

134. Julius v. Braun, Georg Kirschbaum und Hans Schuhmann: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen.

(I. Mitteilung: Einige Gesetzmäßigkeiten der Substitution.)

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. Mai 1920.)

Mit der vorliegenden Abhandlung beginnen wir eine Reihe von Mitteilungen über Verbindungen, in welchen in einen aromatischen Kern gesättigte Kohlenwasserstoffketten ein- oder mehrmals cyclisch eingreifen. Verbindungen dieser Art, mit dem einfachsten Hydrinden (3.) an der Spitze, sind z. T. schon lange bekannt, im ganzen aber doch noch recht lückenhaft untersucht. Sie bieten nebst ihren Abkömmlingen eine Fülle interessanter Probleme, sowohl nach der rein chemischen, als auch nach der physiologischen Richtung: es sei nur an das von dialkylierten Benzolen abweichende Verhalten des Hydrindens bei der Bromierung¹⁾, an die merkwürdigen pharmakologischen Eigenschaften des *ac*- β -Amino-tetrahydro-naphthalins²⁾ und des β -Amino- β -methyl-hydrindens³⁾, an die eigenartigen Geruchsqualitäten mancher Hydrinden-Abkömmlinge⁴⁾ u. a. m. erinnert. Eine erhebliche Steigerung hat das Interesse an den *ortho*-Benzo-polymethylen-Verbindungen neuerdings dadurch noch erfahren, daß uns der Beweis der Existenzfähigkeit solcher bicyclischer Systeme geglückt ist, in denen eine aliphatische Kette zwei *meta*-Wasserstoffatome des Benzolringes verknüpft⁵⁾, denn als neues Moment taucht nunmehr auch die Frage nach dem Verhältnis auf, in dem die Eigenschaften der *ortho*- und *meta*-Doppelringe zu einander stehen werden.

Das Studium der Benzo-polymethylen-Verbindungen ist heute in einer Beziehung leichter als noch vor wenigen Jahren: Dank der ausgezeichneten Arbeit einer Reihe von Forschern (Paal, Skita, Willstätter, Ipatiew, Padoa, Schröter u. a.) hat man es in der Hand, durch katalytische Wasserstoff-Zufuhr Stoffe wie Inden, Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren halbseitig zu hydrieren und so den Benzo-polymethylen-Typus herzustellen; die früher schwierige Frage nach der Beschaffung von Ausgangsmaterial kann heute vielfach als gelöst gelten.

Bei einer genaueren Betrachtung der Substitutionsverhältnisse in der Benzol- und Naphthalin-Reihe (das Inden scheidet leider wegen

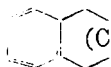
¹⁾ Perkin und Révay, B. 26, 2251 [1893].

²⁾ Bamberger, B. 21, 1112 [1889].

³⁾ v. Braun, Kruber, Danziger, B. 49, 2642 [1916].

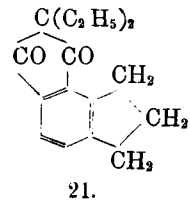
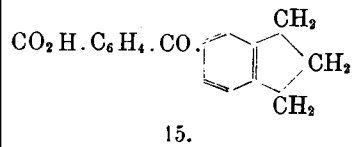
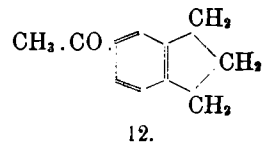
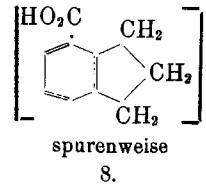
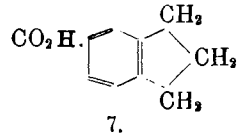
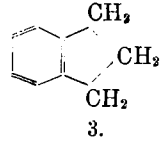
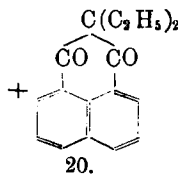
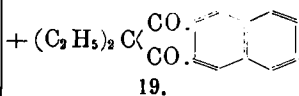
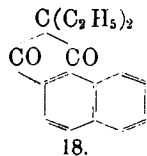
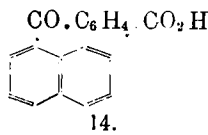
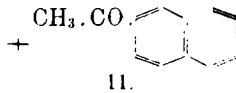
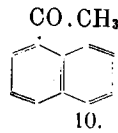
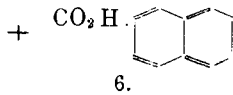
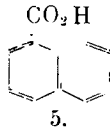
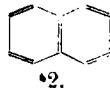
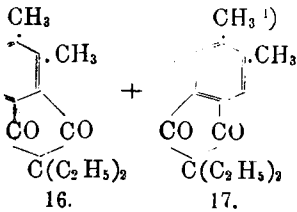
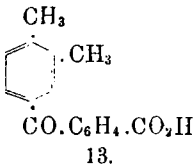
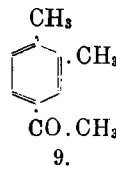
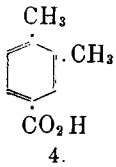
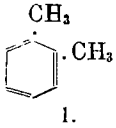
⁴⁾ Weißgerber, B. 44, 1447 [1911]. ⁵⁾ B. 53, 98 [1920].

seiner Unbeständigkeit aus dem Vergleich aus) findet man, daß die meisten Substitutionsvorgänge beim Naphthalin gewissermaßen entgegengesetzt wie bei einem *o*-dialkylierten Benzol, z. B. *o*-Xylol (1.), vor sich gehen: Reaktionen, welche bei letzterem gleichzeitig nach zwei Richtungen verlaufen (z. B. Nitrierung zum 1. 2. 3- und 1. 2. 4-Nitro-xylol) verlaufen beim Naphthalin (2.) eindeutig (Nitrierung zum α Nitro-naphthalin); Reaktionen dagegen, welche beim Naphthalin ein Gemisch von α - und β -Isomeren ergeben (Sulfurierung zur α - und β -Naphthalin-sulfosäure, Carboxylierung mit Oxalylchlorid zur α - (5.) und β -Naphthoesäure (6.), Umsetzung mit Säurechloriden zu α - (10.) und β -Naphthyl-ketonen (11.) liefern beim *o*-Xylol nur ein Produkt (1. 2-Xylol-4-sulfosäure, *p*-Xylylsäure (4.), 4-Acetyl- (9.) oder Benzoyl-1.2-xylol). Gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen *o*-Dialkylbenzolen und Naphthalin nehmen Verbindungen vom Typus



