

allein ist es auch zurückzuführen, dass ich anfänglich für das Goldsalz die oben erwähnte Formel in Betracht gezogen habe.

Die Analyse, welche Stoehr<sup>1)</sup> als Beleg für seine Zweifel an dieser Thatsache anführt, kann gegenüber der grossen Anzahl der vorliegenden Bestimmungen nicht in Betracht kommen; hat sich Stoehr davon überzeugt, dass sein Material, von dem nur 0.12 g (bei 100° getrocknet) zur Verfügung standen, wirklich rein war, und ob dasselbe nicht schon bei 100° eine geringe Zersetzung erlitten hat? —

Ueber einige Versuche mit Diacetalamin werde ich später berichten.

Bei der Ausführung einzelner Versuche habe ich mich der erfolgreichen Unterstützung des Hrn. Dr. Franz Scholl zu erfreuen gehabt.

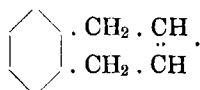
### 353. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber das Dihydronaphtalin und einige seiner Derivate<sup>2)</sup>.

(Mittheilung von E. Bamberger.)

[Mittheilung aus dem Lab. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die additionellen Wasserstoffatome des Dihydronaphtalins nehmen nicht die Orthostellung — wie wir früher<sup>3)</sup> annahmen — sondern die Parastellung ein; das durch Reduction von Naphtalin mittels Natrium und Aethylalkohol zu erhaltende Hydrür ist daher der Stammkohlenwasserstoff des  $\alpha$ -Naphtochinons:

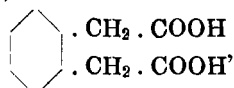


<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 48, 21.

<sup>2)</sup> Diese Untersuchung ist im Wesentlichen von Ostern 1890 bis März 1892 ausgeführt worden. Ich habe über die hauptsächlichsten Resultate schon im März 1892 in der Sitzung der Berliner chemischen Gesellschaft referirt. Kurze Andeutungen finden sich in einer vorläufigen Mittheilung vom Mai 1891. Es war ursprünglich beabsichtigt, einen Gesamtbericht gleich in ausführlicher Form in Liebigs Annalen zu veröffentlichen (was später in Gemeinschaft mit den beteiligten Herren auch noch geschehen wird); da aber in letzter Zeit wiederholt Publicationen verwandten Inhalts erschienen sind und ich zur Redaction einer ausführlichen Abhandlung so bald nicht die Zeit finden werde, so wird im Text ein kurzes Resumé der schon vor so langer Zeit erhaltenen Resultate gegeben. Vgl. übrigens die Inaugural-Dissertationen: B. Deicke, »Ueber alicyclische Alkine«, Köln 1892 und A. Reimann, »Ueber die Constitution des Dihydronaphtalins«, München 1892.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1887.

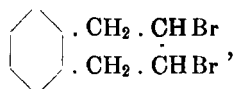
Die Parastellung der addirten Wasserstoffatome ergibt sich in unzweideutiger Weise aus dem Verlauf der Oxydation, welche — nach Durchlaufung mehrerer Zwischenstadien — schliesslich zur Orthophenylendiessigsäure,



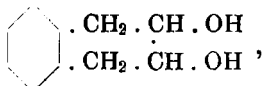
führt, zu derselben Säure, welche Baeyer auf synthetischem Wege durch Verseifung von Orthoxylylencyanid schon vor längerer Zeit erhalten hat<sup>1)</sup>.

Dihydronaphtalin ist, wie obige Formel zeigt, ein ungesättigter alicyclischer Kohlenwasserstoff und als solcher das völlige Analogon des Aethylens.

Das Product der Bromirung, Dihydronaphtalindibromid,



charakterisirt sich als Orthodibromid schon durch sein Verhalten bei der Reduction mit Alkohol und Zinkstaub, wobei es sich in (Naphthalin und) Dihydronaphtalin verwandelt. Unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat geht es — wie Aethylenbromid — zur Hauptsache in ein Orthoglycol über,



welches, soweit dies bei dem erheblichen Unterschied der Moleculargrösse möglich ist, die weitgehendste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glycol zeigt.

