

wasserstoffe haben. Die selektive Katalyse wird, wie ich hoffe, eine bessere und vollständigere Orientierung in der komplizierten Natur der Naphthene ermöglichen, da wir darin eine neue und zuverlässige Methode haben, welche die Frage, wie weit diese oder jene Naphtha-Fraktion individuell ist, und wie weit der Cyclopentan- oder Cyclohexan-Ring in ihr vorwiegt, zu beantworten gestattet.«

261. N. Zelinsky: Über Dekahydro-naphthalin und sein Verhalten gegenüber der Dehydrogenisations-Katalyse.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie an d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Mai 1923.)

Bekanntlich vermochten Sabatier und Senderens¹⁾ Naphthalin unter dem Einfluß von Nickel nur bis zum Tetrahydro-naphthalin zu reduzieren. Leroux²⁾ gelangte dagegen bei der Wiederholung der Versuche unter etwas abgeänderten Reduktionsbedingungen leicht zum Dekahydro-naphthalin. Wir konnten mit dem bei 300° reduzierten Nickel nur 4 Wasserstoffatome an Naphthalin anlagern. Dagegen ist es mir unter Verwendung von Platin- oder Palladiumschwarz, besonders des letzteren, gelungen, Naphthalin vollkommen zu reduzieren. Leitet man Tetrahydro-naphthalin, nach Sabatier und Senderens dargestellt, im Wasserstoff-Strome über aktiven platiniierten Asbest bei 150—160°, so fällt sein Brechungsindex ($n_{20} = 1.5402$) rasch bis auf $n_{19} = 1.5296$; besonders gut geht die Wasserstoff-Addition unter dem Einflusse des Palladiumschwarz bei niedrigerer Temperatur von 120° vor sich. In diesem Fall fällt der Brechungsindex schon beim ersten Durchgang des Kohlenwasserstoffs über den Katalysator bis auf $n_{16} = 1.4744$ und ändert sich nicht bei wiederholtem Durchleiten über Palladiumschwarz.

Die Hauptmenge des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ging beim Fraktionieren bei 189—190° (korr.) über, höher siedende Anteile wurden nicht erhalten. Das spez. Gewicht des Dekahydro-naphthalins wurde zu $d_4^{15} = 0.8804$ bestimmt. Leroux, welcher zuerst diesen Kohlenwasserstoff (Naphthan) unter den Händen gehabt hat, gibt folgende Konstanten an: Sdp. 187—188° (korr.); $d^{20} = 0.877$ und $n_{20} = 1.4675$. Schroeter, Stahl, Haehn und Prigge³⁾ geben für Dekahydro-naphthalin (Dekalin), erhalten durch Reduktion von Tetralin im Autoklaven in Gegenwart von Nickel-Salzen bei 12—15 Atm. Druck folgende Werte: Sdp.₇₇₀ 189—191° und $d_4^{18} = 0.8842$. Die Versuche von Ipatiew, welcher als erster die Reduktionen unter hohen Drücken ausübte, haben in der letzten Zeit bekanntlich technische Bedeutung erlangt.

Das von mir unter gewöhnlichem Druck mittels Palladiumschwarz dargestellte Dekahydro-naphthalin wurde der Dehydrogenisation bei 300° unterworfen. Es genügte ein einmaliges Durchleiten des Kohlenwasserstoffs über Palladiumschwarz, um unter energischer Wasserstoff-Entbindung sofort reichlich Naphthalin-Krystalle im Vorstoße zu erhalten. In der Vorlage fand sich ein flüssiger Kohlenwasserstoff mit Naphthalin-Krystallen durchsetzt, welche bei 80° schmolzen. Von den Krystallen getrennt, ging der Kohlenwasserstoff über Natrium gänzlich zwischen 189° und 195° über, und sein Brechungsindex betrug 1.4873. Sein Charakter ist gesättigt:

¹⁾ C. r. 132, 1257 (1901).

²⁾ C. r. 139, 673 (1904).

³⁾ C. 1922, I 556.

er reagiert nicht mit Permanganat. Es ist Dekahydro-naphthalin mit Naphthalin gemengt. Nach dem Entfernen des letzteren mittels rauchender (7-proz.) Schwefelsäure wurde der restierende Kohlenwasserstoff gewaschen, getrocknet und destilliert, wobei alles ohne Rest bei 189—190° (korr.) überging; $n_D^{17} = 1.4719$ und $d_4^{17} = 0.8804$. MR = 43.93; Theorie für $C_{10}H_{18} = 43.93$.

Es muß bemerkt werden, daß bei der Dehydrogenisation von Dekahydro-naphthalin alle 10 Wasserstoffatome auf einmal abgespalten werden. Zwischenprodukte ungesättigten Charakters entstehen nicht. Auch Tetrahydro-naphthalin fehlt vollständig, da das Katalysat nur ein Gemenge von Dekahydro-naphthalin und Naphthalin darstellt. Wir haben es hier mit derselben Erscheinung, wie bei der Dehydrogenisation von Cyclohexan und seinen Derivaten zu tun⁴⁾.

Das Verhalten von Dekahydro-naphthalin gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse bekräftigt die feststehende Ansicht über die chemische Gleichwertigkeit der beiden Kerne des Naphthalins.

Zurzeit bin ich mit der Frage beschäftigt, in welchem Maße vollständig hydrierte, kondensierte, mehrkernige Kohlenwasserstoffe, insbesondere bicyclische, reduzierte Terpene, der Dehydrogenisationskatalyse fähig sind. Dies Vermögen ist eng damit verknüpft, daß die betreffenden kondensierten Systeme einen hexahydro-aromatischen Ring enthalten, d. h. einen solchen 6-Ring, in welchem bei sämtlichen 6 Kohlenstoffatomen mindestens je 1 Wasserstoffatom unsubstituiert erhalten geblieben ist⁵⁾. Es würde nicht ohne Interesse sein, von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten von Pinen, Caran, Camphan und Fenchan gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse zu versuchen, um einerseits eventuell die für diese Verbindungen aufgestellten Formeln nach einer neuen Methode zu bestätigen, andererseits die Dehydrogenisationsmethode selbst auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

Meinem Kollegen Hrn. W. W. Tschelinzeff spreche ich für seine Beihilfe bei der Darstellung von Tetrahydro-naphthalin meinen besten Dank aus.

262. Julius v. Braun und August Stuckenschmidt: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen. IX.: Weitere cyclische Analoga des Atophans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Mai 1923.)

Während das aus Isatin und α -Tetralon zu erhaltende cyclische Analogon des Atophans (Tetrophan) (I) und ebenso sein Dehydroprodukt (II)¹⁾ die charakteristische, an das Strychnin erinnernde Wirkung auf den Organismus ausüben, ist das aus α -Hydrindon zu erhaltende niedere Ring-Homologe (III) völlig wirkungslos. Das führte uns zu der Vermutung, daß die eigenartige und therapeutisch, wie es den Anschein gewinnt, wichtige Wirkung des Tetrophans durch das Vorhandensein des auch sonst physiologisch wirksamen Naphthacridin-Komplexes bedingt sei. Von diesem Gesichtspunkt aus erwarteten wir, daß das aus Benzo-suberon voraussichtlich zu gewinnende Ring-Homologe des Tetrophans (IV) sich

⁴⁾ vergl. B. 44, 3121 [1911]; 45, 3677 [1912]; 56, 787 [1923].

⁵⁾ vergl. meine voranstehende (S. 1716) Mitteilung über 1,1-Dimethyl-cyclohexan und sein Verhalten gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse.

¹⁾ B. 55, 3675 [1922].