

0.1337 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 732 mm). — 0.1297 g Sbst.: 6.03 ccm $^{1/10}$ -AgNO₃.

C₁₂H₂₄NCl (217). Ber. N 6.43, Cl 16.32.
Gef. » 6.65, » 16.48.

4. Von *o*-Amino-phenol zu Dodekahydro-phenoxazin (S. 1246).

Ein Gemisch von 15 g *o*-Nitro-phenol, 50 ccm Eisessig, 50 ccm Wasser, 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1.19), 21 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 1 g Pt), 20 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0.06 g Pt) und 2 g Gummi arabicum wurden mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt, worauf unter rapider Absorption und Erwärmung zunächst die Reduktion der Nitrogruppe erfolgte und sich eine klare kolloide Lösung bildete. Die Hydrierung des Benzolkerns wurde bei 70° durchgeführt und war in 2 Stdn. beendet. Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit destillierte zunächst Cyclohexylamin und sodann ein im Destillat erstarrender Körper über, der aus Petroläther Krystalle vom Schmp. 103—104° lieferte.

0.0736 g Sbst.: 0.1985 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.0910 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₂H₂₁ON (195). Ber. C 73.85, H 10.77, N 7.19.
Gef. » 73.06, » 10.65, » 7.46.

Die nach Schotten-Baumann hergestellte Benzoyl-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in Pyramiden vom Schmp. 160—161°.

0.1041 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₉H₂₅O₂N (299). Ber. N 4.68. Gef. N 4.42.

140. Karl Fleischer und Fritz Siefert: Über Abkömmlinge des *ac*-Tetrahydro-naphthalins und Tetrahydro-acenaphthens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Mai 1920.)

Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Tetrahydro-naphthalin, Tetrahydro-acenaphthen und Tetrahydro-diphenyl, hat der eine von uns (F.) bereits am 24. Juli 1919 und am 24. Februar 1920 in der Frankfurter Chemischen Gesellschaft berichtet¹⁾. Veranlaßt durch das zweite, unten genannte Referat hatte Hr. Prof.

¹⁾ Z. Ang. 32, II 596 [1919]; 33, II 160 [1920]. Ch. Z. 44, 464 [1920].

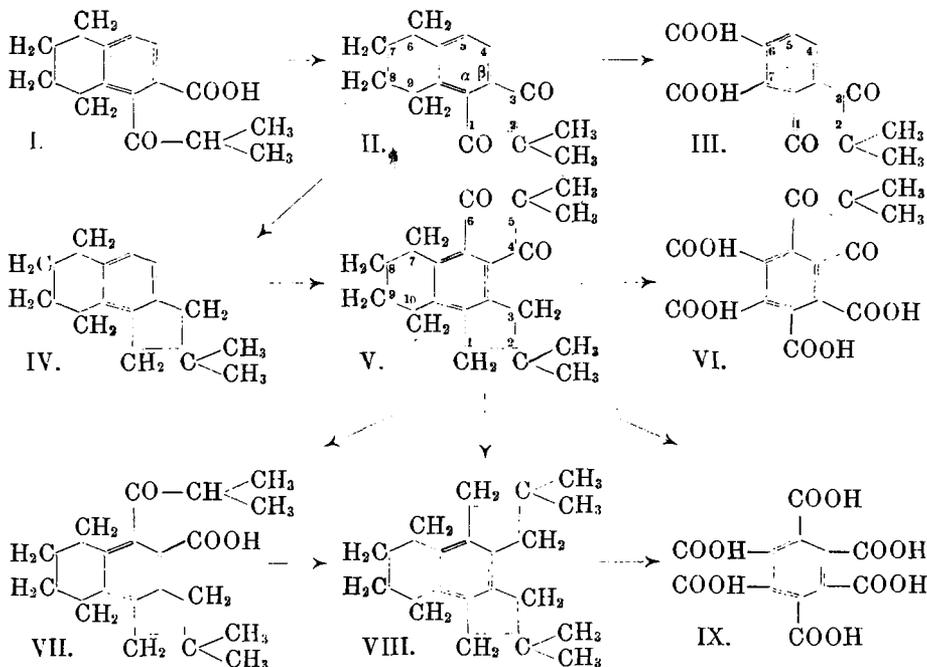
Dr. J. v. Braun die Liebenswürdigkeit, dem einen von uns mitzuteilen, daß er sich zum Teil mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt habe. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. v. Braun nehmen wir daher Gelegenheit, gleichzeitig¹⁾ mit ihm einige der von uns erzielten Resultate in Kürze mitzuteilen, indem wir uns Ausführlicheres für eine spätere Veröffentlichung vorbehalten.

