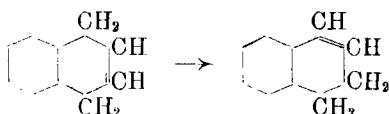


3. Fritz Straus und Leo Lemmel: Über Bildungsweisen von Δ^1 -Dihydro-naphthalin. (3. Mitteilung¹⁾ über Δ^1 -Dihydro-naphthalin.)

{Aus dem Chemischen Institut der ehemaligen deutschen Universität Straßburg i/Els.; vorgetragen in der Sitzung vom 16. Februar von F. Straus.}

(Eingegangen am 11. Oktober 1920.)

In einer vorläufigen Mitteilung haben wir vor längerer Zeit die Umlagerung des von Bamberger und Lodter beschriebenen Δ^2 -Dihydro-naphthalins in das bis dahin noch unbekannte Δ^1 -Isomere beschrieben:



Der neue Kohlenwasserstoff verdiente besondere Beachtung, weil er ein bisher übersehenes Zwischenprodukt bei der Reduktion des Naphthalins zu Tetrahydro-naphthalin bildet und diesen klassischen Reduktionsvorgang mit den allgemeinen Erfahrungen über die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie sie sich aus den Arbeiten von Klages, Semmler und dem einen von uns ergeben haben, besser in Einklang bringt.

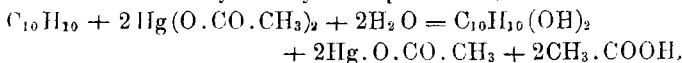
Die Umlagerung in das neue Isomere ist damals durch längeres Erhitzen mit 5-proz. Äthylat-Lösung auf 140° erreicht worden, also unter Bedingungen, die der Weiterreduktion des Δ^2 -Isomeren zu Tetrahydro-naphthalin in amylalkoholischer Lösung angepaßt waren. Fast gleichzeitig haben Willstätter und King²⁾ das Δ^1 -Dihydro-naphthalin erhalten, als sie Naphthalin mit Natrium und Äthylalkohol nach der Vorschrift von Bamberger zudem Δ^2 -Dihydro-derivat reduzierten, haben es daher auch als Δ^2 -Dihydro-naphthalin angesprochen und die abweichenden Eigenschaften ihres Präparats einem bisher noch nicht erreichten Reinheitsgrad zugeschrieben. Diese Widersprüche waren aufzuklären und machten eine Ergänzung unserer Versuche zunächst über die Bildungsbedingungen des neuen Kohlenwasserstoffs notwendig, über welche die experimentellen Einzelheiten bis jetzt noch nicht mitgeteilt worden sind.

Für die Lösung der Frage war es notwendig, die beiden Dihydro-naphthaline neben einander, und im Gemenge mit Naphthalin und Tetrahydro naphthalin erkennen und einigermaßen quantitativ be-

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen B. 46, 233, 1051 [1913].

²⁾ B. 46, 527 [1913].

stimmen zu können. Physikalische Trennungsmethoden führen nicht zum Ziel, da die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe zu nahe bei einander liegen, und da nach unseren Beobachtungen beide Dihydroprodukte mit Naphthalin Mischkristalle bilden. Die Brom-Titration gibt wohl den Anteil an Dihydro-derivat, gestattet aber nicht, die Isomeren zu unterscheiden. Die gesuchte Methode hat sich auf das Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen Quecksilberacetat aufbauen lassen. Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin werden davon nicht angegriffen, A^2 -Dihydro-naphthalin in das leicht zu reinigende Additionsprodukt von Sand und Genbler¹⁾ übergeführt, das als bestes Ausgangsmaterial zur Gewinnung des reinen Kohlenwasserstoffs auch präparativ wichtig geworden ist. Wir hatten früher²⁾ schon beobachtet, daß auch A^1 -Dihydro naphthalin mit dem Quecksilbersalz in Reaktion tritt. Die dort erwähnte, durch ihre Benzol-Unlöslichkeit aufgefallene Quecksilberverbindung ist aber kein Additionsprodukt, sondern hat sich als Quecksilber-oxydulacetat herausgestellt und entsteht durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs zu einem Gemenge, stereoisomerer 1,2-Dioxy-tetrahydro-naphthaline³⁾:



Die Reaktion ermöglicht also nicht die Abtrennung des A^1 -Isomeren, gestattet aber, da sie glatt verläuft und das in Benzol unlösliche Oxydulacetat von der Additionsverbindung leicht getrennt werden kann, aus seiner Menge auf die Menge des vorhanden gewesenen Kohlenwasserstoffs zu schließen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Dihydro-naphthaline gegen Quecksilberacetat entspricht genau dem Verhalten von Allyl- und Propenyl-benzolen, wie es durch die Arbeiten von Balbiani und Paolini⁴⁾ und von Sand⁵⁾ festgestellt worden ist, und scheint uns darum wichtig, weil damit durch eine zweite, rein chemische Reaktion diese Parallelie, die wir aus dem Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe bei der Reduktion gezogen hatten⁶⁾ und auf der umgekehrt unsere Auffassung über die Rolle des A^1 -Isomeren bei der Hydrierung beruht, bestätigt wird. Inzwischen haben auch die optischen Konstanten, die von v. Auwers an unseren reinen Präparaten neu bestimmt worden sind⁷⁾, den erwarteten Einfluß der Konjugation der

¹⁾ B. 36, 3705 [1903].

²⁾ a. a. O. S. 233.

³⁾ Über die Untersuchung der Glykole vergl. die folgende Abhandlung.

⁴⁾ B. 35, 2994 [1902] u. 36, 3575 [1903].

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ B. 46, 234 [1913].

