

208—210°, wie der des aus dem Keton-Gemisch erhaltenen Semicarbazons. Die Oxydation lieferte 4-Chlor-phthalsäure und 2-Methyl-4-chlorbenzoesäure, die Nitrierung 1-Methyl-3-chlor-4-nitro-6-acetylbenzol vom Schmp. 75—76°, das mit dem aus dem Keton-Gemisch erhaltenen identisch war. Das Semicarbazon des Nitro-ketons, Schmp. 221—223° (Nadeln aus Toluol + Eisessig), wurde analysiert. Die Oxydation des Nitroketons lieferte 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-benzol-1-carbonsäure und 4-Chlor-5-nitro-phthalsäure.

Synthese des 1-Methyl-3-chlor-4-acetyl-benzols.

Die Acetessigester-Synthese wurde wie oben mit dem Chlorid der 4-Methyl-2-chlor-benzol-1-carbonsäure (Sdp.₁₇ 136—138°) durchgeführt. Das Keton hat den Sdp.₁₄ 120—126°, Ausbeute 40 %, die Oxydation ergab Chlor-terephthalsäure, das Semicarbazon bildet glänzende Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 192°; analysiert.

1-Methyl-3-chlor-4-acetyl-6-nitro-benzol: 8.45 g des Ketons wurden in 84 g Monohydrat gelöst und bei —12° 13 g Nitriersäure von 30 % Salpetersäure-Gehalt innerhalb 2 Stdn. zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren wurde auf Eis gegossen und aufgearbeitet. Das ausgeschiedene Öl wurde allmählich fest, das Nitro-keton schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60°) bei 47—48°, schwach gelbe, glänzende Blättchen.

1.494 mg Subst.: 2.775 mg CO₂, 0.540 mg H₂O.

C₉H₆O₃NCI (213.53). Ber. C 50.58, H 3.78. Gef. C 50.66, H 4.04.

Das Semicarbazon schmilzt bei 228—230° (farblose Nadeln aus Toluol + Eisessig); analysiert. Die Oxydation ergab 4-Methyl-2-chlor-5-nitro-benzol-1-carbonsäure vom Schmp. 180—181° (Misch-Schmp. mit synthetisch hergestellter Säure keine Erniedrigung) und 2-Chlor-5-nitro-terephthalsäure.

Frankfurt a. M., Juli 1932.

252. N. Zelinsky und M. Turowa-Pollak: Über eine einfache Methode zur vollständigen Umlagerung des *cis*-Dekahydro-naphthalins in die *trans*-Form.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 19. Juli 1932.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das *cis*-Dekalin unter der Einwirkung von Aluminiumbromid in die *trans*-Form umgelagert wird, daneben entstehen jedoch weitgehende Isomerisationsprodukte des Dekalins.

Es war nun interessant, das Verhalten des *cis*-Dekalins auch gegenüber Aluminiumchlorid zu prüfen. Ein käufliches Präparat des Dekalins wurde nach 2-maligem Ausschütteln mit rauchender Schwefelsäure (7 %), Auswaschen mit Lauge und Wasser und nachfolgendem Trocknen über Natrium destilliert: Sdp.₇₆₀ 191—192°; $n_D^{20.5} = 1.4760$.

¹⁾ B. 58, 1292 [1925].

Die Versuchs-Bedingungen waren dieselben, wie bei der Einwirkung des Aluminiumbromides, d. h. das Dekalin wurde mit AlCl_3 (3 Mol.: 1 Mol.) 12 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Auflösung des Chlorids im Kohlenwasserstoff war nicht zu bemerken, es wurde auch keine Komplexverbindung gebildet. Das Produkt wurde vom AlCl_3 abgegossen, gewaschen, getrocknet und fraktioniert: Sdp. 170—186.5°.

Die Ergebnisse der Einwirkung des Aluminiumchlorids und -bromids auf Dekalin stimmen fast überein:

Isomerisationsprodukte des Dekalins unter der Einwirkung:

von AlCl_3	von AlBr_3 ²⁾
170—180°; $n_D^{20} = 1.4610$	170—175°; $n_D^{20.5} = 1.4603$
180—184°; $n_D^{22} = 1.4658$	175—180°; $n_D^{20.5} = 1.4627$
184—185°; $n_D^{22} = 1.4680$	180—185°; $n_D^{21} = 1.4658$
185—186.5°; $n_D^{22} = 1.4698$	185—186.5°; $n_D^{21.5} = 1.4675$

Ein weiterer Versuch wurde unter analogen Bedingungen mit techn. Aluminiumchlorid, das 3 % Eisenchlorid enthält, ausgeführt: 180 g Dekalin wurden während 14 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; im Gegensatz zu den früheren Bedingungen wurde aber das Reaktionsgemisch zeitweise umgerührt. Das erhaltene Produkt wurde fraktioniert:

1. 100—140°; 2 g; $n_D^{20} = 1.4318$	5. 184—185°; 32 g; $n_D^{20} = 1.4686$
2. 140—170°; 4 g; „ = 1.4540	6. 185—186°; 26 g; „ = 1.4698
3. 170—180°; 36 g; „ = 1.4619	7. 186.5°; 18 g; „ = 1.4700
4. 180—184°; 49 g; „ = 1.4668	

Das Umrühren der Reaktionsmasse bedingte eine heftigere Einwirkung des Aluminiumchlorids, wodurch gleichzeitig weitgehende Isomerisationsprodukte gebildet wurden.

Ein dritter Versuch wurde mit techn. Aluminiumchlorid (16 g AlCl_3 und 40 g Dekalin) bei Zimmer-Temperatur unter ständigem Umrühren durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 22 Stdn. Die Luft-Feuchtigkeit war, wie auch bei allen übrigen Versuchen, vollständig ausgeschlossen. Das Aluminiumchlorid blieb äußerlich ganz unverändert. Es konnte auch keine Gasentwicklung beobachtet werden. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde in Gegenwart von metallischem Natrium und unter Anwendung eines 54 cm langen Vigreux-Dephlegmators destilliert. Das Produkt begann bei 180° zu sieden und ging restlos bis 186.5° über.

Ein Vergleich der Konstanten dieses Produktes mit denen des *trans*-Dekalins (Hückel, Zelinsky) zeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe von Aluminiumchlorid die quantitative Umlagerung des *cis*-Dekalins zu bewirken, sobald man bei Zimmer-Temperatur arbeitet.

	n	d	M_D
<i>trans</i> -Dekalin-Hückel ³⁾ , aus techn. Dekalin fraktioniert	$n_D^{20} = 1.4705$	$d_4^{20} = 0.8715$	44.26
aus Oktalin	„ = 1.4695	„ = 0.8695	44.29
nach Wolf	„ = 1.4691	„ = 0.8685	44.28
<i>trans</i> -Dekalin-Zelinsky ⁴⁾	„ = 1.4696	„ = 0.8700	44.26
Versuchs-Ergebnisse von Zelinsky und Turowa-Pollak:			
180—184° 0.9 g	„ = 1.4660		
184—185° 8 g	„ = 1.4689	$d_4^{21} = 0.8693$	44.24
185—186° 12 g	„ = 1.4698	„ = 0.8710	44.23
186.5° 14 g	„ = 1.4703	„ = 0.8715	44.25

²⁾ B. 58, 1296 [1925].

³⁾ B. 58, 1450 [1925].

⁴⁾ B. 57, 2063 [1924].

Das erhaltene *trans*-Dekalin siedete im Bereich von 2.5°. Der bei 184° bis 186.5° siedende Kohlenwasserstoff besitzt folgende Konstanten, die mit den für reines Dekalin angegebenen übereinstimmen: $n_D^{21} = 1.4696$; $d_4^{21} = 0.8714$; $M_D = 44.29$.

Das wichtigste Ergebnis dieses Versuches ist die Tatsache, daß keine Produkte weitgehender Isomerisation erhalten wurden, was dagegen immer der Fall war, wenn die Reaktionsmasse erwärmt wurde.

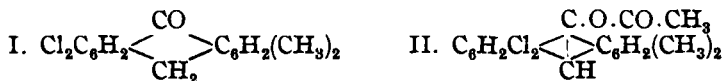
Aluminiumchlorid bewirkt somit infolge Kontaktwirkung bei Zimmer-Temperatur ausschließlich die Umlagerung des *cis*-Dekalins in die stabilere starre *trans*-Form.

253. Edward de Barry Barnett: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (VIII. Mitteil.).

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 13. Juni 1932.)

Der durch Chloratome und Methylgruppen in α -Stellung auf das *meso*-Kohlenstoffatom ausgeübte Einfluß ließ es interessant erscheinen, einen extremen Fall zu untersuchen, nämlich das 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon, das sich aus 3.6-Dichlor-phthalsäure und *p*-Xylol leicht darstellen läßt. Es zeigte sich, daß sich dieses Chinon beim Kochen mit Ätznatron oder Ammoniak und Zinkstaub oder mit Natriumhydrosulfit kaum färbt, aber nach der üblichen Aluminium-Pulver-konz.-Schwefelsäure-Methode leicht zum Anthron (I) reduziert wird. Die Anhäufung von Substituenten in den α -Stellungen wirkt nicht störend auf die Enolisation dieser Verbindung ein, denn diese gibt eine rote Färbung mit alkohol. Alkali und läßt sich leicht zum Anthranylacetat (II) acetylieren, das im Licht der Bogenlampe nur eine sehr geringe Fluorescenz zeigt.



Das Anthron wird durch Zinkstaub und Ätzkali glatt zum Anthracen reduziert, das mit Brom träger reagiert als 1.4-Dichlor-anthracen¹⁾ und 1.4-Dimethyl-anthracen²⁾, jedoch dem ersteren ähnlich ist und sich von letzterem durch die Bildung eines beständigen Dibromids (III) unterscheidet. Die Bromierung des Anthrons verläuft normal unter Bildung des 10-Brom-anthrone (IV, X = Br), aus dem Piperidin-, Phenyl- und Methoxy-anthrone (IV, X = C₅H₁₀N, C₆H₅ und OCH₃) nach den üblichen Methoden erhalten werden.



¹⁾ Barnett, Matthews u. Wiltshire, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 558 [1926].

²⁾ Barnett u. Low, B. 64, 49 [1931].