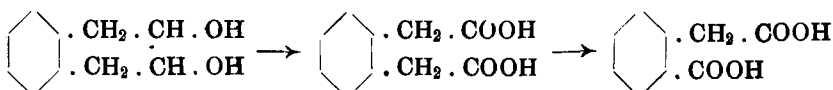
Das Hydronaphtylenglycol bildet atlasglänzende, silberweisse Blättchen oder unregelmässig begrenzte Tafeln von naphthalinähnlichem Aussehen, schmilzt bei 135°, ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und löst sich spielend in warmem Wasser auf. Kaltes Wasser nimmt es mässig leicht, Aether schwierig, warmer Alkohol und Chloroform leicht auf.

Es hat alle Charaktere eines (zweiatomigen) Alkohols und ist daher unlöslich in Alkalien (welche dasselbe vielmehr »aussalzen«), und ohne Wirkung auf Diazoverbindungen; der Benzoëäther schmilzt bei 89—90°, der Essigäther bei 109.5—110°, das (mittels Phenylcyanat erhältliche) Bis-Phenylurethan bei 148—150°. Alle diese Substanzen<sup>2)</sup> sind schön krystallisirt, zum Theil sogar optisch und goniometrisch messbar.

<sup>1)</sup> Bayer und Pape, diese Berichte 17, 447.

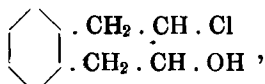
<sup>2)</sup> vgl. die Dissertation von A. Reimann.

Mit Kaliumbichromat in der Kälte oxydirt, verwandelt sich Tetrahydronaphtylenglycol in ein unschwer zerlegbares Gemenge von Orthophenylendiessigsäure und Phenyllessigorthocarbonsäure:



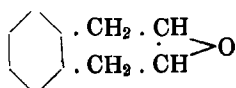
in welchem die erstgenannte weitaus überwiegend ist. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers von den allgemeinen Eigenschaften eines hydroxylierten Chinons — vermuthlich ein Dinaphtylderivat.

Mit Hülfe erhitzten Salzsäuregases lässt sich eine Hydroxylgruppe des Glycols gegen ein Chloratom austauschen — man bemerke die durchgängige Analogie mit dem Aethylenglycol — und so ein Tetrahydronaphtylenchlorhydrin herstellen:

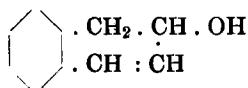


welches bequemer auf directem Wege, durch Behandlung des Naphtalindihydrürs mit unterchloriger Säure, zugänglich ist. Dieses alicyclische Hydrin — lange, seideglänzende, bei 117.5° schmelzende und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirende Nadeln von eigenthümlich naphtalinähnlichem Geruch — ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser schwer, in den organischen Solventien (ausser Ligroïn) leicht löslich; sein Acetyläther — radial gestellte, glasglänzende, in Aether- und Chloroformdampf zerfliessliche Prismen — schmilzt bei 47°; der Benzoëäther — rosettenförmig gruppirte Nadeln — bei 64—65°.

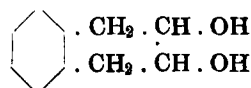
Tetrahydronaphtylenchlorhydrin zeigt in seinem gesammten Verhalten die überraschendste Aehnlichkeit mit dem Glycolchlorhydrin, besonders im Verhalten gegen alkalische Agentien, welche je nach ihrer Natur und vor allem je nach den Umständen, unter welchen sie zur Wirkung gelangen, folgende sechs Substanzen daraus erzeugen:



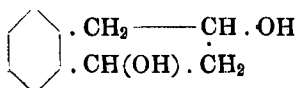
Tetrahydronaphtylenoxyd



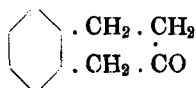
Dihydro-β-naphtol



Tetrahydronaphtylenorthoglycol



Tetrahydronaphtylenmetaglycol



Ketotetrahydronaphtalin

Naphtalin.

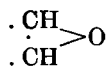
In der Regel entstehen mehrere dieser Körper gleichzeitig; ihre Trennung bietet aber im Allgemeinen keine erheblichen Schwierigkeiten.