⁷⁾ B. 46, 2988 [1913]. — Das zu dieser Untersuchung verwendete reine Präparat von A^2 -Dihydro-naphthalin war durch Zersetzung der Additions-

Doppelbindung in dem Δ^1 -Isomeren auch zahlenmäßig so ergeben, wie er sich aus dem Vergleich mit den beiden korrespondierenden Benzolderivaten errechnet; ebenso hat sich die neubestimmte Verbrennungswärme¹⁾ gut in das Bild eingefügt. Der von Bamberger aufgestellte Leitsatz²⁾, daß durch die vierfache Hydrierung in der Naphthalingruppe die Reaktionsprodukte sich wie Benzolderivate mit aliphatischer Seitenkette verhalten, ist daher jetzt auch für die Dihydro-verbindungen bis auf die feinen Unterschiede, die sich aus der Lage der Doppelbindung zum nicht hydrierten Kern ergeben, experimentell gut begründet. In diesem Zusammenhang sei auch noch einmal auf den großen Einfluß hingewiesen, der dem Sättigungszustand des zweiten Ringes für den Geruch der Kohlenwasserstoffe zukommt, und in dem sich ebenfalls ein deutlicher Einfluß der Konjugierung erkennen läßt; nach zunehmender Intensität des Geruches ordnen sich die Kohlenwasserstoffe wie folgt: Tetrahydro-naphthalin, Δ^2 -Dihydro-naphthalin, Naphthalin und das sehr scharf riechende Δ^1 -Dihydro-naphthalin. Reines Tetrahydro-naphthalin, von dem später noch die Rede sein wird, hat entgegen unseren früheren Angaben, die sich auf ein unreines Präparat bezogen, nur einen sehr schwachen, naphthalin-ähnlichen Geruch.

Wie auf Grund des besprochenen Verhaltens der Kohlenwasserstoffe gegen Quecksilberacetat im einzelnen bei der Untersuchung von Gemengen vorgegangen wurde, ist im Versuchsteil näher beschrieben; auf das Ergebnis für die Bildung des Δ^1 -Isomeren und für die Aufklärung der vorhandenen Unstimmigkeiten ist bereits in einer vorläufigen Stellungnahme zu der Arbeit von Willstätter und King hingewiesen worden³⁾: die Schiebung der Doppelbindung findet viel leichter statt, als wir ursprünglich angenommen haben, auch leichter, als die Angaben der Literatur über die Umwandlung von Allyl- in Propenyl-benzol erwarten lassen, so daß hier zum ersten Male ein Einfluß des Ringschlusses der Seitenkette sich bemerkbar zu machen scheint. Die Umlagerung ist aber, wie die wenigen Stichproben in der kleinen Tabelle des Versuchsteils erkennen lassen, für jede Konzentration der Äthylat-Lösung an eine genügend hohe Reaktionstemperatur gebunden und umgekehrt, wenn merkliche Umlagerung eintreten bzw. die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden soll. Es würde keine experimentellen Schwierigkeiten bieten, diese Abhängigkeiten ausführlich zu untersuchen⁴⁾; in der

verbindung mit Quecksilberacetat gewonnen, durch Vakuum-Destillation gereinigt und mehrmals aus stark gekühltem Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 24.5—24.7° umkristallisiert worden.

¹⁾ A. 407, 158 [1915]. ²⁾ A. 257, 16 [1890] ³⁾ B. 46, 1051 [1913].

⁴⁾ Auch die Schmelzdiagramme der drei Kohlenwasserstoffe könnten wohl mit hinreichender Genauigkeit so untersucht werden.

vorliegenden Arbeit sind sie vorerst nur soweit festgestellt worden, als es zur Beantwortung der gestellten Frage nötig war.

Bei der Reduktion des Naphthalins nach der Vorschrift von Bamberger und Lodter sind die gebildeten Kohlenwasserstoffe zuletzt der Einwirkung siedender 7.5-proz. Äthylat-Lösung unterworfen; Temperatur und Konzentration dürfen die Grenzbedingungen darstellen, bei denen die Umwandlung des Δ^2 -Isomeren langsam einsetzt. Es muß aber noch bedacht werden, daß das Natrium bei der Reduktion zusammenschmilzt und diese kritische Äthylat-Konzentration lokal schon während der Reaktion zeitweise erreicht, auch überschritten werden wird. Das rohe Dihydro-naphthalin mit einem Gehalt von 80% Δ^2 -Dihydro-naphthalin enthält daher auch bei normalem Reaktionsgang stets schon kleine Mengen Δ^1 -Dihydro-naphthalin, die nach der im Versuchsteil gegebenen Begründung auf etwa 5% geschätzt werden können; diese erhalten gebliebene Menge stellt allerdings nur einen Teil des im ganzen gebildeten dar, da das stets vorhandene Tetrahydro-naphthalin unter den Reaktionsbedingungen nur aus dem Δ^1 -Isomeren entstanden sein kann, diesem also zugerechnet werden müßte. Eine Trennung von Naphthalin- und Tetrahydro-naphthalin, die sich in den Mutterlaugen noch zusammenfinden, haben wir nicht ausgearbeitet¹⁾.

Aus diesen Beobachtungen hat sich eine sehr vereinfachte Darstellung für Δ^1 -Dihydro-naphthalin ergeben: Es genügt, in dem Ansatz von Bamberger und Lodter nach beendeter Reduktion einen Teil des verwendeten Alkohols abzudestillieren und die Konzentration dadurch zu erhöhen, um ausschließlich Δ^1 - statt Δ^2 -Dihydro-naphthalin zu erhalten. Die Trennung von beigemengtem Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin, die etwa 10% des Rohproduktes ausmachen, geschieht über das Dibromid, aus dem der Kohlenwasserstoff leicht zurückerhalten werden kann²⁾.

* Die Weiterreduktion der Dihydro-naphthaline zu reinem Tetrahydro-naphthalin haben wir nach Skita in alkoholischer Lösung mit Palladium und Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck durchgeführt. Gegenüber der Verwendung von Platin in Eisessiglösung³⁾ bietet die Methode hier den Vorteil, daß die Wasserstoff-Ab-

¹⁾ Sie dürfte vielleicht mit Pikrinsäure ebenso zu erreichen sein, wie Willstätter und King Naphthalin von Dihydro-naphthalin trennen (a. a. O., S. 534).

²⁾ Es ist früher schon darauf hingewiesen worden, daß auf eine derartige zufällige oder absichtliche, in ihren Folgen aber damals nicht zu übersehende Konzentrationserhöhung durch teilweises Abdestillieren des Alkohols die Ergebnisse von Willstätter und King ihre Erklärung finden dürfen.

