

Unterschiede in der Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme gegenüber dem  $\Delta^2$ -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 $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin in alicyclische Substitutionsprodukte des Tetrahydro-naphthalins.

[4. Mitteilung<sup>1)</sup> über  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin, aus dem Chemischen Institut der chem. 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  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins hatten wir vor längerer Zeit<sup>2)</sup> 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 Bamberger<sup>3)</sup> 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  $\Delta^1$ -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 Benzol-Kern 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-

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: B. 54, 25 [1921].

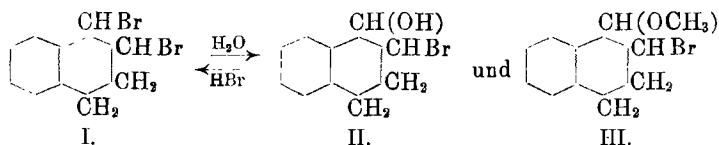
<sup>2)</sup> Die hier mitgeteilten Versuche waren im Sommer 1914 in der Hauptsache abgeschlossen; ihre Mitteilung hat sich lange verzögert, weil mir Notizen und Präparate nicht zugänglich waren. Ein Teil, der noch in Gemeinschaft mit Dr. Leo Lemmel ausgeführt wurde, ist im Versuchsteil kenntlich gemacht. 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.

<sup>3)</sup> A. 257, 13 u. f. [1890].

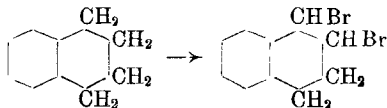
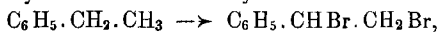
flüsse des Ringschlusses bemerkbar machen. Es war zu erwarten, daß dabei auch manche bisher unbefriedigte präparative Wünsche sich erfüllen lassen würden<sup>1)</sup>.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente das früher beschriebene<sup>2)</sup> Dibromid des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins: Das  $\alpha$ -ständige der beiden Bromatome kann man leicht und glatt mit Wasser und Methylalkohol in Reaktion bringen und 1-Oxy- bzw. 1-Methoxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] erhalten; ebenso leicht wird aus dem Alkohol mit Bromwasserstoff das Bromid zurückgebildet:



Das Dibromid muß mit dem [1.2-Dibrom-propyl]-benzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , verglichen werden. Die leichte Austauschbarkeit des in 1-Stellung befindlichen Bromatoms ist nun bei zahlreichen Abkömmlingen dieses Bromids besonders dann beobachtet worden, wenn, wie bei den Dibromiden von Anethol, Isosafrol oder Isoeugenol-alkyläther, die Parastelle zur Seitenkette durch Alkoxy substituiert ist<sup>3)</sup>. Das 1-Phenyl-propylenbromid selbst reagiert träger, wenn auch der Unterschied nur graduell ist, kann z. B., ebenso wie das ihm ähnliche Styrol-dibromid, unverändert aus Alkohol umkrySTALLISIERT werden. Danach scheint im Tetrahydro-naphthalin der Ring-

<sup>1)</sup> In dieser Richtung dürfte das  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin als Ausgangsmaterial von dem inzwischen technisch zugänglich gewordenen Tetrahydro-naphthalin (Tetralin) in vielen Fällen überholt werden. So entsteht nach einem kürzlich veröffentlichten Patent von J. v. Braun (C. 1920, I 241) [Dihydro-naphthalin]-dibromid auch durch Substitution aus Tetralin, analog der Bildung des Styrol-bromids aus Äthyl-benzol:

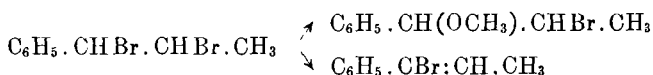


Damit ist ein neuer und zweifellos sehr bequemer Weg zu den Abkömmlingen des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins erschlossen. Die Ausbeuten sind jedoch nach unsern Erfahrungen, auf das Brom bezogen, vorerst keine sehr guten, und es erscheint, solange der Brompreis derart hoch ist, fraglich, welchem Verfahren man den Vorzug geben wird.

<sup>2)</sup> B. 46, 237 [1913].

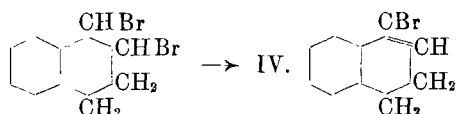
<sup>3)</sup> Vergl. z. B. B. 37, 1128 [1904]; 38, 3464 [1905].

schluß der Seitenkette doch nicht ganz ohne Bedeutung zu sein und auf die Bindungsverhältnisse der 1-Stellung eine ähnliche Wirkung auszuüben, wie sie sonst einem reaktionsfördernden *para*-Substituenten zukommt; die von Hell und Bauer vorgeschlagene Einteilung der Phenyl-[propylen-dibromide]<sup>1)</sup> würde das 1.2-Dibrom-[tetrahydronaphthalin] daher in die Gruppe 3 zuteilen. Ähnliches muß aus dem Verhalten der Dibromide gegen Natriumäthylat-Lösung geschlossen werden. Nach den Beobachtungen von Hell und Höring<sup>2)</sup> tritt von den beiden möglichen Reaktionen:



die Abspaltung von Bromwasserstoff umso mehr in den Vordergrund, je weniger reaktionfähig das Brom in 1-Stellung ist, so daß z. B. aus Phenyl-propylenbromid selbst ausschließlich das ungesättigte Bromid gebildet wird<sup>3)</sup>. Das gebromte Tetrahydro-naphthalin liefert nun bei der Reaktion ein Gemisch, in dem der Methyläther überwiegt.

Die Bildung eines ungesättigten Bromids:



wurde einigermaßen glatt durch einfaches Erhitzen des Dibromids unter vermindertem Druck erreicht; nur ein kleiner Teil zerfällt hierbei in Brom und 1-Dihydro-naphthalin. Das Bromid ist ein autoxydables<sup>4)</sup> Öl von eigentümlichem Geruch. Die Formel eines 1-Brom-[1-dihydro-naphthalins] muß ihm nach Analogie mit dem Zerfall der Styrol-dibromide zugeschrieben werden und entspricht den  $\alpha$ -Halogen-styrolen.

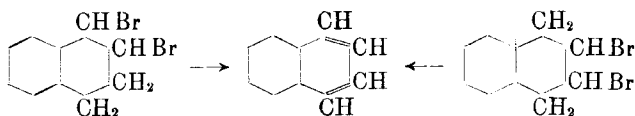
Schwerer zu verstehen ist dabei die Bildung geringer Mengen Naphthalin, die in viel stärkerem Maße auch bei der Bromwasserstoff-Abspaltung mit Natriumäthylat-Lösung stets beobachtet wurde. Diese Rückbildung von Naphthalin durch zweimaligen Austritt von Bromwasserstoff:

<sup>1)</sup> B. 37, 1129 [1904].

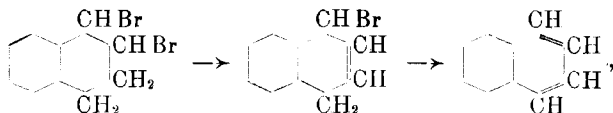
<sup>2)</sup> B. 38, 3465 [1905]. Die so entstehenden ungesättigten Bromide sind zweifellos 1- und nicht 2-Brom-[phenyl-propylene], worauf auch Hell (B. 36, 1185 [1903]) später hingewiesen hat.

<sup>3)</sup> B. 36, 1184 [1903].

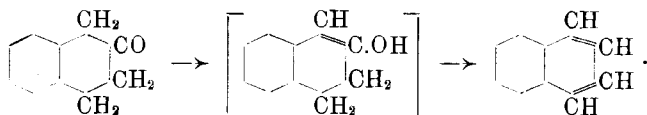
<sup>4)</sup> Über autoxydable 1-Phenyl-1-brom-propylene vergl. Hell, B. 36, 205 [1903].



ist bei dem 2.3-Dibrom-[tetrahydro-naphthalin], dem Dibromid des  $\Delta^2$ -Dihydro-naphthalins, die Hauptreaktion, und aus der symmetrischen Stellung der beiden Bromatome in 2-Stellung zum Benzolkern leicht zu erklären; sie tritt dort sogar derart in den Vordergrund, daß eine teilweise Eliminierung des Broms durch Austausch oder Abspaltung nicht gelingt, und eine Verbindung, die dem besprochenen Bromhydrin entspricht, nur durch Addition ungleichartiger Addenden an den ungesättigten Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann<sup>1)</sup>. Aus dem 1.2-Dibrom-derivat könnte Naphthalin-Bildung nur so erfolgen, daß das erste Molekül Bromwasserstoff zum Teil nach dem Kohlenstoffatom 3 austritt und ein unbekanntes Hydrobromid des Naphthalins durch Bromwasserstoff-Verlust aus 1.4-Stellung den Übergang vermittelt:



oder es müßte ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff, ein ringförmiges Allen oder Acetylen als Zwischenprodukt entstehen, das sich sofort in Naphthalin umlagert. Aus Abkömmlingen des [1.2-Dibrompropyl]-benzols sind in einzelnen Fällen solche doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom Allen-Typus erhalten worden<sup>2)</sup>. Gleiche Erwägungen gelten für den von Bamberger<sup>3)</sup> beschriebenen Zerfall des  $\beta$ -Keto-[tetrahydro-naphthalins] in Wasser und Naphthalin, den vielleicht eine Enolform vermittelt.

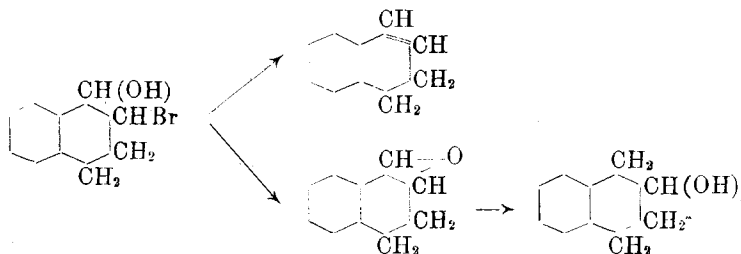


Wir haben es im vorliegenden Fall für wünschenswert gehalten, bei den Austauschreaktionen die Stellung des neu eingetretenen Substituenten auch unabhängig von allen Analogieschlüssen festzulegen, und haben den Beweis für das Hydroxyl im Bromhydrin II geführt. Anfänglich sind manche unerwartete Schwierigkeiten aufgetreten, als wir versuchten, zunächst das Bromatom gegen Wasserstoff auszutauschen. Entweder sind, wie z. B. von Zink in Alkohol oder

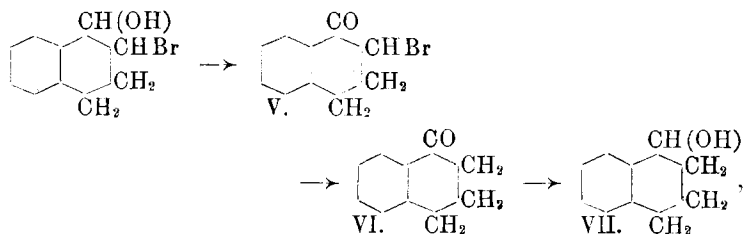
<sup>1)</sup> A. 288, 80 [1895].    <sup>2)</sup> B. 36, 1185 [1903].