Tetrahydronaphtylenoxyd — unter allen Derivaten des Chlorhydrins dasjenige, welches sich am »glattesten« bildet, und daher verhältnissmässig leicht zugänglich — verdient als erstes alicyclisches Analogon des Aethylenoxyds einiges Interesse. Es erinnert an seinen aliphatischen Stammtypus mehr in chemischer als in physikalischer Beziehung, was bei der bedeutenden Differenz im Moleculargewicht nicht Wunder nehmen kann; immerhin dürfte auch seine ungewöhnlich grosse Flüchtigkeit — es verdampft schon bei 40–50° in erheblichem Maasse — auf die constitutionelle Zusammengehörigkeit mit dem gasförmigen Aethylenoxyd hinweisen.

Es ist dimorph und bildet dicke, massive, durchsichtige Platten, welche je nach den Krystallisationsbedingungen entweder dem monoklinen oder dem triklinen System angehören. Es schmilzt bei 43.5°, verflüchtigt sich äusserst leicht mit Wasserdämpfen und destillirt unzersetzt bei 257–259° (Druck 715 mm). Sein Geruch ist naphthalin- und gleichzeitig schwach indolartig. Es ist nicht unbeträchtlich in Wasser — besonders heissem — löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden, naphthalinähnlichen Blättchen. Chlornatrium oder Alkalien salzen es aus. Organische Solventien nehmen es spielend leicht auf; selbst Ligroin ist — namentlich in der Wärme — ein sehr gutes Lösungsmittel.

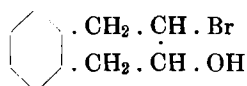
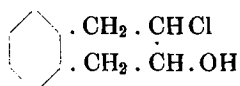
Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält es sich unter den üblichen Reactionsbedingungen indifferent.

Wie dem Aethylenoxyd, so verleiht auch dem Tetrahydronaphtylenoxyd der Spannungszustand des Sauerstoffatoms



seine am meisten charakteristische Eigenschaft: die Fähigkeit, verschiedenartige Atome und Radicale additionell aufzunehmen.

So fixirt dasselbe die Elemente der Chlor- und Bromwasserstoffsäure unter Bildung der alicyclischen Hydrine:



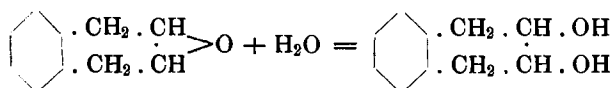
und zwar in solch' energischer Weise, dass diese Reaction mit Vortheil zum Nachweis des Oxyds benutzt werden kann. Sein Additionsbestreben geht so weit, dass es — obwohl stickstofffrei und ohne basischen Charakter<sup>1)</sup> — einer alkoholischen Eisenhydroxydlösung

<sup>1)</sup> Es ist unberechtigt, wegen dieser Erscheinung dem Hydronaphtylenoxyd und — wie es öfters geschehen ist — dem Aethylenoxyd basische Eigenschaften beizulegen; es kommt darin lediglich der Spannungszustand

Salzsäure entzieht und das Metalloxyd ausfällt; das Filtrat des abgeschiedenen Eisenoxys setzt beim Erkalten reines Tetrahydronaphtylenchlorhydrin in seideglänzenden, bei 117.5° schmelzenden Nadeln ab.

Die Existenzfähigkeit dieses Oxyds — durchaus nicht im Widerspruch mit dem »Kekulé'schen Satz« — zeigt vielmehr von Neuem den tiefgreifenden Unterschied hydrirter und nichthydrirter Ringssysteme.

Wie mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure, so vereinigt sich Hydronaphtylenoxyd — obwohl schwieriger — auch mit Wasser und erzeugt das auf anderem Wege (s. oben) ebenfalls erhältliche Tetrahydronaphtylenorthoglycol:



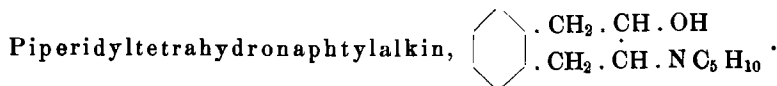
und ferner verbindet es sich mit den verschiedenartigsten organischen Basen unter Erzeugung alicyclischer Alkine, welche den von Wurtz entdeckten Oxyaminen auf's Genaueste entsprechen. Wie in der Fettreihe können diese Körper auch hier unmittelbar (und daher bequemer) aus dem Chlorhydrin gewonnen werden. So habe ich mit Hrn. Deicke folgende Basen aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin dargestellt:



Unangenehm basisch riechendes Oel; Siedep. 183° bei 27 mm Druck. Leicht mit Dampf flüchtig. Alkalisch reagirend. In Wasser — und noch mehr in Alkalien — schwer, in organischen Solventien leicht löslich.



