

126. Fritz Straus: Über Δ^1 -Dihydro-naphthalin¹⁾.

[Mitteilung aus dem chem. Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingegangen am 10. März 1913.)

Im vorletzten Heft dieser Zeitschrift berichten R. Willstätter und V. King²⁾ über Dihydro-naphthalin. Sie erhielten den Kohlenwasserstoff durch Anwendung der eleganten, von Willstätter für die Darstellung reiner ungesättigter Kohlenwasserstoffe vielfach verwendeten Methode der erschöpfenden Methylierung auf Tetrahydro- β -naphthylamin, und halten ihn für identisch mit dem von Bamberger zuerst dargestellten Dihydro-naphthalin, das nach den Untersuchungen Bambergers das Δ^2 -Isomere darstellt. Die von den Angaben Bambergers stark abweichenden Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs (z. B. Schmp. -9° bezw. $+20^\circ$) sind nach Willstätter und King darauf zurückzuführen, daß die neue Methode ein von Naphthalin vollkommen freies Dihydroderivat darzustellen gestattet habe, und daß vor allem der sehr viel höhere Schmelzpunkt des Bambergerschen Präparats auf beigemengtes Naphthalin zurückgeführt werden müsse; tatsächlich liegt das Dihydroderivat, besonders wenn es durch direkte Reduktion aus Naphthalin erhalten wurde, stets im Gemenge mit unverändertem Naphthalin vor, das sich bei der Ähnlichkeit der Siedepunkte und bei seiner Fähigkeit, mit dem Dihydroderivat zusammen zu krystallisieren, auf physikalischem Wege kaum völlig abtrennen lassen dürfte³⁾.

Die Eigenschaften des Dihydronaphthalins von Willstätter und King stimmen nun vollständig mit denen des Δ^1 -Isomeren überein, das ich in Gemeinschaft mit L. Lemmel kurz vorher beschrieben habe, so daß an der Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Kohlenwasserstoffe kaum ein Zweifel möglich ist. Andererseits sind von uns die Eigenschaften des reinen Δ^2 -Isomeren, dessen quantitative Trennung von begleitendem Naphthalin und Tetrahydronaphthalin uns eine schöne, von J. Sand und O. Genssler⁴⁾ mitgeteilte Beobachtung ermöglichte, als im wesentlichen übereinstimmend

¹⁾ Vergl. F. Straus und L. Lemmel, B. 46, 232 [1913].

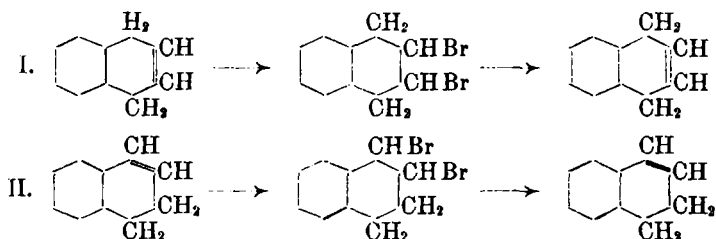
²⁾ B. 46, 527 [1913], vergl. daselbst auch die weitere Literatur.

³⁾ Nach vorläufigen Versuchen bildet auch Δ^1 -Dihydronaphthalin Mischkrystalle mit Naphthalin. Beimengung von 1.7% erhöhte den Schmelzpunkt bis -4.5° , Beimengung von 20% auf ca. $+20^\circ$.

⁴⁾ B. 36, 3705 [1903].

mit den Angaben Bambergers festgestellt worden¹⁾. Durch die Untersuchung von Willstätter und King wird somit meine seinerzeit geäußerte Vermutung bestätigt, daß die Entstehung des Δ^1 -Isomeren außer nach der von uns gefundenen Darstellungsmethode bei allen Reaktionen erwartet werden dürfe, bei denen eine Äthylenbindung sich durch Austritt eines Substituenten X in β -Stellung des Tetrahydronaphthalins mit benachbartem Wasserstoff bildet²⁾.

Ein Widerspruch zwischen unseren Angaben und denen von Willstätter und King besteht nur darin, daß Willstätter und King angeben, den Kohlenwasserstoff auch direkt durch Bromabspaltung aus dem Dibromid des nach der Bambergerschen Vorschrift dargestellten Dihydronaphthalins erhalten zu haben³⁾; nach unseren Beobachtungen entsprechen den beiden Kohlenwasserstoffen zwar ähnlich schmelzende, aber, wie ihr Verhalten bei der Mischprobe zeigt, durchaus verschiedene Dibromide, die demgemäß bei der Abspaltung von Brom auch verschiedene und zwar diejenigen Kohlenwasserstoffe liefern müßten, aus denen sie durch Bromaddition entstanden sind:



Ich habe daher diese Lücke in unseren Versuchen ausgefüllt: Δ^2 -Dihydro-naphthalin, das nach der Vorschrift von Bamberger durch direkte Reduktion von Naphthalin dargestellt und über die Quecksilberverbindung gereinigt war, wurde in sein Dibromid verwandelt und nach dem von Willstätter und King empfohlenen Verfahren mit Zink (nicht Zinkstaub) und Alkohol entbromt. Der in quantitativer Ausbeute regenerierte Kohlenwasserstoff war bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen hart und fest und schmolz bei

