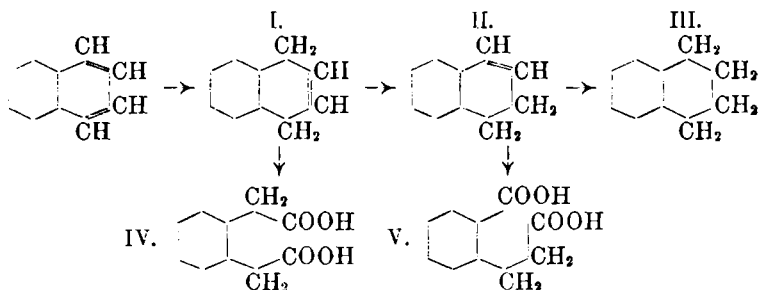


37. Fritz Straus und Leo Lemmel:

Über Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg i. E.]
(Eingegangen am 8. Januar 1913.)

Wird das symmetrische Δ^2 -Dihydro-naphthalin (I), das nach den Untersuchungen von Bamberger und Lodter¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium und Äthylalkohol auf Naphthalin entsteht, mit 5-prozentiger Äthylatlösung auf 140° erhitzt, so geht es unter Wanderung der Doppelbindung in das noch unbekannte Δ^1 -Dihydro-naphthalin (II) über, das auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist:



Die Umwandlung findet ihr Ende nicht in einem Gleichgewicht zwischen beiden Kohlenwasserstoffen, wie man in Analogie mit zahlreichen ähnlichen Fällen erwarten konnte, sondern verläuft unter den angewandten Bedingungen quantitativ in der angegebenen Richtung.

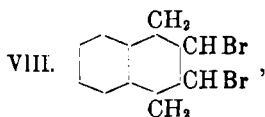
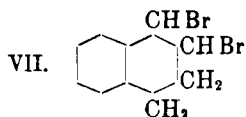
Der neue Kohlenwasserstoff ist eine wasserklare Flüssigkeit von viel penetranterem Geruch als sein Isomeres, er erinnert hierin eher an Tetrahydronaphthalin; sein Schmelzpunkt liegt bei -7° . Er ist stark ungesättigt; Neigung zur Autoxydation oder Polymerisation haben wir bis jetzt nicht beobachtet. Mit Permanganat entsteht in ausgezeichneter Ausbeute Hydrozimt-*o*-carbonsäure (V), der auch Bamberger verschiedentlich bei der Oxydation hydrierter Naphthalinderivate begegnet ist²⁾, und welche die Konstitution des neuen Dihydronaphthalins ebenso eindeutig festlegt, wie das Auftreten von Phenylendiessigsäure (IV)³⁾ die des bisher allein bekannten Dihydroderivats.

¹⁾ B. 20, 3075 [1887]; A. 288, 75 [1895].

²⁾ Vergl. z. B. B. 21, 1120 [1888]; 22, 967, 1915 [1888]; 23, 212, 1562 [1890].

³⁾ A. 288, 76 [1895].

Der Kohlenwasserstoff entfärbt bereits bei tiefer Temperatur momentan und quantitativ ein Molgew. Brom. Das entstehende, prächtig krystallisierende Dibromid (VII), zeigt fast den gleichen Schmelzpunkt



wie das von Bamberger und Lodter¹⁾ dargestellte Bromid des Δ^2 -Dihydronaphthalins (VIII), unterscheidet sich von diesem aber sehr charakteristisch schon im äußeren Aussehen der Krystalle. Immerhin ist im gegebenen Fall der direkte Vergleich anzuraten, da beide Bromide bei der Mischprobe starke Depression des Schmelzpunkts zeigen.