Siedep. 202° bei 38 mm Druck. Eigenschaften ähnlich denen der vorangehenden Base.

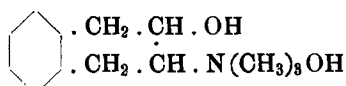


Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 46—48°. Basischer und zugleich schwach hyacinthenartiger Geruch, vornehmlich bemerkbar

der Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \cdot \text{CH} \\ \cdot \text{CH} \end{array} > \text{O}$  zum Ausdruck, denn diese Spannung kann auch durch Addition von Nichtsäuren (Wasser, Basen) ausgelöst werden.

wenn sich die Base mit Wasserdampf verflüchtigt. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Ligoïn leicht, in Wasser — namentlich kaltem — schwer löslich.

Trimethyl-Oxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd,

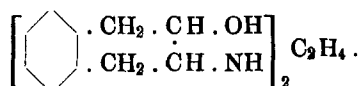


Schwer (in Nadeln) krystallisirender, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslicher, alkalisch reagirender, die Haut schlüpfrig machender, Kohlensäure anziehender Syrup.

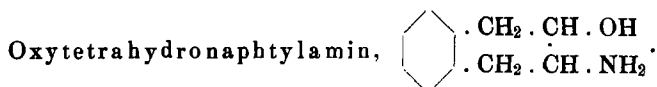
Das Chlorhydrat bildet wasserhelle, glasglänzende, monokline Prismen von augitähnlichem Habitus; Schmp. 243°.

In allen Beziehungen das genaue Analogon des Cholins; giebt wie dieses die typischen Alkaloidreactionen.

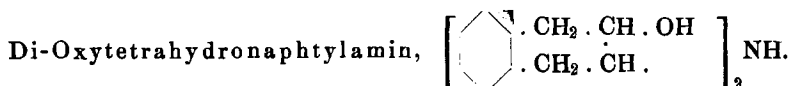
Di-Oxytetrahydronaphtyläthylendiamin,



Weisse, atlasglänzende, zu Büscheln vereinte, zarte Nadeln vom Schmp. 201°. Löslich in Alkohol, besonders heissem; schwerlöslich in Aether, fast garnicht in Wasser mit kaum bemerkbarer Alkalität. Leicht löslich in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Zweisäurige Base.



Oel, in Wasser leicht, in Alkalien schwer löslich. Flüchtig mit Wasserdampf. Alkalisch reagirend. Chlorhydrat: zarte, zu Gruppen vereinte Nadeln vom Schmp. 265°. Phtalimidverbindung farbloses Krystallpulver vom Schmp. 217—218.5°.

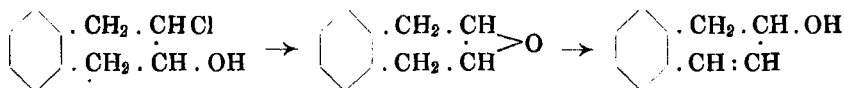


Stark lichtbrechende, centimeterlange Prismen. In heissem Alkohol erheblich löslicher wie in kaltem. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Ligoïn, fast garnicht in Wasser. Schmp. 165—166°. Mit Dampf flüchtig. Von schwachem basischen Geruch.

Alle diese Alkine, unter welchen das vierte durch seine frappante Aehnlichkeit mit dem Cholin besonders interessirt, wurden aus Tetra-

hydronaphtylenchlorhydrin und der betreffenden Base dargestellt; nur für die Bereitung von Oxytetrahydronaphtylamin kam das Ammoniak in Form von Phtalimid zur Anwendung. Die Substanzen sind sämtlich auch in Form schön krystallisirender Salze (Chlorhydrate, Pikrate, Chloraurate, Chloroplatinate), manche auch als quaternäre Jodide charakterisirt worden. Mit Rücksicht auf die eigenthümlichen physiologischen Effecte der Ladenburg'schen »Alkeine« haben wir ferner einige alicyclische Alkeine (durch Benzoylirung der Alkine) dargestellt.