³⁾ Willstätter und King, B. **46**, 533 [1913].

sorption nach der Aufnahme von 1 Mol. stehen bleibt, der zweite Kern unter diesen Bedingungen also überhaupt nicht angegriffen wird. Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme durch die beiden isomeren Dihydro-Derivate ließen sich nicht feststellen; diese viel energischere Reduktionsmethode verwischt also die feinen Unterschiede, die sich für die Einwirkung von Natrium und Alkohol aus der Konjugierung der Doppelbindung ergeben. Die Eigenschaften des reinen Kohlenwasserstoffs wichen von den bisherigen Angaben nicht unerheblich ab, stimmten aber vollkommen mit den Beobachtungen von Willstätter und King überein. Beide Präparate sind dann von v. Auwers¹⁾ und Roth²⁾ auch optisch und thermisch eingehend verglichen und identisch befunden worden.

Kürzlich³⁾ hat G. Schröter die Frage nach der Existenz isomerer Tetrahydro-naphthaline angeschnitten, bei denen die Doppelbindungen sich auf beide Kerne verteilen. Auch wir hatten auf Grund der vielen widersprechenden Literaturangaben vor allem über die Autoxydierbarkeit der Tetrahydro-naphthalin-Präparate verschiedener Beobachter, die nicht auf der Beimengung der beständigen Dihydro-derivate beruhen kann, mit dieser Möglichkeit gerechnet, experimentelle Beweise aber bis jetzt noch nicht beibringen können. Die Frage erhält eine besondere Bedeutung durch die Beobachtungen von Willstätter und King über die Reduktion von Naphthalin mit Platin und Wasserstoff⁴⁾. Derartig in den beiden Kernen anreduzierte Kohlenwasserstoffe, die rascher weiterreduziert werden, ehe sie sich unter Bildung eines aromatischen Kerns stabilisieren, müssen als Zwischenprodukt angenommen werden, wenn die Reduktion des Naphthalins ohne Zwischenstufe nur zum dekahydrierten Kohlenwasserstoff durchläuft, während sich unter den gleichen Bedingungen aus einem der Dihydro-naphthaline als Ausgangsmaterial das gewöhnliche alicyclische Tetrahydro-naphthalin als Zwischenstufe leicht festhalten lässt. Nur scheint uns nicht sicher, ob daraus ohne weiteres Schlüsse auf die Naphthalin-Formel gezogen werden sollten. Der eine von uns hat vor längerer Zeit⁵⁾ darauf hingewiesen, daß für den Verlauf eines Additionsvorgangs nicht allein die Affinitätsverteilung im unveränderten Molekül bestimmend sein könne, sondern auch die in dem primären Anlagerungsprodukt der beiden zusammentretenden Komponenten, dessen Bildung der des endgültigen stabilen Additionsproduktes vorausgeht und in dem die beiden Komponenten eventuell durch Nebenvalenzen gebunden sind. Obwohl über solche Produkte

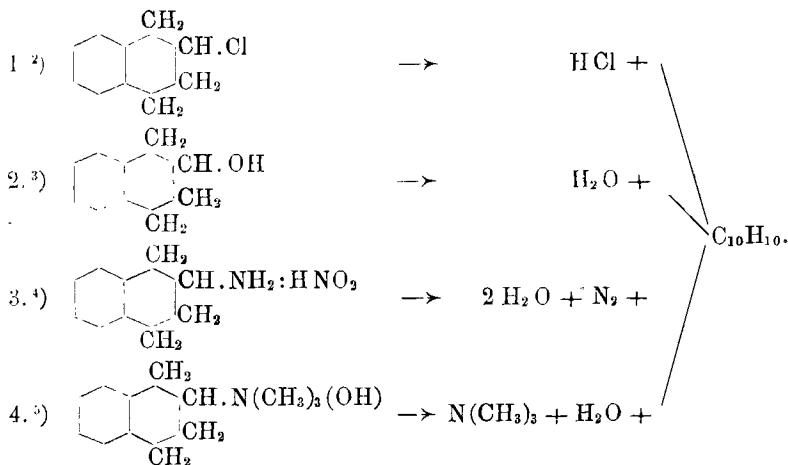
¹⁾ a. a. O. ²⁾ A. 407, 159 [1915].

³⁾ H. 101, 266 [1918]. ⁴⁾ B. 45, 529 [1913].

⁵⁾ B. 42, 2873 [1909] u. A. 393, 242 [1912].

noch nicht allzuviel experimentelles Material bekannt ist, kann für die Reduktion des Naphthalins doch darauf zurückgegriffen werden, daß aus Metallen entwickelter Wasserstoff, wie die Pinakonbildung zeigt, zunächst als Atom angreift, während der katalytischen Reduktion durch Metalle und Wasserstoff mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung lockerer Additionsverbindungen aus Metall und der ungesättigten Verbindung vorausgeht¹⁾. Der Angriff beider Kerne und die Perhydrierung wäre demnach auf die Affinitätsverteilung in einem derartigen Doppelmolekül zurückzuführen, die Bildung der Dihydroderivate auf den Zustand, welchen in der alkalischen Lösung das Naphthalin-Molekül nach Aufnahme von einem Atom Wasserstoff annimmt.

Dihydro-naphthalin kann, außer durch Wasserstoff-Addition an Naphthalin, ganz allgemein auch durch Abspaltungsreaktionen aus monosubstituiertem Tetrahydro-naphthalin entstehen und ist auf diesem Wege öfters erhalten worden; der gebildete Kohlenwasserstoff wurde stets als das Δ^2 -Isomere angesprochen. Wir stellen die einzelnen Fälle, bei denen allen von β -Substitutionsprodukten ausgegangen worden ist, im Folgenden zusammen:



Die Angaben über die Reaktionen 1 bis 3 sind von uns nachgeprüft und bestätigt worden. Das entstehende Dihydro-naphthalin ist aber nicht, wie angenommen wurde, das Δ^2 -Isomere, sondern hat sich in allen Fällen mit Δ^1 -Dihydro-naphthalin

¹⁾ Vergl. Wieland, B. 45, 487 [1912].

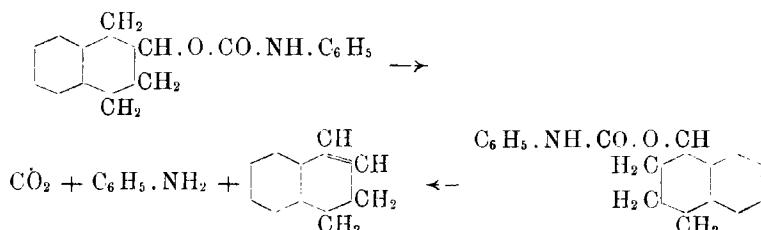
²⁾ B. 23, 210 [1890].

