

Die *o*-Tolylverbindung schmilzt bei 137—138°, das Pseudocumylderivat bei 195°.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch Benzoylacetone und Desoxybenzoin mit Formamidinen reagiren, indem unter Abspaltung eines Moleküls des Amins die entsprechende Aminomethylenverbindung gebildet wird.

Die Untersuchung der Einwirkung von Verbindungen, welche Methylenwasserstoff enthalten auf Körper, die die Gruppe $X.C \begin{smallmatrix} \text{NHR} \\ \text{N.R} \end{smallmatrix}$ oder $X.C \begin{smallmatrix} \text{X.R} \\ \text{N.R} \end{smallmatrix}$ enthalten, soll fortgesetzt werden.

Hrn. Prof. Dr. L. Gattermann bin ich für seine Rathschläge bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium, Phil. Abth. Freiburg i./B.

410. W. Scharwin: Ueber einige Ketone und Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

Vor einigen Jahren ist durch die Arbeit von Victor Meyer und W. Scharwin¹⁾ das Verhalten des Hexahydrophenylradicals in Bezug auf das Auftreten von Isomerien bei seinen Ketoximen bekannt geworden. Im Anschluss an diese Arbeit habe ich jetzt die unten beschriebenen Ketone und Oxime mit einem Tetrahydronaphtalinkern dargestellt und untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass auch in diesem Falle die bekannte Isomerie auftreten kann, aber nur dann, wenn das zweite Radical des Ketons aromatischer Natur ist.

Die Darstellung der Ketone geschah mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaction aus dem Tetrahydronaphtalin von Bamberger²⁾ (1.2.3.4-Tetrahydronaphtalin), das man sehr leicht in vollkommener Reinheit bereiten kann, und den entsprechenden Säurechloriden. Auf diese Weise habe ich zwei Ketone dargestellt. Das eine enthält ausser dem Tetrahydronaphtalinkern ein aliphatisches, das andere ein aromatisches Radical.

Tetrahydronaphtyl-methylketon, $C_{10}H_{11}.CO.CH_3$.

Acetylchlorid³⁾ wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Tetrahydronaphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ausserordentlich energisch ein. Dabei bildet sich aber soviel von schmiereartigen,

¹⁾ Diese Berichte 30, 1940, 2862 [1897].

²⁾ Diese Berichte 23, 1561 [1890].

braungefärbten und nicht destillirbaren Producten, dass es schliesslich kaum gelingt, etwas von dem gewünschten Keton zu isoliren. Nach einigen Versuchen habe ich gefunden, dass die Bildung dieser Verunreinigungen sich sehr vermindern lässt, wenn man 1. in ziemlich grosser Verdünnung arbeitet, 2. den Ueberschuss des Tetrahydronaphtalins nicht in Berührung mit Aluminiumchlorid lässt und 3. verhältnissmässig niedrige Temperatur (nicht über 10^0) einhält. Deswegen habe ich die Reaction folgendermaassen ausgeführt. 25 g Aluminiumchlorid werden in einem weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben mit 200 g Schwefelkohlenstoff überschichtet. Zu diesem Gemisch lässt man dann aus einem Tropftrichter eine Lösung von 20 g Tetrahydronaphtalin und 13 g Acetylchlorid in 100 g Schwefelkohlenstoff tropfenweise zufließen. Während des Zufließens wird die Flüssigkeit mit einem Glasrührer durch eine Turbine in Bewegung gehalten. Zum Kühlen stellt man den Kolben in eine Schaal mit kaltem Wasser. Nach dem Entleeren des Tropftrichters lässt man das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Stunden stehen und operirt dann wie gewöhnlich. Das rohe Keton, welches eine braune Flüssigkeit darstellt, reinigt man durch Destillation im Vacuum. Nach dreimaligem Destilliren bildet es eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 152^0 siedet.

0.2598 g Sbst.: 0.7910 g CO_2 , 0.1914 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 82.77, H 8.05.
Gef. » 83.03, » 8.18.

Unter Atmosphärendruck siedet das Keton bei $289-291^0$; es färbt sich dabei schwach gelb und wird wahrscheinlich theilweise zersetzt (die Analyse eines solchen Ketons zeigt nämlich einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff). Beim längeren Stehen wird auch das zuerst farblose Keton schwach gelblich.

Die Oximierung dieses Ketons geschieht in gewöhnlicher Weise; nur muss man dafür sorgen, dass beim Vermischen der Lösungen von Keton, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydroxyd die Temperatur möglichst niedrig bleibt, sonst bräunt sich die Lösung und man erhält schliesslich ein unreines Product. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Tage gestanden hat, giesst man es in viel kaltes Wasser. Aus der gebildeten Emulsion setzt sich dann allmählich ein flockiger Niederschlag des Oxims ab. Durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit gewinnt man noch eine weitere, kleine, weniger reine Menge des Oxims. Man kann wohl sicher behaupten, dass dieses Keton nur ein Oxim bildet, weil schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das

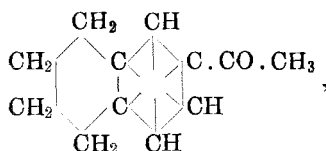
Tetrahydronaphtyl-methyl-ketoxim

den constanten Schmp. 106^0 zeigt. Es stellt lange, farblose, glänzende Nadeln vor.

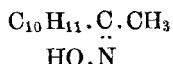
0.2742 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{12}H_{15}NO$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.60.

Die Umlagerung des Oxims nach Beckmann ergab einen Körper, der kleine, farblose Nadeln bildet, in Alkohol sehr leicht löslich, in Ligoïn und Alkalien unlöslich ist und bei 107° schmilzt. Bei der Verseifung (einstündiges Kochen mit 45-proc. Schwefelsäure) spaltet sich der Körper in Essigsäure und eine Base, welche ein Tetrahydronaphtylamin sein sollte. Es zeigte sich dann auch, dass sie β -Tetrahydronaphtylamin (1.2.3.4-Tetrahydro-6-naphtylamin) ist. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man sie zuerst in Gestalt einer braunen Flüssigkeit, die aber beim Stehen zu Krystallen erstarrt, welche, auf einem Thonteller abgepresst, den Schmelzpunkt des β -Tetrahydronaphtylamins zeigen (α -Tetrahydronaphtylamin ist flüssig). Aus dieser Base und Acetylchlorid habe ich den bei 107° schmelzenden Körper zurückgewinnen können. Das Umlagerungsproduct des Oxims ist also Acetyl- β -tetrahydronaphtalid (Acetyl- α -tetrahydronaphtalid schmilzt bei 158°). Deswegen kommt dem beschriebenen Keton die folgende Structur zu.



und das Oxim besitzt im Sinne der bekannten Theorie die Configuration:



Tetrahydronaphtyl-phenyl-keton, $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot C_6H_5$,

gewinnt man, indem man eine Lösung von je 20 g Tetrahydronaphtalin und Benzoylchlorid in 50 g Schwefelkohlenstoff zu 1000 g Schwefelkohlenstoff zufließen lässt und dabei etwa 26 g Aluminiumchlorid allmählich zusetzt. Das Reactionsproduct stellt eine braune, zähflüssige, gummiartige Masse dar, aus welcher jedoch das gewünschte Keton sich im Vacuum abdestilliren lässt. Nach viermaligem Destilliren geht es unter 12 mm Druck bei 222–223° als eine zähe, gelbliche und schwach riechende Flüssigkeit über. Zur Krystallisation konnte ich diese Flüssigkeit nicht bringen. Unter Atmosphärendruck fängt das Keton bei 375° zu destilliren an, wird aber merklich zersetzt. Wahrscheinlich findet eine theilweise Zersetzung auch beim Destilliren im Vacuum statt, denn die Analyse der Substanz giebt immer etwas zu hohe Werthe.

0.1482 g Sbst.: 0.4719 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₇H₁₆O. Ber. C 86.44, H 6.78.

Gef. » 86.82, » 7.12.

Molekulargewicht ber. 236. Gef. 236.

Das Keton wurde gerade so wie das oben beschriebene in der Kälte oximirt. Das rohe, ziemlich unreine Oxim wäscht man tüchtig mit Ligroin und reinigt es dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

0.1699 g Sbst.: 0.5075 g CO₂, 0.1048 g H₂O.

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 81.27, H 6.77.

Gef. » 81.43, » 6.84.

