

lation unterworfen. Es ging ein gelbes bis gelblichrotes Öl über, das im kalten Teile des Destillationsrohres alsbald zu krystallinischen Blättchen erstarrte. Sie schmolzen, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bei 138—140° unter vorherigem Erweichen. Reines Pyren schmilzt bei 148—150°, doch haben verschiedene Forscher, u. a. Bamberger¹⁾ und Freund²⁾ darauf hingewiesen, daß der Schmp. des Pyrens schon durch sehr geringe Verunreinigungen eine starke Depression erleidet. Von einer weiteren Reinigung der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde abgesehen, da das charakteristische Pikrat zur Identifizierung der Substanz geeigneter erschien.

Zur Überführung in das Pikrat wurde die Substanz in wenig Alkohol gelöst und heiß mit einer alkoholischen Pikrinsäure-Lösung versetzt, worauf sich alsbald lange, rote Nadeln vom Schmp. 215° abschieden.

3.272 mg Sbst.: 7.27 mg CO₂, 0.85 mg H₂O.
 $C_{16}H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. C 61.24, H 3.04.
 Gef. » 60.62, » 2.91.

Nach nochmaligem Umkristallisieren stieg der Schmp. des Pikrats auf 218—219° und wurde durch direkten Vergleich und Mischprobe mit aus natürlichem Pyren dargestelltem Pikrat mit diesem identisch befunden.

360. Karl Fleischer und Gregor Feldmeier: Über die ar.-Aldehyde des Tetrahydro-naphthalins.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

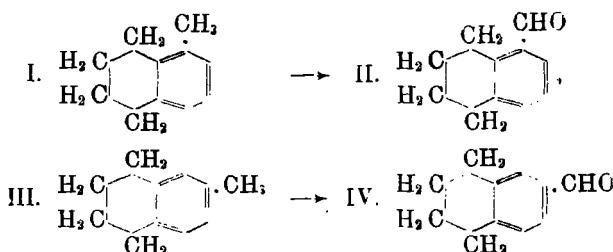
(Eingegangen am 22. August 1922.)

In dem *ar.*-1-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (I.) sowie dem *ar.*-2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (III.) stehen Ausgangsmaterialien zur Verfügung, die es erlauben, in einer einzigen Reaktionsstufe zu dem *ar.*-1- und dem *ar.*-2-Aldehyd des Tetrahydro-5.6.7.8-naphthalins (II. und IV.) zu gelangen³⁾:

¹⁾ A. 240, 163 [1887]. Bamberger gibt an, daß erst nach vielfachem Umkristallisieren die Schmpp. des Pyrens und seines Pikrats auf 144.5—145° bzw. 219° stiegen.

²⁾ B. 43, 2129 [1910].

³⁾ vergl. die nach Abschluß unserer Versuche erschienene Mitteilung von v. Braun, B. 55, 1700 [1922].



Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf die genannten Kohlenwasserstoffe werden unter Erhaltung des partiell hydrierten Charakters der Verbindungen die Methylgruppen zu Aldehydgruppen oxydiert. Über die auch sonst bei Anwendung der Etardschen¹⁾ Reaktion beobachteten amorphen, metallorganischen Zwischenprodukte konnten so der *ar.*-Tetrahydro-naphthalin-1-aldehyd sowie der *ar.*-Tetrahydro-naphthalin-2-aldehyd gewonnen werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung

des *ar.*-Tetrahydro-naphthalin-1-aldehyds.

Zu einer in einem Stutzen befindlichen Lösung von 23 g *ar.*-1-Methyl-tetrahydro-naphthalin in 275 ccm Schwefelkohlenstoff wurde im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 39 g Chromylchlorid²⁾ in 460 ccm Schwefelkohlenstoff³⁾ unter Umrühren und äußerer Eiswasserkühlung portionsweise hinzugefügt. Hierbei begann sich ein schokoladenbrauner Niederschlag abzuscheiden, der nach 12-stündigem Stehen scharf abgesaugt, an einem warmen Ort ausgebreitet und durch häufiges Umschaukeln staubtrocken erhalten wurde. Die letzten Spuren Schwefelkohlenstoff wurden durch Absaugen im Exsiccator entfernt. Das amorphe Additionsprodukt wurde durch portionsweises Eintragen in Eiswasser zersetzt, dem etwas schweflige Säure zugesetzt war, um eine Oxydation des freiwerdenden Aldehyds zu verhindern. Es wurde nun mehrere Stunden ein Dampfstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet, bis keine Ölträpfchen mehr übergingen. Als hierauf der Destillationsrückstand mit konz. Salzsäure versetzt

¹⁾ A. ch. [5] 22, 231.

²⁾ Soc. 91, 191. Siehe auch Vanino, Handb. der präparativen Chemie, Bd. I, 580.

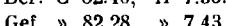
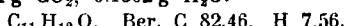
³⁾, Diese Menge scheint im Hinblick auf einen ungefährdeten Reaktionsverlauf geboten.

wurde, zeigte es sich, daß durch die neuerdings eingeleitete Wasserdampf-Destillation noch eine ansehnliche Menge von Öl übergetrieben wurde.

Die Destillate, die den Aldehyd als ein am Boden liegendes Öl enthielten, wurden vereinigt und ausgeäthert, die Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende rotbraune Öl wurde zwecks Vorreinigung bei 16.5—15 mm in einen zweiten vorgelegten Fraktionierkolben übergetrieben, wobei von 135—170° ein fast wasserhelles Öl destillierte.

Dieses wurde nun bei 18 mm Druck einer fraktionierten Destillation unterworfen: I. 118—130° (0.8 g); II. 130—140°, Hauptmenge 135° (2.0 g); III. 140—155° (1.9 g); IV. 155—170° (0.7 g).

Fraktion II (Ausbeute etwa 10% der Theorie) wurde analysiert: 0.1509 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.1002 g H₂O.



Beim Digerieren des Aldehyds mit wäßriger Natriumbisulfat-Lösung schieden sich alsbald weiße Blättchen ab.

Darstellung des ar.-Tetrahydro-naphthalin-2-aldehyds.

Eine in einem 3-l-Stutzen befindliche Lösung von 48 g ar.-2-Methyl-tetrahydro-naphthalin¹⁾ in 550 ccm Schwefelkohlenstoff wurde unter Eisswasserkühlung im Verlauf von 3 Stdn. mit einer Lösung von 77 g frisch hergestelltem Chromylchlorid in 900 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Es begann sich ein voluminöser, brauner Niederschlag abzuscheiden, der nach mehrstündigem Stehen über Glaswolle abgesaugt wurde. Er wurde in derselben Weise, wie bei der Darstellung des 1-Aldehyds angegeben, getrocknet. Das amorphe Produkt wurde durch portionsweises, unter kräftigem Schütteln erfolgendes Eintragen in Eiswasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt worden war, zerstetzt. Durch das Reaktionsprodukt wurde 8 Stdn. Wasserdampf hindurchgeleitet²⁾. Die Destillate wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel wieder abgedampft. Zur Vorreinigung wurde der rotbraune, ölige Rückstand bei 14 mm Druck bis 190° in einen zweiten, vorgelegten Fraktionierkolben übergetrieben und so von einem schmierigen, höher siedenden Produkt getrennt.

¹⁾ Katalytisch reduziertes Material; für dessen freundliche Überlassung sind wir der Tetralin G.m.b.H., Berlin, zu Dank verbunden.

²⁾ Durch Zusatz von konz. Salzsäure (siehe die Darstellung des 1-Aldehyds) dürfte sich die Ausbeute nicht unerheblich verbessern lassen.

Bei der nun folgenden Rektifikation wurden bei 14 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen: I. 140—150° (2.1 g); II. 150—155° (1.9 g); III. 155—170° (1.9 g).

Fraktion I und III besaßen einen gelblichen Stich. Fraktion II (etwa 4% der Theorie) war ein farbloses, leicht bewegliches Öl und wurde analysiert.

0.1372 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.0895 g H₂O.
 $C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.46, H 7.56.
 Gef. » 82.12, » 7.30.

Der Geruch des *ar.-Tetrahydro-naphthalin-2-aldehyds* war stärker, als der seines Isomeren. Er besaß, besonders in feiner Verteilung, etwas Charakteristisches und erinnerte u. a. an Pfefferminz.

Beim Digerieren des Aldehyds mit Bisulfit-Lösung bildete sich nach einiger Zeit eine weiße, krystallinische Abscheidung. Versuche, ein Thio-semicarbazon, Oxim, ein Kondensationsprodukt mit Anilin, *p*-Nitranilin und Benzylcyanid zu fassen, führten nicht zum Ziel.

Dagegen gelang es ein Semicarbazon zu erhalten: Die alkoholische Lösung von 0.5 g Aldehyd wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.35 g Natriumacetat versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die Lösung nahm rötliche Färbung an, und nach eintägigem Stehen waren weiße Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei langsamem Erhitzen von 221—223° schmolzen.

0.0980 g Sbst.: 17.0 ccm N (24° 740 mm).
 $C_{12}H_{15}ON_3$. Ber. N 19.35. Gef. N 19.42.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Untersuchung durch Gewährung von Mitteln gefördert hat, sei auch an dieser Stelle wärmster Dank abgestattet.

361. W. König: Über die Konstitution der Pinacyanole, ein Beitrag zur Chemie der Chinocyanine.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färberei-Technik
d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 25. August 1922.)

Die Konstitution der sogenannten Cyanine und Isocyanine, jener vom Chinolin derivierenden, zu den ältesten künstlichen Farbstoffen zählenden, als photographische Sensibilisatoren wichtigen Substanzen, ist durch verschiedene Untersuchungen jüngeren Datums endgültig als den zuerst von mir vorgeschlagenen Formeln I. und II. entsprechend festgestellt worden, wonach sie als γ, γ' - bzw. α, γ' -Dichinolyl-methan-Akkomplinge aufzufassen