

Abbau des 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanols.

16 g Dichlor-nitro-äthanol, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, werden mit 4.6 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol unter Kühlung durch Kältemischung (Eis, Kochsalz) versetzt. Es fällt zunächst ein lachsfarbener Niederschlag aus, welcher spontan unter starker Temperatur-Erhöhung, stürmischer Gasentwicklung und Abscheidung von Kochsalz zerfällt. Das entweichende Gas ist mit blaulicher Flamme brennbar und reduziert ammoniakalische Silberlösung; es wurde über 30-proz. Kalilauge im Azotometer aufgefangen und nach der Überführung in eine Bunte-Bürette analysiert. Durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung wurden 70% des Gasvolumens absorbiert und dadurch das entwickelte Gas in Verbindung mit den vorgenannten Eigenschaften als Kohlenoxyd festgestellt.

Um die Bestandteile des Restvolumens von 30% zu identifizieren, wurde ein analoger Abbau mit 11 g Dichlor-nitro-äthanol in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre ausgeführt. Nach dem Behandeln mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung hinterblieb wieder ein Rest von 29% des Gasvolumens, der weder die Verbrennung förderte, noch selbst entzündbar war, und der deshalb als Stickstoff angesprochen wurde. Im festen Rückstand konnten Kochsalz, Natriumnitrit und Natriumformiat nachgewiesen werden.

Berlin-Dahlem, Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.

87. F. Krollpfeiffer und W. Schäfer¹⁾: Über Ringschlüsse von γ -Aryl-*n*-buttersäuren zu Derivaten des 1-Keto-tetrahydro-naphthalins.

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

Während Kipping und Hill²⁾ das γ -Phenyl-*n*-buttersäurechlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in das 1-Keto-tetrahydro-naphthalin übergeführt haben, konnte kürzlich G. Schröter³⁾ die Chloride der α - und β -Tetralyl-*n*-buttersäuren schon durch Erwärmen ohne Zusatz eines Kondensationsmittels in die entsprechenden tricyclischen Ketone umwandeln. Im Folgenden haben wir versucht, γ -Aryl-*n*-buttersäuren ohne den Umweg über die Säurechloride durch direkte Wasserabspaltung in Derivate des 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins überzuführen.

Die γ -Aryl-*n*-buttersäuren wurden durch Reduktion entsprechender γ -Aryl- γ -keto-säuren gewonnen, die durch Kondensation von Bernsteinsäure-anhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht zugänglich sind. Als für präparative Zwecke brauchbare Reduktionsmethode für diese Keto-säuren kam lediglich die Methode von Clemmensen⁴⁾ in Betracht, nach der ja schon G. Schröter⁵⁾ β -[1- und 2-Tetroyl]-propionsäuren zu den entsprechenden γ -Tetralyl-*n*-buttersäuren reduziert hat. Während unser erster Versuch, die β -Benzoyl-propionsäure nach der Methode von Clemmensen zur γ -Phe-

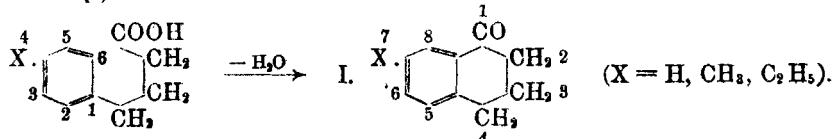
¹⁾ Auszug aus der Dissertation von W. Schäfer, Marburg 1922.

²⁾ Soc. 75, 146 [1899]. ³⁾ Ch. Z. 1920, 759.

⁴⁾ B. 46, 1837 [1913]. ⁵⁾ I. c.; vergl. ferner B. 54, 2246 [1921].

n-buttersäure zu reduzieren, ganz glatt verlief, ließen zahlreiche weitere in dieser Richtung unternommene Versuche die Durchführbarkeit dieser Reduktion mit einer für präparative Zwecke genügenden Ausbeute zweifelhaft erscheinen. Nach fortgesetzter Änderung der Versuchsbedingungen und nachdem festgestellt worden war, daß die Reduktion auch schon beim Schütteln der Keto-säuren mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in der Kälte stattfindet, konnten wir durch Einleitung der Reduktion bei Zimmertemperatur in allen Fällen mit annehmbarer Ausbeute unser Ziel erreichen.

Unsere Versuche, die erhaltenen γ -Aryl-*n*-buttersäuren durch direkte Wasserabspaltung zwischen Seitenkette und Kern in Derivate des 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins überzuführen, waren nicht in allen Fällen erfolgreich. Als Kondensationsmittel verwandten wir konz. Schwefelsäure. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Neigung, in die hydrierten Naphthalin-Derivate überzugehen, bei den γ -Aryl-*n*-buttersäuren recht groß ist. Sie ist bestimmt durch die Substitution des Arylrestes. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gingen γ -Phenyl-, γ -*p*-Tolyl- und γ -[*p*-Äthyl-phenyl]-*n*-buttersäure in leidlicher Ausbeute in das 1-Keto-tetrahydro-naphthalin bzw. in seine entsprechenden Derivate (I) über:



Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure führten wir die cyclischen Ketone in die entsprechenden Tetrahydro-naphthaline über.

Durch Bromierung des 7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalins (I, X=CH₃) entsteht das 7-Methyl-1-keto-2-brom-tetrahydro-naphthalin, das, mit *N*-Diäthyl-anilin gekocht, unter Bromwasserstoff-Abspaltung zu $\frac{2}{3}$ in das 7-Methyl-1-naphthol übergeht, während $\frac{1}{3}$ des Brom-ketons das halogenfreie Ausgangsmaterial, das 7-Methyl-1-tetralon, zurückbildet⁶⁾.