Ueberlässt man das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis, so lagert sich das zunächst gebildete Tetrahydronaphtylenoxyd um und man erhält statt seiner das isomere Dihydronaphtol<sup>1)</sup>:



Diese Substanz hat die Charaktere eines ungesättigten (alicyclischen) Alkohols: sie ist unlöslich in Alkalien, ohne Einwirkung auf Diazosalze und entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung augenblicklich. Sie bildet ein wenig intensiv riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer, in den organischen Solventien leicht lösliches Oel, das durch Kochsalz oder Alkalien aus wässriger Lösung ausgesalzen wird. Es siedet bei 162—168° unter einem Druck von 28 mm<sup>2)</sup>. Natrium zersetzt seine absolut ätherische Lösung unter Wasserstoffentwicklung.

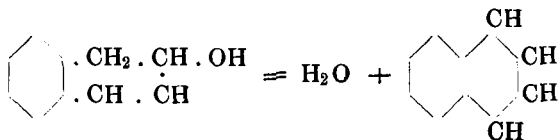
Die charakteristischste Eigenschaft des Dihydronaphtols ist der ungemein leicht erfolgende Uebergang in Naphtalin; man braucht in

1) Das möglicherweise (aber viel weniger wahrscheinlich) H und OH nicht in  $\alpha\beta$ -, sondern in  $\beta\beta$ -Stellung enthält:  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ . Zwischen

dieser und der obigen Formel wird sich übrigens vielleicht eine Entscheidung treffen lassen, denn das Dihydronaphtol giebt bei der Behandlung mit Brom ein Monobromtetrahydronaphtylenglycol (s. später), welches bei der Reduction das oben erwähnte Orthoglycol (Schmp. 135°) liefern kann, wenn das Dihydronaphtol die im Text benutzte Formel hat.

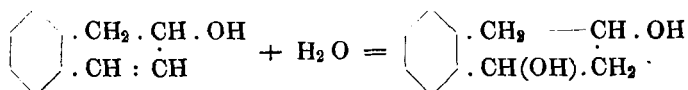
2) Bisweilen erstarrte das Oel in der Kälte und schmolz dann — auf Thon abgepresst — bei 33—35°. Wir legen indess auf die Angabe der physikalischen Constanten keinen zu grossen Werth, da die Analysen stets ein Manco im Kohlenstoffgehalt von etwa 1½—2 pCt. ergaben, welches offenbar auf eine Beimengung von (s. später) Metaglycol zurückzuführen ist. Die Trennung beider Substanzen ist nicht völlig gelungen und dürfte auch sehr schwer, wenn nicht unmöglich sein. Uebrigens konnte die chemische Natur des Dihydronaphtols trotzdem klar erkannt werden.

der That seine wässrige Lösung nur mit einem Tropfen einer Mineralsäure zu versetzen oder auch nur etwas Salzsäuredampf auf die Oberfläche fliessen zu lassen, so scheidet sich momentan reines Naphthalin aus:



— eine Reaction, welche den Nachweis auch geringer Mengen von Dihydronaphtol gestattet.

Wie es die Elemente des Wassers abspaltet, so vermag es dieselben auch additionell aufzunehmen:



Man erkennt, wie das alicyclisch ungesättigte »gemischte« System bestrebt ist, in die Grenzform entweder des centrischen (gänzlich ungesättigten) oder des paraffinen (gesättigten) Zustands überzugehen.

Das Product der Addition von Wasser an Dihydronaphtol konnte leider nicht so eingehend untersucht werden, wie es wünschenswerth gewesen wäre. Wir fassen es auf (und bezeichnen es) als Tetrahydronaphtylenmetaglycol, ohne behaupten zu wollen, die Constitution dieses Körpers bereits hinreichend erwiesen zu haben. Bestimmend für diese Interpretation ist nur seine Zusammensetzung, seine Entstehungsweise und sein Verhalten zu erhitztem Chlorzink, welches Naphthalinbildung bewirkt.