³⁾ B. 23, 204, 208, 210 [1890].

⁴⁾ B. 21, 1116, 1118 [1888].

⁵⁾ B. 46, 1528 [1913].

identisch erwiesen; Δ^2 -Dihydro-naphthalin war auch als Beimengung nicht nachzuweisen. Der Irrtum ist, worauf schon früher aufmerksam gemacht wurde, durch die große Ähnlichkeit in den Schmelzpunkten der Dibromide beider Kohlenwasserstoffe möglich geworden, die ganz unerwartet ist. Einen ganz glatten Zerfall des Alkohols — und ebenso des isomeren alicyclischen Tetrahydro- α -naphthols — sieht man übrigens, wenn man die zugehörigen Phenyl-urethane in einer Stickstoff-Atmosphäre auf etwa 200° erhitzt¹⁾:



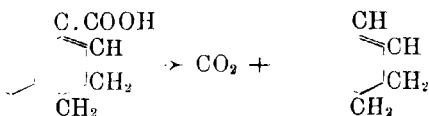
Bei dem Kohlenwasserstoff, der nach 4 durch erschöpfende Methylierung aus Tetrahydro- α -naphthylamin erhalten würde, hat sich eine Nachprüfung erübrigt, da die sorgfältigen Angaben über seine physikalischen Eigenschaften zu seiner Identifizierung genügten. Ein direkter Vergleich der beiden Dibromide ist leider nicht mehr möglich gewesen. Δ^1 -Dihydro-naphthalin kann in diesem letzten Fall auch nicht aus primär gebildetem Δ^2 -Dihydro-derivat durch nachträgliche Einwirkung des bei der Zersetzung der Ammoniumbase entstehenden Trimethylamins gebildet worden sein²⁾, da wir uns überzeugt haben, daß Amine auch bei viel höherer Temperatur, wie sie die Zersetzung der Ammoniumbase erfordert, den Kohlenwasserstoff nicht umzulagern vermögen. Das Δ^1 -Dihydro-naphthalin ist nach alledem ein alter Bekannter der Chemiker, die sich mit den Hydrierungsprodukten des Naphthalins beschäftigt haben, und wäre ohne den irreleitenden Schmelzpunkt des Dibromids sicher längst aufgefunden worden, zudem, wie wir nachträglich fanden, seine Formel bereits von Bamberger³⁾ als die für die Erklärung einzelner Umsetzungen nächstliegende benutzt worden ist.

Die ausschließliche Entstehung des Δ^1 -Dihydro-naphthalins in allen den angeführten Fällen findet ebenfalls wieder ihre Parallelie in der Chemie des Propyl-benzols, da allgemein Substituenten in β -Stellung der gesättigten Seitenkette mit einem zum aromatischen Kern α -ständigen Wasserstoff-Atom auszutreten pflegen.

¹⁾ Vergl. die folgende Mitteilung.

²⁾ J. Thiele, A. 319, 228 [1901]. ³⁾ Vergl. z. B. A. 257, 19 [1890].

Schließlich ist auch die naheliegende Vermutung experimentell bestätigt worden, daß der Kohlenwasserstoff auch der Δ^1 -Dihydro-naphthoesäure von v. Baeyer und Schoder¹⁾ zugrunde liegt und aus ihr durch Kohlensäure-Abspaltung leicht erhalten werden kann:



Als Nebenprodukt entsteht ein polymerer Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$.

Versuche.

Darstellung von Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

Die gegenüber dem beschriebenen Verfahren²⁾ wesentlich vereinfachte Methode umgebt die Isolierung des reinen Δ^1 -Isomeren und bewirkt die Umlagerung in unmittelbarem Anschluß an die Reduktion.

45 g Naphthalin werden nach den Angaben von Bamberger³⁾ mit 68 g Natrium und 900 ccm abs. Alkohol reduziert; dann destilliert man im Chlorealciumbad 300—350 ccm Alkohol über eine Kolonne langsam ab und erreicht dadurch in der jetzt etwa 10—12-proz. Äthylat-Lösung die Umlagerung in das Δ^1 -Isomere, die beendet ist, wenn bei einer Badtemperatur von 112—115° das Äthylat auszukristallisieren beginnt. Die weitere Aufarbeitung folgt wieder der Vorschrift Bambergers. Der bei der Wasserdampf-Destillation zunächst übergehende Alkohol enthält 10—12 g Kohlenwasserstoff und muß gesondert aufgearbeitet werden; wir destillierten ihn, abweichend von Bamberger, über eine Kolonne bis auf 100 ccm und konzentrierten das Destillat ebenso nochmals auf 100 ccm. Die beiden Konzentrate fällt man mit Wasser, sammelt den ausgefällten Kohlenwasserstoff mit wenig Äther, ohne richtig durchzuschütteln, und vereinigt mit der Hauptmenge. Die Ätherlösung ist durch wiederholtes Durchschütteln mit Wasser sorgfältig von Alkohol zu befreien. Diese Vorsichtsmaßregel ist wegen der Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs mit Alkoholdämpfen bei seiner Isolierung stets geboten. Gesamtausbeute 43 g. Sdp. 86° (13 mm).

Dieses Rohprodukt enthält ca. 90% Dihydro-naphthalin (30 g verbrauchten 260 ccm einer 15-proz. Brom-Schwefelkohlenstoff-Lösung = 33.28 g Brom statt berechnet 37 g, entsprechend 89% Dihydro-naphthalin). Es sind ihm natürlich die kleinen Mengen Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin beigemengt, die das zunächst entstandene

¹⁾ A. 266, 176 [1891]. ²⁾ a. a. O. S. 236. ³⁾ A. 288, 75 [1895].

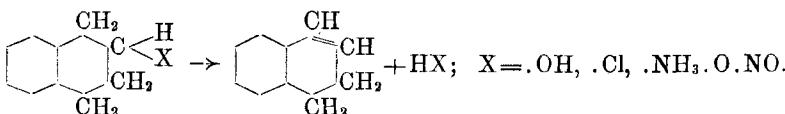
Δ^2 -Isomere stets begleiteten¹⁾), dagegen ist es von diesem selbst frei (vergl. im Folgenden die Versuche über die Umlagerung der beiden Isomeren).