Bei der Einwirkung von Dimethyl-malonylchlorid auf Tetrahydro-naphthalin entstand von den beiden möglichen Isomeren nur das bei 75° schmelzende 2.2-Dimethyl-[tetrahydronaphth- α , β -indan-1.3-dion] (II.).

0.2037 g Sbst.: 0.5872 g CO₂, 0.1292 g H₂O. — 0.2058 g Sbst.: 0.5967 g CO₂, 0.1285 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 0.4280 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 78.90, H 7.07.

Gef. » 78.62, 79.07, 78.93, » 6.93, 6.98, 7.31.



Die hydrolytische Aufspaltung des Indandions liefert die bei 120° schmelzende 1-Isobutyryl-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure (I.)²⁾.

0.2150 g Sbst.: 0.5790 g CO₂, 0.1424 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₃. Ber. C 73.14, H 7.37.

Gef. » 73.45, » 7.41.

¹⁾ Vgl. S. 1155 ff. dieses Heftes.

Red.

²⁾ Die Säure tritt mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion; vergl. A. 402, 57.

Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr wurde die Säure zur 2.2-Dimethyl-[benzindan-1.3-dion]-6.7-dicarbonensäure (III.)¹⁾ abgebaut.

Die Reduktion des Indandions II. mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ergab das 2.2-Dimethyl-[tetrahydronaphth- α,β -hydrinden] (IV.) als eine bei 156° (18 mm) siedende Flüssigkeit.

0.1852 g Sbst.: 0.6152 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 0.5046 g CO₂, 0.1394 g H₂O.

C₁₅H₂₀. Ber. C 89.93, H 10.07.
Gef. » 90.60, 90.12, » 9.98, 10.21.

Beweisend für die α,β -Stellung des Hydrinden-Ringes in diesem Kohlenwasserstoff ist die Tatsache, daß sich dieser durch Einwirkung von Dimethyl-malonylchlorid in das 2.2.5.5-Tetramethyl-[tetrahydronaphth-dihydrinden-4-6-dion] (V.) vom Schmp. 148—149° überführen läßt.

0.2060 g Sbst. 0.6068 g CO₂, 0.1521 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 0.5520 g CO₂, 0.1328 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₂. Ber. C 81.03, H 8.17.
Gef. » 80.34, 80.86, » 8.26, 7.98.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure entstand aus diesem Indandion das 2.2.5.5-Tetramethyl-[tetrahydronaphth-dihydrinden] (VIII.) vom Schmp. 105—106°.

0.1967 g Sbst.: 0.6425 g CO₂, 0.1779 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.1258 g H₂O.

C₂₀H₂₈. Ber. C 89.48, H 10.52.
Gef. » 89.08, 89.36, » 10.12, 10.63.

Beim oxydativen Abbau des Hydrinden-indandions V. mit Salpetersäure im Rohr wurde neben der Tetracarbonensäure VI. (Zersetzungspunkt 277°) Mellitsäure IX. isoliert. Durch Alkali ließ sich das Hydrinden-indandion V. zu einer um ein Molekül Wasser reicheren Säure (VII.) (Schmp. 181°) aufspalten²⁾.

Im Gegensatz zur eben behandelten Dimethylreihe konnte bei der Einwirkung von Diäthyl-malonylchlorid auf Tetrahydro-naphthalin das Auftreten beider möglichen Isomeren beobachtet werden, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus dem Reaktionsprodukt gewinnen ließen.

¹⁾ Vergl. Freund und Fleischer, A. 399, 208 [1913].

²⁾ Die Stellung der Isobutyryl- und Carboxylgruppe ist ungewiß. Es ist auch eine Formel möglich, in der die beiden Gruppen ihren Platz getauscht haben. — Wir begnügen uns hier zum Teil mit der Aufzählung der Substanzen und behalten uns die Wiedergabe des gesamten analytischen Materials für später vor.