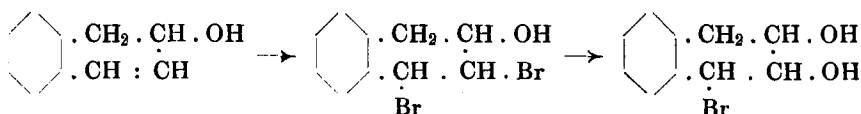
Tetrahydronaphtylenmetaglycol — wir erhielten es einmal ausschliesslich an Stelle von Dihydronaphtol unter anscheinend denselben Bedingungen, unter welchen sich sonst fast nur dieses bildete — wurde regelmässig bei der Oxydation des Dihydronaphtols mittels Kaliumpermanganat (neben einer gleich zu erwähnenden Säure) beobachtet; seine Entstehung ist wohl nur auf die Wirkung des Alkalis zurückzuführen<sup>1)</sup>. Es bildet ein Oel, welches schwierig — bisweilen erst nach Monaten — zu weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 49° und vom Siedepunkt 175—178° (20 mm Druck) erstarrt. Es ist in den organischen Solventien leicht löslich und kann — wenn

<sup>1)</sup> Die Annahme, dass es bereits in dem zur Oxydation verwendeten Dihydronaphtol vorhanden war, ist deshalb nicht plausibel, weil die neben Dihydroisocumarincarbonsäure isolirte Menge von Metaglycol eine verhältnissmässig grosse ist. Die sichere Entscheidung der Frage nach den Entstehungsbedingungen und nach der Constitution des letzteren muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.



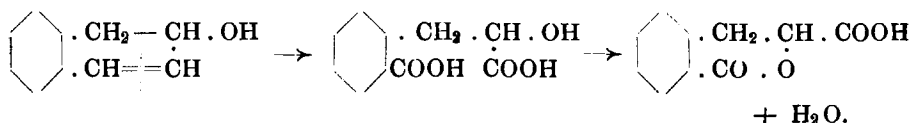
einmal fest — leicht aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt werden. Auch Wasser nimmt nicht unerhebliche Mengen auf und setzt sie auf Zusatz von Alkalien oder Kochsalz wieder ab. Sodahaltiges Permanganat wird nicht momentan entfärbt. Verdünnte Mineralsäuren sind in der Kälte ohne Wirkung; ebenso alkalische Diazosulfanilsäure, welche erst nach einiger Zeit eine schwache Röthung hervorruft. —

Wie mit Wasser, so vermag sich Dihydronaphtol auch mit Brom zu vereinigen; unter den Producten dieser nicht ganz einfach verlaufenden Reaction konnte ein in weissen, glänzenden, bei 158.5° schmelzenden Blättchen krystallisirender Körper von der Formel eines gebromten Tetrahydronaphtylenglycols isolirt werden, dessen Bildung etwa in folgender Weise zu deuten sein dürfte:



Die Formel desselben hängt natürlich aufs engste mit derjenigen des Dihydronaphtols zusammen. Seine Eigenschaften erinnern sehr an das oben beschriebene Orthoglycol; es ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, schwer löslich in Aether, kaltem Benzol und Chloroform und leicht löslich in Wasser — besonders in der Wärme.

Mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt, verwandelt sich Dihydronaphtol in eine einbasische Lactonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ , die wir als »Dihydroisocumarincarbonensäure« bezeichnen:



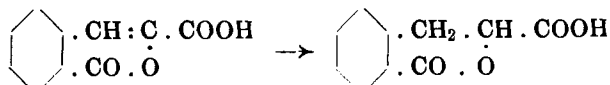
Sie bildet glänzende, zu Büscheln verwachsene weisse Nadeln, welche — sorgfältig getrocknet — bei 153.5° schmelzen, in kochendem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich sind und auch von Alkohol (weniger von Aether) gut aufgenommen werden. Ligroin löst fast garnicht, Benzol — selbst in der Hitze — nur schwer; zum Umkrystallisiren eignet sich Wasser oder Chloroform, welches kochend ein gutes Lösungsmittel ist. Permanganat wird erst beim Erwärmen langsam entfärbt.

Die Säure neutralisirt in der Kälte ein, in der Wärme zwei Aequivalente Alkali. Das Silbersalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgO}_4$ , stellt weisse, glänzende, nicht lichtempfindliche Nadeln dar, die sich erheblich in kaltem und leicht in warmem Wasser lösen.

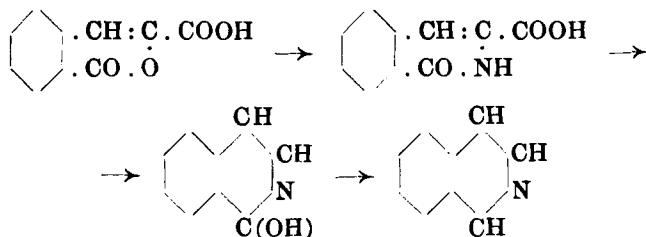
Jodwasserstoff und Phosphor reducirt Dihydroisocumarincarbonensäure zu Orthocarbonhydrozimmtsäure:



Diese nahen Beziehungen zur Carbonhydrozimmtsäure und die Lactonnatur der Säure sind indess allein nicht maassgebend für ihre Auffassung gewesen; entscheidend war, dass wir die nämliche Substanz durch Behandlung von Isocumarincarbonsäure mit Natriumamalgam erhielten:

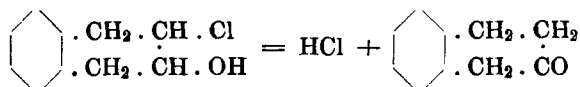


Ueber die Natur der Isocumarincarbonsäure aber kann kein Zweifel bestehen, nachdem dieselbe kürzlich in Isocarbostrylcarbonylsäure, Isocarbostryl und Isochinolin übergeführt worden ist:



Auf diese Weise sind die Beziehungen zwischen Naphtalin und Isochinolin von Neuem — diesmal unter Vermittlung des Naphtalindihydrä — experimentell dargelegt. Der Zufall wollte, dass sich hier zwei von einander unabhängige und gleichzeitig ausgeführte Untersuchungen — die über  $\beta$ -Naphtochinon<sup>1)</sup> und die über Dihydronaphtalin — begegneten, ohne dass diese Begegnung beabsichtigt oder auch nur erwartet worden wäre. —

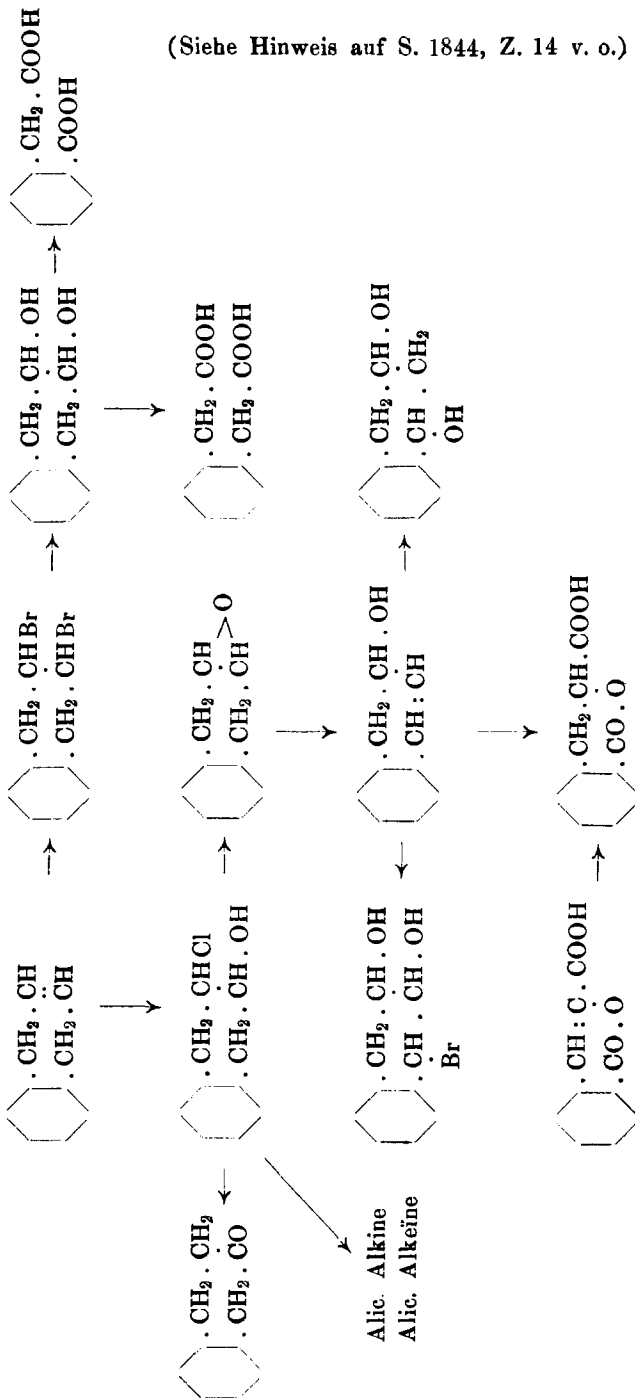
Unter wieder anderen Bedingungen — bei Anwendung schwach alkalischer Agentien — geht Tetrahydronaphtylenchlorhydrin in Monoketotetrahydronaphtalin über:



Dies alicyclische Keton verräth seine Natur schon durch seinen erfrischend angenehmen, ketonartigen, in keiner Weise an Naphtalin erinnernden Geruch; mit Natriumbisulfit übergossen, verwandelt es sich in einen Krystallbrei des Additionsproducts und mit Phenylhydrazin

<sup>1)</sup> Bamberger und Kitchelt, diese Berichte 25, 888 und 1138; vgl. auch Zincke, ebenda 25, 1493.

(Siehe Hinweis auf S. 1844, Z. 14 v. o.)



erzeugt es sofort — unter Selbsterwärmung — ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Hydrazon, welches in Aether und heissem Alkohol leicht, sehr schwer in Ligoïn löslich ist. Das Keton ist ziemlich mühsam zu erhalten und daher bis jetzt nur in kleinen Quantitäten (für Analysenzwecke) dargestellt worden; deshalb sehen wir von der Angabe physikalischer Constanten ab. Man wird es ohne Zweifel aus orthocarbonhydrozimmtsaurem Calcium herstellen können; diesbezügliche Versuche sollen demnächst ausgeführt werden.

Ueberlässt man Tetrahydronaphtylenchlorhydrin der Einwirkung starker Alkalien bei höherer Temperatur und hinreichender Concentration, so entsteht als letztes Einwirkungsproduct, in welches natürlich alle die oben erwähnten Zwischenproducte übergeführt werden können, Naphtalin.

Zur Orientirung diene die auf Seite 1843 befindliche Uebersicht über die wichtigsten der zuvor beschriebenen Substanzen und ihre genetischen Beziehungen<sup>1)</sup>.

#### 354. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. So liess sich Kendall ein deutsches Patent (No. 21131) auf die Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin mit Hülfe des elektrischen Stromes unter Anwendung einer oscillirenden Elektrode ertheilen. Elbs (Journ. f. prakt. Journ. 43, 39) untersuchte den quantitativen Verlauf der elektrolytischen Reduction einer Anzahl von Nitroderivaten des Phenols und konnte hierbei nur die normalen Reductionsproducte isoliren. In jüngster Zeit sind schliesslich von Häussermann und nochmals von Elbs in der Chemiker-Zeitung, S. 129 und 209, Mittheilungen über den gleichen Gegenstand veröffentlicht. Beide wandten alkoholische Lösungen der Nitrokörper an, welche mit Säure bzw. Alkali versetzt wurden. Je nach den Bedingungen wurden hierbei Reductionsproducte erhalten, welche auch bei Anwendung der üblichen Reductionsmittel gebildet werden; aus Nitrobenzol z. B. Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, Hydrazobenzol resp. aus letzterem durch Umlagerung Benzidin.

<sup>1)</sup> Diese Beziehungen sind — wie aus dem Text ersichtlich — noch mannigfaltiger, als sie durch die Pfeile angedeutet werden; der Uebersichtlichkeit halber haben wir jedoch die Zahl der letzteren nicht vermehren wollen.