Gelegentlich beobachteten wir bei einem so dargestellten Rohprodukt die Abscheidung großer blättriger Krystalle von unscharfem Schmelzpunkt (48—54°, klar bei 56°), offensichtlich Mischkrystalle von Naphthalin mit etwa 24% Δ^1 -Dihydro-naphthalin. 0.464 g verbrauchten 14 ccm 1-proz. Brom-Chloroform-Lösung. Das rohe, etwas schmierige Bromierungsprodukt ließ sich am besten durch Erhitzen im Vakuum auf 80° trennen; dabei sublimierte Naphthalin (Schmp. 66—68°, Mischprobe); der Rückstand bestand aus dem Dibromid des Δ^1 -Dihydro-naphthalins (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 67.5—68°, Mischprobe). Daß auch das Δ^1 -Isomere Mischkrystalle mit Naphthalin bildet, wurde bereits früher¹⁾ mitgeteilt.

Auch die von Bamberger mitgeteilte merkwürdige Beobachtung, daß bei der Hydrierung des Naphthalins mit 96 proz. statt mit absolutem Alkohol ein bei ca. 40° schmelzendes Gemenge von Naphthalin mit seinem Δ^2 -Dihydro-derivat entsteht, haben wir bei einer Wiederholung des Versuchs bestätigen können. Unser Produkt schmolz bei 38—39° (klar bei 40°), nach der Destillation im Vakuum bei 34—37° (klar bei 41.5°). Es besteht tatsächlich zu etwa 3/5 aus Δ^2 -Dihydro-naphthalin. Wir haben, um das Δ^2 -Isomere sicher nachzuweisen, mit Quecksilberacetat behandelt und aus 5 g 9.3 g (noch 8 g durch Extraktion gereinigtes Additionsprodukt²⁾) erhalten, entsprechend 2.6 g Dihydro-derivat. Die Bromtitration ergab 3.09 g.

Das rohe Dihydro-naphthalin reinigt man durch Überführung in das Dibromid: 30 g in 200 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter guter Kühlung und unter Verwendung eines Rührers mit einer 15-proz. Brom-Schwefelkohlenstoff-Lösung versetzt, bis die Bromfarbe steht; der Umschlag ist scharf. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das krystallinisch zurückbleibende Bromid durch Anreiben mit Petroläther (Sdp. 20—40°) von ölichen Beimengungen befreit. Ausbeute 47 g. Es ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—60°) völlig rein und liefert bei der Entbromung, nach der früher mitgeteilten Vorschrift, reines Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

Δ^1 -Dihydro-naphthalin aus Abkömmlingen des Tetrahydro-naphthalins,



Die folgenden Versuche wiederholen Angaben von Bamberger möglichst genau, zeigen aber, daß überall Δ^1 -Dihydro-naphthalin, nicht,

¹⁾ B. 46, 1051 [1913].

²⁾ B. 46, 236 [1913].

wie Bamberger annahm, das Δ^2 -Isomere, entsteht, und zwar, wie aus dem hohen Schmelzpunkt der erhaltenen Bromide und der Unmöglichkeit, die Isomeren durch Destillation zu trennen, geschlossen werden darf, ausschließlich.

a) *Aus ac-Tetrahydro- β -naphthol mit Kali.*

8.7 g des nach der Vorschrift von Bamberger¹⁾ dargestellten Alkohols (Sdp.₁₂₋₁₃ 142—144°) wurden mit 10 g frisch geschmolzenem Kaliumhydroxyd 15 Min. auf 200° gehalten; es trat Reaktion ein und die Masse bräunte sich. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und in üblicher Weise mit Äther isoliert (7 g). Bei der Vakuum-Destillation erhielten wir 6 g reines Δ^1 -Dihydro-naphthalin. Sdp.₁₆ 93°. Schmp. —9 bis —7°. Die Bromierung verbrauchte die theoretische Menge Brom und lieferte 11 g Dibromid, das roh bei 66—69° schmolz. Mischprobe mit 1,2-Dibrom-[tetrahydro-naphthalin]: 68—70°, mit dem 2,3-Dibromid: 44°.

Geringe Mengen Δ^1 -Dihydro-naphthalin entstehen bereits bei der Darstellung des hydrierten Naphthols und verraten sich durch den charakteristischen Geruch. Als wir, von 50 g β -Naphthol ausgehend, wie vorgeschrieben, aus dem Rohprodukt die Fraktion vom Sdp.₄₀ 160—205° abschieden, erhielten wir 6.5 g Vorlauf bis 110°, aus dem wir neben Amylalkohol und wenig höher siedendem Rückstand 2.4 g Δ^1 -Dihydro-^{2,4,5,6}naphthalin isolieren konnten. Sdp.₁₅ 90°. Schmp. —7 bis —5°. Bromverbrauch 2.49 g, statt ber. 2.95 g. Schmp. des Dibromids 67—69° (Mischprobe). Eine weitere kleine Menge, ca. 0.5 g, fand sich dann noch im Vorlauf bei der Destillation des mit Diazobenzol-sulfosäure gereinigten Tetrahydro-naphthols.

b) *Aus β -Chlor-[tetrahydro-naphthalin].*

Das schwach bräunlich gefärbte und etwas fluoreszierende, rohe Chlorid aus 8.3 g Tetrahydro- β -naphthol²⁾ wurde im trockenen Luftstrom 20 Min. auf 190—200° erhitzt; die Gasentwicklung war nach 10 Min. beendet. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung entsäuert und durch Vakuum-Destillation zunächst in eine niedrig siedende Hauptmenge (5.7 g, Sdp.₁₃ bis 140°) und ein dickes, zähes, fluoreszierendes Öl (Sdp.₁₃ 235°), das nicht weiter untersucht wurde, geschieden. Nochmalige Destillation lieferte 2.4 g nicht ganz reines Δ^1 -Dihydro-naphthalin (Sdp.₁₃₋₁₄ bis 110°) neben offenbar unverändertem Ausgangsmaterial (Sdp.₁₃₋₁₄ 125—135°). Die Spaltung des Chlorids verläuft also sehr wenig glatt. 0.6 g des isolierten Kohlenwasserstoffs verbrauchten 0.5 g Brom statt ber. 0.74 g. Schmp. des Dibromids 68—69° (Mischprobe mit Δ^1 -Dihydro-naphthalin-dibromid); 1.8 g lieferten beim Schütteln mit Quecksilberacetat-Lösung 2.35 g Mercuroacetat (vergl. später) das an Benzol nichts abgab. Δ^2 -Dihydro-naphthalin war also in nachweisbaren Mengen nicht entstanden.