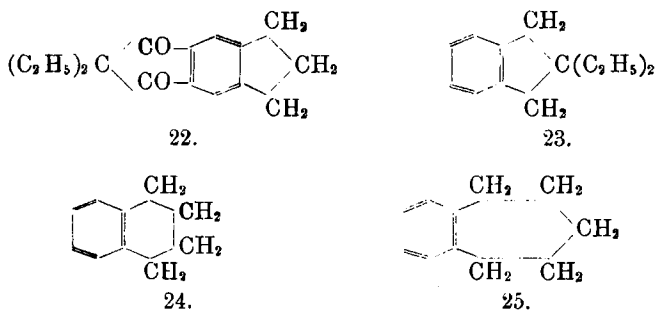
(CH_2)_z ein: sie enthalten wie das Naphthalin einen zweiten an den Benzolkern angeschlossenen Ring, aber dieser zeigt einen ganz anderen Sättigungsgrad und erscheint in vieler Hinsicht zwei benachbarten Paraffinresten äquivalent. In Bezug auf das einfachste Glied dieser Reihe, das Hydrinden (3.), weiß man schon seit längerer Zeit, daß es bei der Sulfurierung, abweichend vom *o*-Xylol und mehr sich dem Naphthalin anschließend, ein Gemisch der zwei isomeren Sulfosäuren liefert¹⁾; für die Nitrierung fanden wir²⁾ kürzlich, daß zwar nicht wie beim Naphthalin nur ein einziges Nitroprodukt gebildet wird, sondern die zwei isomeren α und β entstehen, daß aber eins in sehr untergeordneter Menge resultiert, denn das Mengenverhältnis der beiden ist etwa 1 : 9, während beim *o*-Xylol die 3-Nitro- und 4-Nitro-Verbindung annähernd in gleichen Mengen gebildet werden. Es findet also auch beim Nitrieren eine Annäherung an die Verhältnisse beim Naphthalin statt. Unter diesen Umständen war es von Interesse, zu prüfen, wie sich wohl beim Hydrinden, über dessen leichte Gewinnung aus Inden nach der Methode von Paal wir gelegentlich der Nitrierung berichtet haben, andere für den Benzolkern charakteristische Substitutionsreaktionen gestalten würden, namentlich solche, die in einer Kohlenstoff-Verknüpfung bestehen. Unsere Versuche, die wir auf 4 bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich abspielende Reaktionen (Einwirkung von Oxalylchlorid, Acetylchlorid, Phthalsäure-anhydrid und Diäthyl-malonylchlorid) ausgedehnt haben, haben zu einem außergewöhnlich einfachen Resultat geführt, das wir in folgender Zusammenstellung wiedergeben:

¹⁾ Spilker, B. 26, 1538 [1893]. ²⁾ B. 51, 282 [1918].

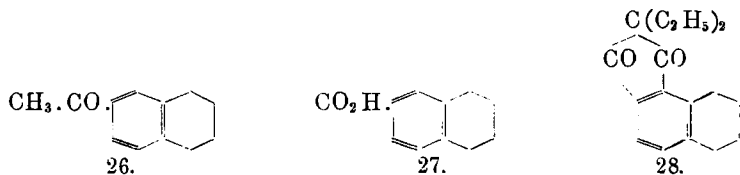


¹⁾ Prätorius, Dissertat., Frankfurt a. M. 1915.

Sie zeigt, daß sich das Hydrinden bei diesen Reaktionen weder dem *o*-Xylol noch dem Naphthalin ganz anschließt, sondern seine eigenen Wege geht, indem es einen völlig einheitlichen Reaktionsverlauf wählt. Daß bei 7, 12 und 15 der Bildung der β -Verbindungen der Vorzug gegeben wird, ist nach den Analogien mit *o*-Xylol nicht weiter befremdend; auffallend aber und zunächst schwer zu erklären ist die Tatsache, daß mit Diäthyl-malonylchlorid die unsymmetrisch gebaute α,β -Verbindung 21 statt der symmetrischen β,β' -Verbindung 22 entsteht; dies um so mehr, als der komplizierter gebaute Kohlenwasserstoff 23 nach Freund¹⁾ ein Gemisch der beiden möglichen Indandione liefert.



Was für das Benzo-pentamethylen gilt, wird sich vermutlich auch bei den zwei Ringhomologen 24. und 25. wiederfinden. Wir haben, nachdem bereits vor einer Reihe von Jahren Scharwin für das Tetrahydro-naphthalin (24.) gezeigt hat²⁾, daß es mit Acetylchlorid unter Bildung des Ketons 26. reagiert, weiter noch festgestellt,

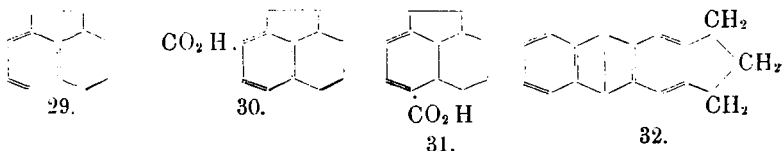


daß es mit Oxalylchlorid im Gegensatz zum Naphthalin die einheitliche β -Carbonsäure 27., mit Diäthyl-malonylchlorid ebenfalls im Gegensatz zum Naphthalin das einheitliche Indandion 28. liefert. — Von einer Untersuchung des Benzo-heptamethylens (25.) haben wir im Augenblick wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung noch Abstand nehmen müssen; dagegen haben wir in den Kreis unserer Versuchsobjekte noch das Tetrahydro-acenaphthen (29.) hineingeflochten, das gewissermaßen als Kombination des Hydrindens und

¹⁾ A. 410, 26 [1818].

²⁾ B. 35, 2511 [1902].

Tetrahydro-naphthalins erscheint und naturgemäß kompliziertere Substitutionserscheinungen voraussehen läßt. Das ist auch der Fall. Die zunächst nur auf die Carboxylierung ausgedehnte Untersuchung zeigte, daß mit Oxalylchlorid ein Gemisch von zwei Säuren entsteht, die den Formeln 30. und 31. entsprechen und bemerkenswerterweise frei von der symmetrisch gebauten β -Säure sind.



Den Konstitutionsbeweis der sämtlichen neu dargestellten Verbindungen konnten wir ohne besondere Schwierigkeiten durch Abbau erbringen. Von ihren weiteren Umwandlungen möge hier die Anhydrierung der Ketosäure 15. hervorgehoben werden, die teils zum symmetrischen, teils zum unsymmetrischen Anthrachinon-Derivat (37. und 38.) führt. Das erstere ließ sich endlich in das Anthracen-Derivat 32. verwandeln, das eine neue Verknüpfung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu vier linear angeordneten Ringen darstellt.

Versuchsteil.

Hydrinden (3.) und Oxalylchlorid.