Ein weiterer Unterschied der beiden isomeren Dihydronaphthaline beruht auf ihrem Verhalten gegen Quecksilberacetat. Aus dem bekannten Δ^2 -Derivat entsteht damit ein von Sand und Genßler²⁾ beschriebenes Additionsprodukt, das uns zur Darstellung eines reinen, von Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin absolut freien Kohlenwasserstoffs als Ausgangsmaterial sehr willkommene Dienste geleistet hat. Auch das neue Δ^1 -Isomere reagiert, wenn auch langsamer, mit Quecksilberacetat, obwohl die Additionsfähigkeit gegenüber der Quecksilberverbindung nach Sand³⁾ nur ungesättigten Kohlenwasserstoffen zukommen soll, deren Äthylenverbindungen nicht einem Benzolkern konjugiert sind. Die Verbindung ist bis jetzt noch nicht näher untersucht, ist aber vielleicht überhaupt kein Additionsprodukt mehr. Sie war für die Untersuchung von großem Wert, weil ihre vollkommene Unlöslichkeit in Benzol die Erkennung des Δ^1 -Dihydronaphthalins in Gemischen ermöglichte.

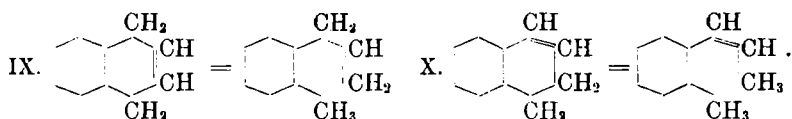
Schließlich wird das Δ^1 -Dihydro-naphthalin schon von Natrium und Äthylalkohol zu Tetrahydro-naphthalin (III)⁴⁾ reduziert, und zwar unter genau den gleichen Bedingungen, bei welchen die Reduktion des Naphthalins selbst bei der Aufnahme von nur zwei Atomen Wasserstoff und Bildung des Δ^2 -Dihydroderivats stehen bleibt.

Mit der Darstellung des Δ^1 -Dihydro-naphthalins auf diesem Wege ist die letzte Schwierigkeit aus dem Wege geräumt, die bei der Hydrierung des Naphthalins uns noch einer weiteren Erklärung zu bedürfen schien, und die uns veranlaßt hat, auf diesem Weg nach dem noch unbekannten Kohlenwasserstoff zu suchen. Unsere neueren

¹⁾ B. 20, 1705 [1887]. ²⁾ B. 36, 3705 [1903].

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ Vergl. B. 23, 1561 [1890].

Vorstellungen über das Verhalten ungesättigter Ringsysteme, wie sie speziell für das Naphthalin am präzisesten von Thiele¹⁾ entwickelt worden sind, haben uns für die Entstehung gerade des symmetrischen Dihydroderivats als ersten Reduktionsprodukts des Naphthalins die Erklärung gegeben. Nicht recht verständlich war dagegen die Aufnahme zweier weiterer Wasserstoffatome bereits bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol unter Übergang in Tetrahydro-naphthalin. Bamberger²⁾ hat scharf nachgewiesen, daß die Abkömmlinge des Tetrahydronaphthalins, und als solche können auch die beiden Dihydronaphthaline aufgefaßt werden, sich in ihrem Verhalten den entsprechenden *ortho*-substituierten Benzolderivaten anschließen; von diesem Gesichtspunkt aus entsprechen die beiden Dihydro-Derivate *orthoalkyliertem* *Allyl*- und *Propenylbenzol* (IX und X):



Nach den Untersuchungen von Klages³⁾ und dem einen von uns⁴⁾ sind aber nur die letzteren als Δ^1 -Styrole von Natrium und Alkohol zu gesättigten Benzolhomologen reduzierbar. Dieser Widerspruch verschwindet mit dem Nachweis, daß der vorausgehende Übergang in Δ^1 -Dihydro-naphthalin die Reduktion des Δ^2 -Derivats zu Tetrahydro-naphthalin vermittelt. Das Schema der Naphthalin-Reduktion wird also vollständig durch die Formelbilder I—III (vergl. oben) dargestellt.

Allerdings entsprechen die Bedingungen, unter denen wir bisher die Umlagerung zu dem Δ^1 -Derivat erzwangen, nicht ganz den bei der Reduktion des Naphthalins zu seinem Tetrahydro-Derivat vorhandenen; wir haben es vorgezogen, das Amylat durch Äthylat zu ersetzen, da die Entfernung der letzten Spuren Amylalkohol experimentelle Schwierigkeiten bot, und haben uns nur mit der Temperatur nach dem Siedepunkt des Amylalkohols gerichtet. Wir haben aber sichere Anzeichen bereits dafür gefunden, daß die Umwandlung des Δ^2 -Dihydro-naphthalins in das neue Isomere sehr viel leichter erfolgt⁵⁾; es hat sich durch die unlösliche Quecksilberverbindung in dem nach der Vorschrift Bambergers dargestellten rohen Δ^2 -Dihydro-naphthalin

¹⁾ A. 306, 136 [1899]. ²⁾ Vergl. A. 257, 1* [1890].