¹⁾ B. 23, 204 [1890].

²⁾ B. 23, 210 [1890].

c) Durch Zersetzung von ac-Tetrahydro- β -naphthylamin-Nitrit¹⁾.

3.5 g des gelben, gut getrockneten Salzes (Schmp. 137—140° Zers.) wurden am Steigrohr in 3 Portionen durch Erhitzen auf 150° zersetzt, und die vereinigten Reaktionsprodukte aus schwefelsaurer Lösung mit Dampf destilliert. Wir konnten 0.5 g eines ölichen Kohlenwasserstoffs isolieren. Der Endpunkt der Bromierung war sehr unscharf, das Bromid selbst blieb zum Teil auch beim längeren Stehen ölig. Die festen, auf Ton abgepreßten und mit wenig Petroläther gewaschenen Anteile schmolzen bei 67—68°. (Mischprobe mit [Δ^1 -Dihydro-naphthalin]-dibromid 67—69°). Die geringen Mengen Kohlenwasserstoff, die wir isolieren konnten, bestanden also aus Δ^1 -Dihydro-naphthalin.

d) Aus ac-Tetrahydro- β -naphthylamin und Amylnitrit²⁾.

Je 1.5 g Base und 1.5 ccm Amylnitrit erhitzten wir über freier Flamme gelinde, bis unter Bräunung heftige Stickstoff-Entwicklung einsetzte, arbeiteten, wie unter c beschrieben, auf, und erhielten aus 3 Ansätzen 4 g Öl, überwiegend Amylalkohol, aus dem sich 1 g fast reines Δ^1 -Dihydro-naphthalin herausfraktionieren ließ. Sdp.₁₅ 85—105° (Hauptmenge 88—94°). Bromverbrauch bei der Titration 1 g statt ber. 1.3 g. Isoliert 0.8 g Dibromid. Schmp. 67—69° Mischprobe.

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

Die verwendete Säure war nach den Angaben von Baeyer und Schoder³⁾ dargestellt, und aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Schmp. 119—120° (vorher nicht unerhebliches Sintern); wahrscheinlich enthielt sie etwas α -Naphthoësäure. Das mit gelöschem Kalk gut gemischte Kaliumsalz aus 12 g der Säure erhitzten wir im Verbrennungs-Ofen unter Durchleiten von feuchtem Wasserstoff. Zuerst destillierte mit Wasser ein leicht bewegliches Öl, das später übergehende war gelb, fluorescierte blau und erstarrte zum Teil. Wir sammelten die Destillate mit Äther und trennten durch Vakuum-Destillation das bis 105° Übergehende (5.5 g) von einem gelben, zähen Rückstand. Das Übergegangene schmolz unscharf, bildete bei 0° noch einen dünnen Brei, der sich erst bei +16 bis +13° verflüssigte und enthielt Naphthalin, das offenbar aus beigemengter α -Naphthoësäure herührte (vergl. oben); einzelne Krystalle konnten aus den zuletzt übergegangenen Anteilen isoliert und identifiziert werden (Schmp. 55—60°, Mischprobe). Brom-Titration: 71% an ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Schmp. des rohen Dibromids 65—67° (Mischprobe).

¹⁾ B. 21, 848, 1115, 1116 [1888].

²⁾ B. 21, 1117 [1888].

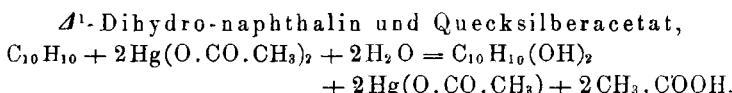
³⁾ A. 266, 176, 187 [1891]; B. 31, 1898 [1898].

Der Destillationsrückstand (0.8 g) krystallisierte aus Alkohol in großen, gelben, blau fluorescierenden Blättchen, die aber, nach dem etwas unscharfen Schmelzpunkt zu schließen, wohl noch nicht ganz rein waren. Schmp. 97.5 – 100°.

0.1599 g Sbst.: 0.5398 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.2411 g Sbst. in 7.13 g Äther: Siedepunkts erhöhung 0.270°.

C₂₀H₂₀. Ber. C 92.31, H 7.69, Mol.-Gew. 260.
Gef. » 92.08, » 7.59, » 263.5.

Der Koblenwasserstoff scheint also durch Polymerisation zweier Moleküle des Dihydro-naphthalins entstanden zu sein.



Die Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit Quecksilberacetat ist bereits in der vorläufigen Mitteilung¹⁾ beschrieben worden. Wie wir jetzt feststellten, ist die hierbei entstehende benzol-unlösliche Quecksilberverbindung reines Oxydulacetat. Damit stimmt auch das qualitative Verhalten, Löslichkeit in verd. Salpetersäure und Schwärzung beim Übergießen mit Natronlauge. Der Kohlenwasserstoff wird also oxydiert.

Zur Analyse lösten wir in wenig verd. Salpetersäure und bestimmten das Quecksilber als Metall durch Schnellelektrolyse in 1-proz. Lösung. Bestimmung 1 und 2 beziehen sich auf die unzureinigte, 3 und 4 auf die einmal aus Eisessig umkrystallisierte Verbindung. 5 ist eine Kontrollbestimmung mit käuflichem, ebenfalls aus Eisessig krysalisiertem Salz.

	Substanz	Hg gefunden		
	g	g	%	
1	0.2028	0.1531	75.76	
2	0.2021	0.1520	75.23	Ber. f.
3	0.2176	0.1663	76.43	C ₂ H ₃ O ₂ Hg.
4	0.2166	0.1651	76.23	Hg 77.20
5	0.2216	0.1693	76.40	

Trennung und Isolierung der ätherlöslichen Reaktionsprodukte wird weiterhin beschrieben.

Umwandlung von *A²-* in *A¹-Dihydro-naphthalin.*

Die Versuche sollten feststellen, welche Temperaturen und Konzentrationen der Methylet-Lösung für die Bildung des *A¹-*Isomeren notwendig sind; sie führten zu der mitgeteilten vereinfachten Dar

¹⁾ a. a. O. S. 237.

stellungsmethode und klärten die Verhältnisse bei der Reduktion des Naphthalins endgültig auf.