A. 2.2-Diäthyl-[tetrahydronaphth- β,β -indan-1.3-dion] (X.),
Schmp. 118°.

0.1180 g Sbst.: 0.3469 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 0.4773 g
CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.64, H 7.87.

Gef. » 80.17, 79.37, 79.25. » 7.45, 7.74, 7.74.

B. 2.2-Diäthyl-[tetrahydronaphth- α,β -indan-1.3-dion] (XI.),
Schmp. 54—55°.

0.2057 g Sbst.: 0.5994 g CO₂, 0.1438 g H₂O. — 0.2144 g Sbst.: 0.6231 g
CO₂, 0.1491 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.64, H 7.87.

Gef. » 79.47, 79.26, » 7.82, 7.78.

Es überwiegt die Neigung, das α,β -Indandion zu bilden, das in etwa der dreifachen Menge wie sein Isomeres entsteht¹⁾.

Nur das α,β -Indandion (Schmp. 54—55°) gab bei der hydrolytischen Aufspaltung eine wohldefinierte Säure. Sie schmolz bei 134—135°. Da die Säure, offenbar infolge sterischer Behinderung, sich mit Phenylhydrazin nicht vereinigte²⁾, möchten wir von den beiden Möglichkeiten der Formel XII. den Vorzug geben. Die Substanz wäre dann als 1-[Diäthyl-acetyl]-[tetrahydro-naphthalin]-2-carbonsäure zu bezeichnen.

0.1146 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₃. Ber. C 74.40, H 8.09.

Gef. » 74.56, » 8.47.

Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr wurde, das β,β -Indandion (X.) zu Pyromellitsäure (XIII.), das α,β -Indandion XI. zur 2.2-Diäthyl-[benzindan-1.3-dion]-6.7-dicarbonensäure (XVI.) vom Schmp. 174—176° abgebaut.

0.0947 g Sbst.: 0.2150 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₆. Ber. C 62.05, H 4.86.

Gef. » 61.92, » 4.66.

Die Reduktion der Indandione X. und XI. mit amalgamiertem Zink und Salzsäure führte zu den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen XIV. und XV.

¹⁾ Anmerkung während der Korrektur: Bezüglich der Isolierung dieser beiden Isomeren besteht eine merkwürdige, noch nicht aufgeklärte Abweichung von den Versuchsergebnissen des Hrn. Prof. von Braun (vergl. die Arbeit im gleichen Heft der »Berichte«, S. 1170 ff.), der nach gütiger Privatmitteilung nur das Auftreten des α,β -Indandions beobachten konnte. Wir haben aber bei den wiederholten Ansätzen stets beide Isomere erhalten. Eine Substanzprobe des β,β -Indandions, Schmp. 118°, habe ich Hrn. Prof. J. von Braun zur Verfügung gestellt. F.

²⁾ Vergl. Freund und Fleischer, A. 402, 57.

A. 2,2-Diäthyl-[tetrahydronaphth- β,β -hydrinden] (XIV.).

Schmp. 49°.

0.1749 g Sbst.: 0.5729 g CO₂,
0.1618 g H₂O. — 0.2238 g Sbst.:
0.7348 g CO₂, 0.2094 g H₂O.

C₁₇H₂₄. Ber. C 89.40, H 10.60.
Gef. C 89.33, 89.54, H 10.35, 10.47.