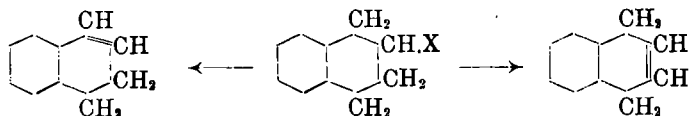
³⁾ B. 35, 2647 [1902]; 36, 1632 und 3584, 2633 [1903]; 37, 2301 [1904].

⁴⁾ A. 342, 212 [1905].

⁵⁾ Vergl. den experimentellen Teil.

nachweisen lassen, und wir glauben annehmen zu dürfen, daß hiermit das Auftreten der kleinen Mengen Tetrahydroderivat erklärt wird, die ebenfalls in dem Rohprodukt der Einwirkung von Natrium und Äthylalkohol enthalten sind.

Mit dem Auftreten des neuen Kohlenwasserstoffs ist schließlich in allen den Fällen zu rechnen, wo Dihydronaphthalin durch Abspaltung von Wasser, Ammoniak, Salzsäure u. a. aus den entsprechenden Abkömmlingen des tetrahydrierten Kohlenwasserstoffs gebildet wird¹⁾:



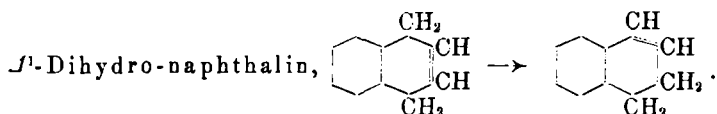
Es erscheint uns sogar aus Analogie mit Beobachtungen aus der Chemie der Styrole wahrscheinlicher, daß bei diesen Abspaltungen sich ein α -ständiges Wasserstoffatom beteiligt. Die Identität des entstehenden Dihydro-Derivats mit Δ^2 -Dihydronaphthalin ist von Bamberger nur durch den Schmelzpunkt des Dibromids nachgewiesen worden, der aber, wie oben ausgeführt wurde, zu Täuschungen führen könnte.

Die weitere Untersuchung des Δ^1 -Dihydronaphthalins und seiner Derivate, die wir uns vorbehalten, bietet auch in mancher anderen Richtung Interesse. So haben vorläufige Versuche mit dem Dibromid ergeben, daß die Rückbildung von Naphthalin durch zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff mit alkoholischem Kali, welche nach den Angaben von Bamberger²⁾ bei dem isomeren Dibromid überaus leicht und glatt erfolgt, hier nur eine ganz untergeordnete Nebenreaktion bildet, während in der Hauptsache bromfreie Produkte anderer Art gebildet werden, die noch der Untersuchung harren. Vielleicht läßt sich hier auch die von Bamberger vergeblich versuchte³⁾ partielle Abspaltung von Bromwasserstoff realisieren, die zu dem noch unbekannten Hydrobromid des Naphthalins führen müßte. Auch die Übertragung anderer, von Bamberger an dem Δ^2 -Dihydro-Derivat durchgeführter Additionsreaktionen gewinnt hier ein erweitertes Interesse, weil dabei die Substituenten in eine Stellung zu dem intakten Benzolkern treten müssen, die bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit offener Kohlenstoffseitenkette eine Fülle wertvoller Eigenschaften bedingt.

¹⁾ Vergl. B. 23, 208 u. f. [1890]; 21, 1116 [1888].

²⁾ B. 20, 1706 [1887]; 21, 836 [1888]. ³⁾ Ebenda 21, 1903 [1888].

Experimentelles.