Die β -Hydrinden-carbonsäure (12.) hat schon Gattermann¹⁾ durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds erhalten, den er — wie es scheint infolge von Nebenreaktionen — aus Hydrinden, Kohlenoxyd und Salzsäure nur mit 25 % Ausbeute gewann. Günstiger verläuft die Kohlenstoff-Verknüpfung bei Anwendung des Chlors der Oxalsäure. — Wenn man, in Anlehnung an die für die Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Oxalylchlorid von Liebermann²⁾ ausgearbeitete Vorschrift, 10 Tle. Hydrinden mit 15 Tln. Oxalylchlorid und etwa 150 Tln. Schwefelkohlenstoff mischt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung (jedoch ohne Rühren) portionsweise mit 20 Tln. Aluminiumchlorid versetzt, so findet keine merkliche Umsetzung statt. Sie setzt erst in sichtbarer Weise beim Herausnehmen aus der Kältemischung ein, muß aber dann von Zeit zu Zeit durch Hereinsetzen in Eis gemäßigt werden. Man läßt schließlich über Nacht bei 0°, dann einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt den Gefäßinhalt in eine Schale, läßt den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Oxalylchlorid verdunsten, versetzt den Rückstand mit Eis-

¹⁾ A. 347, 347 [1906].

²⁾ B. 45, 1186 [1912].

wasser, zerreibt gut, filtriert und zieht erschöpfend mit Soda aus. Aus der sodaalkalischen Lösung fällt dann mit Säuren in einer etwas über 60 % der Theorie betragenden Ausbeute eine farblose, organische Säure aus, welche nach dem Trocknen auf Ton zwischen 165° und 170° anfängt zu sintern und bei 175—176° schmilzt. Sie stellt die fast ganz einheitliche β -Hydrinden-carbonsäure dar. Denn wenn man sie in Alkohol, von dem sie in der Wärme leicht aufgenommen wird, heiß auflöst, vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung zufügt und langsam erkalten läßt, so scheidet sich das Allermeiste als farblose, bei 178—179° schmelzende Krystallmasse ab:

0.1172 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0670 g H₂O.
 C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.07, H 6.17,
 Gef. » 74.04, » 6.35,

deren Schmelzpunkt sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändert. Das wäßrig-alkoholische Filtrat scheidet auf reichlichen Wasserzusatz nur in ganz unbedeutender Menge (5 % der Gesamtsäure) eine Substanz ab, die wesentlich tiefer (nicht ganz scharf bei 135°) schmilzt, dieselbe Zusammensetzung einer Hydrinden-carbonsäure besitzt:

0.1012 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0580 g H₂O.
 C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.07, H 6.17,
 Gef. » 74.16, » 6.37,

und, wie die Oxydation zeigte, wahrscheinlich durch etwas α -Hydrinden-carbonsäure verunreinigte β -Säure darstellt. Bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 140° mit Salpetersäure liefert sie nämlich einen Krystallbrei von der Zusammensetzung C₉H₆O₆ einer Benzotricarbonsäure, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 205—212°, also zwischen den Schmelzpunkten der 1.2.3-Tricarbonsäure (Hemimellitsäure, Schmp. 186°) und der 1.2.4-Tricarbonsäure (Trimellitsäure, Schmp. 230°) liegt.

Im Gegensatz hierzu verwandelt sich die reine β -Hydrinden-carbonsäure unter analogen Bedingungen in völlig einheitliche, bei 230° schmelzende Trimellitsäure.

0.1020 g Sbst.: 0.1920 g CO₂, 0.0276 g H₂O.
 C₉H₆O₆. Ber. C 51.43, H 2.86.
 Gef. » 51.34, » 3.01.

Mit Phosphorpentachlorid läßt sich die β -Hydrinden-carbonsäure leicht in ihr unter 12 mm, bei 140—142° siedendes Chlorid überführen, und dieses liefert mit Ammoniak das zugehörige Säureamid als farblose, in Alkohol mäßig lösliche Krystallmasse, die bei 137—138° schmilzt.

Tetrahydro-naphthalin (24.) und Oxalylchlorid.

Wenn man Tetrahydro-naphthalin in genau derselben Weise wie Hydrinden mit Oxalylchlorid umsetzt, so erhält man in einer 70 % der Theorie betragenden Ausbeute eine feste Säure, welche unter 14 mm völlig konstant bei 216° destilliert, nach minimalem Sintern um 150° bei 152—153° schmilzt und sich demnach identisch mit der von Scharwin aus dem β -Tetrahydronaphthyl-phenyl-keton gewonnenen β -Tetrahydronaphthalin-carbonsäure erweist.

0.1344 g Subst.: 0.3689 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.81.

Gef. » 74.86, » 6.99.

Die Säure ist außer von Scharwin auch noch von Ipatiew¹⁾ gelegentlich seiner bekannten Reduktionsversuche erhalten worden und zwar ausgehend von β -Naphthoesäure. Der etwas niedrigere, von Ipatiew gefundene Schmelzpunkt (143—144°) dürfte zweifellos durch eine geringe Beimengung von Dekahydro- β -naphthoesäure bedingt sein.

Wie die β -Hydrinden-carbonsäure verwandelt sich die β -Tetrahydro-naphthoesäure mit Salpetersäure im Rohr quantitativ in reine, bei 230° schmelzende Trimellitsäure. Mit Chlorphosphor liefert sie das zugehörige, unter 13 mm bei 162° als wasserhelle Flüssigkeit siedende Säurechlorid, das beim Behandeln mit Ammoniak in das β -Tetrahydro-naphthoesäure-amid übergeht. Schön krystallisiert erhält man das in Alkohol sehr leicht, in Äther sehr schwer lösliche Amid, wenn man seine alkoholische Lösung langsam mit Petroläther versetzt: es scheidet sich dann in glänzenden Blättchen vom Schmp. 137—138° ab.

0.1288 g Subst.: 9.1 ccm N (18.5°, 750 mm).

C₁₁H₁₂NO. Ber. N 8.0. Gef. N 8.1.

Die Säure und ihr Amid sind so rein und einheitlich, daß, wenn das rohe, nicht umkrystallisierte Amid mit Brom und Alkali und dann mit Wasserdampf behandelt wird, die in das Destillat übergehende Base trotz ihres niedrigen Schmelzpunktes schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit erstarrt und sofort den Verflüssigungspunkt 38° des *ac.*- β -Tetrahydro-naphthylamins zeigt.

Die Tetrahydro- β -naphthoesäure hat Ipatiew (l. c.) katalytisch bei hohen Temperaturen und starkem Wasserstoff-Überdruck weiter bis zur Dekahydro- β -naphthoesäure reduziert. Wie nach den im Gebiete der Benzol-carbonsäuren gesammelten Erfahrungen zu erwarten war, und wie wir uns durch einen kleinen Versuch überzeugten, kann der aromatische Kern der Tetrahydro- β -naphthoesäure auch mit Natrium und Amylalkohol leicht hydriert werden. Man erhält bei der

¹⁾ B. 42, 2097 [1909].