B. 2,2-Diäthyl-[tetrahydro-
naphth- α,β -hydrinden] (XV.).
Farbloses Öl. Sdp. 163–165°
(12 mm).

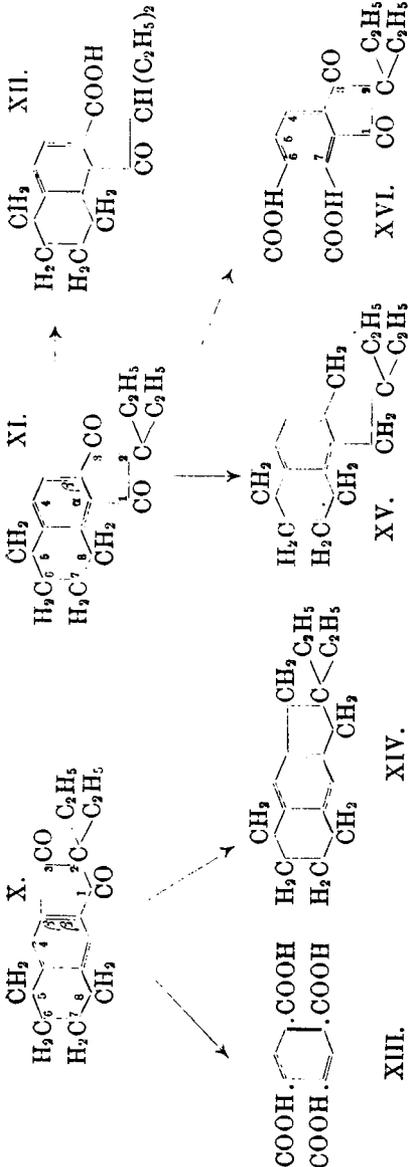
0.1605 g Sbst.: 0.5245 g CO₂,
0.1542 g H₂O. — 0.2086 g Sbst.:
0.6810 g CO₂, 0.2026 g H₂O.

C₁₇H₂₄. Ber. C 89.40, H 10.60.
Gef. C 89.13, 89.04, H 10.75, 10.87.

Im Anschluß an diese das
Tetrahydro-naphthalin betreffenden
Versuche soll in Kürze einer
andern Untersuchung gedacht
werden, die der eine von uns (F.)
in Gemeinschaft mit Hrn. Wil-
helm Eckert ausgeführt hat,
und die das Studium der Äthyl-
Homologen des Tetrahydro-
naphthalins zum Gegenstand hat.
Ausgehend vom 2-Acetyl-[tetra-
hydro-naphthalin]¹⁾ (XVII.),
wurde durch Reduktion das 2-
Äthyl-[tetrahydro-naphtha-
lin] (XVIII.) als wasserhelle
Flüssigkeit vom Sdp. 127° (21
mm) erhalten.

0.2714 g Sbst.: 0.8977 g CO₂,
0.2474 g H₂O. — 0.2013 g Sbst.:
0.6650 g CO₂, 0.1831 g H₂O.

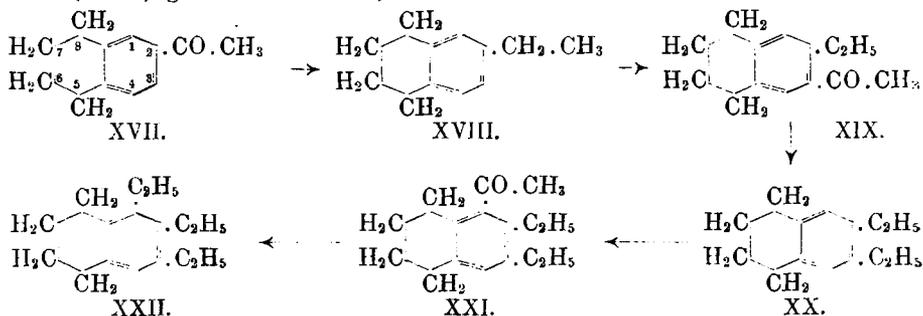
C₁₅H₁₆. Ber. C 89.93, H 10.07.
Gef. C 90.21, 90.10, H 10.20, 10.18.



Durch stufenweise Acetylierung (XIX. und XXI.) und nachfolgende Reduktion konnten das 2,3-Diäthyl-[tetrahydro-naphtha-

¹⁾ W. Scharwin, B. 35, 2511 [1902].

lin] (XX.) und das 1.2.3-Triäthyl-[tetrahydro-naphthalin] (XXII.) gewonnen werden¹⁾.



2.3-Diäthyl-[tetrahydro-naphthalin]. Wasserhelle Flüssigkeit von petrolartigem Geruch, Sdp. 150—151° (18 mm).

0.1670 g Subst.: 0.5448 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.3413 g Subst.: 1.1235 g CO₂, 0.3297 g H₂O. — 0.1226 g Subst.: 0.4025 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

C₁₄H₂₀. Ber. C 89.29, H 10.71.