¹⁾ Wie uns Prof. v. Auwers, der die physikalische Untersuchung der beiden Dihydro-naphthaline in Gemeinschaft mit Prof. W. A. Roth lebenswürdigst übernommen hat, inzwischen mitteilte, stehen die bei der Bestimmung der optischen Konstanten und der Verbrennungswärme erhaltenen Daten mit der auf chemischem Wege ermittelten Konstitution der beiden Kohlenwasserstoffe gut im Einklang. Über die Einzelheiten seiner Versuche wird Prof. v. Auwers in anderem Zusammenhang berichten.

²⁾ loc. cit. S. 235.

³⁾ loc. cit. S. 528.

24.5—24.8°, war also reines β^2 -Dihydro-naphthalin (I); die Reinheit wurde ferner durch die Bromierung kontrolliert, wobei der Kohlenwasserstoff quantitativ ein Mol. Brom aufnahm und das gleiche Dibromid wieder zurückbildete. Dagegen erhielt ich bei einem Parallelversuch mit dem von uns beschriebenen Dibromid des β^1 -Isomeren bei der Abspaltung von Brom β^1 -Dihydronaphthalin mit seinen charakteristischen Eigenschaften fast quantitativ¹⁾ zurück, und daraus mit Brom ebenfalls wieder das zugehörige Dibromid (II).

Die abweichenden Resultate von Willstätter und King finden ihre Erklärung vermutlich darin, daß sie zufällig bei der Reduktion des Naphthalins direkt zu dem β^1 -Isomeren gelangt sind, und daß sie, ohne Kenntnis der Möglichkeit einer Umlagerung, dieses für das β^2 -Isomere angesprochen haben, worin sie der fast identische Schmelzpunkt des Dibromids bestärken mußte²⁾. Auch wir haben ja gelegentlich direkt β^1 -Dihydronaphthalin erhalten, als wir den naheliegenden Versuch machten, den unverbrauchten Alkohol aus der alkalischen Flüssigkeit nach der Reduktion unmittelbar abzudestillieren³⁾. Tatsächlich habe ich in Gemeinschaft mit L. Lemmel inzwischen feststellen können, daß der Übergang in das β^1 -Isomere unter sehr viel gelinderen Bedingungen erfolgt, als wir sie ursprünglich vor allem in dem Bestreben, die Umlagerung möglichst vollständig zu gestalten, eingehalten haben.

Eine Rolle spielen dabei Temperatur und Konzentration des Äthylats. Mit 5-proz. Äthylat war nach einstündigem Erhitzen auf 87° (Sdp. der Äthylatlösung) keine Umlagerung erfolgt, bei 105° waren etwa $\frac{2}{3}$ verändert, bei 140° genügt bereits $\frac{1}{2}$ -stündige Einwirkung, um quantitativ in das β^1 -Isomere zu verwandeln. Mit 10-proz. Äthylat war die Umlagerung nach einstündigem Erhitzen auf 100—105° (Sdp. der Lösung) vollständig⁴⁾. Die experimentellen Einzelheiten dieser Versuche sollen in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

¹⁾ Über ein in geringer Menge auftretendes Nebenprodukt vergl. d. exp. Teil.

²⁾ Willstätter und King haben, wie sie ausdrücklich angeben, das Dibromid direkt aus einem rohen Dihydrid-Präparat isoliert (loc. cit. S. 528), wozu übrigens die Angaben von Bamberger ermutigen (vergl. z. B. A. 288, 75 [1895]).

³⁾ B. 46, 236 [1913], Fußnote.

⁴⁾ Nach der Vorschrift für die Reduktion von Bamberger (A. 288, 75 [1895]) entsteht zum Schluß eine 7.5-proz. Äthylatlösung.

Experimentelles.

Regenerierung von Δ^2 -Dihydro-naphthalin aus seinem Dibromid (I).

12.6 g feingepulvertes Bromid wurden zu 21 g Zinkfeile und 100 ccm absolutem Alkohol auf einmal bei 30° zugegeben. Nach kurzer Zeit setzte eine Reaktion ein, welche die Temperatur bis ca. 65° steigerte. Das Gemisch wurde jetzt $\frac{3}{4}$ Stunden in einem auf 55–60° gehaltenen Bade mit dem Rührer bewegt; das aus einer Probe isolierte Reaktionsprodukt war vollkommen halogenfrei. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde in üblicher Weise mit Äther isoliert; nur muß der Alkohol sorgfältig mit Wasser ausgeschüttelt werden. Beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum hinterblieb das Δ^2 -Dihydro-naphthalin direkt fest als schwach bräunliche Krystallmasse; ölige Anteile waren beim Abpressen auf Ton nicht zu bemerken. Schmp.: 24.5–24.8° (Mischprobe). Ausbeute: 5.45 g (ber.: 5.65 g). Die konzentrierte alkoholische Lösung gab mit Pikrinsäure keine Fällung.

