

Für die irreversible Katalyse nach Zelinsky wurden etwa 0.5 g des Kohlenwasserstoffes im CO₂-Strome bei 140—150° über Palladium-Asbest geleitet. Die Dämpfe des Katalysates wurden unmittelbar in ein Reagensglas mit einer auf 40° erwärmt Nitriersäure geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reagensglas-Inhalt mit Wasser verdünnt und das Nitrierungsprodukt, das starken Geruch nach Nitro-benzol aufwies, mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit Zink und Salzsäure reduziert. Das Reduktionsprodukt gab die für Anilin charakteristischen Reaktionen mit Chlorkalk und Kaliumbichromat. Die Isonitrit-Probe verlief ebenfalls positiv.

Wir möchten die Gelegenheit wahrnehmen, Hrn. Prof. A. E. Uspensky, der unsere Aufmerksamkeit auf dieses interessante Thema lenkte, auch an dieser Stelle zu danken.

15. Fritz Mayer und Rudolf Schiffner: Umlagerung von α -Naphthalin-Derivaten in β -Naphthalin-Derivate unter dem Einfluß von Katalysatoren.

(Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

In einer vor mehr als Jahresfrist erschienenen Arbeit¹⁾ haben wir in Anlehnung an eine Arbeit von R. Weiss und K. Woidich²⁾ an mehreren Beispielen gezeigt, daß sich durch Einwirkung von Aryl-magnesium-halogeniden auf hydro-aromatische Ketone, z. B. Cyclohexanon, ungesättigte Verbindungen erhalten lassen, welche bei folgender Dehydrierung mit Schwefel in Diarylverbindungen übergehen. Wir haben uns in der Folgezeit bemüht, die Dehydrierung durch Katalysatoren zu bewirken, um die Bildung schwefel-haltiger Nebenprodukte zu vermeiden, die Reinigung der Kohlenwasserstoffe so zu erleichtern und damit die Ausbeute zu verbessern. Heute sehen wir uns veranlaßt, die Ergebnisse dieser Arbeit, die wir nicht mehr zusammen fortsetzen können, zu veröffentlichen.

Zum Zwecke der Dehydrierung wurde ein reines Präparat (5 g) 1-Phenyl-dialin- $\Delta^1,2$, welches durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumchlorid auf α -Tetralon mit nachfolgender Wasser-Abspaltung gewonnen wurde, über Silicagel im Luftstrom mit einer Geschwindigkeit 1 Tropfen in 5 Sek. durch ein 67 cm langes Porzellanrohr mit Innendurchmesser 16 mm bei 350° (elektrische Erwärmung) geleitet, in der Hoffnung, so α -Phenyl-naphthalin in besserer Ausbeute und Reinheit zu erhalten. Am Ende des Rohres sammelte sich zunächst ein gelbes Öl (2 g), das aber alsbald erstarrte. Das aus Alkohol umkrystallisierte Präparat schmolz bei 104° und erwies sich als identisch mit β -Phenyl-naphthalin (Schmp. 102.5°); Identifikation durch Misch-Schmp.).

26.7 mg Sbst.: 91.9 mg CO₂, 14.2 mg H₂O.

C₁₈H₁₂ (204.1). Ber. C 94.08, H 5.93. Gef. C 93.90, H 5.95.

¹⁾ B. 65, 1337 [1932].

²⁾ Monatsh. Chem. 46, 453 [1925].

Es war somit neben der Dehydrierung Wanderung des Phenylrestes von der α - nach der β -Stellung eingetreten. Ein Versuch mit α -Phenyl-naphthalin selbst ergab das gleiche Ergebnis.

In der Literatur ist bisher nur durch L. Roux³⁾ bekannt, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid hauptsächlich β -substituierte Naphthalin-Derivate entstehen, auch hat der Forscher die Umwandlung von α - in β -Brom-naphthalin mittels Aluminiumchlorids in bescheidenem Maße bewerkstelligt. Ähnlicher ist der Wanderung die beim Durchleiten von α -Phenyl-inden durch ein glühendes mit Bimsstein-Stücken gefülltes Rohr sich vollziehende Reaktion, welche der eine von uns (Mayer) zusammen mit A. Sieglitz⁴⁾ beschrieben hat. Es wurde damals die Konstitution des entstandenen Produktes nicht erkannt, weil infolge eines verdorbenen Katalysators die Hydrierung des Umsetzungproduktes nicht gelang und auch die Addition von Brom übersehen wurde. So blieb die vorhandene Doppelbindung unerkannt. Später haben dann J. v. Braun und G. Manz⁵⁾ zeigen können, daß die Phenylgruppe wandert und α -Phenyl-inden entsteht. Die Arbeit der Genannten war gedacht als „Vorarbeit für das Studium des Verhaltens α -arylierter Derivate des Naphthalins, Tetralins und Dialins, deren durch Dehydrierung zu erwartender Übergang in das Fluoranthen durch eine derartige Phenyl-Wanderung eine unliebsame Komplikation erleiden konnte“ Am Schlusse ihrer Arbeit sagen die Verfasser: „Wir hoffen, daß es uns durch genaue thermochemische Messungen möglich sein wird, an bereits untersuchten oder ähnlichen neuen Beispielen die Richtigkeit dieser Annahme“ (nämlich der Tendenz, aus einem energie-reicherem Gebilde ein energie-ärmeres entstehen zu lassen) „zu stützen“. Da innerhalb von 4 Jahren eine weitere Veröffentlichung der Genannten nicht erfolgt ist, so glauben wir unsere Versuche bekannt geben zu sollen.