<sup>3)</sup> A. 288, 114 [1895].

Eisessig, beide Substituenten ohne Ersatz herausgenommen worden unter Rückbildung von  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin, oder es entstand überraschend  $\beta$ -Oxy-[tetrahydro-naphthalin], das, wie wir nachweisen konnten, über das später zu besprechende Äthylenoxyd gebildet wird<sup>1)</sup> und zu gefährlichen Fehlschlüssen verleiten kann:



Schließlich hat eine Folge von Reaktionen zum Ziel geführt, die in den folgenden Formeln dargestellt ist und die sehr glatt verläuft:



sie führt zum  $\alpha$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] (VI.), das bisher nur als Oxim<sup>2)</sup> beschrieben ist und auf diesem Wege zum ersten Male rein erhalten werden konnte; das Keton ist ein farbloses Öl, das in seinem Geruch an Cyclohexanon erinnert. Auch die Darstellung des  $\alpha$ -Oxy-[tetrahydro-naphthalins] (VII.), des alicyclischen Tetrahydro- $\alpha$ -naphthols, füllt eine fühlbare Lücke aus, da es durch direkte Reduktion aus  $\alpha$ -Naphthol nicht erhalten werden kann<sup>3)</sup>; die Reduktion des Ketons bietet nach der von Klages<sup>4)</sup> für Acetophenon und seine Homologen ausgearbeiteten Methode mit Natrium und Alkohol keine Schwierigkeit. Das interessanteste Umwandlungsprodukt des Bromhydrins scheint aber das gebromte Keton V darzustellen, das

<sup>1)</sup> Über ähnliche Erfahrungen bei der Reduktion von Styrol-oxyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ , vergl. C. r. 146, 698 [1908].



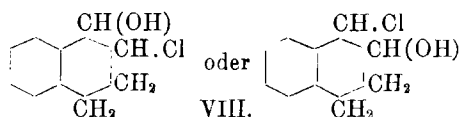
<sup>2)</sup> Soc. 75, 144 [1899].

<sup>3)</sup> Neuerdings scheint seine Darstellung durch katalytische Reduktion des  $\alpha$ -Naphthols gelungen zu sein, siehe G. Schröter und K. Thomas, H. 101, 266 Anm. [1918].

<sup>4)</sup> B. 31, 998 [1898].

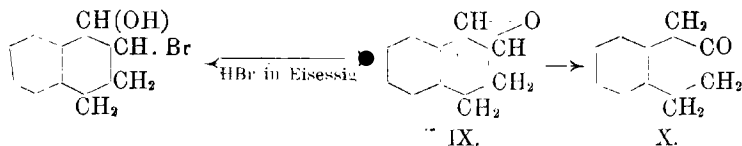
dem Phenacylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , in seiner Struktur entspricht und die Umsetzungen dieses so reaktionsfähigen Bromids erwarten läßt; besonders bei der Einwirkung von Alkalien und Basen sind wir auf sehr merkwürdige Beobachtungen gestoßen, die weiter verfolgt werden sollen. Das gebromte Keton entsteht unter genau einzuhaltenen Bedingungen sehr glatt, läßt sich bei niederem Druck durch Destillation reinigen und ist ein ziemlich empfindlicher, äußerst stechend riechender Körper, der die Haut stark angreift.

Die Darstellung von Halogenhydrinen kann natürlich auch beim  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin mit unterhalogeniger Säure erfolgen<sup>1)</sup>; nach zahlreichen Erfahrungen bei  $\Delta^1$ -Styrolen sollte dabei das Hydroxyl an den  $\alpha$ -Kohlenstoff treten. Wir haben so ein Chlorhydrin:



dargestellt, die Stellung der Substituenten aber nicht exakt bewiesen. Das Jodhydrin, über das ebenfalls einige orientierende Versuche mitgeteilt werden, ist kürzlich von Tiffeneau<sup>2)</sup> rein erhalten worden.

Das 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] läßt sich mit alkoholischem Kali quantitativ in das Oxyd des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins (IX.) überführen:



Das Oxyd ist ein niedrig schmelzender, destillierbarer Körper, riecht ausgesprochen naphthalin-ähnlich und ist nicht übermäßig beständig. Es zeigt große Neigung, in feste, harzige Produkte überzugehen, die nicht näher untersucht worden sind und in denen wir Polymerisationsprodukte vermuten; die Umwandlung erfolgt schon bei der Destillation unter nicht sehr stark vermindertem Druck, häufig auch durch unkontrollierbare katalytische Einflüsse, auch durch Säuren und zwar besonders dann, wenn das Oxyd in dem Medium nicht gelöst ist. Die Rückbildung des Bromhydrins ist in Eisessig-Lösung gelegentlich glatt gelungen, die Bedingungen haben aber nicht immer mit Sicherheit getroffen werden können; jedenfalls tritt diese für das 2.3-Oxyd besonders charakteristische Aufspaltung des Oxydrings hier gegenüber anderen Umwandlungen zurück. Das Oxyd

<sup>1)</sup> A. 288, 80 [1895].

<sup>2)</sup> C. r. 170, 465 [1920].

des  $\Delta^2$ -Dihydro-naphthalins<sup>1)</sup> ist allgemein viel stabiler und läßt sich z. B. unzersetzt bei gewöhnlichem Druck destillieren; durch die geänderte Stellung der Oxydgruppe zum Benzolkern werden diese Unterschiede hinreichend erklärt. Aber auch die zahlreichen, über Oxyde der  $\Delta^1$ -Styrole vorliegenden Literaturangaben<sup>2)</sup> lassen diese Verbindungen viel weniger veränderlich erscheinen, so daß hier wieder ein Einfluß des Ringschlusses der Seitenkette sich bemerkbar zu machen scheint.

Damit wird dann auch weiterhin zusammenhängen, daß die molekulare Umlagerung des Oxyds<sup>3)</sup> zu  $\beta$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] (IX.  $\rightarrow$  X.) nicht sehr glatt gelingt, da die Umwandlung des Oxyds unter sonst dafür geeigneten Bedingungen, wie Kochen mit Bisulfit, wäßrigen Säuren u. a., häufig in die Richtung der Polymerisation gedrängt wird. Am besten hat sich Einleiten von Salzsäure in die Petroläther-Lösung des Oxyds bewährt. Die Einwirkung verläuft sehr energisch unter starker Wärmeentwicklung. Die Ausbeute an reinem Keton erreicht 50—60%; die gebildeten Nebenprodukte sind im einzelnen nicht aufgeklärt worden. Immerhin bildet dieses Verfahren den bisher bequemsten Weg für die Darstellung dieses Ketons, das schon Bamberger<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Chinolin auf das 2-Oxy-3-chlor-[tetrahydro-naphthalin] erhalten hat. Wir haben diese Methode, nur unter Ersatz des Chinolins durch Pyridin, auf das 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] angewandt und in guter Ausbeute ein Gemisch der beiden Keto-[tetrahydro-naphthaline] erhalten, das sich durch das verschiedene Verhalten der Ketone gegen Bisulfit leicht trennen ließ, und in dem das  $\alpha$ -Isomere überwog. Offenbar laufen hier zwei Reaktionen nebeneinander her, die bei dem 2,3-Derivat zu identischen Endprodukten führen, und von denen nur die eine eine Umlagerung primär gebildeten Oxyds darstellt (s. S. 47).

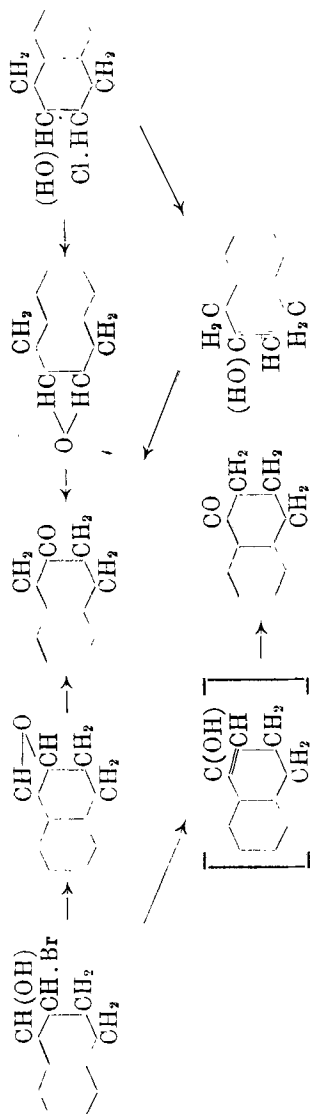
Das  $\beta$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] scheint Eigenschaften zu besitzen, die das Formelbild nicht ohne weiteres voraussehen läßt; auffallend ist schon die Unbeständigkeit des freien Ketons und seiner Derivate, wie des Oxims und Phenyl-hydrazons, am merkwürdigsten aber wohl die leichte Autoxydierbarkeit in alkalischer Lösung, die zu tief indigoblauen Lösungen führt, denen gelbrot gefärbte, leicht veränderliche Säuren zugrunde zu liegen scheinen.

<sup>1)</sup> A. 288, 89 [1895].

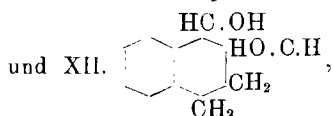
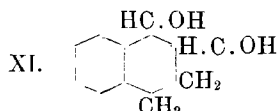
<sup>2)</sup> s. u. a. C. r. 140, 1597 [1905]; 146, 697 [1908]; 145, 406 [1908]; B. 38, 3477 [1905].

<sup>3)</sup> Über die Bildung von Hydrinden- $\alpha$ -carbonsäurealdehyd aus dem Jodhydrin vergl. Tiffeneau, C. r. 170, 465 [1920].

<sup>4)</sup> A. 288, 114 [1895].



Um die beiden stereoisomeren Formen des 1,2-Dioxy-[tetrahydro-naphthalins]:



zu gewinnen, kann man die Angaben von Leroux<sup>1)</sup> über die Darstellung der korrespondierenden 2,3-Glykole fast wörtlich übernehmen. Die eine Form entsteht, wohl über das Äthylenoxyd, bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali auf das Bromhydrin, ein Gemenge der Acetate beider Glykole bei der Umsetzung des Dibromids in Eisessiglösung mit essigsauen Salzen (s. S.48). Bei seiner Aufarbeitung wird auch in diesem Fall zunächst eine dritte, durch Krystallisation nicht trennbare Mischform der beiden Stereoisomeren erhalten, die, wie von Leroux angegeben, nur nach Überführung in ihr Acetat zerlegt und als Gemenge erwiesen werden kann. Die experimentelle Durchführung ist im einzelnen trotzdem recht mühsam gewesen. Daß der Verlauf dieser Umsetzungen von der Stellung der Substituenten zum Benzolkern nicht merklich beein-

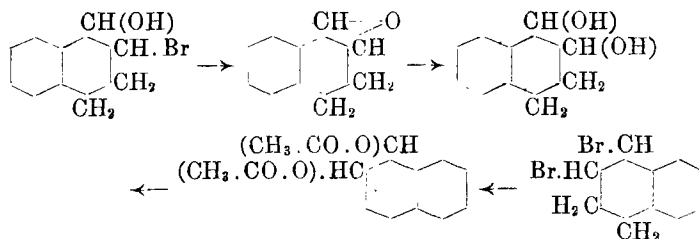
flußt wird, bestätigt auch das analoge Verhalten der entsprechenden Abkömmlinge des Perhydro-naphthalins<sup>2)</sup>. Auf Grund der Kenntnis der beiden reinen Glykole hat sich dann auch leicht nachweisen lassen, daß bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf 1,2-Dihydro-

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 21, 458 [1910].

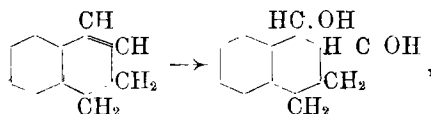
<sup>2)</sup> Leroux, a. a. O. S. 501.



naphthalin<sup>1)</sup> ein Gemenge damit identischer Verbindungen erhalten wird.



Die Verteilung der Raumformeln auf die nach den beiden Methoden erhältlichen Glykole, scheint aber geändert werden zu müssen. Leroux<sup>2)</sup> hat allgemein die Formen, die aus den Bromhydrinen entstehen, als *cis-cis*-Formen (XI.) angesprochen, weil sie letzten Endes durch Aufspaltung des Oxydringes gebildet werden. Die Oxydation des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins mit Permanganat, die früher<sup>3)</sup> nur auf ihr Endprodukt, die Hydrozimt-*o*-carbonsäure, hingeleitet wurde, läßt sich nun bei einem völlig einheitlichen Glykol festhalten:

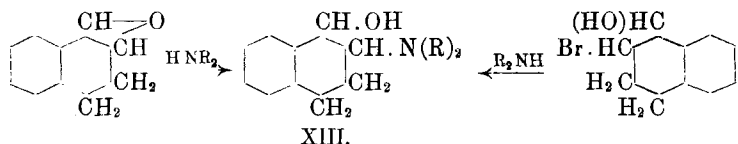


das sich mit der *cis-trans*-Form XII. nach Leroux identisch erwies; das Isomere war auch nicht in Spuren aufzufinden. Da die beiden Glykole durch Krystallisation nicht zu trennen sind, bliebe nur die sehr unwahrscheinliche Annahme, daß die eine Form wesentlich rascher weiter oxydiert worden ist und sich in den Nebenprodukten findet. Die Hydroxylierung mit Permanganat ist neben der Wasserstoff-Addition<sup>4)</sup> die einzige Additionsreaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die nach den bisherigen Erfahrungen stereochemisch eindeutig verläuft und zu *cis-cis*-Derivaten führt. Wir möchten sie daher für beweiskräftiger halten als die Spaltung des Oxydrings und zunächst bei den 1,2-Dioxy-[tetrahydro-naphthalinen] die aus dem Bromhydrin entstehende hochschmelzende Form als *cis-trans*-Form XII., das durch doppelte Umsetzung mit essigsauren Salzen aus dem Bromid gebildete, niedriger schmelzende Isomere als *cis-cis*-Form XI. ansprechen. Für die anderen von Leroux untersuchten Fälle dürfte die gleiche Annahme sehr wahrscheinlich sein.

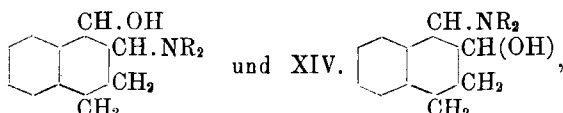
<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung. <sup>2)</sup> a. a. O., S. 511, 521.

<sup>3)</sup> B. 46, 239 [1913]. <sup>4)</sup> Vergl. F. Straus, A. 342, 205 [1905].

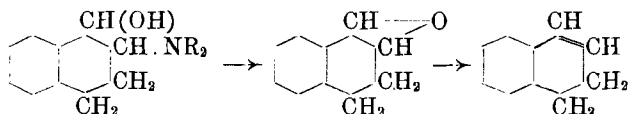
Wird das Oxyd des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins mit primären oder sekundären Basen umgesetzt, so entstehen Amino-alkohole, die auch direkt aus dem Bromhydrin erhalten werden können:



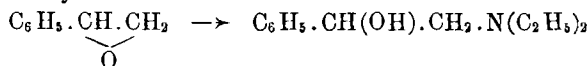
Die Bildung aus dem Äthylenoxyd ist nicht eindeutig und stellt zwei Formeln:



zur Wahl, zwischen denen auch die Entstehung aus dem Bromhydrin, da sie ebenfalls über das Oxyd als Zwischenstufe verläuft<sup>1)</sup>, nicht zu entscheiden gestattet. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Stellung des Hydroxyls einwandfrei festzulegen. Versuche, es in einem Fall durch Kochen mit Eisessig und Zink durch Wasserstoff zu ersetzen und zu Abkömmlingen des *al*-Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamins zu gelangen, waren erfolglos. An basischen Reaktionsprodukten wurde nur der unveränderte Amino-alkohol zurückerhalten; außerdem ließ sich  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin isolieren, das vermutlich wieder über das Oxyd entstanden ist, da auch die Bildung von  $\beta$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] nachzuweisen war:



Es wird vielleicht auch hier nötig sein, zuerst zum Amino-keton zu oxydieren und von diesem weiter zu gehen. Die oben angenommene Formel XIII, wonach der Oxydring sich unter Bildung eines 1-Oxy-2-amino-[tetrahydro-naphthalins] geöffnet hat, wird daher bis jetzt nur durch einen Analogieschluß mit dem Amino-alkohol aus Styrol-oxyd:

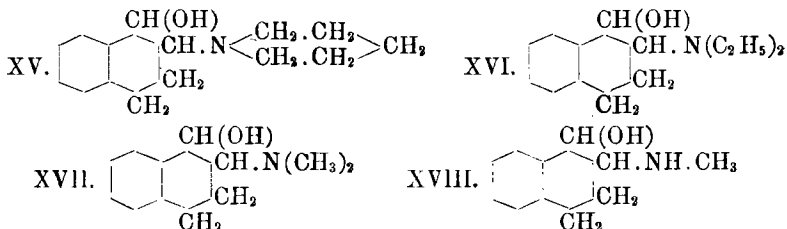


gestützt, wo Tiffeneau und Fourneau<sup>2)</sup> ein einwandfreier Beweis gelungen ist.

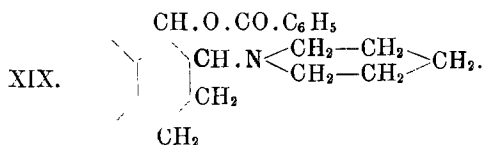
<sup>1)</sup> Tiffeneau und Fourneau, Bl. [4] 1, 556 [1907]; 13, 971 [1913].

<sup>2)</sup> a. a. O.

Die Umsetzung ist mit Piperidin, Diäthylamin, Mono- und Dimethylamin durchgeführt worden:



Die Amino-alkohole sind leicht zu reinigen und geben gut kristallisierende Salze; auch die Esterifizierung des Hydroxyls ist in einem Fall ohne Schwierigkeit gelungen:



Die pharmakologische Prüfung der neuen Amino-alkohole bietet in mehrfacher Beziehung<sup>1)</sup> besonderes Interesse. Hr. Dr. Hermann Wieland, dem wir dafür zu besonderem Danke verpflichtet sind, hat im Pharmakologischen Institut der Universität Straßburg zunächst das Chlorhydrat der Methylamino-Base XVIII. untersucht. Nach seinen Mitteilungen ist die Base für Frösche und Kaninchen sehr wenig giftig (10 mg wurden vom Frosch, 0.4 g von einem kleinen Kaninchen anstandslos ertragen). Sie hat leichte hypnotische Wirkung, die Empfindlichkeit gegen schmerzhaft Reize scheint etwas herabgesetzt. Als Nebenerscheinung wurden beim Kaninchen nach 0.4 g schwere, rasch vorübergehende Krämpfe beobachtet. Einfluß auf Herz und Atmung war nicht festzustellen. Versuche an einem durch Wärmestich hyperpyretischen Kaninchen ergaben keine Temperatur-herabsetzende Wirkung. Die Fortsetzung der Untersuchung, die durch die äußeren Verhältnisse unterbrochen wurde, kommt für uns bei den im Benzolkern nicht substituierten Amino-alkoholen vorerst nicht in Frage, da sie inzwischen von anderer Seite<sup>2)</sup> aufgenommen und bereits weit gefördert worden ist.

Die in der vorliegenden Arbeit neu beschriebenen Abkömmlinge des Tetrahydro-naphthalins geben einen ungefähren Anhalt, wie für analoge Abkömmlinge beider Dihydro-naphthaline der Schmelzpunkt durch die verschiedene Stellung der Substituenten im hydrierten

<sup>1)</sup> Vergl. u. a. B. 22, 777 [1889]; A. Pth. 73, 398 [1913].

<sup>2)</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. J. v. Braun.

Kern beeinflußt wird. Aus der kleinen tabellarischen Zusammenstellung ergibt sich, daß der Schmelzpunkts-Unterschied der beiden Kohlenwasserstoffe von rund  $30^{\circ}$  vielfach erhalten bleibt, und die 2.3-Derivate höher schmelzen. Dibromid und Piperidyl-alkin, die so auffallend aus der Reihe herausfallen, gehören vielleicht verschiedenen stereoisomeren Reihen an<sup>1)</sup>.

Substituenten	Schmp. für die Stellung der Substituenten in	
	1.2	2.3
Kohlenwasserstoff . .	$-9^{\circ}$	$24.5^{\circ}$
Dibromid . . . . .	$70-71^{\circ}$	$71.5-72^{\circ}$
Chlorhydrin . . . . .	$92^{\circ}$	$117.5^{\circ}$
<i>cis-trans</i> -Glykol . . .	$112-113^{\circ}$	$135^{\circ}$
<i>cis-cis</i> -Glykol . . . .	$101-102^{\circ}$	$120^{\circ}$
Äthylenoxyd . . . . .	$17-18^{\circ}$	$43.5^{\circ}$
Piperidyl-alkin . . . .	$73-74^{\circ}$	$46-48^{\circ 2)}$

### Versuche.

#### 1-Brom- $[\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin] (IV.) (L.)<sup>3)</sup>.

Für die Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff aus dem Dibromid eignete sich bis jetzt am besten die Zersetzung durch Hitze: 15 g  $[\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin]-dibromid werden unter Rückfluß zunächst bei 13 mm auf  $130^{\circ}$ , dann, wenn die erste Gasentwicklung in der braun gewordenen Flüssigkeit nachgelassen hat, unter Drucksteigerung auf 50 mm auf  $175^{\circ}$ , im ganzen 3 Stdn. erhitzt. Man destilliert im Vakuum das bis  $200^{\circ}$  übergehende (7 g) von einem gelben, halogenfreien, festen Rückstand ab, der sich aus Eisessig umkrystallisieren läßt, vorerst aber nicht weiter untersucht worden ist. Bei wiederholter Destillation siedet die Hauptmenge unter 17 mm bei  $144-146^{\circ}$ .

0.2505 g Sbst.: 0.5288 g  $\text{CO}_2$ , 0.0985 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2688 g Sbst.: 0.2429 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}$ . Ber. C 57.41, H 4.31, Br 38.28.

Gef. » 57.55, » 4.40, » 38.46.

Das Bromid bildet ein farbloses Öl, das sich beim Stehen dunkel färbte. Soda-alkalische Permanganatlösung wird von der alkoholischen Lösung momentan entfärbt. Brom in Schwefelkohlenstoff wird erst bei längerem Stehen und anscheinend nur unter Bromwasserstoff-Bildung verbraucht.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Leroux, a. a. O. S. 521. <sup>2)</sup> A. 288, 123 [1895].

<sup>3)</sup> Von Hrn. Dr. Leo Lemmel ausgeführte Versuche vergl. Anm. 2 zu S. 40.

Der Destillationsvorlauf (bis 130°) enthielt Naphthalin (Identifizierung ausgeschiedener Krystalle durch Mischprobe) und nach den Ergebnissen der Brom-Titration 40%  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin (Schmp. des Dibromids: 68—70°, Mischprobe). Neben einer Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff, die zu Naphthalin führt<sup>1)</sup>, findet demnach in geringem Maße auch Dissoziation in Brom und Dihydro-naphthalin statt, der offenbar auch der bromfreie gelbe Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt.

### 1-Methoxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] (III.) (L.).

10 g [ $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin]-dibromid werden mit 50 ccm Methylalkohol und 5 g Magnesiumcarbonat drei Stunden gekocht; man gießt die allmählich braun gewordene Lösung in angesäuertes Wasser, wobei die Farbe verschwindet, nimmt die ölige Fällung mit Äther auf und schüttelt den gelösten Alkohol mit Wasser gut aus. Das keton-ähnlich riechende, ölige Reaktionsprodukt (7.5 g) destilliert ohne Vor- und Nachlauf bei 154—156° (p = 13 mm).

0.3426 g Sbst.: 0.6855 g CO<sub>2</sub>, 0.1600 g H<sub>2</sub>O. — 0.2292 g Sbst.: 0.1797 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>OBr. Ber. C 54.77, H 5.40, Br 33.19.

Gef. » 54.58, » 5.23, » 33.36.

Das destillierte Öl hat einen ganz schwachen Estergeruch; es färbt sich beim Stehen von oben her allmählich gelb, dann braun.

Der Äther bildet auch das überwiegende Reaktionsprodukt, wenn man das Dibromid mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. 1-proz. Natriummethylat-Lösung 1 Stde. kocht. Daneben entsteht aber Naphthalin und, der Analyse nach zu schließen, etwas Mono-brom-[dihydro-naphthalin], das wegen seines ähnlichen Siedepunktes von dem im übrigen ganz konstant übergehenden Äther durch Destillation nicht zu trennen ist<sup>2)</sup>.

### 1-Oxy-2-chlor-[tetrahydro-naphthalin] (VIII.)

(Chlorhydrin des  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins).

3.5 g Chlorkalk (mit 80% wirksamem Chlor = 1.1 Mol.) wurden mit 100 ccm Eiswasser 24 Stdn. im Dunkeln digeriert, dann mit 3 g feingepulverter Borsäure versetzt und nach  $\frac{1}{2}$  Stde. von den ausgeschiedenen Boraten filtriert. Mit dieser Lösung schüttelten wir 4 g  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin 2 Stdn. auf der Maschine und erhielten eine mit einem gelblichen Öl durchtränkte Krystallmasse. Sie wurde scharf abgesaugt, mit niedrigsiedendem Petroläther gewaschen und

<sup>1)</sup> Vergl. d. theoret. Teil.

<sup>2)</sup> Einzelheiten vergl. bei Lemmel, Dissertat. S. 41.

durch Verreiben mit verd. Salpetersäure von beigemengten anorganischen Salzen befreit. Ausbeute 1.5 g. Spielend löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther. Aus 50-proz. Alkohol, besser aus Petroläther (Sdp. 40—60°), krystallisiert das Chlorhydrin in derben, glasklaren, zentimeterlangen, sehr spröden Nadeln. Schmp. 92° ohne Zersetzung.

0.1580 g Sbst.: 0.3803 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.2282 g Sbst.: 0.1824 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>OCl. Ber. C 65.74, H 6.08, Cl 19.42.

Gef. » 65.65, » 6.12, » 19.77.

Die als Nebenprodukt entstehenden gelblichen Öle sind nicht näher untersucht worden.

1-Oxy-2-brom-[tétrahydro-naphthalin] (II).  
(Bromhydrin des 1-Dihydro-naphthalins.)<sup>1)</sup>

Reines [1-Dihydro-naphthalin]-dibromid wird in dem 10-fachen Volumen Aceton gelöst, mit soviel Wasser versetzt, als ohne Trübung der Lösung möglich ist, und unter Zugabe seines halben Gewichtes an fein gepulvertem Magnesiumcarbonat 7—8 Stdn. bei 50—55° turbiniert. Man filtriert, destilliert die Hauptmenge des Acetons ab, fällt mit Wasser und wäscht das rasch erstarrte Bromhydrin mit Wasser, dann mit etwas Petroläther. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Spuren einer braunen, öligen Verunreinigung, die die Schleimhäute heftig angreift, vermutlich also Monobrom-aceton enthält, werden am besten durch Abpressen auf Ton entfernt.

Bequemer ist es, die wäßrige Acetonlösung des Dibromids unter Rückfluß 6 Stdn. zu kochen, auch kann dann etwas an Aceton gespart werden (auf 40 g Dibromid 300 ccm Aceton und 50 ccm Wasser); die lästige Brom-aceton-Bildung wird aber dadurch begünstigt, und das rohe Bromhydrin ist häufig bräunlich gefärbt.

Die abgeschiedenen Magnesiumsalze lassen sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit schlecht auswaschen und halten leicht etwas Bromhydrin zurück, das man als Rückstand beim Lösen in verd. Salzsäure am bequemsten gewinnt; die Aufarbeitung lohnt sich aber nur, wenn größere Mengen Dibromid verarbeitet worden sind.

<sup>1)</sup> Das Jodhydrin scheint sehr unbeständig zu sein. Wir versuchten seine Darstellung nach dem von Tiffeneau (A. ch. [8] 10, 186 [1907]) bei Styrolen verwendeten Verfahren, erhielten aus 6.5 g Kohlenwasserstoff auch 12 g eines bräunlich gefärbten, rasch krystallinisch erstarrenden Öls, das sich im evakuierten Exsiccator bald unter Gasentwicklung zu zersetzen begann und nach 24 Stdn. unter Jodabscheidung vollständig verschmiert war.

Das rohe Bromhydrin ist fast rein (Schmp. 109—110°); es ist spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Man erhält es aus einem Gemisch von 3 Vol. Benzol und 2 Vol. Petroläther (Sdp. 60—75°) in mehrere Millimeter langen, durchsichtigen, kantigen Nadeln, die in ihrem Habitus dem Chlorhydrin gleichen. Schmp. 111—112°. Auch verd. Alkohol eignet sich zur Reinigung.

0.1846 g Sbst.: 0.3568 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 0.2870 g Sbst.: 0.2376 g Ag Br.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O Br. Ber. C 52.85, H 4.88, Br. 35.22.

Gef. » 52.72, » 5.29, » 35.23.

Beim Einleiten von gasförmigem trockenem Bromwasserstoff in die gekühlte Benzollösung des Bromhydrins beobachtet man momentan Trübung durch Wasserbildung. Um die Umsetzung vollständig zu machen, gibt man geschmolzenes Bromcalcium zu, sättigt und läßt mehrere Stunden über dem Trockenmittel stehen, saugt dann den überschüssigen Bromwasserstoff ab, filtriert und bringt im Vakuum zur Trockne. [*1*-Dihydro-naphthalin]-dibromid hinterbleibt quantitativ und rein. Schmp. 69—70° (Mischprobe).

Mit Zinkstaub und Alkohol wird [*1*-Dihydro-naphthalin] zurückgebildet: 1 g Bromhydrin wurde mit 3 g verkupferten Zinkstaub in 15 ccm absolutem Alkohol 3 Stdn. gekocht. Das, wie üblich, mit Äther isolierte Reaktionsprodukt (0.69 g) war ein leichtbewegliches, stark nach dem Kohlenwasserstoff riechendes Öl, das in Chloroform-Lösung 88% der berechneten Brommenge aufnahm. Isoliert 0.85 g Dibromid. Schmp. (des Rohproduktes) 68—69° (Mischprobe).

[*1*-Dihydro-naphthalin] entstand ebenfalls ausschließlich, als wir 1 g Bromhydrin in 100 ccm Äther einen Tag lang mit überschüssigem amalgamiertem Aluminium in üblicher Weise reduzierten. Wir erhielten 0.5 g rohen Kohlenwasserstoff und bei der Bromierung (Bromverbrauch 80% der Theorie) 0.7 g Dibromid. Schmp. (des Rohproduktes) 67—69° (Mischprobe).

#### Tetrahydro-*β*-naphthol aus 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin].

In die Lösung von 18 g Bromhydrin in 600 ccm Äther wurden 30 g Natrium im Drahtform eingepreßt und durch allmähliche Zugabe von feuchtem Äther innerhalb 30 Stdn. verbraucht. Die ätherische Schicht enthielt 10.2 g eines farblosen, bromfreien Öls, das bei der Vakuum-Destillation glatt in zwei Fraktionen auseinanderfiel. 4 g waren reines [*1*-Dihydro-naphthalin], Sdp. 84—88°, und nahmen in Chloroform-Lösung die berechnete Brommenge auf. Schmp des Dibromids: 69—70° (Mischprobe). 5.5 g gingen fast rückstandslos

bei 138—142° als farbloses, zähes Öl über; bei nochmaliger Destillation unter 12 mm, bei der nur wenige Tropfen eines noch schwach nach Dihydro-naphthalin riechenden Vorlaufs abgetrennt wurden, lag der Siedepunkt bei 139—140°.