Bromierung: 1.3 g wurden ohne weitere Reinigung in Chloroformlösung unter Eiskühlung bromiert. Verbrauch an Bromlösung (2.68 g in 100 ccm): 61 ccm, ber.: 59.7 ccm. Der Endpunkt ist bei dem Δ^2 -Derivat häufig, nicht so scharf, wie bei dem Δ^1 -Isomeren. Das Bromid hinterblieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum als schwach bräunliche Krystallmasse. 2.2 g nach dem Anreiben mit Petroläther. Schmp.: 71–71.5°. Mischprobe mit Δ^2 -Dibromid: 71.2–72°. Mischprobe mit Δ^1 -Dibromid: bei 50° sofort geschmolzen.

Regenerierung von Δ^1 -Dihydro-naphthalin aus seinem Dibromid (II).

17.6 g fein gepulvertes Bromid wurden zu 30 g Zinkfeile und 150 ccm absolutem Alkohol bei 30° rasch zugegeben; Erscheinung und Weiterbehandlung waren gleich wie bei dem vorangehenden Versuch. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden gab eine isolierte Probe jedoch mit der Kupferperle nicht unbeträchtliche Halogenreaktion; außerdem zeigte die alkoholische Lösung eine starke blaue Fluorescenz. Da die Halogenreaktion einer nach weiterer einstündiger Erwärmung entnommenen Probe nicht merklich schwächer geworden war, wurde die Masse aufgearbeitet; das Rohprodukt bildete ein gelbes, blau fluorescierendes Öl, das in Eis nicht erstarrte. Ausbeute: 8.3 g (ber.: 7.9 g). Bei der Vakuumdestillation ($p = 17$ mm) gingen über: 5.45 g bei 90.5–91.5°; 1.15 g bis 95°. Beide Fraktionen waren wasserhell, ohne Fluorescenz, vollkommen bromfrei und zeigten den typischen Geruch des Δ^1 -Isomeren; beide erstarrten in Kältemischung und schmolzen

scharf bei -9°). Die bromhaltige Verunreinigung war in dem gelbbraunen, stark fluoreszierenden Destillationsrückstand enthalten, der nur insofern untersucht wurde, als ich mich überzeugte, daß er nur ca. $\frac{1}{4}$ der für Dihydronaphthalin berechneten Brommenge entfärbte. Willstätter und King erwähnen nichts von einem derartigen Nebenprodukt; der von ihnen beschriebene Versuch weicht darin etwas von den vorstehenden Angaben ab, daß sie das Bromid in kleinen Portionen dem Reduktionsgemisch allmählich zufügten, wodurch sehr wohl die Abweichung verursacht sein könnte.

Bromierung: 1.48 g verbrauchten unter Eiskühlung 60 ccm einer Brom-Chloroformlösung (3.07 g in 100 ccm), ber.: 59.2 ccm. Das Ende der Titration war vollkommen scharf. Das Bromid hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum schneeweiß. 2.88 g nach dem Anreiben mit gekühltem Petroläther. Schmp.: $68-69^{\circ}$. Mischprobe mit Δ^1 -Bromid: $68.5-70^{\circ}$. Mischprobe mit Δ^2 -Bromid: bereits bei 40° geschmolzen.

127. Liebermann und M. Kardos: Über Polyzimtsäureester. (Fortsetzung.)

(Eingegangen am 22. März 1913.)

In der letzten Mitteilung über die Polyzimtsäureester haben Liebermann und Zsuffa²⁾ auch kurz einen Polyzimtsäure-allylester beschrieben, welcher durch Polymerisation des Zimtsäure-allylesters am Licht entsteht. Im Anschluß an diese Mitteilung hatte Hr. Prof. M. M. Richter die Freundlichkeit, den einen von uns darauf aufmerksam zu machen, daß aus dem Englerschen Laboratorium in Karlsruhe im Jahre 1906 eine auf Veranlassung von A. Kronstein ausgeführte Dissertation von Dr. Seeligmann³⁾ hervorgegangen sei, welche unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation« sich mit der Polymerisation des Zimtsäure-allylesters in der Hitze befaßt. Diese sehr interessante Arbeit mußten Liebermann und Zsuffa übersehen, weil sie niemals, auch bis heute nicht, in die laufende Literatur oder in das Chemische Zentralblatt übergegangen ist.

¹⁾ Wir haben diesen, gegenüber der früheren Angabe von Straus und Lemmel etwas tieferen Schmelzpunkt inzwischen auch bei den mit Natriumäthylat direkt dargestellten Präparaten beobachtet.

²⁾ Frühere Abhandlungen: C. Liebermann, B. 22, 2252 [1889] und C. Liebermann und H. Zsuffa, B. 44, 841 [1911].

³⁾ Karlsruhe, Buchdruckerei E. Stieß, 1906.