Diese Reduktion α -halogenierter, aromatisch-aliphatischer Ketone beim Kochen mit Diäthyl-anilin beobachteten auch schon v. Auwers und Lämmerhirt⁷⁾. Nach ihren Versuchen »lassen sich in α -Stellung chlorierte und bromierte Ketone, die sich vom Benzol oder *p*-Kresol ableiten, durch Kochen mit *N*-Dialkyl-anilinen in der Regel zu den Stammketonen reduzieren«.

Aus der γ -*m*-Xylol-(=2.4-Dimethyl-phenyl)-*n*-buttersäure entsteht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in erheblich geringerer Ausbeute als in den bisher untersuchten Fällen das 5.7-Dimethyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

⁶⁾ Da F. Straus (B. 54, 56 [1921]) mit ähnlichen Untersuchungen in der Reihe des 1-Keto-2-brom-tetrahydro-naphthalins beschäftigt ist, haben wir von der Untersuchung der Einwirkung weiterer halogenwasserstoff-abspaltender Mittel Abstand genommen.

⁷⁾ B. 53, 430 [1920].

Die Hauptmenge dieser γ -[*m*-Xylyl]-*n*-buttersäure wird durch die Einwirkung der Schwefelsäure sulfuriert. Für den Eintritt der Sulfo-gruppe in das Molekül der *m*-Xylyl-buttersäure kommt lediglich die 5-Stellung in Betracht. Durch den Eintritt der beiden Methylgruppen in die 2.4-Stellung der γ -Phenyl-buttersäure ist der Wasserstoff des Kohlenstoffatoms in 5-Stellung, weil zu je einer Methylgruppe *ortho*- und *para*-ständig, mehr gelockert als der Wasserstoff des Kohlenstoffatoms in 6-Stellung, das für den Ringschluß in Frage kommt. Die Bedingungen für den Eintritt der Sulfogruppe in die *m*-Xylyl-buttersäure sind also wesentlich besser als für das Zustandekommen des Ringschlusses. Daß nach erfolgter Sulfurierung die Sulfogruppe in 5-Stellung den nachträglichen Ringschluß verhindert, ist, ganz abgesehen von den räumlichen Verhältnissen, durch die abstoßende Wirkung der negativen Sulfogruppe auf die negative Carboxylgruppe ohne weiteres verständlich. Die Darstellung einer größeren Menge des 5.7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalins geschah über das Chlorid der *m*-Xylyl-buttersäure, das schon durch Erhitzen im Vakuum in das Ringketon übergeht. Durch Reduktion nach Clemmensen ging das Keton in das *ar.*-1.3-Dimethyl-tetrahydro-naphthalin über.

Im Gegensatz zur *m*-Xylyl-buttersäure kann man bei der Behandlung der *o*-Xylyl-(=3.4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure mit konz. Schwefelsäure eine bevorzugte Neigung zum Ringschluß erwarten. Der Wasserstoff der 6-Stellung ist durch die *para*-ständige Methylgruppe in 3-Stellung und durch die *ortho*-ständige Seitenkette in 1-Stellung gelockert und so diese Stelle für den Ringschluß besonders geeignet. Andererseits besteht aber auch die Möglichkeit eines Ringschlusses in 2-Stellung. Tatsächlich ließen sich auch aus dem aus der *o*-Xylyl-*n*-buttersäure erhaltenen Rohketon zwei verschiedene Semicarbazone abscheiden. Leider waren aber die Mengen der beiden Semicarbazone nach ihrer Trennung durch fraktionierte Krystallisation zu gering, um aus ihnen die Ketone zum Zwecke der Konstitutionsermittlung regenerieren zu können. Wir sehen daher an dieser Stelle von der Wiedergabe der Versuche mit der *o*-Xylyl-*n*-buttersäure ab.

Durch Kondensation von Tetralin und Bernsteinsäure-anhydrid erhielten wir lediglich β -[2-Tetroyl]-propionsäure, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Ein Resultat, das der einheitlichen Bildung des 2-Acetyl-tetralins⁸⁾ aus Tetralin und Acetylchlorid, der β -Tetrahydro-naphthoësäure⁹⁾ aus Tetralin und Oxalylchlorid, der *o*-[2-Tetroyl]-benzoësäure¹⁰⁾ aus Tetralin und Phthalsäure-anhydrid entspricht. Im Gegensatz hierzu erhielt Schröter¹¹⁾ bei der Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf Tetralin in Gegenwart von Phosphorpentoxyd ein Gemisch von [α - und β -Tetrahydro-naphthyl]-[chlor-methyl]-keton.

Die γ -[2-Tetralyl]-*n*-buttersäure (II) lieferte beim Ringschluß mit Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 75% der Theorie das schon von Schröter¹²⁾ dargestellte »1-Oktacronon« (III).

Das angulare Isomere, das Oktahydro-phenanthrenon-4, das Schröter neben dem »1-Oktacronon« beim Erhitzen des γ -[2-Tetralyl]-*n*-buttersäurechlorids erhielt, entsteht unter unseren Bedingungen nicht. Es bestand die Möglichkeit, daß beide Isomere durch Sulfurierung

⁸⁾ Scharwin, B. 35, 2511 [1902].

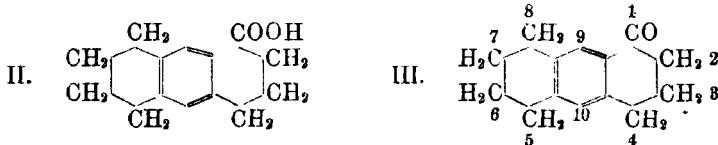
⁹⁾ v. Braun, B. 53, 1161 [1920].

¹⁰⁾ Schröter, B. 54, 2243 [1921].