Als Ausgangsmaterial diente reines Δ^2 -Dihydronaphthalin. Das nach der Vorschrift von Bamberger und Lodter¹⁾ dargestellte Rohprodukt wurde nach den Angaben von Sand und Genssler²⁾ in ätherischer Lösung 24 Stdn. mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberacetat geschüttelt. Da die konzentrierten Lösungen der Quecksilberverbindung in Benzol außerordentlich rasch krystallisieren und unbequem filtrierbar sind, fanden wir es bei der Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig, das Rohprodukt gut mit Äther auszuwaschen und im Extraktionsapparat mit siedendem Benzol zu erschöpfen. Dabei bleiben geringe Mengen³⁾ einer farblosen Quecksilberverbindung ungelöst, die bei 250° noch nicht geschmolzen ist, und anscheinend mit dem unten beschriebenen Derivat des isomeren Dihydronaphthalins identisch ist, dessen Anwesenheit in dem Rohprodukt von Bamberger sich damit nachweisen lassen dürfte. Die aus der Benzollösung krystallisierte Quecksilberverbindung ist sofort rein (Schmp. 119–120°, Sand und Genssler 122°); sie liefert bei der Zersetzung mit 30-prozentiger Salzsäure ein Dihydro-naphthalin, das vollkommen konstant siedet (94.5°, 17 mm) und rasch zu derben Blättern erstarrt, die scharf bei 24.5–25° schmelzen und bei normaler Zimmertemperatur vollkommen hart und fest sind.

Zur Umwandlung in den isomeren Kohlenwasserstoff wird dieses Produkt mit seinem fünffachen Volumen einer 5-prozentigen Natriumäthylat-Lösung 8 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Späterhin haben wir hierzu das Dihydro-naphthalin nicht mehr destilliert, sondern haben direkt das Produkt verwendet, wie es nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt. Das in der üblichen Weise mit Äther isolierte Reaktionsprodukt geht vollkommen konstant als wasserhelle Flüssigkeit bei 84–85° und 12 mm Druck über; sie erstarrt in einer

¹⁾ A. 288, 75 [1895].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Die Menge scheint bei den einzelnen Versuchen zu schwanken. Als wir gelegentlich versuchten, nach beendeter Reduktion den unverbrauchten Alkohol direkt abzudestillieren, erhielten wir ein Produkt, das fast ausschließlich diese hochschmelzende Quecksilberverbindung lieferte. Sollte sie sich als das Derivat des Δ^1 -Isomeren erweisen, so würde die Umlagerung also bereits unter wesentlich milderen Bedingungen erfolgen, als sie im Folgenden von uns angewendet worden sind.

Kältemischung und schmilzt bei -8 bis -7° (Thermometerkugel in der schmelzenden Masse). $d_{10.5}^4 = 1.0031$.

0.1589 g Subst.: 0.5372 g CO_2 , 0.1105 g H_2O .

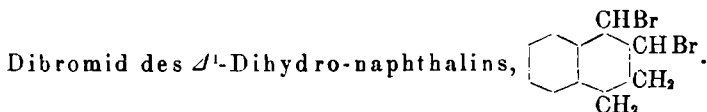
$\text{C}_{20}\text{H}_{10}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.20, » 7.78.

Der Kohlenwasserstoff riecht unangenehm und merklich intensiver als das Δ^2 -Isomere; die wäßrig-alkoholische Lösung entfärbt momentan soda-alkalisches Permanganat.

Wird die ätherische Lösung mit wäßriger Quecksilberacetat-Lösung auf der Maschine geschüttelt, so entsteht eine weiße Quecksilberverbindung, die äußerlich der aus Δ^2 -Dihydro-naphthalin gleicht; sie ist aber völlig unlöslich in heißem Benzol und bei 250° noch nicht geschmolzen. Über ihre Zusammensetzung wird später berichtet werden.

Wir hatten die Einwirkung von Quecksilberacetat auf den Kohlenwasserstoff ursprünglich mit der Absicht untersucht, ihn dadurch von etwa noch unverändertem Δ^2 -Dihydronaphthalin zu trennen, da nach den Angaben von Sand Δ^1 -Styrole Quecksilberacetat nicht addieren: 9 g des umgelagerten Kohlenwasserstoffs gaben bei 24-stündigem Schütteln mit 25 g Quecksilberacetat in 120 ccm Wasser 14 g Quecksilberverbindung; diese gab bei zweistündigem Extrahieren (vergl. oben) an Benzol nur minimale Spuren eines bräunlichen Öls ab. Die Umwandlung in das isomere Dihydronaphthalin ist unter den gewählten Bedingungen demnach praktisch vollständig. Der Äther enthielt noch unverändertes Δ^1 -Dihydro-naphthalin (isoliert $3\frac{1}{2}$ g vom Sdp. 92.5° bei 19 mm, Schmp. -8°). Diese gaben bei erneuter 24-stündiger Behandlung weitere Mengen der Quecksilberverbindung; auch dann war noch ein kleiner, unangegriffener Rest vorhanden, der ebenfalls noch mit Quecksilberacetat reagierte. Die Bildung der Quecksilberverbindung erfolgt also anscheinend quantitativ, aber wesentlich langsamer als bei dem Δ^2 -Isomeren, wo die Addition nach 24-stündigem Schütteln beendet zu sein pflegt.



Man löst den Kohlenwasserstoff in seinem ca. 15-fachen Volumen alkoholfreien Chloroforms, kühlt mit Kältemischung und tropft eine 10-prozentige Brom-Chloroformlösung unter ständigem Schütteln ein. Auch im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Addition momentan; die Bromfarbe bleibt scharf stehen, wenn die für zwei Atome berechnete

Menge zugegeben ist. Bromwasserstoff tritt bei gut geleiteter Operation nicht auf. Das Bromid hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum fest und farblos. Man krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 25–40°), in dem das Bromid, vor allem in derb krystallisierter Form, sich jedoch relativ langsam löst; besser verflüssigt man zunächst einmal mit möglichst wenig reinem Schwefelkohlenstoff, der das Bromid spielend löst, und gibt nicht zu viel niedrig siedenden Petroläther zu; eine eventuell hierbei zunächst auftretende Trübung wird durch rasches Schütteln mit Tierkohle entfernt. Derbe, prismatische, undeutlich ausgebildete, matte Krystalle, die langsam wachsen; leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. Die methylalkoholische Lösung reagiert nach kurzem Aufkochen stark sauer (Unterschied von dem Dibromid des Δ^2 -Derivats, vergl. unten). Schmp. 70–71°, ohne Zersetzung.

0.1290 g Subst.: 0.1948 g CO₂, 0.0410 g H₂O, 0.0710 g Br (nach Dennstedt).

C₁₀H₁₀Br₂. Ber. C 41.38, H 3.45, Br 55.15.

Gef. » 41.19, » 3.56, » 55.04.

Wir haben unter genau gleichen Bedingungen auch das bereits von Bamberger und Lodter¹⁾ beschriebene Dibromid des Δ^2 -Dihydro-naphthalins zum Vergleich dargestellt; die von diesen Autoren angegebene Bromwasserstoffentwicklung trat nicht auf, ebenso fehlten die dort erwähnten gelben, öligen Nebenprodukte; es hängt das vermutlich damit zusammen, daß wir von ganz reinem Kohlenwasserstoff auszugehen in der Lage waren. Das rohe Bromid war direkt fest und bestand aus feinen Nadeln. Rasch anschließende, lange, klare, glasglänzende, dünne Prismen aus Petroläther (Schmp. 25–40°), auch äußerlich durchaus verschieden von dem oben beschriebenen Bromid. Schmp. 71.5–72°. Die methylalkoholische Lösung bleibt auch bei längerem Kochen neutral. Ein Gemisch aus ungefähr gleichen Teilen beider Bromide war bereits bei 35–40° geschmolzen.

Rückbildung von Naphthalin aus dem Dibromid des Δ^1 -Dihydro-naphthalins²⁾. 2 g gepulvertes Bromid wurden zu 5 g Kali in 35 ccm Methylalkohol in der Siedehitze zugegeben und 30 Minuten gekocht; das Bromid schmolz zunächst zu einem Öl, ging aber innerhalb 10 Minuten unter starker Bromkaliumabscheidung in Lösung. Das mit Äther isolierte Reaktionsprodukt gab nur schwache Bromreaktion; es bestand zum überwiegenden Teil aus einem Öl von eigentümlich aromatischem (ketonartigem?) Geruch, in das Blättchen von Naphthalin eingebettet waren. Schmp. (nach dem Abpressen

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Vergl. Bamberger, loc. cit.

auf Ton und Waschen mit Petroläther) 78–79°. Mischprobe. Die Umsetzungen des Bromids werden in der verschiedensten Richtung weiter untersucht.

Hydrozimt-*o*-carbonsäure aus Δ^1 -Dihydro-naphthalin.
(Formeln II und V.)

7 g Kohlenwasserstoff wurden mit 400 ccm Wasser emulgiert und unter ständigem Rühren mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 23 g Permanganat (ber. für 4 Atome Sauerstoff) bei +7 bis 10° tropfenweise versetzt; das Permanganat wurde anfangs momentan, gegen Ende etwas langsamer verbraucht. Wir lösten den Braunstein mit Bisulfit und schüttelten die auf Tropäolin neutral reagierende Lösung mit Äther aus; wir isolierten so 2.2 g eines Öls, das im wesentlichen aus unangegriffenem Kohlenwasserstoff bestand; er war gelbbraun gefärbt.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde jetzt stark angesäuert und einmal mit $\frac{1}{2}$ l Äther durchgeschüttelt; weiteres Ausäthern der mit Natriumsulfat gesättigten Lösung lieferte noch 1.23 g einer braunen, etwas schmierigen Säure, die stechend roch (beigemengte Ameisensäure?); sie ist noch nicht näher untersucht.

Der die Hauptmenge der Säuren enthaltende Äther wurde konzentriert, bis sich in der Hitze Krystalle abzuscheiden begannen, und lieferte 2.5 g einer in schönen Nadelchen krystallisierten Säure. Schmp. 162–164°. Die in der ätherischen Mutterlauge gelösten Anteile (1.5 g) bestehen zum Teil aus der gleichen Säure, die aber durch braune, unter heißem Wasser schmelzende Produkte verunreinigt ist; auch den erwähnten stechenden Geruch zeigt der Rückstand. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Die Säure gab mit Resorcin und Schwefelsäure nur minimale Fluorescein-Reaktion. Sie wurde zur Reinigung dreimal aus je 50 ccm Wasser, das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert und schießt daraus in äußerst charakteristischen, prächtigen, mehrere Zentimeter langen, glasglänzenden, dünnen Prismen an, die unregelmäßig durcheinanderwachsen und äußerst spröde sind¹⁾. Die

¹⁾ Zuweilen mischen sich plötzlich Blättchen bei, die aber unschwer als Verwachsungen zu erkennen sind; wir haben uns an ausgelesenen Proben überzeugt, daß sie genau den gleichen Schmelzpunkt haben und daß sie bei erneutem Umkrystallisieren aus Wasser wieder in Nadeln anschließen. Auch in der Literatur finden sich ähnliche Angaben (vergl. z. B. B. 21, 1120 [1888]). Aus den Mutterlauge der Krystallisationen, die sehr verdünnt waren, schieden sich geringe Mengen kleiner, wohl ausgebildeter und stark glänzender Krystalle von ausgesprochen tafelförmigem Habitus ab, die aber ebenfalls aus der gleichen Säure bestanden.

Krystallisation ist vollkommen einheitlich. Schmp. $166-167^{\circ}$ ¹⁾ (konstant; bei 160° beginnt minimales Sintern, die Schmelze ist bereits bei 160° wieder krystallisiert). Ausbeute 1.4 g.

0.1112 g Subst.: 0.2511 g CO_2 , 0.0487 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.58, » 4.90.

Ein direktes Vergleichspräparat stand nicht zur Verfügung. Schmelzpunkt, Analyse und die mit den Angaben der Literatur übereinstimmenden so charakteristischen äußeren Eigenschaften des Körpers stellen die Identität mit Hydrozimt-*o*-carbonsäure außer Zweifel.

Tetrahydro-naphthalin aus Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

(Formeln II und III.)

Zu 15.2 g in dünne Scheiben geschnittenem Natrium, in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben, gaben wir die Lösung von 10 g Δ^1 -Dihydro-naphthalin in 200 ccm absolutem Alkohol auf einmal zu. Nach beendeter Einwirkung wurden 100 ccm Alkohol nachgegeben und weitere 5 g Natrium nach und nach eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise mit Äther isoliert; es bildete eine wasserklare Flüssigkeit, die konstant bei $91.5-92.5^{\circ}$ ($p = 19-20$ mm) übergang. Ausbeute 7.5 g.