Im Folgenden wurden je 5 g über die Quecksilberverbindung gereinigtes Δ^2 -Dihydro-naphthalin mit Natriumäthylat-Lösung verschiedener Konzentration im offenen Gefäß oder im Einschmelzrohr erhitzt; bei kürzer dauernden Versuchen wurde in diesem letzteren Fall das Rohr in den vorgeheizten Petroleum-Schießofen geschoben und aus dem heißen Ofen herausgenommen.

Die Versuche sind stets in der gleichen Weise aufgearbeitet worden: Wir füllten die alkoholische Lösung mit Wasser, nahmen nach dem Ansäuern in Äther auf, schüttelten gelösten Alkohol sorgfältig mit Wasser aus und konzentrierten auf ca. 100 ccm. Diese ätherische Lösung wurde dann mit Mercuriacetat (15 g in 100 ccm Wasser) 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet, gewogen und mit ca. 100 ccm thiophen-freiem Benzol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Das auskristallisierte Additionsprodukt des Δ^2 -Isomeren und das in der Hülse verbleibende Quecksilberoxydulacetat geben ein Maß für die mehr oder weniger weit vorgesetzte Umlagerung. Dabei ist aber für quantitative Schlüsse zu berücksichtigen, daß bei 24-stündiger Behandlung wohl die Bildung der Additionsverbindung des Δ^2 -Isomeren, nicht aber die Oxydation von Δ^1 -Dihydro-naphthalin bereits vollständig ist¹⁾, so daß unveränderte Anteile des letzteren noch im Äther gelöst bleiben; zu ihrer Bestimmung muß die Behandlung mit Quecksilberacetat länger (über 36 Stdn.) fortgesetzt oder, bequemer, das unangegriffene Δ^1 -Dihydro-naphthalin durch Bromtitration bestimmt werden. Die ätherischen, mit Quecksilberacetat geschüttelten Lösungen wurden daher mit Natronlauge entsäuert — dabei färben sie sich schwach rötlich und scheiden wenig eines schwarzen Niederschlags ab — über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zu Trockne gebracht. Niedrig siedender Petroläther (Sdp. 20—40°) löst den unangegriffenen Kohlenwasserstoff, der, roh gewogen, mit Brom titriert und stets durch Schmelzpunkt und Mischprobe seines Dibromids als Δ^1 -Dihydro-naphthalin identifiziert wurde. Ungelöst bleibt das gebildete Glykol²⁾, dem bei unvollständiger Umlagerung geringe Mengen einer zweiten, dem Δ^2 -Isomeren angehörigen Quecksilberverbindung beigemengt sind³⁾. Durch Aufnehmen in Benzol wird es davon getrennt.

¹⁾ B. 46, 237 [1913].

²⁾ Siehe folgende Abhandlung, S. 68.

³⁾ Wir beobachteten diese Verbindung stets bei der Darstellung des Additionsprodukts aus Δ^2 -Dihydro-naphthalin und Quecksilberacetat. Ihre Menge ist sehr gering (0.25 g aus 20 g Kohlenwasserstoff). Sie bleibt im

Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt¹⁾.

	Äthylat		Erhitzung		Hg-Verbindung		Δ^1 -Dihydro-naphthalin		
	Menge ccm	Konz. %	Dauer	Temp. °	roh	Benzol- unlös.	lös.	roh g	Gehalt %
1.	15	5	30'	130—140	6	5½	—	2.5	77
2.	30	5	60'	87 ²⁾)	15	0.15	14.8 ²⁾)	—	—
3.	30	10	60'	100—105 ²⁾)	5½	5½	—	2 ¹ / ₂	82
4.	30	5	60'	100—105	9	1½	6½ ³⁾)	0.9	81
5.	10 Tropfen Triäthylamin		65'	130—140	13	0.1	11.5 ³⁾)	—	—

Die geringen, bei den Versuchen 2 und 5 isolierten Mengen Oxydulacetat möchten wir nicht im Sinne beginnender Umlagerung deuten. Auch bei der erneuten Behandlung von ganz reinem, bereits über die Quecksilberverbindung gereinigtem Δ^2 -Dihydro-naphthalin mit Quecksilberacetat treten regelmäßig geringe Mengen Oxydulacetat, 0.3—0.35 g auf 10 g Kohlenwasserstoff, auf, die sicher nicht durch erneute Umlagerung, sondern wohl durch eine minimale Oxydation auch des Δ^2 -Isomeren entstanden sind, aber zur Vorsicht zwingen, wenn es sich um den Nachweis nur kleiner Mengen des Δ^1 -Isomeren in Gemengen handelt. Dagegen kann die zweite, oben erwähnte Quecksilberverbindung des Δ^2 -Dihydro-naphthalins vernachlässigt werden.

Da, wie wir uns durch Kontrollversuche überzeugten, weder reiner Äther, noch seine Lösungen von Naphthalin und reinem Tetrahydro-naphthalin mit wäßriger Quecksilberacetat-Lösung unter diesen Bedingungen Niederschläge geben, wenn man etwas freie Essigsäure zusetzt⁴⁾, den Nachweis der beiden Dihydro-naphthaline demnach nicht stören, ließ sich durch diese Methode auch ein etwas besserer Einblick in die Zusammensetzung des nach Bamberger und Lodter dargestellten Dihydro-naphthalins gewinnen. Wir erhielten aus 20 g in der Regel 40 g umkristallisierte Quecksilberverbindung des Δ^2 -Iso-

Äther gelöst und kann im Rückstand mit Petroläther von unangegriffenem Kohlenwasserstoff getrennt werden. Weiße kleine Kräställchen aus Benzol. Schmp. 189° unter Gasentwicklung, zu einer trüben Schmelze, die rasch wieder erstarrt. Trübe löslich in kalter Natronlauge; dabei tritt ein eigen-tümlicher, an Isonitril erinnernder Geruch auf; mit verd. Essigsäure entsteht eine im Überschuß lösliche Fällung. Konz. Salzsäure zersetzt unter Abscheidung eines nach Δ^2 -Dihydro-naphthalin riechenden Öls, das bei Zimmertemperatur krystallisiert.

1) Weitere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von Leo Lemmel.

2) Siedepunkt der Lösung (Thermometer i. d. Fl.). ³⁾ Schmp 122—123°.

