

127. Richard Willstätter und Franz Seitz:
Zur Kenntnis des mit Platinmohr dargestellten Dekahydro-naphthalins.
(VII. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen
mit Hilfe von Platin.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. Februar 1924.)

Zu gleicher Zeit mit unserer Untersuchung¹⁾ über die Hydrierung des Naphthalins ist aus dem Windausschen Laboratorium eine vortreffliche Arbeit von W. Hückel²⁾ hervorgegangen, »Die Stereoisomerie des Dekahydro-naphthalins und seiner Derivate«. Die Kenntnis der Polymethylene wird dadurch wesentlich gefördert. Nach W. Hückel entsprechen die bekannten zwei isomeren Dekahydro- β -naphthole³⁾ nicht demselben Keton, sondern zwei isomeren β -Dekalonen, die als Abkömmlinge von *cis*- und *trans*-Dekahydro-naphthalin zu erklären sind. Aus diesen Ketonen gewann W. Hückel nach dem Verfahren von Clemmensen die zugrunde liegenden *cis*- und *trans*-Formen des Perhydro-naphthalins. Die Untersuchung ihrer Konstanten:

cis-Dekalin: Sdp. 193°, $d_4^{20} = 0.898$, $n_D^{20} = 1.48279$,

trans-Dekalin: Sdp. 185°, $d_4^{20} = 0.872$, $n_D^{20} = 1.47009$,

führte zu der Schlußfolgerung, »daß sämtliche bisher untersuchten Präparate Gemische von *cis*- und *trans*-Form gewesen sind«, und daß das mit Hilfe von Platinmohr gewonnene Hydrierungsprodukt zu etwa 90% aus *cis*- und 10% aus *trans*-Verbindung besteht.

Unsere Untersuchung über den Verlauf der Wasserstoff-Anlagerung an Naphthalin war mit Hilfe von refraktometrischen Messungen an Gemischen aus Naphthalin, Tetra- und Dekahydro-naphthalin durchgeführt. Die Angaben über die Anteile von Tetra- und Dekahydro-naphthalin in den Hydrierungsprodukten sind in ihrer Genauigkeit von der Genauigkeit der refraktometrischen Konstante des Dekahydro-naphthalins abhängig. Es war daher nach der überraschenden Entdeckung von W. Hückel nötig nachzuprüfen, ob das jenen Messungen zugrunde liegende *cis*-Dekahydro-naphthalin unrein oder einheitlich ist und ob unter den in Betracht kommenden verschiedenen Bedingungen der Hydrierung mit Platinmohr bei 20–80° wechselnde Gemische von *cis*- und *trans*-Kohlenwasserstoff auftreten. Es hat sich nun gezeigt, daß uns bei der Hydrierung mit Platinmohr keine Gelegenheit gegeben war, den isomeren Perhydro-naphthalinen zu begegnen. Unter den verschiedenen Versuchsbedingungen entsteht, wie die folgende Tabelle zeigt, stets einheitliches *cis*-Dekahydro-naphthalin.

Sdp. aller Präparate (genauere, neue Best.) 193.0–193.5°, korr.

	d_4^{20}	n_D^{20}
1. Präp. Willstätter und King, 1918	0.8942	1.4796
2. Hydrier. mit O-armem Pt	0.8944	1.4796
3. Hydrier. mit O-reichem Pt	0.8987	1.4796
4. ebenso aus Tetralin mit O-freiem H	0.8938	1.4796
5. ebenso aus Tetralin mit O-haltigem H	0.8940	1.4795
6. aus Naphthalin bei 77° mit O-haltigem Pt	0.8941	1.4795

9. 56, 1388 [1923]. ²⁾ W. Hückel, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 43.

Es sei darauf hingewiesen, daß die isomeren *cis*- und *trans*-Dekalole unvollständig sind; die Theorie fordert vier racemische Dekalole.