Ogleich das Oxim der Analyse nach ganz rein ist, zeigt es keinen scharfen Schmelzpunkt (es schmolz nämlich von 110—135°), was schon von vornherein die Anwesenheit zweier Isomere vermuthen lässt. Deswegen habe ich eine Trennung durch fractionirte Fällung zuerst einer essigsäuren und später einer alkoholischen Lösung vorgenommen. Die Operation war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weil die Löslichkeit der beiden Oxime nicht sehr verschieden ist. Jedoch konnten nach der Zerlegung in etwa 20 verschiedene Fractionen schliesslich zwei grössere Portionen, eine vom Schmp. 138—140° und eine zweite vom Schmp. 114—116° erhalten werden.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol stellte ich dann die Oxime ganz rein dar. Die beiden

Tetrahydronaphtyl-phenyl-ketoxime

krystallisiren in weissen Nadeln. Das erste, in Essigsäure und Alkohol weniger lösliche Oxim schmilzt bei 142°.

0.1957 g Sbst.: 9.93 ccm N (21.5°, 758 mm).

C₁₇H₁₇NO. Ber. N 5.58. Gef. N 5.74¹⁾.

Das zweite Oxim schmilzt bei 116°.

0.1250 g Sbst.: 6.55 ccm N (26°, 750 mm).

C₁₇H₁₇NO. Ber. N 5.58. Gef. N 5.69.

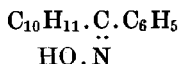
Beim Schmelzen färben sich die Oxime gelb²⁾. Bei der Umlagerung des ersten Oxims (vom Schmp. 142°) nach Beckmann erhielt man einen Körper, der in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt

¹⁾ Zwei Stickstoffbestimmungen hat Hr. Stud. A. Kusnezoff ausgeführt.

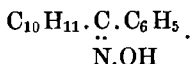
²⁾ An einigen Portionen des Tetrahydronaphtylphenylketoxims habe ich noch Folgendes bemerkt. Nach monatelangem Stehen im Exsiccator oder an der Luft fängt manchmal die analysenreine Substanz an, an einzelnen Stellen sich gelb zu färben und verliert dabei ihre krystallinische Structur; diese gelben Punkte vermehren sich allmählich und schliesslich (etwa in 14 Tagen) wandeln sich die schönen, weissen und geruchlosen Nadeln des Oxims in eine schmierige, braune, unangenehm ölartig riechende Masse um.

und den Schmp. 166—167° zeigt. Durch 1½-stündiges Kochen mit 45-procentiger Schwefelsäure wurde der Körper verseift.

Dabei bildeten sich eine Säure, die sich als identisch mit Benzoësäure erwies, und β -Tetrahydronaphtylamin, welches mit Acetylchlorid wieder das oben beschriebene Acetyl- β -tetrahydronaphtalid vom Schmp. 107° lieferte. Das Umlagerungsproduct des hochschmelzenden Oxims ist also Benzoyl- β -tetrahydronaphtalid und das Oxim selbst besitzt folgende Configuration:



Das zweite Oxim (Schmp. 116°) lagert sich in einen Körper vom Schmp. 141° um; bei der Verseifung (unter denselben Bedingungen) giebt der Letztere Anilin (durch Chlorkalkreaction charakterisirt) und eine Säure, die den Schmp. 153° zeigt. Wahrscheinlich ist dieselbe β -Tetrahydronaphtoësäure (α -Tetrahydronaphtoësäure ist bekannt, sie schmilzt bei 125°). Das Umlagerungsproduct des zweiten Oxims ist also das Anilid der β -Tetrahydronaphtoësäure. Das Oxim hat die folgende Configuration:



Die Natur der Umlagerungsproducte der beiden zuletzt beschriebenen Oxime spricht dafür, dass bei der Friedel-Crafts'schen Reaction das Benzoylradical analog dem Acetylreste in β -(6)-Stellung des Tetrahydronaphtalinkerns eintritt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Moskau.

411. F. Foerster und A. Friessner:

Zur Kenntniss der Elektrolyse wässriger Lösungen an platinirten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 3. Juli 1902.)

Wenn man eine Lösung von Schwefelsäure oder von Natronhydrat bei constant gehaltener Temperatur und ganz gleichbleibender Stromstärke zwischen platinirten Elektroden elektrolysert, beobachtet man ein ganz continuirliches Ansteigen der Klemmenspannung, welches anfangs schneller, später immer langsamer erfolgt, aber auch nach 1—2 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Die Erscheinung rührt daher, dass das Potential der Anode zu immer höheren Werthen an-