¹¹⁾ Ch. Z. 1920, 759.

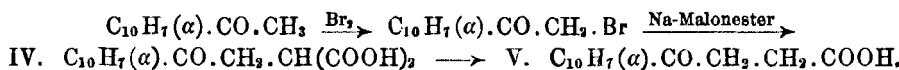
¹²⁾ l. c.

der angularen Verbindung getrennt worden waren, jedoch konnte eine entsprechende Sulfonsäure nicht isoliert werden.



Aus dem 1-Keto-2-brom-octahydro-anthracen erhielten wir durch Kochen mit Diäthyl-anilin das 5.6.7.8-Tetrahydro-1-anthrol. Auch in diesem Fall war ein Teil des Brom-ketons wieder in das halogenfreie Stammketon übergegangen.

Die Kondensation von Bernsteinsäure-anhydrid und Naphthalin führte zu einem nur schwer trennbaren Gemisch von β -[α' - und β' -Naphthoyl]-propionsäuren, von denen die β -[α' -Naphthoyl]-propionsäure (V) auch über das α -Naphthyl-[brom-methyl]-keton mit Hilfe von Natrium-malonester dargestellt wurde.



Ringschlußversuche, die mit einem Gemisch von α - und β -Naphthyl-buttersäure angestellt wurden, führten noch zu keinem endgültigen Resultat und sind ebenso wie entsprechende Versuche in der Reihe des Diphenyls in der Dissertation von W. Schäfer angeführt.

γ -[p -Methoxy-phenyl]- n -buttersäure läßt sich nicht mit konz. Schwefelsäure in das 7-Methoxy-1-keto-tetrahydro-naphthalin überführen, sondern geht infolge der starken Aktivierung des Benzolkernes durch die Methoxygruppe in eine sehr leicht lösliche Sulfonsäure über. Das 7-Methoxy-1-keto-tetrahydro-naphthalin erhielten wir aber beim Erwärmen des γ -[p -Methoxy-phenyl]- n -buttersäure-chlorids.

Schon Schröter¹³⁾ hat aus dem Chlorid der γ -Phenyl- α -methyl-buttersäure, die er aus β -Phenyl-äthylbromid über den β -Phenyläthyl-malonsäure-ester gewann, unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid das 1-Keto-2-methyl-tetrahydro-naphthalin (2-Methyl-1-tetralon) dargestellt.

Wir erhielten die γ -Phenyl- α -methyl- n -buttersäure durch Reduktion der durch Kondensation von Brenzweinsäure-anhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehenden γ -Keto-säure, in der also die β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure vorliegt. Die γ -Phenyl- α -methyl- n -buttersäure führten wir durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in das 2-Methyl-1-tetralon über, das als in beiden *ortho*-Stellungen zur Carbonylgruppe substituiertes cyclisches Keton nur sehr langsam mit Semicarbazid reagiert.

Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der γ -Aryl- n -buttersäuren aus den entsprechenden γ -Keto-säuren durch Reduktion nach Clemmensen bewährte sich schließlich im allgemeinen folgendes Verfahren:

¹³⁾ B. 51, 1599 [1918].

Die fein zerriebene γ -Keto-säure wird mit der 10-fachen Menge amalgamiertem Zink und so viel 30-proz. reiner Salzsäure zusammengebracht, daß die Flüssigkeit das Zink eben bedeckt. Das Reduktionsgemisch bleibt unter öfterem Umschwenken wenigstens 2—3 Stdn. oder besser noch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird 6—10 Stdn. zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die reduzierte Säure in den meisten Fällen in Form eines festen Kuchens ab und wird durch Umfällen aus Sodalösung von etwa eingeschlossenem Zinkchlorid befreit. Die so erhaltenen Säuren können ohne weitere Reinigung für den Ringschluß mit Schwefelsäure benutzt werden. Vor der Überführung in Säurechloride werden sie am besten nochmals durch Vakuumdestillation gereinigt.

1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I, $\alpha = H$).

10 g γ -Phenyl-*n*-buttersäure, die in einer Ausbeute von 80% aus der β -Benzoyl-propionsäure¹⁴⁾ erhalten wird, erwärmt man mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure ca. 3 Stdn. auf dem Wasserbad, wobei unter Dunkelfärbung Lösung erfolgt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis und treibt das gebildete 1-Keto-tetrahydro-naphthalin mit Wasserdampf über. Den Ätherauszug des Destillates schüttelt man zur Entfernung etwa übergegangener, unverändert gebliebener γ -Phenyl-buttersäure mit Sodalösung durch und trocknet über Natriumsulfat. Das Keton geht unter 13 mm Druck bei 127° über. Die Ausbeute beträgt ca. 50% der Theorie, ist also wesentlich besser als nach dem Verfahren von Kipping und Hill¹⁵⁾.

Das Semicarbazon schmolz bei 217—220° (Schröter: 216—217°, Kipping und Hill: 217—220°).

7-Methyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I, $\alpha = CH_3$).

15 g γ -*p*-Tolyl-*n*-buttersäure, aus β -[*p*-Tolyl] propionsäure¹⁶⁾ in einer Ausbeute von 80% dargestellt, liefern durch 2-stündiges Erwärmen mit 75 g konz. Schwefelsäure 9 g 7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin, das nach dem Umkristallisieren aus eisgekühltem Petroläther bei 32.5—33.5° schmilzt. Das Keton besitzt denselben minzen-artigen Geruch wie das 1-Keto-tetrahydro-naphthalin. Es kristallisiert in farblosen, derben, sternförmig angeordneten Aggregaten und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, mit Wasserdampf ist es nur schwer flüchtig.

0.1024 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.45, H 7.56.

Gef. » 82.27, » 7.74.