0.3204 g Sbst.: 0.9489 g CO<sub>2</sub>, 0.2370 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.16.

Gef. » 80.77, » 8.28.

Zur besseren Charakterisierung des Alkohols bedienten wir uns seines Phenyl-urethans, das mit 90 % Ausbeute erhalten wird, wenn man ihn mit der gleichen Gewichtsmenge Phenyl-*i*-cyanat 24 Stdn. in der Kälte stehen läßt und den völlig harten Krystallkuchen mit Petroläther verreibt. Prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen aus Petroläther (Sdp. 60—75°), die sich zu großen Warzen anordnen. Schmp. 98—99°.

0.1492 g Sbst.: 0.4190 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 7.85 ccm N (22.5°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.36, H 6.41, N 5.25.

Gef. » 76.59, » 6.81, » 5.27.

Das Urethan wurde durch Mischprobe mit dem Phenyl-urethan des *α*-Tetrahydro-*β*-naphthols identifiziert, das wir zum Vergleich auf die gleiche Weise aus einem nach der Vorschrift von Bamberger<sup>1)</sup> aus *β*-Naphthol erhaltenen Präparat des Alkohols (Sdp. 139—141°) darstellten. Schmp. 98—99°. Das Phenyl-urethan aus Tetrahydro-*α*-naphthol<sup>2)</sup> gibt eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Wird das Phenyl-urethan des Tetrahydro-*β*-naphthols am Rückflußkühler im Stickstoffstrom 3 Stdn. auf 185—200° gehalten, so hat es sich unter Kohlensäure-Abspaltung (Nachweis in einer mit Barythydrat beschickten Vorlage) zersetzt. Aus dem mit verd. Salzsäure versetzten Rückstand kann mit Äther reines 2<sup>1</sup>-Dihydro-naphthalin in fast theoretischer Menge isoliert werden (0.8 g aus 2 g). Schmp. des Dibromids: 68—69° (Mischprobe).

### 1-Keto-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] (V.).

Wir haben eine glatte Oxydation des Bromhydrins zu dem gebromten Keton nach vielen vergeblichen Versuchen nur auf die folgende Weise erreichen können: 10 g sehr fein gepulvertes Bromhydrin werden mit einer Lösung von 13.5 g Natriumbichromat (3 Mol.), 17 g konz. Schwefelsäure und 65 ccm Wasser heftig turbiniert. Die Einwirkung beginnt bei Zimmertemperatur und verrät sich durch schwache Erwärmung und den stechenden Geruch des gebildeten Brom-

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. S. 57.



ketons. Die Temperatur (im Außenbad gemessen) wird innerhalb zweier Stunden langsam auf 50—55° gesteigert, so zwei weitere Stunden konstant gehalten und schließlich noch während einer Stunde auf 65—70° gesteigert. Die Chromsäure ist nur unvollständig verbraucht. Das Reaktionsprodukt liegt als braunes Öl am Boden; man nimmt in Äther auf, schüttelt wiederholt mit Sodalösung durch, trocknet über geglühtem Natriumsulfat und erhält als Rückstand 9.5 g eines bräunlichen Öls, das bei  $\frac{1}{2}$ —1 mm Druck von 140—142° als schwach gelbliches Öl übergeht. Das Thermometer steigt bei der Destillation sofort auf 130°; hier beginnt ein bräunlicher Vorlauf von wenigen Tropfen überzugehen. Etwa gebildeter Bromwasserstoff wurde in einer mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert; seine Menge war gering.

Zur Analyse wurde ein zweimal destilliertes Präparat verwendet.

0.2255 g Sbst.: 0.4399 p CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 0.1215 g Ag Br.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O Br. Ber. C 53.33, H 4.03, Br 35.53.

Gef. » 53.20, » 4.46, » 35.39.

Das Keton ist bis jetzt nicht krystallisiert erhalten worden und war immer schwach gelblich gefärbt, wir möchten aber vorerst dahingestellt sein lassen, ob ihm diese Färbung auch in reinstem Zustand zukommt, besonders da es sich an der Luft nach einigen Tagen von oben her bräunt. Der Geruch ist sehr charakteristisch und äußerst stechend; der Dampf greift die Schleimhäute der Nase und der Augen stark an; auf der Haut bewirkt das Brom-keton schmerzhaftes Entzündungen.

Das Keton kann mit Wasser längere Zeit gekocht werden, ohne daß saure Reaktion eintritt; dagegen greifen Alkalien sehr rasch an und verändern das Keton je nach den Bedingungen in mannigfacher, und, wie es bis jetzt den Anschein hat, sehr interessanter Weise, zum Teil unter Bildung stark gefärbter Verbindungen. Das Gleiche gilt für die Umsetzung mit Aminbasen, die ebenfalls sehr leicht reagieren; in beiden Richtungen wird die Untersuchung, die aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte, fortgesetzt.

Oxim: Man löst 3 g Keton in Methylalkohol, gibt 2.5 g salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser zu und läßt die Lösung, die klar sein muß, 24 Stdn. stehen. Das Oxim wird von Wasser zunächst ölig gefällt, erstarrt aber rasch krystallinisch. Es krystallisiert aus Benzol-Petroläther (Sdp. 60—80°) in schönen farblosen Nadeln. Schmp. 136.5—137°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther.

0.1392 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 742.5 mm). — 0.1539 g Sbst.: 0.1211 g Ag Br.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ONBr. Ber. N 5.84, Br 33.31.

Gef. » 5.96, » 33.48.

1-Keto-[tetrahydro-naphthalin] aus 1-Keto-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] (VI).

10.5 g Brom-keton wurden mit 100 ccm absol. Alkohol und 25 g frisch verkuipfitem Zinkstaub 4 Stdn. gekocht. Die Lösung wurde filtriert und der nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibende ölige Rückstand mit Dampf übergetrieben und mit Äther isoliert. Ausbeute 6 g = über 90% der Theorie. Die Gesamtmenge ging ohne Vorlauf bei 132–133° ( $p = 13$  mm) über. Das Keton besaß einen etwas stechenden, fast pfefferminz-artigen, an Cyclohexanon erinnernden Geruch; es verbindet sich im Gegensatz zu dem isomeren  $\beta$ -Keton nicht mit Bisulfit.

0.1924 g Sbst.: 0.5779 g CO<sub>2</sub>, 0.1219 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.15, H 6.90.

Gef. » 81.92, » 7.09.

Oxim: Die homogene Lösung von Keton, überschüssigem Hydroxylamin-Chlorhydrat und Kaliumcarbonat in verd. Methylalkohol wurde 15 Min. gekocht. Beim Stehen krystallisierte das Oxim in prachtvollen, farnkrautartig gruppierten Gebilden, die aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 103°.)

0.1444 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 8.70. Gef. N 8.77.

Tetrahydro- $\alpha$ -naphthol (VII.)

entstand mit 70% Ausbeute, als das Keton nach dem Verfahren von Klages<sup>2)</sup> in siedender absolut-alkoholischer Lösung mit seinem gleichen Gewicht Natrium reduziert wurde. Sobald das Metall, das in kleinen Stücken zugegeben wurde, gelöst war, wurde angesäuert und mit Dampf abgeblasen. Der aus dem Destillat mit Äther gesammelte Alkohol ging vollkommen konstant bei 132–134° unter 12–13 mm Druck als farbloses, eigenartig riechendes Öl über.

0.1872 g Sbst.: 0.5525 g CO<sub>2</sub>, 0.1410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.16.

Gef. » 80.50, » 8.43.

Der Alkohol wurde weiterhin durch sein Phenyl-urethan charakterisiert, das ebenso glatt wie bei dem  $\beta$ -Isomeren und genau nach der dort gegebenen Vorschrift<sup>3)</sup> entsteht. Es krystallisiert aus Petrol-äther (Sdp. 60–75°) in schönen kurzen Nadeln, die an den Gefäßwänden radialstrahlig angeordnet sind. In andern organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Schmp. 121–122°.

<sup>1)</sup> Soc. 75, 144 [1899].

<sup>2)</sup> B. 31, 998 [1898].

<sup>3)</sup> Vergl. S. 55.

0.1389 g Sbst.: 0.3889 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O. — 0.2019 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.36, H 6.41, N 5.25.

Gef. » 76.36, » 6.60, » 5.43.

Unter den für das  $\beta$ -Isomere angegebenen Versuchsbedingungen zerfällt es, wie dieses, glatt in Kohlensäure, Anilin und  $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten und als Dibromid identifiziert wurde. Schmp. (des Rohprodukts): 67—69° (Mischprobe).

#### Oxyd des $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalins (IX.).

15 g Bromhydrin werden in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit der für 1 Mol. berechneten Menge 10-proz. methylalkoholischen Kalis versetzt. Die Abscheidung von Kaliumbromid beginnt augenblicklich; nach Zugabe der theoretischen Menge bleibt die Lösung dauernd alkalisch. Einen Mehrverbrauch von Kali, wie ihn Bamberger<sup>1)</sup> bei der Darstellung des  $\beta$ -Oxyds aus dem zugehörigen Chlorhydrin beobachtete, konnten wir nicht feststellen. Man filtriert vom ausgeschiedenen Bromkalium, destilliert den Alkohol im Vakuum bei 25—30° ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, schüttelt zur Entfernung der Alkoholreste mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther hinterläßt das Oxyd als farbloses, manchmal schwach gelblich gefärbtes Öl in quantitativer Ausbeute. Ein erster Destillations-Versuch im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe glückte; das Oxyd ging unter 13 mm bei 124—125° konstant über; bei erneuter Destillation des Präparats unter gleichen Bedingungen hörte das Sieden aber plötzlich auf, als etwa 3 g übergegangen waren. Im Kolben blieb der Rest als undestillierbares, in der Kälte glasig erstarrendes, farbloses Harz. Offenbar polymerisiert sich das Oxyd, was um so auffallender ist, da das isomere 2.3-Tetrahydro-naphthylenoxyd nach den Angaben von Bamberger unter gewöhnlichem Druck bei 257° unzersetzt übergeht. Man destilliert daher von vornherein besser im Vakuum der Quecksilberpumpe. Ganz geringe, gelblich gefärbte Mengen des polymeren Rückstands beobachtet man dabei nur bei der 1. Destillation des Rohprodukts. Sdp. 86—88° bei 1—2 mm, 76—78° bei 0 mm (gemessen am abgekürzten Quecksilbermanometer).

0.2293 g Sbst.: 0.6893 g CO<sub>2</sub>, 0.1459 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 82.15, H 6.90.

Gef. • 81.99, » 7.12.

<sup>1)</sup> A. 288, 89 [1895].