0.1519 g Subst.: 0.5028 g CO_2 , 0.1227 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 90.69, » 9.08.

Der Kohlenwasserstoff roch sehr unangenehm, doch muß es nach den im Folgenden mitgeteilten Ergebnissen der Bromierung dahingestellt bleiben, inwieweit der Geruch auf geringe Beimengung von Dihydro-naphthalin zurückzuführen ist.

Die von Bamberger und Kitschelt²⁾ als charakteristische Eigenschaft des Tetrahydro-naphthalins beschriebene, von einer Gelbfärbung begleitete leichte Autoxydierbarkeit zeigte unser Präparat nicht; Proben, die zu diesem Zweck in Schalen der Luft ausgesetzt wurden, blieben farblos³⁾.

¹⁾ In der Literatur findet sich meist angegeben $165-166^{\circ}$.

²⁾ B. 23, 1561 [1890].

³⁾ Vielleicht beruht dieser Widerspruch nur auf Unterschieden in der Intensität der Belichtung, da nach Untersuchungen von Weger (B. 36, 309 [1903]) gerade die Autoxydation von Hydrinden und Tetrahydro-naphthalin durch Licht außerordentlich beschleunigt wird und bei völligem Lichtabschluß sogar ganz ausbleibt. Unsere Versuche wurden an trüben Wintertagen ausgeführt. Mit konzentrierter Schwefelsäure (vergl. Weger, loc. cit.) wurde unser Präparat sofort citronengelb, was aber durch den Gehalt an Dihydroderivat bedingt sein könnte.

Soda-alkalische Permanganatlösung wurde von dem in Wasser suspendierten Kohlenwasserstoff momentan entfärbt¹⁾; auch hierfür könnte der durch die Bromierung nachgewiesene geringe Gehalt an Dihydro-Verbindung verantwortlich sein.

Verhalten gegen Brom. 1 g wurde genau nach der im Vorangehenden für die Darstellung der Dibromide gegebenen Vorschrift bromiert. Nur wenige Tropfen der Bromlösung wurden momentan entfärbt; als die Bromfarbe deutlich stand, war 1 ccm zugegeben (ber. für 2 Atome Brom : 13 ccm). Weiteres Brom wurde nur sehr langsam aufgenommen; 5 Tropfen benötigten ca. 10 Minuten zur Entfärbung. Erst als die Temperatur auf + 10° bis + 12° gestiegen war, erfolgte wieder ein rascher, aber von starker Bromwasserstoffentwicklung begleiteter Verbrauch an Brom²⁾. Danach dürfte das Reduktionsprodukt höchstens 5–7 % unverändertes Dihydroprodukt enthalten haben.

38. A. Thiel: Über die langsame Neutralisation der Kohlensäure.

(Eingegangen am 22. Januar 1913.)

Die Mitteilungen von D. Vorländer und Walter Strube über die von ihnen beim Zusammenbringen von Kohlensäure mit Alkalien und alkalischen Erden beobachtete Zeitreaktion³⁾ nötigen mich, einige Ergebnisse eigener Untersuchungen, die in anderem Zusammenhange als Teil eines größeren Versuchsmaterials an leicht zugänglicher Stelle publiziert werden sollten, schon jetzt für sich bekannt zu geben. Die oben genannten Autoren glauben eine noch unbekannte Zeitreaktion aufgefunden zu haben. Das trifft jedoch nicht zu. Zuerst hat über dieses Phänomen MacBain⁴⁾ berichtet, allerdings ohne zu einem bestimmten Schluß auf das Wesen des Vorganges zu kommen. Ich selbst habe gleichzeitig und unabhängig dieselbe Beobachtung gemacht und darüber auf der Naturforscherversammlung in Münster (»Quantitative Indicatorenstudien«, 17. 9. 1912) vorgetragen, sowie die genannte

¹⁾ In der Literatur findet sich nur die Angabe über das Verhalten gegen saure Permanganatlösung, die momentan oxydiert (vergl. ebendas. S. 1562).

²⁾ Vergl. Bamberger und Kitschelt, loc. cit. S. 1562.

³⁾ B. 46, 172 [1913].

⁴⁾ Soc. 101, 814 [1912]; C. 1912, II, 450.