Das Präparat der 3. Darstellung, 50 ccm, unterwarfen wir der Fraktionierung mit einem Vigreux-Aufsatz⁴⁾ von 43 cm wirksamer Höhe und 2.3 cm lichter Weite; Siedegefäß und Aufsatz waren mit einem wattegefüllten Asbestmantel isoliert; Destillationsgeschwindigkeit 1 ccm in der Minute. Zum Vergleich wurden von demselben Präparate 48 ccm, vermischt mit 2.5 ccm ziemlich reinem *trans*-Dekalin von $d_4^{20} = 0.8756$, $n_D^{20} = 1.4706$, unter gleichen Bedingungen fraktioniert. Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß das mit Platinmohr gewonnene Präparat einheitlich war, während sich eine Beimischung von 5% des Isomeren sehr deutlich verriet.

	Dekalin (dargestellt mit Pt)	dasselbe, vermischt mit 5% <i>trans</i> -Form
Vorlauf 10 ccm	Sdp. 191.5—191.7°, n_D^{20} 1.4792	Sdp. 190.5—191.5°, n_D^{20} 1.4768
Mittelfraktion 20 ccm	Sdp. 191.7—192.0°, n_D^{20} 1.4794	Sdp. 191.5—192.0°, n_D^{20} 1.4789
Rückstand 20 ccm	Sdp. 192.0°, n_D^{20} 1.4796	Sdp. 192.0°, n_D^{20} 1.4796

Bei dieser fraktionierten Destillation wiesen die ersten Anteile etwas veränderten Geruch auf und der Rückstand Gelbfärbung. Es sind indessen nur geringe Mengen von Produkten einer Zersetzung oder Ringverwandlung, die im Vorlauf auftreten, und von Kondensationsprodukten in den Rückständen. Auch bei langem Erhitzen von *cis*-Dekahydro-naphthalin mit Platinmohr war keine Bildung der *trans*-Verbindung zu beobachten, sondern nur spurenweise Zersetzung.

7.1 g *cis*-Dekalin erhitzten wir mit 1.0 g sauerstoff-reichem Platinmohr im wasserstoff-gefüllten Einschlußrohr 15½ Stdn. im Schüttelschießofen auf 190—205°. Beim Öffnen wies die Röhre keinen Unterdruck auf. Sdp. unverändert, $d_4^{20} = 0.8934$, $n_D^{20} = 1.4791$.

Das für den oben beschriebenen Versuch erforderliche *trans*-Dekalin war aus dem Handelsprodukt der Tetralin-Gesellschaft durch Fraktionieren isoliert. Von dem durch wiederholtes stundenlanges Schütteln mit Schwefelsäure bei 100° von Tetralin befreiten Produkte wurden 660 ccm ($d_4^{20} = 0.8862$, $n_D^{20} = 1.4765$) mittels des Vigreux-Aufsatzes oftmals fraktioniert. Höchstsiedende Fraktion (50 ccm) ca. 95% *cis*, $d_4^{20} = 0.8913$, $n_D^{20} = 1.4791$; niedrigstsiedende Fraktion (30 ccm), anscheinend ziemlich rein *trans*, Sdp. 187—188° (korr.), $d_4^0 = 0.8756$, $n_D^{20} = 1.4706$.

Die Hydrierung des Naphthalins mit Nickel bei 160—162° nach Leroux⁵⁾ lieferte uns, wie W. Hüchel annahm, überwiegend *trans*-Dekahydro-naphthalin. Es war weniger rein als die aus dem Dekalin des Handels isolierte Fraktion. Die refraktometrische Konstante fanden wir erheblich abweichend von Leroux ($n_D^{20} = 1.4675$) gleich 1.4729, $d_4^{20} = 0.8784$.

Es bleibt nach unserem Versuch nur noch eine kleine Differenz zwischen unseren Werten für *cis*-Dekahydro-naphthalin und denen von W. Hüchel. Der Unterschied wäre erklärlich, wenn dem Kohlenwasserstoff aus Dekalon noch eine sehr geringe Menge von Sauerstoff-Verbindung beigemischt war.

⁴⁾ Ch. Z. 28, 686 [1904]; Bl. [3] 31, 1116 [1904].

⁵⁾ A. ch. [8] 21, 458, und zwar S. 465.