</sup> 1-Keto-2,5-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXXV), das, wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, weiter verarbeitet wurde. Das Umsetzungsprodukt mit Äthyl-magnesiumjodid siedete unscharf bei etwa 130—145° (12 mm). Dessen Dehydrierungsprodukt mit Selen enthielt den gesuchten Kohlenwasserstoff XXXVI, dessen Pikrat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 82° schmolz (orange Nadeln).

*Synthese des 1,2,4,5,8-Pentamethyl-naphthalins.*

(bearbeitet von L. Wyszewianski).



<sup>1)</sup> Beschrieben von Weissgerber und Kruber, B. 52, 346 (1919).

<sup>2)</sup> Helv. 13, 1412 (1930).

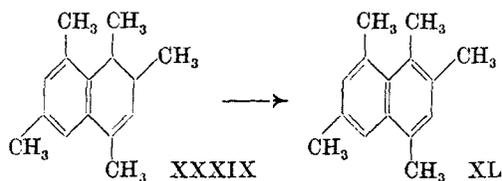
Die Kondensation des 1,2,5,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalins (XXII) mit überschüssigem Methyl-magnesium-jodid gab das 1,2,4,5,8-Pentamethyl-1,2-dihydro-naphthalin (XXXVII), das beim Erhitzen mit Selen auf 340° in das 1,2,4,5,8-Pentamethyl-naphthalin überging. Dessen Siedepunkt lag bei 150° (10 mm). Beim Abkühlen auf - 50° erstarrte der Kohlenwasserstoff, verflüssigt sich aber wieder bei Raumtemperatur.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in langen roten Nadeln, die zwischen 146—147° schmelzen.

Das Trinitrobenzolat bildet goldgelbe, bei 163,5—164° schmelzende Nadelchen.

*Synthese des 1,2,4,6,8-Pentamethyl-naphthalins.*

(bearbeitet von L. Wyszewianski)



Durch Umsetzung des Ketons XVII mit Methyl-magnesium-jodid erhielt man das 1,2,4,6,8-Pentamethyl-1,2-dihydro-naphthalin (XXXIX), welches beim Dehydrieren in der üblichen Weise in den gesuchten aromatischen Kohlenwasserstoff (XL) überging.

Der Siedepunkt desselben liegt bei 150° (10 mm). In der Vorlage erstarrt er sofort zu einer weissen krystallinen Masse, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser feine, bei 106—107° schmelzende Nadelchen bildet.

$C_{15}H_{18}$  Ber. C 90,85 H 9,15%  
 Gef. „ 90,72 „ 8,98%

Das Pikrat bildet rote Nadeln, die bei 187—188° schmelzen.

Das Trinitrobenzolat krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadelchen vom Smp. 189°.

Die Analysen wurden in unserer Mikroabteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.