4) Ohne diesen Zusatz beobachteten wir schon mit reinem Äther Bildung von Quecksilberoxyd; bei Gegenwart eines der beiden Dihydro-derivate wird Essigsäure durch die Reaktion gebildet.

meren, die auf Grund von Ausbeute-Bestimmungen mit reinem Kohlenwasserstoff einen Gehalt von 80% an reinem Δ^2 -Dihydro-naphthalin ergeben; dem entspricht die Menge der Substanz, die mit Quecksilberacetat nicht in Reaktion tritt (ca. 4 g) und in der ätherischen Lösung bleibt. Daneben erhielten wir im Durchschnitt 2 g Quecksilberoxydulacetat (die Werte schwanken bei den einzelnen Versuchen von 15—25 g). Berücksichtigt man die im voranstehenden gemachten Einwände, und nimmt man die Erfahrungen aus den Versuchen der Tabelle hinzu, wonach in 24 Stdn. rund $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Δ^1 -Dihydro-naphthalins oxydiert sind, so läßt sich der Gehalt des rohen Dihydro-naphthalins an dem Δ^1 -Isomeren auf etwa 5% schätzen. Damit scheint im Einklang zu stehen, daß wir in den zu präparativen Zwecken vollständig umgelagerten Rohprodukten durch die Bromtitration mehr Δ^1 -Dihydro-naphthalin feststellen konnten, als ihrem Gehalt an dem Δ^2 -Isomeren entsprach¹⁾. Das nach dieser vereinfachten, in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Vorschrift dargestellte rohe Δ^1 -Dihydro-naphthalin liefert nur unlösliche Quecksilberverbindung, ist also frei von Δ^2 -Dihydro naphthalin.

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

12 g in 200 ccm Alkohol und 65 ccm Wasser werden nach Zugabe von 5 ccm Palladiumsol²⁾ mit Wasserstoff unter Druck geschüttelt. Wir verwendeten eine früher³⁾ beschriebene einfache Apparatur; den Druck hielten wir zwischen zwei und einer Atmosphäre. Die Absorption war nach $\frac{1}{2}$ Stdn. beendet und kam auch auf Zusatz von frischem Katalysator nicht erneut in Gang. Das in üblicher Weise mit Äther isolierte Hydrierungsprodukt ist ein fast geruchloses Öl, das auch beim längeren Stehen farblos bleibt. Permanganat wird von der alkoholischen Lösung nicht momentan entfärbt; ebenso verbält sich die Chloroform-Lösung gegen Brom. In beiden Fällen tritt erst nach einem Stehen Reaktion ein. Die ätherische Lösung hatte bei 8-stündigem Schütteln mit schwach essigsaurer, wäßriger Quecksilberacetat-Lösung keinen Niederschlag gebildet. Sdp.₂₁: 96°. Über die physikalischen und optischen Konstanten eines so dargestellten Präparats hat Hr. v. Auwers berichtet⁴⁾.

Die Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol ist bereits von uns⁵⁾ beschrieben worden. Sie ist theoretisch wichtig, lieferte aber nur ein unreines Produkt, das noch Dihydro-derivat enthielt. Wir haben das damals mitgeteilte Ergebnis der Brom-Titration nachträglich durch das Verhalten des Präparats gegen Quecksilberacetat (Bildung von Oxydulacetat) bestätigt.

¹⁾ Vergl. S. 32.

²⁾ Nach Skita, B. 45, 3579 [1912]. ³⁾ A. 393, 290 [1912].

⁴⁾ a. a. O. ⁵⁾ B. 46, 240 [1913].

Unterschiede in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme gegenüber dem Δ^2 -Dihydro-naphthalin, das sich in genau gleicher Weise mit Palladium reduzieren läßt, haben wir nicht feststellen können; die verwendete Apparatur ist dafür auch wenig geeignet.

**4. Fritz Straus und August Rohrbacher:
Überführung von Δ^1 -Dihydro-naphthalin in alicyclische Substitutionssprodukte des Tetrahydro-naphthalins.**

[4. Mitteilung¹⁾ über Δ^1 -Dihydro-naphthalin, aus dem Chemischen Institut der ehem. deutschen Universität Straßburg i. Els. und dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 16. Februar von F. Straus.)

(Eingegangen am 11. Oktober 1920.)

Im Anschluß an die Auffindung des Δ^1 -Dihydro-naphthalins hatten wir vor längerer Zeit²⁾ begonnen, das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei Additionsreaktionen näher zu untersuchen. Es sollte einmal durch einen Vergleich der beiden isomeren Dihydro-derivate festgestellt werden, inwieweit die Unterschiede im Verhalten der Allyl- und Propenyl-benzole, die sich nach den Leitsätzen von Bamberger³⁾ über die Eigenschaften partiell hydrierter Naphthalin-Abkömmlinge erwarten lassen, wiederkehren. Soweit Ergebnisse in dieser Richtung schon vorliegen, sind sie in den früheren Mitteilungen enthalten, die baldmöglichst weitergeführt werden sollen. Weiterhin gehören aber die Additionsprodukte aus Δ^1 -Dihydro-naphthalin und ihre Umsetzungsprodukte zur Klasse der alicyclischen, in 1.2-Stellung substituierten Tetrahydro-1.2.3.4-naphthaline, die bis jetzt nicht zugänglich waren. Bei ihnen ist ebenfalls zu prüfen, ob durch die geänderte Stellung der Substituenten zum Benzolkern Änderungen in ihrem Verhalten bedingt werden, die den Erfahrungen bei analog gebauten Benzol-Derivaten mit offener Seitenkette entsprechen, und wieweit sich nicht doch feinere Ein-

¹⁾ 3. Mitteilung: B. 54, 25 [1921].

²⁾ Die hier mitgeteilten Versuche waren im Sommer 1914 in der Hauptsache abgeschlossen; ihre Mitteilung hat sich lange verzögert, weil mir Notizen und Präparate nicht zugänglich waren. Ein Teil, der noch in Gemeinschaft mit Dr. Leo Lemmel ausgeführt wurde, ist im Versuchsteil kenntlich gemacht. Soweit die Versuche späterhin von mir überprüft und in einigem ergänzt wurden, bin ich von Hrn. Dr. W. Böhm unterstützt worden, dem ich für seine Mitarbeit danke.

Straus.

³⁾ A. 257, 13 u. f. [1890].