Das reine Oxyd ist eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem ausgesprochen naphthalin-ähnlichen, daneben etwas an Dimethylanilin erinnernden Geruch, die beim Abkühlen zu großen, quadratischen, unregelmäßig durcheinander gewachsenen, harten Tafeln erstarrt. Schmp. 20—21°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin, schwerer in heißem Wasser. Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig; die Dämpfe riechen scharf und reizen zum Niesen. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es haltbar zu sein; wenigstens gab ein 2 $\frac{1}{2}$  Monate altes Präparat die im Folgenden beschriebene Umsetzung mit Piperidin, war also sicherlich nicht tiefgreifend verändert.

Das harzige Polymerisationsprodukt ist mit Ausnahme von Alkohol, Äther und Ligroin in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Man erhält es in weißen amorphen Flocken, wenn man die Essigesterlösung in überschüssigen Alkohol, in dem es praktisch unlöslich ist, eingießt. Der Schmelzpunkt blieb aber auch nach wiederholtem Umfällen sehr unscharf: ca. 136—137° unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Wir haben auf die weitere Untersuchung verzichtet.

*Addition von Bromwasserstoff (Rückbildung des Bromhydrins):* 0.8 g Oxyd wurde in 1 ccm Eisessig gelöst und mit 6 ccm Eisessig-Bromwasserstoff 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus, das rasch zu Krystallen des 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalins] erstarrte. Schmp. 110—111° (auf Ton abgepreßtes Rohprodukt). Mischprobe: 111°. Bei Wiederholungen ist uns diese glatte Umwandlung nicht immer gelungen.

*Addition von Wasserstoff (Übergang in ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthol):* 3 g Natrium wurden als Draht in die Lösung von 2.5 g Oxyd in 100 ccm Äther eingepreßt und durch allmähliche Zugabe von feuchtem Äther innerhalb 8 Stdn. verbraucht. Der Äther enthielt ein farbloses Öl (2 g), das in der im Vorangehenden beschriebenen Weise mit Phenyl-i-cyanat umgesetzt wurde. Schmelzpunkt des rohen Urethans: 96—97°. Mischprobe mit dem Urethan des Tetrahydro- $\beta$ -naphthols: 97—98°, mit dem Urethan des  $\alpha$ -Isomeren: 82°. Der Versuch erklärt die Entstehung des gleichen Alkohols bei der Reduktion des 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalins] (vergl. S. 54).

*Anlagerung von Piperidin (Bildung von 1-Oxy-2-piperidino-[tetrahydro-naphthalin], XV.):* Ein Gemenge von 1.8 g Oxyd mit 1.5 g Piperidin (= 1.1 Mol.) blieb in zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur unverändert dünnflüssig; nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war die Masse zäh und dickflüssig geworden und erstarrte nach dem Absaugen der überschüssigen Base im Vakuum zu einem harten Krystallkuchen des Amino-alkohols. Schmp. 72—73°. Ausbeute 2.9 g (quantitativ). Der Amino-alkohol wird weiter unten (S. 62) näher beschrieben.

$\beta$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] (X.) aus [ $\Delta^1$ -Dihydro-naphthalin]-oxyd (IX.).

10 g destilliertes Oxyd werden in 60 ccm Petroläther (Sdp. 60—80°) gelöst und mit trockner Salzsäure gesättigt, bis die Flüssigkeit deutlich raucht. Da eine sehr energische Temperatursteigerung einsetzt, die von Zimmertemperatur bis gegen 50° gehen kann, ist es vorteilhaft, keinen zu raschen Gasstrom zu verwenden, ihn öfters zu unterbrechen und auf Zimmertemperatur herunterzukühlen, wenn 30° erreicht sind; in dauerndem Tiefhalten der Temperatur durch stärkere Außenkühlung fanden wir keinen Vorteil. Die mit Salzsäure behandelte Lösung ist in der Wärme jeweils klar, scheidet aber beim Abkühlen ein farbloses, schweres Öl ab, das sich klar absetzt; die Umlagerung ist sicher beendet, wenn erneutes Einleiten von Salzsäure in die abgekühlte Flüssigkeit nicht mehr ölig trübt. Man bringt durch Äther-Zugabe alles in Lösung, wäscht gut mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther hinterläßt ein sehr zähflüssiges, schwach gelbliches Öl; die Hauptmenge, 60—70 % bei den verschiedenen Versuchen, im Folgenden als »Rohketon« bezeichnet, geht unter 18 mm Druck fast ohne Vorlauf bei etwa 137° innerhalb weniger Grade über; der Rückstand (20—25 %) erstarrt zu einem braunen Glas. Die Destillation ist in den meisten Fällen von einem äußerst lästigen Schäumen begleitet, das nur durch Erhitzen mit freier Flamme vom Rande der Flüssigkeit her beherrscht werden kann und auf geringer Zersetzung während der Destillation beruht. Man beobachtet geringe Wasserbildung und beim Öffnen der Apparatur Naphthalin-Geruch und Salzsäure; Zerfall des Ketons in Naphthalin und Wasser haben schon Bamberger und Lodter<sup>1)</sup> beschrieben; die Salzsäure rührt von einem der Nebenprodukte der Umlagerung her.

Das Rohketon muß über die Bisulfit-Verbindung gereinigt werden. Da es der ätherischen Lösung von Bisulfit nur sehr langsam und unvollständig entzogen wird, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Methylalkohol und gießt in stark überschüssige 40-proz. Bisulfit-Lauge. Nach kurzem Schütteln erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der nach einigem Stehen scharf abgesaugt und sorgfältig mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 8—9.5 g, entspr. 46—55 % an reinem Keton.

Der von Bisulfit nicht aufgenommene Anteil des Rohketons von mehreren Versuchen wurde aus den Laugen und Waschflüssigkeiten mit Äther isoliert und bildete ein leicht bewegliches, halogenhaltiges Öl von scharfem, an Halogenstyrole erinnerndem Geruch, das bei 26 mm Druck von 83—130° überdestillierte; es färbte sich beim Stehen von der Oberfläche her rotbraun

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 114

und erinnert durch diese Eigenschaft an das in dieser Arbeit beschriebene 1-Brom-[1'-dihydro-naphthalin]. Anscheinend wird ein Teil des Oxyds von der Salzsäure zu Chlorhydrin aufgespalten (vergl. die entsprechenden Reaktionen bei den Bromderivaten), das sich bei der Destillation zersetzt. Der glasige Rückstand von der Destillation des Rohketons gibt beim Anreiben mit wenig Essigester einen krystallisierenden Anteil, der sich trennen läßt in einen in Essigester sehr schwer löslichen, halogenfreien Körper vom Schmp. 243—245°, ebenfalls halogenfreie, leichter lösliche, feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 155.5—156°, die aus Äthylalkohol krystallisieren, und einen halogenhaltigen Körper vom ungefähren Schmp. 109—110°. Der in der Mutterlauge der Krystalle verbliebene Rest ist ein im Verhältnis zu ihrer Menge auffallend dünnflüssiges Öl und gibt bei der Destillation noch eine weitere kleine Menge Rohketon.

Zur Isolierung des *reinen Ketons* wird die Bisulfit-Verbindung in Wasser gelöst und durch nicht zu kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Wir fanden die Eigenschaften des Ketons in Übereinstimmung mit den Angaben von Bamberger und Lodtër, denen wir auch in der Darstellung der Derivate folgten. Sdp. 136—137° bei 22 mm (gemessen am offenen Manometer). Erstarren zu harten, in Warzen radial angeordneten Nadeln vom Schmp. 17—18°. *Oxim*: Breite, dünne Nadeln, die beim Trocknen matt und undurchsichtig werden. Schmp. 86.5—87.5°. — *Phenyl-hydrazon*: Glänzende Blättchen, die sich am Licht sehr rasch verändern und gelb werden. Schmp. 107°. — Der Geruch des Ketons erinnert an Zimtaldehyd und wird am deutlichsten wahrgenommen, wenn man die ätherische Lösung verdunstet.

Der Keton ist nicht sehr beständig und färbt sich bald von oben her orangegebl; unter Luft- und Lichtabschluß kann man es einige Tage unverändert aufbewahren. Haltbarer scheint die Bisulfit-Verbindung zu sein, doch haben wir auch da gelegentlich bei der Zersetzung älterer Präparate schlechte Ausbeuten erhalten.

Charakteristisch für das Keton ist eine unbeständige, indigoblaue Färbung, die es wäßriger Natronlauge erteilt, wenn die ätherische Lösung damit unterschichtet und nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol mit Luft geschüttelt wird; beim Arbeiten in rein alkoholischer Lösung wird bei kleinen Mengen die anfängliche Blaufärbung leicht übersehen und nur eine braungelbe Färbung weiterer Umwandlung beobachtet. Das Oxyd gibt die Reaktion nicht. Zur Aufklärung dieser vorerst ganz unerklärlichen Reaktion, die durch die geringe Haltbarkeit des freien Ketons sich recht mühsam gestalten dürfte, sind vorerst nur einige tastende Versuche mit ätherischen Ketonlösungen (1:15) angestellt worden, die mit der für 1 Mol. berechneten Menge 5-proz. Natrium-methylat-Lösung versetzt wurden. In einer Wasserstoff-Atmosphäre blieben sie farblos oder wurden nur schwach bräunlich. Beim Durchleiten von Luft trat sofort eine tief indigoblaue Färbung auf, die nach ca. 5 Min. nicht mehr

tiefer zu werden schien, dagegen einen etwas rötlicheren Stich bekam. Beim Ansäuern fiel ein leuchtend orangegelbes Öl, dessen ätherische Lösung von Zinkstaub und Eisessig entfärbt wird und sich an der Luft wieder rotgelb oxydiert. Natronlauge löst es mit rötlich-blauer Farbe. Die Reaktionsprodukte zeigten unerquickliche Eigenschaften.

Zahlreiche Versuche, eine glattere Umlagerung des Oxyds in das Keton zu erreichen, hatten keinen Erfolg. U. a. wurde das Oxyd mit bromwasserstoffsauerm Pyridin in Chloroform und in Pyridin-Lösung gekocht, und mit Salzsäure in ätherischer, alkoholischer und Schwefelkohlenstoff-Lösung behandelt. Beim Erwärmen mit konz. oder verd. Bisulfit-Lösung verharzt es schon bei 40–50°; kalte konz. wäßrige Salzsäure verwandelt es rasch in ein Harz, das in seinen Eigenschaften dem beschriebenen Polymerisationsprodukt ähnelt.

Dagegen läßt sich das Keton unmittelbar aus dem 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin] mit Pyridin erhalten: 7 g Bromhydrin und 5 g sorgfältig getrocknetes Pyridin werden unter Rückfluß gekocht, bis nach etwa 10 Min. Schlierenbildung eintritt. Beim Abkühlen kristallisiert reichlich bromwasserstoffsaueres Pyridin. Das mit Äther und verd. Schwefelsäure in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt ist ein hellgelbes Öl (3.6 g), das 1.8 g Bisulfit-Verbindung, entsprechend 1 g Keton, lieferte. 2.6 g waren nicht in Reaktion getreten und ließen sich aus den Laugen mit Äther isolieren. Sie wurden durch Umwandlung in das Oxim mit  $\alpha$ -Keto-[tetrahydro-naphthalin] identifiziert. Weiße Prismen aus verd. Methylalkohol. Schmp. 102–103° (Mischprobe). Beim Stehen in der Kälte, beim Erwärmen auf dem Wasserbad und beim Kochen in alkoholischer Lösung reagierte das Bromhydrin nicht mit Pyridin.

#### 1-Oxy-2-piperidino-[tetrahydro-naphthalin] (XV.).

Gleiche Gewichtsteile 1-Oxy-2-brom-[tetrahydro-naphthalin]<sup>1)</sup> und Piperidin (= 2 1/4 Mol.) läßt man bei Zimmertemperatur 24 Stdn. stehen und erhitzt dann noch 2–3 Stdn. auf dem Wasserbad; Kristalle von Piperidin-Bromhydrat treten bereits nach 1-stündigem Stehen auf. Man zerreibt den entstandenen Krystallkuchen mit Äther, filtriert, entzieht dem Äther die gelösten Basen durch wiederholtes Durchschütteln mit verd. Säure, macht unter Kühlung erneut alkalisch und nimmt in Äther auf. Der über Kali getrocknete Äther hinterläßt den Amino-alkohol als bräunliches Öl, das im Vakuum rasch kristallisiert. Ausbeute fast quantitativ. Weiße, sehr weiche, rosettenförmig gruppierte Nadeln aus Petroläther (Sdp. 40–60°). Schmp. 73–74°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

<sup>1)</sup> Die Base entsteht nach dem gleichen Verfahren und ebenso glatt auch aus dem beschriebenen *Chlorhydrin* des 1,4-Dihydro-naphthalins.

0.2163 g Sbst.: 0.6155 g CO<sub>2</sub>, 0.1796 g H<sub>2</sub>O. — 0.1763 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 77.86, H 9.15, N 6.06.

Gef. » 77.61, » 9.29, » 6.00.

Das *Chlorhydrat* fällt beim Einleiten trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base zunächst ölig aus, erstarrt aber im Vakuum bald krystallinisch; es krystallisiert in schönen, kleinen, strahlenförmig angeordneten Säulen, wenn man in wenig absol. Alkohol löst, vorsichtig Äther zugibt und reibt. Schmp. 182–183° zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht löslich.

0.2406 g Sbst.: 0.1311 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ONCl. Ber. Cl 13.25. Gef. Cl 13.47.

Das *Goldsalz* fällt aus der konz. wäßrigen Lösung des Chlorhydrats zunächst ölig aus, erstarrt aber bald beim Reiben und krystallisiert aus Wasser in prachtvollen gelben, bis 1 cm langen Nadeln. Schmp. 167–168° (Zers.).

Das *Platinsalz* fiel ebenfalls zunächst halbölig aus; man bringt es durch längeres Kochen wieder in Lösung und erhält beim langsamen Erkalten jetzt kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln. Schmp. 186–188° (Zers.).

*Pikrat*: Beim Vermischen äquivalenter Lösungen von Chlorhydrat und Natriumpikrat in der Kälte entsteht eine ölige Fällung, die sich in der kochenden Mutterlauge löst und daraus in langen gelben Säulen anschießt. Man krystallisiert aus verd. Methylalkohol um. Schmp. 147.5–148.5°.

0.1907 g Sbst.: 20.1 ccm N (19.5°, 751 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 12.18. Gef. N 12.15.

### 1-[Benzoyl-oxy]-2-piperidino- [tetrahydro-naphthalin] (XIX).

Das Chlorhydrat der Base entsteht in sehr glatter Reaktion, wenn man den Amino-alkohol mit überschüssigem Benzoylchlorid (ca. 2 Mol.) 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehenläßt und den gebildeten Krystallkuchen noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Überschüssiges Benzoylchlorid wird mit Äther herausgewaschen. Das Chlorhydrat krystallisiert bei vorsichtigem Zusatz von Äther zu seiner methylalkoholischen Lösung in feinen farblosen Nadelchen. Schmp. 176.5–177.5°, es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Wasser.

0.1711 g Sbst.: 0.4448 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O. — 0.2800 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 742 mm). — 0.2647 g Sbst.: 0.1055 g AgCl.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 71.03, H 7.05, N 3.77, Cl 9.55.

Gef. » 70.90, » 7.19, » 3.90, » 9.85.

Die freie Base erhält man aus ihrem Chlorhydrat mit verd. Natronlauge zunächst als Öl, das mit Äther gesammelt wird. Sie erstarrt vollständig nach mehrtägigem Stehen im Vakuum und krystallisiert aus Methylalkohol in schönen, kantigen, farblosen Säulen,



die in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, leicht löslich sind. Schmp.  $81^{\circ}$ .

0.1795 g Sbst.: 0.5166 g  $\text{CO}_2$ , 0.1233 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2221 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $19.7^{\circ}$ , 752 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 78.76, H 7.52, N 4.18.

Gef. » 78.49, » 7.68, » 4.26.

#### 1-Oxy-2-diäthylamino-[tetrahydro-naphthalin] (XVI).

15 g feingepulvertes Bromhydrin bleiben mit 12 g wasserfreiem Diäthylamin 48 Stdn. stehen und werden dann noch 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Amino-alkohol wird genau wie das Piperidin-Derivat isoliert. Wir erhielten ihn als farbloses, etwas zähes Öl, das auch in Kältemischung nicht krystallisierte und ohne Vorlauf unter 12–13 mm Druck bei  $166\text{--}167^{\circ}$  übergang. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0.1807 g Sbst.: 0.5074 g  $\text{CO}_2$ , 0.1577 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3128 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $15.8^{\circ}$ , 746 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}$ . Ber. C 76.65, H 9.66, N 6.39.

Gef. » 76.58, » 9.77, » 6.45.

Das Chlorhydrat konnten wir nicht zur Krystallisation bringen.

#### 1-Oxy-2-dimethylamino-[tetrahydro-naphthalin] (XVII).

10 g feingepulvertes Bromhydrin werden mit 11 g 50-proz. Dimethylamin-Lösung im Einschmelzrohr 7 Stdn. auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Die Base schwimmt als dunkelbraunes Öl auf der wäßrigen Schicht. Ausbeute an Rohprodukt 3.5 g. Sdp.  $170\text{--}171^{\circ}$  bei 20 mm. Das Destillat erstarrt bei Zimmertemperatur, schmilzt aber schon wieder bei Handwärme.

Das Chlorhydrat fällt mit gasförmiger Salzsäure aus der trocknen ätherischen Lösung der Base zunächst harzig und amorph, krystallisiert aber aus seiner alkoholischen Lösung auf Ätherzusatz in prismatischen Nadelchen. Schmp  $173\text{--}175^{\circ}$ .

#### 1-Oxy-2-monomethylamino-[tetrahydro-naphthalin] (XVIII).

Über 6.8 g Bromhydrin, die sich in einem Einschmelzrohr befanden, wurde das aus 8.5 g Methylamin-Chlorhydrat in Freiheit gesetzte und scharf getrocknete Amin in Kältemischung verdichtet. Das Bromid löste sich bei Zimmertemperatur klar. Nach 6-stündigem Erhitzen auf  $60\text{--}65^{\circ}$  bildete der Röhreninhalt eine zähe, von Krystallen durchsetzte Masse, die auf die beschriebene Weise aufgearbeitet wurde. Der Amino-alkohol, ein farbloses, zähes Öl, siedet bei  $164\text{--}166^{\circ}$  ( $p = 12\text{--}13$  mm). Die Ausbeute ist quantitativ.

0.4712 g Sbst.: 1.2829 g CO<sub>2</sub>, 0.3616 g H<sub>2</sub>O. — 0.2766 g Sbst.: 18.1 ccm N (17.8°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.53, H 8.53, N 7.91.

Gef. » 74.25, » 8.59, » 7.69.

Das Chlorhydrat fällt aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung der Base mit trockner Salzsäure sofort krystallinisch. Es ist in Wasser und Alkohol spielend löslich und krystallisiert in prächtigen, radial zu Drusen angeordneten Säulen, wenn man die methylalkoholische Lösung ganz vorsichtig mit Äther versetzt. Schmp. 183—184° (Sintern ab 179°).

0.1545 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ONCl. Ber. Cl 16.60. Gef. Cl 16.77.

## 1.2-Dioxy-[tetrahydro-naphthalin] (L.).

### 1. Hochschmelzendes (cis-trans-)Glykol (XII).

Man kocht 10 g<sup>1)</sup> 1-Brom-2 oxy-[tetrahydro-naphthalin] mit 4 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Lösung färbt sich braun und riecht deutlich nach *1*-Dihydro naphthalin, doch ging mit Dampf kein Kohlenwasserstoff über. Von einer geringen Menge geschmolzenen, unangegriffenen Bromhydrins gießt man ab, konzentriert, sättigt mit Natriumsulfat, säuert an und äthert erschöpfend aus. Eine rötliche feste Fällung, die auf den Säurezusatz entsteht und gleichfalls mit brauner Farbe in den Äther geht, wird mit Natronlauge diesem wieder entzogen. Man erhält das Glykol aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Äther als braun gefärbte, schwach ölige Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol rein ist. Lange, weiße, weiche Nadeln, die sich auf Ton seidig verreiben. Schmp. 112—113°. Ausbeute 4 g.

0.1811 g Sbst.: 0.4871 g CO<sub>2</sub>, 0.1189 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.37, » 7.34.

Die in Natronlauge löslichen Nebenprodukte sind bromfrei, fallen aus wäßriger Lösung als rötliche Flocken und bilden als Äther-Rückstand ein dickes, braunes Öl.

In sehr viel schlechterer Ausbeute entsteht das Glykol, wenn man nach dieser Vorschrift [*1*-Dihydro-naphthalin]-dibromid direkt verarbeitet. Auch hierbei entsteht ein alkali-lösliches, nach *β*-Naphthol riechendes Nebenprodukt. Über nähere Einzelheiten siehe die Dissertation von Lemmel.

Das Acetat C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entsteht glatt in üblicher Weise beim Behandeln des Glykols mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

<sup>1)</sup> Größere Ansätze liefern erheblich schlechtere Ausbeuten.

Man reinigt es durch Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 60—75°. Schmp. 84°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther.

0.1602 g Sbst.: 0.3977 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.75, H 6.45.

Gef. » 67.70, » 6.74.

Dicktaflige, zuweilen rhomboedrisch aussehende, stark glänzende Krystalle aus Petroläther; Lösungen in Alkohol und Benzol hinterlassen beim Verdunsten Verwachsungen von teils federartigem, teils tafelförmigem Habitus.

Bei der Verseifung wird das Glykol fast quantitativ zurückgebildet: 1 g wurde mit 5 ccm methylalkoholischem Kali 1½ Stdn. gekocht; die Lösung war braun. Man neutralisiert mit Kohlensäure, filtriert vom ausgefallenen Carbonat, dampft zur Trockne und äthert den mit Wasser angeriebenen festen Rückstand aus. Wir erhielten 0.7 g etwas bräunliches Glykol. Schmp. (nach dem Anreiben mit Benzol): 112—112.5°.

#### Oxydation zu Hydrozimt-*o*-carbonsäure.

3 g Glykol wurden mit 5 ccm Alkohol verflüssigt, in 300 ccm Wasser gelöst und unter Rühren und Kühlen mit 170 ccm 5 proz. Permanganat-Lösung (ber. für 2 Atome O : 156 ccm) oxydiert. Das Permanganat wurde langsam entfärbt. Versuchstemperatur: +6°. Die alkalische, vom Braunstein abfiltrierte Lösung gab an Äther nur minimale Mengen neutraler Produkte ab. Die sauren Oxydationsprodukte wurden mit Äther isoliert und bildeten zunächst eine bräunliche, nicht sehr scharf bei 157—159° schmelzende Krystallmasse. Sie gab an Wasser keine flüchtigen Säuren und keine Phthalsäure ab (Fluorescein-Probe des Rückstandes) und wurde schließlich durch Aufnehmen in Sodaauslösung, wobei ölige Anteile ungelöst blieben, und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 165.5—167° (Mischprobe).

#### 2. Niedrig schmelzendes (*cis-cis*-)Glykol (XI).

Die Reindarstellung, die uns sehr viel Mühe gekostet hat, geht von einem Gemisch der Acetate beider Glykole aus, das man unmittelbar aus dem Dibromid des 1-Dihydro-naphthalins erhalten kann:

20 g Dibromid werden mit 60 g Kaliumacetat und 100 g Eisessig 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung bräunt sich bald und scheidet Bromkalium ab. Man gießt in Wasser, äthert aus, entsäuert mit Sodaauslösung und trocknet über Kaliumcarbonat. Sodaauslösung und Kaliumcarbonat zeigen dabei eigentümlich bläuliche Färbungen. Das

dickflüssige, braune Reaktionsprodukt (12 g) destilliert mit der Hauptmenge bei 183—185° ( $p = 14$  mm) und ist halogenfrei.

0.2838 g Sbst.: 0.7080 g  $\text{CO}_2$ , 0.1715 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 67.75, H 6.45.

Gef.  $\gg 68.04$ ,  $\gg 6.76$ .

Ein bis 175° aufgefangener Vorlauf enthält Halogen (gef. Br 8.64 %).

Dieses Gemenge von Acetaten war auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen, auch nicht, als uns Krystalle der reinen Isomeren zur Verfügung standen. Wir verzichteten daher auf die Destillation und verseiften das Rohprodukt in der im Vorangehenden beschriebenen Weise mit methylalkoholischem Kali; nur muß der die Verseifungsprodukte enthaltende Äther mit Natronlauge durchgeschüttelt werden, die nicht unerhebliche Mengen einer braunen, nach Naphthol riechenden Schmiere entfernt. Das Reaktionsprodukt (3.7 g aus 12 g rohem Acetat) krystallisiert. Mehrfaches Umkrystallisieren aus viel Benzol, aus dem wirr durcheinandergewachsene Prismen anschießen, bringt den anfangs recht unscharfen Schmelzpunkt (87—89°) schließlich bei 90—91.5° zur Konstanz (2 g). Beimengung von *cis trans*-Glykol gibt keine Depression. Die Zusammensetzung stimmt auf ein Glykol.

0.1573 g Sbst.: 0.4203 g  $\text{CO}_2$ , 0.1070 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef.  $\gg 72.88$ ,  $\gg 7.61$ .

Trotzdem ist das Glykol, wie vor allem langsame Krystallisationen der Mutterlauge zeigten, nicht einheitlich; wir beobachteten höher schmelzende Individuen. Die Untersuchung des Acetats, in die das Glykol erneut umgewandelt wurde, hat das bestätigt und schließlich die Trennung ermöglicht.

Das in üblicher Weise glatt entstehende Acetat wird, wenn auch langsam, fest. Schmp. 53—55° (bei 60° klar). Beim Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60—70°) erhält man zweierlei Krystalle: die unter günstigen Krystallisationsbedingungen unschwer durch Auslesen zu trennen sind<sup>1)</sup>:

1. Große, derbe, prismatische, stets farblose Individuen, die deutlich als Verwachsungen erscheinen, häufig auch durch Verwachsung trüb und treppenartig aneinandergereiht, von unten gesehen oft mit charakteristischer Zeichnung; ähnlich der Faltung eines Briefumschlags.

2. Durchweg kleinere, nie rechtwinklig, sondern spitz begrenzte, ebenfalls prismatische Individuen, die stets glasklar sind und häufig

<sup>1)</sup> Für weitere Einzelheiten muß auf die Dissertation von Lemmel verwiesen werden.

radial angeordnete Drusen bilden. Schmp. 81–83°, identisch mit dem beschriebenen Acetat des *cis-trans*-Glykols (Mischprobe).

Die derben Krystalle (1.) schmelzen nach nochmaligem Umkrystallisieren scharf bei 78.6–79.2° und stellen das Acetat des *cis-cis*-Glykols dar.

0.1701 g Sbst.: 0.4209 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.75, H 6.45.

Gef. » 67.49, » 6.74.

Bei der Verseifung mit 15-proz. methylalkoholischem Kali liefern sie reines *cis-cis*-Glykol. Feine, radial angeordnete Blättchen aus Benzol, in der Kälte sehr schwer löslich. Schmp. 101.5–102°. Mischprobe mit *cis-trans*-Glykol: unscharf bei 92–93°.

3.92 mg Sbst.: 10.50 mg CO<sub>2</sub>, 2.50 mg H<sub>2</sub>O (Mikroanalyse nach Pregl).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.05, » 7.39.

Ein ähnliches Gemenge der beiden Acetate erhielten wir beim Kochen von 14 g [*A*-Dihydro-naphthalin]-dibromid mit 20 g Silberacetat und 100 ccm Eisessig. Isolierung und Trennung der beiden Glykole gelang auf dem gleichen umständlichen Weg; der einzige Unterschied besteht hier in dem Überwiegen des *cis-cis*-Glykols; wir konnten nur wenige Kryställchen des andern Acetats isolieren.

Schließlich haben wir auf Grund der gewonnenen Erfahrungen auch die

#### Einwirkungsprodukte von Quecksilberacetat auf *A*<sup>1</sup>-Dihydro-naphthalin

als Gemenge der beiden Glykole aufklären können. Die aus verschiedenen Versuchen gesammelten und, wie beschrieben, vorgereinigten Rohprodukte<sup>1)</sup> krystallisierten aus Benzol in radial angeordneten Nadeln. Schmp. 91–91.5°.

0.1580 g Sbst.: 0.4250 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.36, » 7.53.

In diesem Falle ließen sich bei mehrfachem Umkrystallisieren aus viel Benzol einzelne Nadeln von *cis-trans*-Glykol isolieren. Schmp. 110–111° (Mischprobe). Die Hauptmenge (1.6 g) wurde in das Acetat verwandelt (Schmp. 53–57°), das aus Petroläther in den üblichen beiden Formen anschoß. Da das Krystallgemenge für das Aussuchen nicht sehr günstig ausgefallen war, begnügten wir uns, einzelne Individuen auszulesen und mit den Acetaten der beiden Glykole durch Mischprobe zu identifizieren. Schmp. 68–71° und 67–68°.

<sup>1)</sup> Vergl. S. 37.

### 3. Oxydation von 1-Dihydro naphthalin zu cis-cis Glykol.

6.5 g Kohlenwasserstoff in 350 ccm Sprit wurden unter Rühren mit 125 ccm einer 4.1-proz. Permanganat-Lösung, die 5 % Magnesiumsulfat enthielt (ber. für 1 O = 128 ccm), bei  $-10^{\circ}$  bis  $-5^{\circ}$  innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. oxydiert. Die Entfärbung erfolgte vom ersten Tropfen an momentan. Wir brachten den Braunstein mit Bisulfit und verd. Schwefelsäure in Lösung, stumpften mit reichlichem Zusatz von Magnesiumcarbonat ab und destillierten den Alkohol bei  $35^{\circ}$  Badtemperatur im Vakuum weg. Dann wurde erschöpfend ausgeäthert und saure Bestandteile dem Äther mit verd. Natronlauge entzogen; darunter eine Substanz, die die Lauge tiefbraun anfärbte. Der abdestillierte Äther hinterließ eine etwas ölige Krystallmasse, die aus Benzol in blendend weißen, vollkommen einheitlichen Blättchen krystallisierte. Schmp.  $100-101^{\circ}$ . Ausbeute 2 g. Die Mutterlauge enthielt 1.5 g eines bräunlichen, ziemlich leicht beweglichen Öles, das nicht krystallisierte und nicht weiter untersucht worden ist. Das mit Acetanhydrid-Schwefelsäure nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellte Acetat erstarrte rasch (Schmelzpunkt des Rohproduktes  $72-74^{\circ}$ ) und krystallisierte aus hochsiedendem Petroläther ausschließlich in den charakteristischen Formen des cis-cis-Acetats. Krystalle vom Habitus des isomeren Acetats waren nicht aufzufinden. Schmp.  $78-79^{\circ}$  nach einmaligem Umkrystallisieren. Die sauren Oxydationsprodukte wurden in üblicher Weise aus der alkalischen Lösung isoliert und bildeten zunächst eine ölige, braune Krystallmasse (0.6 g); durch Aufnehmen in Sodalösung, die ein braunes Öl zurückließ, Waschen der wieder ausgefällten Säure mit Benzol und Umkrystallisieren aus Wasser konnten 0.2 g immer noch stark gelbliche Hydrozimt-o-carbonsäure gewonnen werden. Schmp.  $163-165^{\circ}$ .

### 5. Otto Hahn und Lise Meitner:

#### Über die Eigenschaften des Protaktiniums, II. Mitteilung: Seine Lebensdauer und sein Gehalt in Uranmineralien.

(Eingegangen am 11. Oktober 1920.)

Von den auf radioaktivem Wege entdeckten neuen Elementen ist das Protaktinium neben dem Radium das einzige, dessen Herstellbarkeit in etwas größeren Gewichtsmengen erwartet werden kann. Bei der Abschätzung dieser Menge sind zwei Faktoren in Betracht zu ziehen: einerseits der Prozentsatz an Uranatomen, die sich in die Aktiniumreihe umwandeln, andererseits die Lebensdauer des Protaktiniums. Die vorhandene Gewichtsmenge ist nämlich den genannten zwei Faktoren proportional.