Semicarbazon: In Alkohol schwerlösliche, feine, farblose Nadelchen, die bei schnellem Erhitzen bei 224—225° schmelzen.

0.0510 g Sbst.: 8.65 ccm N (16°, 747 mm, über Wasser).

C₁₂H₁₅ON₃. Ber. N 19.35. Gef. N 19.33.

¹⁴⁾ Burcker, A. ch. [5] 26, 435 [1883].

¹⁵⁾ I. c. Nach den erst kürzlich erschienenen Patenten von G. Schröter, D. R. P. 346948 u. 352720 [1922], ist das 1-Keto-tetrahydro-naphthalin nunmehr technisch in guter Ausbeute zugänglich.

¹⁶⁾ Limprecht, A. 312, 110 [1900].

2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin.

5 g 7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin lieferten bei der Reduktion nach Clemmensen 2 g reines 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin. Nach beendeter Reduktion wurde das Rohprodukt mit Wasserdampf abgetrieben und durch mehrfache fraktionierte Destillation über Natrium gereinigt. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 224—226°. Für das durch katalytische Hydrierung von β-Methyl-naphthalin erhaltene β-Methyl-tetralin gibt Schröter¹⁷⁾ Sdp. 220—222° an.

7-Methyl-1-keto-2-brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

5 g in der 3-fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöstes 7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin werden tropfenweise unter Kühlung mit 5 g in Schwefelkohlenstoff geöstem Brom versetzt. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs krystallisiert man das zurückbleibende 7-Methyl-2-brom-1-keto-tetrahydro-naphthalin aus Petroläther unter Zusatz von wenig Benzol um. Feine farblose Nadelchen vom Schmp. 80.5°. Die Verbindung verursacht auf der Haut starkes Brennen, wie das von Straus und Rohrbacher¹⁸⁾ beschriebene 1-Keto-2-brom-tetrahydro-naphthalin.

0.1036 g Sbst.: 4.35 ccm N_{10} -AgNO₃ (nach Baubigny).

C₁₁H₁₁OBr. Ber. Br 33.43. Gef. Br 33.56.

7-Methyl-1-naphthol.

9 g 7-Methyl-2-brom-1-keto-tetrahydro-naphthalin erhitzt man mit 50 g frisch destilliertem, wasserfreiem *N*-Diäthyl-anilin ca. 1 Stde. zum Sieden, gießt nach dem Erkalten in verd. Schwefelsäure und nimmt das sich abscheidende dunkle Öl mit Äther auf. Nach Durchschütteln des Ätherauszuges mit Natriumacetat-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat geht bei der Destillation unter 12 mm Druck von 162—163° ein gelbliches Öl über, das nicht erstarrt. Es wird in Äther gelöst und mit verd. Natronlauge ausgezogen. Der Äther hinterläßt beim Eindampfen ca. 1 g regeneriertes, halogenfreies 7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin. Aus dem alkalischen Auszug fällt beim Ansäuern das 7-Methyl-1-naphthol als schwach gelbes Öl aus, das beim Stehen und Abkühlen zu fächerartigen Krystallaggregaten erstarrt, die sich an der Luft leicht bräunen. Man reinigt durch Vakuumdestillation (Sdp.₁₂ 158—159°) und Umkrystallisieren aus einer Mischung von Petroläther und wenig Benzol. Feine farblose Nadelchen vom Schmp. 109°. Ausbeute: 2 g. Die reine Verbindung verfärbt sich beim Aufbewahren nicht, sie besitzt den typischen Geruch des α-Naphthols und kuppelt wie dieses mit diazotiertem *p*-Nitranilin in alkalischer Lösung zu einem blauen Farbstoff, dessen Nuance auf Zusatz von Säure in Rot umschlägt.

0.1301 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₁H₁₀O. Ber. C 83.50, H 6.38.

Gef. » 83.74, » 6.59.

¹⁷⁾ B. 54, 2248 [1921].

¹⁸⁾ B. 54, 40 [1921].

β -[*p*-Äthyl-benzoyl]-propionsäure,
 $(C_6H_5)_4C_6H_4(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)^1$.

Bei der Darstellung dieser Säure durch Kondensation von Äthyl-benzol und Bernsteinsäure-anhydrid verwandten wir vorteilhaft Benzol als Verdünnungsmittel. Benzoyl-propionsäure wird hierbei nicht gebildet, da substituierte Benzole unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid wesentlich schneller mit Bernsteinsäure-anhydrid reagieren als Benzol selbst. Schon Heller¹⁹⁾ hat bei Kondensationen von Fthalsäure-anhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Verdünnungsmittel Benzol mit Erfolg benutzt. Nach ihm verlaufen diese Kondensationen in Benzol mit bedeutend besserer Ausbeute, als bei Anwendung eines indifferenten Lösungsmittels.

Läßt man 60 g Bernsteinsäure-anhydrid, 100 g Äthyl-benzol, 160 g Aluminiumchlorid und 400 g Benzol als Lösungsmittel ca. 3 Tage unter Kühlung mit Eiswasser stehen, so erhält man bei der Aufarbeitung des Ansatzes ca. 70 g β -[*p*-Äthyl-benzoyl]-propionsäure. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt die Säure bei 98—99° (Muhr²⁰⁾: Schmp. 90°).

γ -[*p*-Äthyl-phenyl]-*n*-buttersäure, $(C_6H_5)_4C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)^1$, in der üblichen Weise aus der β -[*p*-Äthyl-benzoyl]-propionsäure gewonnen, krystallisiert aus Petroläther in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 69—70°.

0.1148 g Sbst.: 0.3160 g CO_2 , 0.0868 g H_2O .
 $C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 74.95, H 8.40.
 Gef. » 75.07, » 8.46.

7-Äthyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I, X = C_2H_5).

Durch ca. 2-stündiges Erwärmen mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure geht die γ -[*p*-Äthyl-phenyl]-*n*-buttersäure mit einer Ausbeute von 50—55% in das 7-Äthyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin über. Das cyclische Keton ist ein farbloses Öl von minzen-artigem Geruch und geht bei der Destillation unter 12 mm Druck von 152—153° über. Bei Luft-Zutritt färbt es sich langsam braunrot.

0.0916 g Sbst.: 0.2776 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .
 $C_{12}H_{14}O$. Ber. C 82.71, H 8.10.
 Gef. » 82.65, » 8.26.

Semicarbazone: In Alkohol schwer lösliche, farblose Nadeln vom Schmp. 223—225°.

0.1202 g Sbst.: 19.6 ccm N (22°, 748 mm, über Wasser).
 $C_{13}H_{17}ON_3$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.09.

2-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin wurde aus dem cyclischen Keton durch Reduktion mit Zink und Salzsäure erhalten und siegte nach dem Rektifizieren über Natrium von 245—246°. Denselben Kohlenwasserstoff gewann schon Fleischer²¹⁾ durch Reduktion von β -Acetyl-tetralin. (Fleischer: Sdp.₂₁ 127°.)

β -[2.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure, $(CH_3)_2(CH_3)_4C_6H_3(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)^1$, unter Verwendung von Benzol als Verdünnungsmittel gewonnen, schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 111—112° (Muhr²²⁾: Schmp. 106°, Claus²³⁾: 108°).

¹⁹⁾ B. 41, 3629 [1908].
²²⁾ B. 28, 3216 [1895].

²⁰⁾ B. 28, 3217 [1895].
²³⁾ B. 20, 1376 [1887].

²¹⁾ B. 58, 1255 [1920].

Ringschluß der γ -*m*-Xylyl-(=2:4-Dimethyl-phenyl)-*n*-buttersäure mit konz. Schwefelsäure.

10 g reine γ -*m*-Xylyl-*n*-buttersäure vom Schmp. 71° werden mit 50 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3 Stdn. erwärmt. Bei der nachfolgenden Wasserdampf-Destillation geht das gebildete Keton nur langsam als Öl über. Beim Abkühlen und Reiben erstarrt es zu derben, prismatischen Krystallen vom typischen Geruch der 1-Keto-tetrahydro-naphthalin-Derivate. Nach dem Umkristallisieren aus eisgekühltem Petroläther schmilzt das 5.7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin bei 49—50°. Die Ausbeute beträgt aber nur 10—15% der Theorie.

Die geringe Ausbeute an cyclischem Keton ist durch eingetretene Sulfurierung der *m*-Xylyl-buttersäure bedingt. Das Natriumsalz der Sulfonsäure der *m*-Xylyl-buttersäure konnte durch Aussalzen aus dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation in reichlicher Menge isoliert werden. Es bildet nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser farblose, glitzernde Blättchen.

Titration: 0.2500 g Sbst.: 8.52 ccm H_2O -Ba(OH)₂.

Das entspricht einem Gehalt von 100.3% Natriumsalz der Sulfonsäure der *m*-Xylyl-buttersäure.

0.1124 g Sbst.: 0.0872 g Ba SO₄.

C₁₂H₁₅O₅S Na. Ber. S 10.89. Gef. S 10.65.

Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Sulfonsäure mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 100° wird unter Abspaltung der Sulfogruppe die *m*-Xylyl-buttersäure regeneriert, die durch Übertreiben mit Wasserdampf isoliert wurde.

5.7-Dimethyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin aus γ -*m*-Xylyl-*n*-buttersäurechlorid.

Aus dem Reaktionsgemisch von 1 Mol. Phosphorpentachlorid und 1 Mol. *m*-Xylyl-buttersäure wird nach beendeter Reaktion das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende *m*-Xylyl-buttersäurechlorid erhitzt man bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Abspaltung im Vakuum auf 150°. Bei nachfolgender Vakuumdestillation geht ein in der Vorlage erstarrendes Öl über, das zur Entfernung etwa unveränderter *m*-Xylyl-buttersäure nach dem Aufnehmen in Äther mit Sodalösung durchgeschüttelt wird. Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat geht das gebildete 5.7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin unter 14 mm Druck von 180—182° in einer Ausbeute von 40% über und besitzt, aus eisgekühltem Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 49—50°.

Schneller geht das *m*-Xylyl-buttersäurechlorid bei Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel in das cyclische Keton über, wobei man vorteilhaft Petroläther als Verdünnungsmittel anwendet.

0.1776 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1258 g H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.71, H 8.10.

Gef. » 82.95, » 7.93.

Semicarbazone: Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 234—235°, schwer löslich in Alkohol.

0.0636 g Sbst.: 10.30 ccm N (17°, 743 mm, über Wasser).

C₁₈H₁₇ON₃. Ber. N 18.18. Gef. N 18.26.

***ar*-1.3-Dimethyl-tetralin.**

5 g 5.7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin geben, in der üblichen Weise mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert, nach

Übertreiben des Reduktionsproduktes mit Wasserdampf und nachfolgendem Rektifizieren über Natrium 2.5 g reines *α*-1.3-Dimethyl-tetralin. Farbloser, flüssiger Kohlenwasserstoff vom Geruch des Tetralins, der bei 250—252° unter gewöhnlichem Druck siedet.

0.1678 g Sbst.: 0.5516 g CO₂, 0.1542 g H₂O.
 $C_{12}H_{16}$. Ber. C 89.90, H 10.07.
 Gef. » 89.65, » 10.28.

β -[2-Tetroyl]-propionsäure²⁴⁾.

100 g Tetralin werden mit 300 g Benzol gemischt und in diese Mischung unter Eiskühlung portionsweise ein fein verriebenes Gemenge von 50 g Bernsteinsäure-anhydrid und 135 g Aluminiumchlorid einge-tragen. Nach 48-stündigem Stehen unter Eiskühlung erhält man beim Aufarbeiten und nach dem Umkristallisieren aus Benzol 60 g β -[2-Tetroyl]-propionsäure vom Schmp. 121—122°.

0.1046 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0648 g H₂O.
 $C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 72.38, H 6.95.
 Gef. » 72.48, » 6.93.

γ -[2-Tetralyl]-n-buttersäure (II): Aus Alkohol feine, farblose Schüppchen vom Schmp. 49—50°.

0.1058 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0796 g H₂O.
 $C_{14}H_{18}O_2$. Ber. C 77.01, H 8.82.
 Gef. » 77.13, » 8.42.

1-Keto-octahydro-anthracen (»1-Oktetracenon« (III)): Durch Erwärmen der γ -[2-Tetralyl]-n-buttersäure mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure entsteht das 1-Keto-octahydro-anthracen. Da dieses mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig ist, nimmt man es nach Ver-setzen des Reaktionsgemisches mit Eis in Äther auf und trocknet nach dem Durchschütteln mit Sodalösung über Natriumsulfat. Bei der Destillation im Vakuum geht das 1-Keto-octahydro-anthracen mit einer Ausbeute von 75% bei 202° unter 13 mm Druck konstant über und erstarrt beim Ab-kühlen in der Vorlage. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 46—47°.

0.1680 g Sbst.: 0.5160 g CO₂, 0.1232 g H₂O.
 $C_{14}H_{16}O$. Ber. C 83.95, H 8.06.
 Gef. » 83.77, » 8.21.

Semicarbazone: Farblose, glänzende Schüppchen vom Schmp. 252—253°. Schwer löslich in Alkohol.

0.1036 g Sbst.: 14.85 ccm N (20°, 750 mm, über Wasser).
 $C_{15}H_{19}ON_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.11.

Die Reduktion nach Clemmensen führte von dem 1-Oktetracenon zu dem von Schröter²⁴⁾ näher beschriebenen Oktetracen.

1-Keto-2-brom-octahydro-anthracen: In analoger Weise wie 7-Methyl-1-keto-2-brom-tetrahydro-naphthalin dargestellt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 110°. Auf der Haut verursacht die Verbindung starkes Brennen.

0.1010 g Sbst.: 3.60 ccm $n/10$ -AgNO₃ (nach Baubigny).
 $C_{14}H_{15}OBr$. Ber. Br 28.64. Gef. Br 28.49.

²⁴⁾ siehe auch Schröter, I. c.

5.6.7.8-Tetrahydro-1-anthrol: Beim Erhitzen mit *N*-Diäthyl-anilin geht das Brom-keton z.T. in das 5.6.7.8-Tetrahydro-1-anthrol über, z.T. wird das 1-Okt-hracenon regeneriert. Die Arbeitsmethode ist die gleiche wie beim 1-Methyl-1-naphthol. Aus Ligroin farbloses Pulver, das bei 124° schmilzt und sich beim Stehen an der Luft bräunt.

0.1058 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.80, H 7.12.

Gef. » 84.72, » 7.40.

Mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelt das Tetrahydro-anthrol zu einem violetten Azofarbstoff, der als α -Naphthol-farbstoff säureuecht ist.

α -Naphthoyl-isobornsteinsäure: Das für diese Synthese nötige ω -Bromaceto- α -naphthon wurde aus reinem α -Acetonaphthon, das nach dem Verfahren von Caille²⁵⁾ dargestellt und nochmals über das Pikrat gereinigt war, nach der Vorschrift von Pampel und Schmidt²⁶⁾ gewonnen.

Zu 1.4 g staubförmigem Natrium, die in 150 ccm Benzol suspendiert sind, gibt man 9.6 g Malonsäure-diäthylester und kocht bis zur völligen Umsetzung unter Rückfluß. Dann setzt man vorsichtig 15 g ω -Bromaceto- α -naphthon zu und erhitzt unter Rückfluß, bis eine Probe nicht mehr alkalisch reagiert (ca. 5 Stdn.). Nach Versetzen mit Wasser treibt man das Benzol und etwas unveränderten Malonester mit Wasserdampf über. Der Destillationsrückstand wird mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers mit alkoholischem Natriumhydroxyd versetzt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der α -Naphthoyl-isobornsteinsäure ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Die auf Zusatz von Salzsäure zunächst ölig ausfallende β -[α' -Naphthoyl]-isobornsteinsäure läßt sich aus Wasser, dem etwas verd. Salzsäure zugesezt ist, oder auch aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform umkristallisieren. In Benzol ist die Säure unlöslich. Zers.-Pkt. 158°.

0.1620 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.0644 g H₂O

C₁₅H₁₂O₅. Ber. C 66.16, H 4.45.

Gef. » 66.43, » 4.45.

Titration: 0.1472 g Sbst.: 5.42 ccm $n/5$ -NaOH.

Das entspricht einem Gehalt von 100.19% α -Naphthoyl-isobornstein-säure.

β -[α' -Naphthoyl]-propionsäure (V): 10 g β -[α' -Naphthoyl]-isobornsteinsäure werden in einem Sichelkolben bis zum Aufhören der Kohlen-dioxyd-Abspaltung über den Zersetzungspunkt erhitzt. Hiernach treibt man das rot gefärbte Zersetzungprodukt im Vakuum in die Sichel über, wo es beim Abkühlen sofort erstarrt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man ca. 5 g reine β -[α' -Naphthoyl]-propionsäure vom Schmp. 131—132°.

0.1140 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.0562 g H₂O

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.66, H 5.31.

Gef. » 73.73, » 5.52.

Titration: 0.1412 g Sbst.: 6.19 ccm $n/10$ -Ba(OH)₂.

Das entspricht einem Gehalt von 100.00% β -[α' -Naphthoyl]-propion-säure.

²⁵⁾ C. r. 153, 393 [1911].

²⁶⁾ B. 19, 2896 [1896].

Beobachtungs-

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_a^t
ac.-2-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{11}H_{12}O''\overline{\overline{3}}$	160.10	20.9°	1.0600	1.54669
7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{11}H_{12}O''\overline{\overline{3}}$	160.10	35.0°	1.0569	1.55168
7-Äthyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{12}H_{14}O''\overline{\overline{3}}$	174.11	17.2°	1.0556	1.55478
5,7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{12}H_{14}O''\overline{\overline{3}}$	174.11	15.5°	1.0654	1.55986
ar.-2-Methyl-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{11}H_{14}\overline{\overline{3}}$	146.11	15.1°	0.9541	1.53316
ar.-2-Äthyl-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{12}H_{16}\overline{\overline{3}}$	160.13	17.6°	0.9499	1.53072
ar.-1,3-Dimethyl-tetrahydro-naphthalin . . .	$C_{12}H_{16}\overline{\overline{3}}$	160.13	21.0°	0.9589	1.53688

γ -[*p*-Methoxy-phenyl]-*n*-buttersäure: Diese Säure wurde gewonnen durch Reduktion der β -[*p*-Methoxy-benzoyl]-propionsäure, die durch Kondensation von Anisol und Bernsteinsäure-anhydrid in Benzol als Verdünnungsmittel dargestellt wurde. Die Keto-säure schmolz nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 147—148° (Bergellini und Giua²⁷⁾ Schmp. 144—145°). Bei der Reduktion der Keto-säure bilden sich harzartige Nebenprodukte, von denen die γ -[*p*-Methoxy-phenyl]-*n*-buttersäure durch Vakuumdestillation getrennt wird. Aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 59—60°.

0.1012 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.00, H 7.27.

Gef. » 68.02, » 7.56.

7-Methoxy-1-keto-tetrahydro-naphthalin: Bei Behandlung der γ -[*p*-Methoxy-phenyl]-*n*-buttersäure mit konz. Schwefelsäure entsteht nur eine sehr leicht lösliche Sulfosäure. Das 7-Methoxy-1-keto-tetrahydro-naphthalin entsteht aber bei der Vakuumdestillation des γ -[*p*-Methoxy-phenyl]-*n*-buttersäurechlorids. Bei der Kondensation des Chlorids unter Zusatz von Aluminiumchlorid empfiehlt sich die Anwendung von Petroläther als Verdünnungsmittel. Das in Äther aufgenommene Keton wird nach dem Durchschütteln mit Sodalösung über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Durch Umkristallisieren des beim Erkalten erstarrenden Produktes aus Leichtbenzin, dem einige Tröpfchen Benzol zugefügt sind, erhält man farblose Täfelchen vom Schmp. 60—61°.

0.1248 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. » 74.96, » 6.94.

Das Semicarbazone schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 222—224°

0.1176 g Sbst.: 19.25 ccm N (23°, 749 mm, über Wasser).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 18.03. Gef. N 18.08.

β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. COOH: 60 g Brenzweinsäure-anhydrid werden in 600 g reinem, getrocknetem Benzol gelöst. In die Lösung trägt man unter guter Kühlung 150 g Aluminiumchlorid ein und läßt zwei Tage kühl stehen. Bei der Aufarbeitung erhält man ca. 50 g β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 139—140° schmilzt. Farb-

²⁷⁾ G. 42, I 197 [1912].

material.

n_D^t	n_B^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	EM	EM	EM	EM
1.55154	1.56542	1.57764	46.90	47.88	47.21	48.23	1.02	1.35	1.65	2.22	+0.98	+1.02	+0.33	+0.57
1.55674	1.57160	1.58479	46.90	48.88	47.21	48.75	1.02	1.44	1.65	2.37	+1.48	+1.54	+0.42	+0.72
1.55988	1.57454	1.58752	51.50	52.92	51.82	53.32	1.09	1.55	1.76	2.55	+1.42	+1.50	+0.46	+0.79
1.56496	1.57971	1.59284	51.50	52.88	51.82	53.24	1.09	1.54	1.76	2.58	+1.33	+1.42	+0.45	+0.77
1.58719	1.54907	1.55897	46.89	47.54	47.20	47.84	1.01	1.18	1.63	1.90	+0.65	+0.64	+0.17	+0.27
1.53474	1.54627	1.55594	51.49	52.18	51.81	52.46	1.08	1.27	1.74	2.05	+0.64	+0.65	+0.19	+0.31
1.54094	1.55287	1.56297	51.49	52.14	51.81	52.47	1.08	1.29	1.74	2.09	+0.65	+0.66	+0.21	+0.35

lose Nadeln, die, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich im Gegensatz zu den übrigen für diese Untersuchungen gebrauchten γ -Aryl- γ -keto-säuren nicht rot färben. Die Konstitution dieser Säure ist durch die Überführung in die von Schröter²⁸⁾ auf anderem Wege dargestellte γ -Phenyl- α -methyl- n -buttersäure bestimmt.

0.1456 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.71, H 6.30.

Gef. » 68.78, » 6.52.

γ -Phenyl- α -methyl- n -buttersäure: Die ölige Säure siedet unter 15 mm Druck bei 174° (Schröter: 11 mm 167°).

0.1494 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.11, H 7.92.

Gef. » 74.08, » 7.98.

Das Anilid der Säure krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Prismen, die bei 140° schmelzen, während das γ -Phenyl- β -methyl- n -buttersäure-anilid²⁹⁾ bei 101° schmilzt.

0.0758 g Sbst.: 3.80 ccm N (bei 17° 749 mm, über Wasser).

C₁₁H₁₉ON. Ber. N 5.53. Gef. N 5.70.

1-Keto-2-methyl-tetrahydro-naphthalin: 5 g γ -Phenyl- α -methyl- n -buttersäure werden mit 25 g konz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird mit Eis zersetzt und das abgeschiedene ölige 1-Keto-2-methyl-tetrahydro-naphthalin mit Äther aufgenommen. Nach Durchschütteln mit Sodalösung und Trocknen des Ätherauszuges über Natriumsulfat wird der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 132° (Schröter³⁰⁾ Sdp.₁₂ 127—131°). Ausbeute: ca. 2 g. Das Keton bräunt sich langsam bei Zutritt von Luft, sein Geruch gleicht dem des 1-Keto-tetrahydro-naphthalins.

0.1394 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.45, H 7.56.

Gef. » 82.21, » 7.63.

Mit Semicarbazid reagiert das 1-Keto-2-methyl-tetrahydro-naphthalin außerordentlich langsam, wie es für ein zweifach orthosubstituiertes cyclisches Keton zu erwarten ist. Erst nach 3 Tagen ist die Abscheidung des Semicarbazons vollständig. Aus Alkohol farblose Blättchen, die, schnell erhitzt, bei 199—201° schmelzen.

0.1660 g Sbst.: 28.75 ccm N (19°, 749 mm, über Wasser).

C₁₂H₁₅ON₃. Ber. N 19.35. Gef. N 19.51.

²⁸⁾ B. 51, 1599 [1918]

²⁹⁾ Anschütz, A. 407, 88 [1915].

³⁰⁾ l. c.

Spektrochemisches Verhalten einiger Tetrahydro-naphthalin-Derivate.

In ihrem spektrochemischen Verhalten schließen sich die untersuchten Derivate des Tetrahydro-naphthalins, wie zu erwarten war, eng an die entsprechenden Benzol-Derivate an. Während bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen (Tab. II) die Werte der spezifischen Exaltationen für Tetrahydro-naphthaline und den entsprechend gebauten Alkyl-benzolen gut übereinstimmen, besitzen die bicyclischen Ketone (Tab. I) im Vergleich zu den entsprechend gebauten Acetophenonen ein klein wenig höhere spezifische Exaltationen, was mit den Beobachtungen von Auwers³¹⁾ am 1-Keto-tetrahydro-naphthalin und an den Ketonen vom Typus des α -Hydrindons übereinstimmt.

Tabelle I: 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthaline.

Substanz	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$	a_4^{20}	n_D^{20}
1-Keto-tetrahydro-naphthalin ³²⁾	+0.71	+0.75	+38 %	+41 %	1.095	1.569
ac. 2-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin	+0.61	+0.64	+32 »	+35 »	1.061	1.552
α -Methyl-acetophenon ³³⁾	+0.51	+0.57	+33 »	+36 »	1.014	1.582
7-Methyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin	+0.92	+0.96	+42 »	+44 »	1.072	1.568
7-Äthyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin	+0.82	+0.86	+42 »	+45 »	1.053	1.559
2.5-Dimethyl-acetophenon ³⁴⁾	+0.72	+0.77	+36 »	+39 »	0.995	1.529
5.7-Dimethyl-1-keto-tetrahydro-naphthalin	+0.76	+0.82	+41 »	+44 »	1.061	1.563

Tabelle II: Tetrahydro-naphthaline.

Substanz	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$	a_4^{20}	n_D^{20}
Tetrahydro-naphthalin ³⁴⁾	+0.23	+0.25	+16 %	+17 %	0.971	1.544
α -Xylo ³⁵⁾	+0.23	+0.21	+12 »	+14 »	0.879	1.505
ar.-2-Methyl-tetrahydro-naphthalin	+0.44	+0.44	+17 »	+17 »	0.950	1.535
ar.-2-Äthyl-tetrahydro-naphthalin	+0.40	+0.41	+18 »	+18 »	0.948	1.534
Pseudocumol ³⁵⁾	+0.38	+0.38	+18 »	+18 »	0.876	1.505
ar.-1.3-Dimethyl-tetrahydro-naphthalin	+0.41	+0.41	+19 »	+20 »	0.960	1.541
1.3.5-Trimethyl-2-äthyl-benzol ³⁵⁾	+0.46	+0.47	+20 »	+22 »	0.886	1.511

Das Okthracen und das 1-Okthracenon lieferten bei der spektrochemischen Untersuchung die gleichen Werte, wie sie von Auwers³⁶⁾ an zwei Schröterschen Präparaten fand, weshalb diese Werte hier nicht nochmals angeführt werden.

Verschiedene Materialien für unsere Arbeit wurden uns durch die liebenswürdige Vermittlung des Hrn. Dr. G. Kränzlein von den Höchster Farbwerken, das Tetralin von Hrn. Dr. Karl Jülicher überlassen, wofür wir aufrichtig danken.

Marburg, Chemisches Institut.

³¹⁾ A. 415, 120 [1917]. ³²⁾ v. Auwers, A. 415, 162 [1917].

³³⁾ v. Auwers, A. 408, 216 [1915]. ³⁴⁾ v. Auwers, B. 46, 2991 [1913].

³⁵⁾ v. Auwers, A. 419, 99 [1919]. ³⁶⁾ A. 430, 253 [1923].