Gef. > 88.97, 89.77, 89.54, > 11.07, 10.81, 10.69.

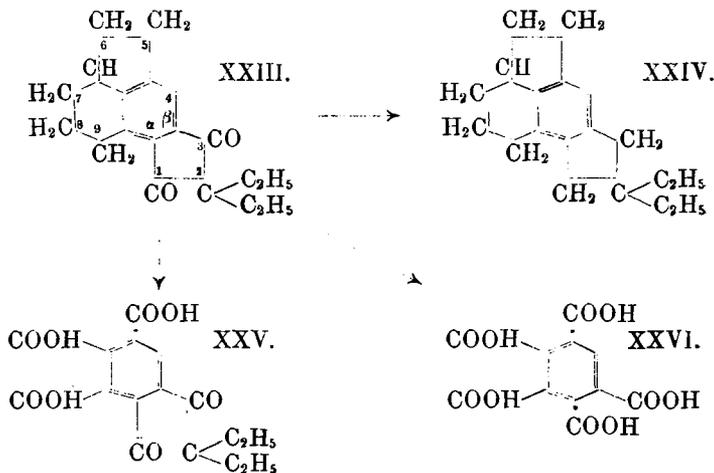
1.2.3-Triäthyl-[tetrahydro-naphthalin]. Wasserhelles Öl. Sdp. 165—172° (23 mm).

0.1617 g Subst.: 0.5289 g CO₂, 0.1621 g H₂O. — 0.1547 g Subst.: 0.5019 g CO₂, 0.1584 g H₂O.

C₁₆H₂₄. Ber. C 88.81, H 11.19,

Gef. > 89.21, 88.48, > 11.21, 11.45.

Von den von uns dargestellten Derivaten des Tetrahydro-acenaphthens sollen hier nur die durch Einwirkung von Diäthyl-malonylchlorid auf diesen Kohlenwasserstoff erhaltenen verzeichnet werden.



¹⁾ Über die Konstitutionsbestimmung wird später berichtet werden.

2.2-Diäthyl-[tetrahydroacenaphth- α,β -indan-1.3-dion] (XXIII.). Schmp. 88—89°.

0.1897 g Sbst.: 0.5611 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.1196 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₁₉H₂₇O₂. Ber. C 80.80, H 7.86.
Gef. » 80.67, 80.61, » 7.45, 7.94.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ging das Indandion XXIII. in das 2.2-Diäthyl-[tetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden] (XXIV.) über (Sdp. 190—195° bei 16 mm).

0.1248 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 0.5667 g CO₂, 0.1569 g H₂O.

C₁₉H₂₆. Ber. C 89.69, H 10.31.
Gef. » 89.03, 89.70, » 10.33, 10.19.

Der oxydative Abbau des Indandions XXIII. ergab neben Benzol-pentacarbonsäure (XXVI.) die bei 188—190° schmelzende 2.2-Diäthyl-[benzindan-1.3-dion-4.5.6-tricarbonsäure] (XXV.).

0.1016 g Sbst.: 0.2127 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 57.48, H 4.22.
Gef. » 57.10, » 4.55.

Die Isolierung dieser beiden Säuren ist beweisend für die Konstitution des Tetrahydro-acenaphthens. Ein Benzolkern ist bei der Hydrierung des Acenaphthens intakt geblieben.

Weitere Untersuchungen über partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich deren Indandion-Derivate und Äthyl-Homologe, sind teils im Gange, teils bereits abgeschlossen. Wir bitten die Herren Fachgenossen, uns die Bearbeitung dieses Gebiets noch einige Zeit ungestört überlassen zu wollen.

141. Richard Meyer und Kurt Taeger: Pyrogene Acetylen-Kondensationen. (VI).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Wie in der V. Abhandlung¹⁾ erwähnt, war bei den früheren Arbeiten ein Gemisch von Pikraten der höher siedenden Anteile des Acetylen-Teers erhalten worden. Daraus wurden die schon früher als Produkte der Acetylen-Kondensation aufgefundenen Kohlenwasserstoffe Fluoren, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Pyren abgeschieden; außerdem eine kleine Menge Fluoranthren. Darüber soll nachstehend kurz berichtet werden.

¹⁾ B. 51, 1571 [1918].