üblichen Aufarbeitung eine zunächst flüssige Säure, welche unter 21 mm bei 190—192°, also wesentlich tiefer als die Tetrahydro-naphthoesäure, unzersetzt siedet, nach dem Überdestillieren schnell erstarrt und nach dem Aufstreichen auf Ton und Zerreiben mit eiskaltem Petroläther sich identisch mit der bei 79° schmelzenden Dekahydro- β -naphthoesäure (33.) erweist. Die Tetrahydro-naphthoesäure eröffnet demnach auch einen Zugang zur Dekahydro-naphthalin-Reihe.

Tetrahydro-acenaphthen (29.) und Oxalylchlorid.

Wird reines Tetrahydro-acenaphthen vom Sdp. 252°¹⁾ in derselben Weise mit Oxalylchlorid behandelt, so erhält man eine Rohsäure, welche sehr dunkel gefärbt und etwas klebrig ist und reichlich Verunreinigungen enthält. Durch Umkrystallisieren lassen sie sich nur mit großen Verlusten und in sehr zeitraubender Weise entfernen. Bequemer kommt man zum Ziele, wenn man das Rohprodukt einer Vakuum-Destillation unterwirft. Unter Hinterlassung eines harzigen Rückstandes geht bei ca. 240° ein wasserhelles Öl über, das sehr schnell zu einer Krystallmasse erstarrt, und dessen Menge rd. 30% der Theorie beträgt. Der Schmelzpunkt liegt ganz unscharf von 165° bis etwa 200°, und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir diese Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure in zwei Verbindungen zerlegen. Die eine, welche bei weitem die Hauptmenge ausmacht, ist in Alkohol schwerer löslich und schmilzt bei 206°, nachdem um 200° schon ein geringes Sintern eingetreten ist.

0.1281 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₂. Ber. C 77.23, H 6.93.

Gef. » 77.32, » 7.02.

Oxydiert man sie im Rohr mit Salpetersäure, so erhält man eine Benzol-tetracarbonsäure, die nach dem Eindampfen des Rohrinhalts und Umkrystallisieren des Rückstandes aus konz. Salpetersäure den Schmelzpunkt (238°, Mischprobe) und die Eigenschaften²⁾ der reinen 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure (Mellophansäure) zeigt.

0.1040 g Sbst.: 0.1790 g CO₂, 0.0252 g H₂O.

C₁₀H₆O₈. Ber. C 47.3, H 2.36.

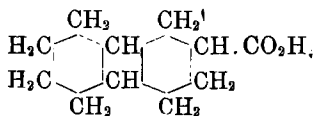
Gef. » 46.94, » 2.70.

Die zweite, in Alkohol leichter lösliche Säure, die nur in untergeordneter Menge gebildet wird, haben wir nicht in ganz einheitlicher Form fassen können, denn der Schmelzpunkt lag noch unscharf bei

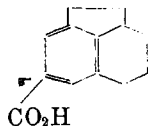
¹⁾ Vergl. Bamberger und Lodter, B. 20, 3077 [1887] und Ipatiew, B. 42, 2092 [1909].

²⁾ Vergl. Freund und Fleischer, A. 411, 14 [1916]; Max Prätorius, Dissert., Frankfurt 1915.

170—180°. Sie besitzt aber dieselbe Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_2$ und lieferte bei der Oxydation gleichfalls ganz reine Mellophansäure,



33.



34.

die von der isomeren Prehnitsäure (Benzol-1.3.4.5-tetracarbonsäure) ganz frei war. Neben den zwei α -Carbonsäuren des Tetrahydro-acenaphthens (30. und 31.), deren genauere Konstitution wir bei der Weiterentwicklung der Chemie des Tetrahydro-acenaphthens zu ermitteln hoffen, wird offenbar also bei der Oxalylierung die β -Carbonsäure (34.) nicht in wahrnehmbarer Menge gebildet.

Hydrinden (3.) und Acetylchlorid.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Tetrahydro-naphthalin (24.) stellte Scharwin (l. c.) fest, daß die Reaktion außerordentlich energisch verläuft, daß ihr Produkt leicht verschmiert, und daß es selbst unter gelinden Bedingungen als braunes Öl erhalten wird, das erst nach dreimaliger Vakuum-Destillation farblos und rein wird. — Nach unseren im Laufe der Zeit mit verschiedenen Tetrahydro-naphthalin-Präparaten gesammelten Erfahrungen glauben wir, daß die von Scharwin beobachteten Erscheinungen dadurch bedingt waren, daß er mit einem aus Naphthalin mit Natrium und Amylalkohol nach Bamberger bereiteten Tetrahydro-naphthalin gearbeitet hat; ein solches Präparat enthält nämlich, wie wir schon einmal gelegentlich der Beschreibung des synthetischen Tetrahydro-naphthalins betont haben¹⁾, in der Regel etwas Dihydro-naphthalin, das weit unbeständiger ist und sehr wohl die von Scharwin beobachteten Erscheinungen bedingen kann.

Ganz anders wird jedenfalls der Reaktionsverlauf, wenn man mit einem reinen Benzopolymethylen arbeitet, wie es im indenfreien Hydrinden vorliegt.

Wenn man zu Aluminiumchlorid (12 g), das mit Schwefelkohlenstoff (100 g) überschichtet ist, ein Gemisch von Hydrinden (10 g) und Acetylchlorid (7 g) in Schwefelkohlenstoff (50 g) unter Eiskühlung zutropfen läßt, so setzt eine Reaktion ein, die recht mäßig verläuft und keinerlei Verharzungserscheinungen zeigt. Nach zweistündigem Stehen unter gelegentlichem Umschütteln setzt man Eiswasser zu und treibt Wasserdampf durch, wobei sich erst der Schwefelkohlenstoff und

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 1267 [1912].

dann das neue Keton als farblose, ziemlich stark lichtbrechende, angenehm pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit unter Hinterlassung eines nur ganz geringen Rückstandes verflüchtigt. Nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen über Chlorcalcium destilliert das Produkt nach einem minimalen Vorlauf unter 11 mm bei 134—135°, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und erweist sich als rein. Die Ausbeute beträgt 11.5 g, d. h. 90% der Theorie.

0.1843 g Sbst.: 0.5597 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.50, H 7.50.

Gef. » 82.82, » 7.91.

Daß die Acetylgruppe analog wie beim Tetrahydro-naphthalin eine einzige Stellung im Hydrinden aufgesucht hat, geht aus der Einheitlichkeit der sämtlichen Ketonderivate hervor; daß es die β -Stellung im Sinne von Formel 12. ist, wird durch die Oxydation erwiesen.

Oxydiert man das Keton mit Permanganat unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in der Regel zur Umwandlung der aromatisch gebundenen CH₂.CO-Gruppe in CO₂H.CO. dienen¹⁾, so scheidet sich beim Ansäuern der etwas eingeengten alkalischen Oxydationsflüssigkeit zunächst in geringer Menge eine feste Substanz ab, die unschwer als die oben beschriebene β -Hydrinden-carbonsäure (7.) diagnostiziert werden konnte. Aus dem Filtrat setzt sich beim weiteren Eindampfen eine ölige Säure ab, die wohl im wesentlichen aus der erwarteten β -Hydrindoyl-ameisensäure, [CH₂]₃>C₆H₃.CO.CO₂H, besteht, die wir aber auch nach längerem Verweilen im Exsiccator nicht krystallisiert erhalten konnten. Sie wurde daher mehrere Stunden mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.1) gekocht und lieferte dabei reine, bei 230° schmelzende Trimellitsäure; der Acetylrest im neuen Keton nimmt also zweifellos die β -Stellung ein.

Das Semicarbazon des β -Hydrindyl-methyl-ketons bildet sich sehr leicht beim Schütteln des Ketons mit wäßrigem, mit Natriumacetat versetztem Semicarbazid-Chlorhydrat, ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 229°.

0.1056 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₂H₁₅N₃O. Ber. N 19.35. Gef. N 19.11.

Das Oxim — am besten durch Stehen des Ketons mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Alkali in wäßrig-alkohölicher Lösung gewonnen — wird durch Wasserzusatz in Form weißer Schuppen ausgefällt, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und schmilzt bei 114°.

0.1574 g Sbst.: 10.9 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₁H₁₃ON. Ber. N 8.00. Gef. N 7.87.

Wie das Acetophenon und seine Analoga nimmt das β -Hydrindyl-methyl-keton mit größter Leichtigkeit in der Methylgruppe Brom

¹⁾ Vergl. z. B. B. 19, 230 (1886).

auf. Man arbeitet am besten in Schwefelkohlenstoff-Lösung: läßt man 2 Atome Brom in der Kälte zufließen, so wird ein Atom Wasserstoff substituiert, bei 4 Atomen Brom erfolgt Ersatz zweier Wasserstoffatome. Das einfach gebromte Keton, $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in Form von Krystallblättchen und wird am besten durch Lösen in ganz wenig Äther, Zusatz von viel Petroläther und starkes Abkühlen, wobei es sich bald abscheidet, rein gewonnen. Es schmilzt bei 58—59° und übt bemerkenswerterweise auf die Schleimhäute kaum eine Reizwirkung aus.

0.1142 g Sbst.: 0.2314 g CO_2 , 0.0498 g H_2O , 0.0381 g Br (nach Dennstedt).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OBr}$. Ber. C 55.23, H 4.60, Br 33.47.

Gef. » 55.26, » 4.88, » 33.37.

Das zweifach gebromte Keton, $[\text{CH}_2]_3 > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$, scheidet sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes nicht in Blättchen, sondern in derben Krystallen ab und ist in Äther-Petroläther leichter löslich. Es schmilzt bei 53—54° (Mischprobe mit dem Monobromketon: 45—47°).

0.1105 g Sbst.: 0.0555 g Br (nach Dennstedt).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.22.

Hydrinden (3) und Phthalsäure-anhydrid.

Die Vereinigung von Hydrinden und Phthalsäure-anhydrid wird unter den üblichen Bedingungen durchgeführt, indem man beispielsweise 80 g Kohlenwasserstoff und 40 g Säureanhydrid mit 400 ccm Schwefelkohlenstoff übergießt, auf dem Wasserbade anwärmt und in mehreren Portionen Aluminiumchlorid (150 g) zuzügt. Man erhält das Gemisch etwa 15 Stunden im gelinden Sieden, gießt die wenig gefärbte Schwefelkohlenstoff-Schicht vom dunklen Bodensatz ab, versetzt diesen mit Eiswasser und treibt die geringe Menge unveränderter Hydrindens mit Wasserdampf ab. Im Rückstand erhält man eine pechartige, zähe Masse, aus der sich die darin reichlich enthaltene Hydrindoyl-benzoessäure (15.) nach einer Reihe von Versuchen am besten so herausarbeiten läßt, daß man das Ganze zunächst mit etwas überschüssiger, warmer, 15-proz. Natronlauge behandelt. Man kühlt ab, setzt das doppelte Volumen Wasser zu und trennt die bräunlich-rote alkalische Lösung von dem darin suspendierten, halböligen, nicht allzu voluminösen Körper durch Filtrieren oder besser noch durch Zentrifugieren. Säuert man an, so fällt unter schwacher Schwefelwasserstoff-Entwicklung ein dunkles Öl aus, das alsbald halbfest wird. Man behandelt es auf dem Wasserbade einige Zeit mit 10-proz. Natriumbicarbonat-Lösung in geringem Überschuß, kühlt wieder ab, verdünnt mit Wasser und entfernt den geringen nicht in Lösung gegangenen Teil wieder am besten durch Zentrifugieren. Die

klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit wird zunächst mit Säure fast neutralisiert und dann durch tropfenweisen weiteren Säurezusatz die Hydrindoyl-benzoesäure fraktioniert gefällt. Die ersten Teile (A) scheiden sich etwas klebrig und bräunlich-gelb gefärbt ab, sobald die Flüssigkeit aber wasserhell geworden ist, fällt das Produkt fest und rein-weiß aus. Die Ausbeute an diesem reinen Teil beträgt rd. 50 g, während die Menge von A etwa 10 g beträgt — zusammen demnach etwas über 80% der Theorie.

Löst man die farblose, rohe Hydrindoyl-benzoesäure in siedendem Alkohol, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird, setzt Wasser bis zur Trübung zu und läßt sehr langsam erkalten, so scheidet sich das Allermeiste (fast 90%) in Form einer festen Krystallmasse ab, die bei 169° schmilzt, und deren Schmelzpunkt sich auch bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht ändert. Dasselbe Präparat wird auch durch Umkrystallisieren des im wäßrig-alkoholischen Filtrat verbleibenden Restes erhalten, und endlich konnten wir es auch durch sorgfältige Verarbeitung des gefärbten Teiles A erhalten. Wir glauben demnach, daß aus Hydrinden mit Phthalsäure-anhydrid, ähnlich wie mit Acetylchlorid, nur ein einziges Derivat (15.) gebildet wird.

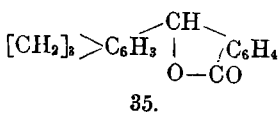
0.1010 g Sbst.: 0.2834 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.68, H 5.26.

Gef. » 76.25, » 5.22.

Die Hydrindoyl-benzoesäure ist in Wasser kaum löslich und ohne Zersetzung nicht destillierbar. Ihr Ammoniumsalz löst sich in Wasser im Gegensatz zu vielen anderen substituierten *o*-Benzoyl-benzoesäuren ziemlich leicht und kann daher zur Reinigung der Säure nicht herangezogen werden.

Behandelt man die Säure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub, so erfährt sie dieselben Umwandlungen, wie man sie für die Benzoyl-benzoesäure und deren Analoga kennt: Die Ketongruppe wird teils zur CH₂-Gruppe reduziert, teils in den CH(OH)-Komplex umgewandelt, der sich dann mit dem Carboxyl lactonisiert. Die Reduktion bleibt vorwiegend auf dieser letzteren Stufe stehen, wenn man unter Anwendung der doppelten Gewichtsmenge Zinkstaub und der 15-fachen wäßrigen Ammoniaks 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die ammoniakalische Lösung liefert auf Säurezusatz nur in ganz geringer Menge die schlecht krystallisierende Verbindung $[\text{CH}_2]_3 \text{ > } \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 115° unscharf nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol), mit dem unverbrauchten Zinkstaub vermischt bleibt das Lacton (35.), das in Alkohol schwer löslich ist und in schönen Kryställchen vom Schmp. 154° erhalten werden kann.



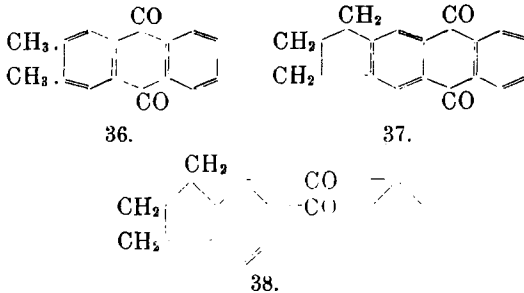
0.1008 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.22, » 5.8.

Wie alle Säuren vom Typus der *o*-Benzoyl-benzoesäure läßt sich die Hydrindoylverbindung durch schmelzendes Alkali spalten; die Spaltung erfolgt aber außerordentlich schwer. Während manchmal schon Temperaturen um 150°, meistens um 200° herum, genügen, um das Molekül zu zerlegen, kann bei der Hydrinden-Verbindung selbst bei 250° noch kein vollständiger Zerfall erzielt werden. Erst wenn man die 5-fache Menge Kaliumhydroxyd 20 Min. bei 290° einwirken läßt, ist die Reaktion beendet. Die braune Schmelze löst sich klar in Wasser und liefert beim Ansäuern eine Fällung, die nach dem Auskochen mit Wasser reine, bei 179° schmelzende β -Hydrinden-carbonsäure hinterläßt; die Hydrindoyl-benzoesäure kann also gleich dem Methylketon als reines β -Hydrinden-Derivat (15.) aufgefaßt werden.

Unerwartet im Vergleich zur Xyloyl-benzoesäure (13.) erweist sich das Resultat der intramolekularen Wasserentziehung aus der Hydrindoylverbindung. Während nämlich dort als einziges Produkt das 2.3-Dimethyl-anthrachinon (36.) resultiert¹⁾, erhält man hier ein



Gemenge der zwei theoretisch möglichen Anthrachinone 37. und 38. Ihre Bildung aus der Ketonsäure erfolgt — ebenso wie die Spaltung der Ketonsäure mit einer gewissen Schwierigkeit und konnte von uns (im Gegensatz z. B. zum 2.3-Dimethyl-anthrachinon) mit konz. Schwefelsäure allein nicht erzwungen werden. Sie findet erst statt, wenn man anhydridhaltige Säure anwendet, und zwar fanden wir es nach einer Reihe von Vorversuchen am vorteilhaftesten, rauchende Schwefelsäure von 15% Anhydridgehalt (10-fache Menge) anzuwenden und 20 Min. bei 60–70° zu erwärmen. Eine Entwicklung von Schwefeldioxyd findet dabei nur in sehr geringem Maße statt, und wenn man die tiefrote, dicke Flüssigkeit in Wasser gießt, scheidet

¹⁾ Elbs und Eurich, J. pr. [2] 41, 6 [1890].

sich das Anhydrierungsprodukt sofort fest ab. Es fällt — wie dies so oft bei Anthrachinonen der Fall ist — in ganz außerordentlich fein verteilter Form aus und wird daher zweckmäßiger durch Zentrifugieren als durch Filtrieren isoliert. Zur Entfernung geringer noch anhaftender Mengen Ketosäure zerreibt man es mit Sodalösung, zentrifugiert wieder, wäscht mit Wasser und trocknet.

Man erhält es so als feines, gelbgrau gefärbtes Pulver, dessen Menge etwa 80 % der Theorie beträgt, und das sich durch Behandlung mit Alkohol und Äther-Petroläther in seine zwei Bestandteile zerlegen läßt. Man löst es zu diesem Zwecke in der im Sieden gerade ausreichenden Menge Alkohol, läßt erkalten, saugt ab und wiederholt das Auflösen und Erkalten noch 3-mal. Der dann abgesaugte Niederschlag, der aus fast farblosen, zarten, verfilzten Nadeln besteht, schmilzt bei 180—181° und verändert seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr; er kann demnach als einheitlicher reiner Stoff angesehen werden. Seine Menge beträgt etwa 25 % des Gemisches.

Die alkoholischen Filtrate werden eingedampft und der feste Rückstand in der Wärme mit Petroläther, dem etwa 10 % Äther zugesetzt worden ist, ausgezogen und zwar so lange, bis eine Probe des Auszugs nach dem Verdampfen einen Rückstand hinterläßt, der nicht über 115° schmilzt. Man verdampft den Petroläther, löst den Rückstand in etwas mehr Alkohol, als in der Wärme zum Lösen nötig ist, filtriert nach dem Erkalten von einer geringen Abscheidung und fällt mit Wasser. Das neue Produkt scheidet sich nicht in verfilzten Nadeln wie die bei 181° schmelzende Verbindung, sondern in Form eines feinen Pulvers ab, ist deutlich gelb gefärbt und schmilzt bei 108—110°. Auch hier konnten wir eine Schmelzpunktverschiebung durch weitere Behandlung mit Lösungsmitteln nicht erreichen. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % des Gemisches.

In welchem Verhältnis die hoch- und die niedrigschmelzende Verbindung in dem Rückstand von der Petroläther-Extraktion enthalten sind, ist mit Sicherheit nicht zu sagen. Da er bei etwa 130—165°, so wie ein äquimolekular hergestelltes Gemisch der beiden Verbindungen schmilzt, so kann man angenähert behaupten, daß er sie in gleichen Teilen enthält, d. h. daß beide Verbindungen annähernd in gleicher Menge aus der β -Hyndrindoyl-benzoesäure entstehen.

Beide entsprechen der Formel $C_{17}H_{12}O_2$ eines Hydrind-anthra-chinons.

Verbindung vom Schmp. 180—181°:

0.1028 g Sbst.: 0.3115 g CO_2 , 0.0476 g H_2O .

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.26, H 4.83.

Gef. » 82.64, » 5.14.

Verbindung vom Schmp. 108—110°:

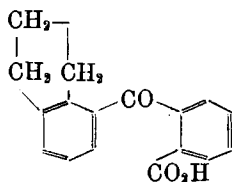
0.1008 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.26, H 4.83.

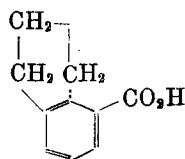
Gef. » 82.03, » 4.96.

Die Frage, ob die höher oder niedriger schmelzende Form der linearen Anordnung 37. entspricht, kann von vornherein auf Grund analoger Gesetzmäßigkeiten (vergl. z. B. das lineare Naphthacenchinon vom Schmp. 294° und das anguläre Naphthanthrachinon vom Schmp. 168°) mit großer Wahrscheinlichkeit dahin beantwortet werden, daß die bei 181° schmelzende Verbindung der Körper 37., die bei 108—110° schmelzende der Körper 38. ist.

Den genaueren Beweis versuchten wir zuerst auf dem Wege der Alkalischemelze herbeizuführen, jedoch ohne durchschlagenden Erfolg: das niedrig schmelzende Anthrachinon wird mit Kaliumhydroxyd bei Temperaturen von 230—290° weitgehend angegriffen unter Bildung dunkler Zersetzungsprodukte, unter denen wir die für unsere Beweisführung allein in Betracht kommende α -Hydrindoyl-benzoesäure (39.) resp. α -Hydrinden-carbonsäure (40.) nicht fassen konnten. Wohl aber



39.



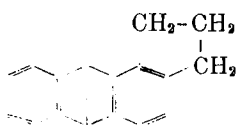
40.

fanden wir eine Stütze für unsere Auffassung des höher und des niedriger schmelzenden Anthrachinons in deren Verhalten bei der Reduktion. Bekanntlich werden Anthrachinone mit α -ständigen Alkylresten mit Zinkstaub und Ammoniak nicht zu den entsprechenden Anthracenen reduziert, wie dies β -alkylierte Anthrachinone tun, sondern gehen unter Verlust von Wasserstoff in niedrig schmelzende, leicht lösliche, sehr schwer in reinem Zustande zu fassende Verbindungen von noch unbekannter Struktur über¹⁾. Ganz Entsprechendes fanden wir in unserem Fall.

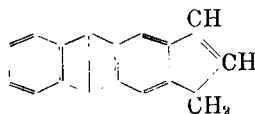
Wird das Anthrachinon vom Schmp. 108—110° mit 5 Tln. Zinkstaub vermischt, mit 100 Tln. Ammoniak von 15 % übergossen und auf dem Wasserbad mehrere Stunden erwärmt, bis die zuerst auftretende intensive Rotfärbung ganz verschwunden ist und beim Umschütteln nicht wiederkehrt, so ist das Zink mit einer klebrigen braunen Masse vermischt, die sich leicht in allen organischen Lösungs-

¹⁾ Vergl. z. B. Elbs, J. pr. [2] 41, 1 [1890].

mitteln löst, und aus der sich ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung und dem voraussichtlichen Schmelzpunkt (ca. 150°) des angularen Hydrind-anthracens (41.) nicht isolieren ließ.



41.



42.

Anders verhält sich das höherschmelzende Anthrachinon. Der Zinkstaub ist in diesem Fall mit farblosen Blättchen durchsetzt, die beim Ausziehen mit kochendem Alkohol in Lösung gehen, sich beim Erkalten schön krystallisiert und farblos abscheiden, an der Luft einen gelblichen Farbton annehmen und die Zusammensetzung des zu erwartenden linearen Hydrind-anthracens (32.) besitzen.

0.0906 g Subst.: 0.3105 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₁₇H₁₄. Ber. C 93.57, H 6.43.

Gef. » 93.47, » 6.55.

Der neue vierkernige Kohlenwasserstoff schmilzt bei 242—243° und ist in Alkohol, Äther, Benzol schwer löslich. Die benzolische Lösung färbt sich auf Zusatz von benzolischer Pikrinsäure sofort tiefrot, eine Abscheidung des augenscheinlich leicht löslichen Pikrats erfolgt aber nicht, auch nicht beim Verdünnen mit Äther. Beim Verdunsten der Lösung findet Dissoziation statt, und es scheiden sich nebeneinander Pikrinsäure und Hydrind-anthracen ab.

Die Ausbeute an dem reinen Hydrind-anthracen übersteigt zwar nicht die in ähnlichen Fällen häufig beobachtete (10—15 %), immerhin ist der Weg, der zu ihm führt, einfach genug, um ein eingehenderes Studium dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu ermöglichen; unter seinen Umsetzungen dürfte die Dehydrierung zum Ind-anthracen (42.) von besonderem Interesse sein.

Tetrahydro-naphthalin, Hydrinden und Diäthyl-malonylchlorid.

Die von Freund¹⁾ mit so schönem Erfolg bei aromatischen Kohlenwasserstoffen angewandten Dialkyl-malonylchloride lassen sich mit Benzo-polymethylenen sehr glatt in Reaktion bringen, und diese nimmt, wie schon einleitend bemerkt, einen ganz eindeutigen Verlauf.

Wenn man Tetrahydro-naphthalin (24.) mit Diäthyl-malonylchlorid unter denselben Bedingungen reagieren läßt, wie sie von Freund

¹⁾ A. 373, 291 [1910]; 399, 182 [1913]; 402, 51 [1913]; 409, 268 [1915]; 411, 14 [1916]; 414, 1 [1918].

und Prätorius für die Xylole angegeben worden sind¹⁾, so erhält man nach dem Durchleiten von Wasserdampf durch die Reaktionsmasse ein dickes Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen ohne nennenswerten Vorlauf unter 15 mm bei 207—211° destilliert und nur einen geringen Rückstand hinterläßt. Die Verbindung, deren Menge fast 75 % der Theorie beträgt, erstarrt sehr bald zu einer festen Krystallmasse, welche bei 52—53°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einheitlich und scharf bei 56—57° schmilzt und die erwartete Zusammensetzung des Diäthyl-indandion-Derivates (28.) besitzt:

0.1009 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₁₇H₃₀O₂. Ber. C 79.68, H 7.81.

Gef. » 79.49, » 7.94.

Oxydiert man das Diketon im Rohr mit Salpetersäure, so erhält man eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure bei 238° schmilzt, weder mit Barium- noch mit Calciumchlorid eine Fällung gibt und sich demnach als 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure (Mellophansäure) erweist.

0.0938 g Sbst.: 0.1636 g CO₂, 0.0219 g H₂O.

C₁₀H₆O₈. Ber. C 47.24, H 2.36.

Gef. » 47.56, » 2.60.

Freund und Prätorius (l. c.) haben die Mellophansäure aus dem Diäthyl-malonylchlorid-Kondensationsprodukt des *p*-Xylols gewonnen. Da das Tetrahydro-naphthalin (Tetralin) neuerdings durch katalytische Hydrierung des Naphthalins (Schröter) außerordentlich leicht zugänglich geworden ist, dürfte es sich für die Gewinnung der Mellophansäure in der Laboratoriumspraxis sehr gut eignen.

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Indandion (28.) goldgelb. Mit 50-proz. Kalilauge (3-fache Menge) verwandelt es sich beim Erwärmen unter dauerndem Umschwenken in ein festes, gelbes Kaliumsalz, aus dem in der üblichen Weise die zugehörige Säure in Freiheit gesetzt wurde. Sie fällt fest, aber etwas klebrig aus, ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten durch wiederholtes Zerreiben mit eiskaltem Essigäther gereinigt; dabei geht sie in ein feines Pulver vom Schmp. 135° über.

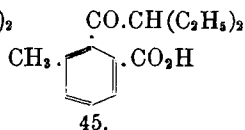
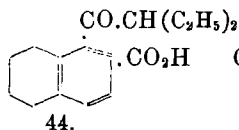
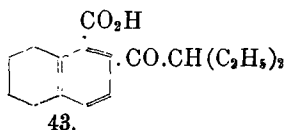
0.1011 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₃. Ber. C 74.45, H 8.03.

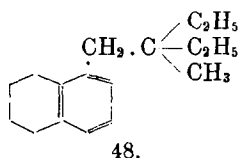
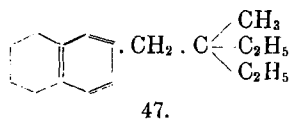
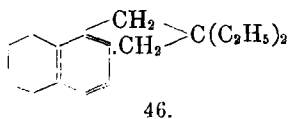
Gef. » 74.23, » 8.32,

Im Gegensatz zu den Säuren aus *p*- und *m*-Xylol reizt die Säure nicht zum Husten und Niesen. Vermutlich kommt ihr nicht die Formel 43, sondern nach Analogie zur Säure 45. aus *m*-Xylol die Formel 44. zu.

¹⁾ A. 411, 20 [1916].



Reduziert man das Indandion aus Tetrahydro-naphthalin mit amalgamiertem Zink (8-fache Menge) und konz. Salzsäure nach Clemmensen¹⁾, so verwandelt es sich nach 5-stündigem Kochen ziemlich quantitativ in ein etwas leichter bewegliches, nicht fest werdendes Öl, das unter 11 mm bei 164—166° siedet und die Zusammensetzung des fast reinen, zu erwartenden Kohlenwasserstoffs 46. besitzt.



Die Verbindung, die typischen Kohlenwasserstoff-Geruch zeigt, ist noch ganz schwach sauerstoff-haltig und verliert ihren Sauerstoff auch nicht bei wiederholtem Destillieren über Natrium. Sucht man ihn durch längere Behandlung mit Zink und Salzsäure zu eliminieren, so tritt leicht weitere Reduktion — wahrscheinlich unter Sprengung des diäthylierten Hydrindenringes — ein, ganz ähnlich wie es Freund und Fleischer — wenn auch nicht in ganz reiner Form — beim Indandion-Derivat des *m*-Xylols²⁾ wahrgenommen haben.

Bei 10-stündiger Reduktion unseres Diketons ist die Bildung des neuen Kohlenwasserstoffs eine vollständige; er siedet unter 11 mm ohne Vor- und Nachlauf bei 141—144° ist wasserhell, leicht beweglich, besitzt typischen Kohlenwasserstoff-Geruch und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr reine 1.2.4-Benzol-tricarbon-säure (Trimellitsäure) vom Schmp. 230°, so daß ihm von den zwei möglichen Formeln 47. und 48. die erstere zukommt.

0.1050 g Sbst.: 0.3412 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₁₇H₂₆. Ber. C 89.08, H 10.91.

Gef. » 88.62, » 11.26.

Sollte die reduktive Ringsprengung — was sehr wahrscheinlich ist — allgemein mit Leichtigkeit bei Derivaten von Benzo-polymethylen-Verbindungen eintreten, die man mit Hilfe von Dialkyl-malonylchlori-

¹⁾ B. 46, 1837 [1913].

²⁾ A. 411, 14 [1916].

den $R_2C(CO.Cl)_2$ aufbauen kann, so würde sie einen recht einfachen Weg bedeuten, um in Benzo-polymethylene Kohlenwasserstoff-Reste $-CH_2.CR_2.CH_3$ einzuführen.

Hydrinden setzt sich mit Diäthyl-malonylchlorid ganz ähnlich wie Tetrahydro-naphthalin um. Das Produkt der Reaktion entsteht in etwa derselben Ausbeute und geht beim Destillieren unter 13 mm bei 186—191° als ziemlich dickes, schwach gelb gefärbtes Öl über, das aber zum Unterschied vom Tetrahydro-naphthalin-Derivat auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrt.

0.1030 g Subst.: 0.3004 g CO_2 , 0.0716 g H_2O .

$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 79.37, H 7.44.

Gef. » 79.54, » 7.77.

Oxydiert man es im Rohr mit Salpetersäure, so wird als einziges Produkt die bei 238° schmelzende Mellophansäure gebildet, so daß dem Diketon zweifellos die einheitliche vicinale Struktur, wie sie in Formel 21. zum Ausdruck kommt, erteilt werden muß. Hier und auch beim Tetrahydro-naphthalin liegt demnach ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber dem *o*-Xylol vor¹⁾.

Frl. F. Undütsch möchten wir für die bei den Analysen geleistete Hilfe auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ Nach Absendung der vorliegenden Abhandlung hatte Hr. Dr. Fleischer die Freundlichkeit, uns von den Resultaten einer Untersuchung über die Einwirkung von Diäthyl-malonylchlorid auf Tetrahydro-naphthalin, über die er auch in diesem Berichte-Heft*) Mitteilung macht, in Kenntnis zu setzen. Da seine Resultate nicht unerheblich von den unsrigen abweichen, entschlossen wir uns, unsere Versuche zu wiederholen, konnten aber die früheren Beobachtungen voll und ganz bestätigen. Es liegt hier also scheinbar einer der gar nicht so seltenen und interessanten Fälle vor, wo zwei Beobachter unter denselben Bedingungen zu ganz abweichenden Ergebnissen gelangen. Wir beabsichtigen beiderseits, zur Klärung der Frage die Versuche zunächst noch einmal in größerem Maßstabe unter genauester Beobachtung der Einzelheiten zu wiederholen.

*) Vgl. S. 1255 ff.

Red.