α -Phenyl-naphthalin⁶⁾ lagert sich, wie erwähnt, bei einer Temperatur von etwa 350° bei Verwendung von Silicagel, Kobaltsilicat und Kupfersilicat in β -Phenyl-naphthalin um. Als treibendes Gas fand Luft, oder Wasserstoff, Verwendung. 20 g α -Methyl-naphthalin gaben, bei 420° über Silicagel geleitet (1 Tropfen in 10 Sek., mit langsamem Stickstoffstrom) 15.5 g eines Öles, das nochmals durch die Röhre geleitet wurde. Es bleiben so 7.8 g eines Öles, aus dem beim Abkühlen β -Methyl-naphthalin (Roh-Schmp. 32°, Lit. 37—38°) auskristallisiert; Reinigung über das Pikrat (Schmp. 116°, Lit. 115—117°).

α -Äthyl-naphthalin wurde bei 420—430° über Silicagel geleitet (1 Tropfen in etwa 8 Sek.), als Treibgas wurde Stickstoff verwandt. Zur Identifikation wurde aus dem stark grün fluoreszierenden Öl mit Pikrinsäure das Pikrat des β -Äthyl-naphthalins isoliert, das bei 73—74°

³⁾ Ann. Chim. Physique [6] 12, 289, besonders S. 349 [1887].

⁴⁾ B. 54, 1397 [1921].

⁵⁾ B. 62, 1059 [1929].

⁶⁾ Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der Nachweis von α -Phenyl-naphthalin, da es flüssig ist und kein Pikrat gibt, am besten durch Überführung in das Nitroderivat vom Schmp. 135° (Weiss u. Woidich) vorgenommen wird. 2 Tropfen Substanz werden mit 4 Tropfen Eisessig verdünnt, dazu vorsichtig eine Lösung von 2 Tropfen rauch. Salpetersäure in 5 Tropfen Eisessig gegeben, abgekühlt und angerieben. Übrigens ist die Angabe von Weiss u. Woidich, daß sich das Aminoderivat des α -Phenyl-naphthalins nicht diazotieren läßt, nicht zutreffend.

nach 3-maligem Umkristallisieren konstant schmolz. (Lit. 71° ; Schmp. des α -Äthyl-naphthalin-Pikrats $98-99^\circ$).

1.6 -Dimethyl-naphthalin (reines Präparat der Ges. für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich, das zur Sicherheit nochmals in die Pikrinsäure-Verbindung überführt wurde, sich aber als rein erwies) wurde durch das mit Silicagel gefüllte Rohr bei $400-420^\circ$ (1 Tropfen in 10 Sek.) geleitet. Aus 20 g wurden 18.6 g Kondensat erhalten, das in einer Kältemischung zu einem steifen Brei erstarrte, aus dem sich 4 g 2.6 -Dimethyl-naphthalin (Identifikation durch Misch-Schmp.; Schmp. $110-111^\circ$) und Misch-Schmp. des Pikrates (Schmp. $142-143^\circ$) isolieren ließen. Das abgetrennte Öl kann zu neuen Versuchen Verwendung finden.

α -Isopropenyl-naphthalin⁷⁾ wurde mit Stickstoff als Treibgas über Silicagel bei einer Temperatur von $420-430^\circ$ (1 Tropfen in 10 Sek.) geleitet. In der Vorlage sammelte sich eine öldurchtränkte Krystallmasse, aus der nur Naphthalin isoliert wurde.

Beim Überleiten von α -Brom-naphthalin über Silicagel (1 Tropfen in 10 Sek.) bei $420-430^\circ$ wurde ein Öl erhalten, das in der Kältemischung erstarrte. Da sich jedoch die Krystalle wegen zu niedrigen Schmelzpunktes nicht abtrennen ließen, wurde das Öl destilliert. Aus 50 g α -Brom-naphthalin wurden 42 g Kondensat erhalten: Frakt. I $200-267^\circ$: 17 g, wahrscheinlich z. T. Naphthalin; Frakt. II $267-290^\circ$: 20 g. — Die Fraktion II wurde im Kältegemisch und im vorgekühlten Glasfilter-Trichter abgenutscht. Nach dem Abpressen wurden 0.5 g Krystalle erhalten vom Schmp. 52° (nach dem Umkristallisieren aus Methanol); Schmp. des β -Brom-naphthalins 58.3° (Lit.), Misch-Schmp. $54-56^\circ$. Die Pikrinsäure-Verbindung schmolz bei $80-81^\circ$ (aus Methanol), der Misch-Schmp. mit der Pikrinsäure-Verbindung des β -Brom-naphthalins vom Schmp. 84° (Lit. 79° bzw. 81°) lag bei $80-81^\circ$.

Es wäre für uns interessant gewesen, die Versuche auf alkylierte Naphthalin-Derivate mit längeren Seitenketten und auf andere alkylierte und arylierte Ringsysteme auszudehnen; jedoch war die gemeinsame Fortsetzung der Arbeit⁸⁾ nicht möglich.

Frankfurt a. M., November 1933.

⁷⁾ Shurakowski, C. 1910, I 1144.

⁸⁾ Die Reaktion auf Naphthalin-Derivate ist durch I. 46823 IVa 1201 (I.-G.) zum Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet.