

399] N. D. Zelinsky: Über die Isomerisation des Dekahydro-naphthalins. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Im Anschluß an die Untersuchung der Dehydrogenisations-Katalyse der bicyclischen Kohlenwasserstoffe¹⁾ und im Zusammenhang mit Ergebnissen der Dehydrogenisierung des Inden-oktahydrids²⁾ war es für mich von Interesse, auch ein kondensiertes System zu untersuchen, welches einen Hexamethylen-Kern, kombiniert mit einem Methyl-pentamethylen-Ring enthält. Ein solches System könnte theoretisch, im besonderen auf Grund meiner früheren Untersuchungen³⁾ über das Hexamethylenjodid, durch Isomerisation eines der beiden Ringe des Dekahydro-naphthalins (Dekalins) darstellbar sein.

Den experimentellen Teil dieser Arbeit führte ich in Gemeinschaft mit Frä. M. Gawedowskaja aus. Durch Chlorieren des Dekalins unter später eingehend zu beschreibenden Bedingungen erhielten wir leicht ein Monochlor-naphthan, welches bei wiederholtem Fraktionieren als Hauptprodukt ein Chlorid von folgenden Eigenschaften ergab: Sdp.₂₀ 114–116°; $d_4^{21.5} = 1.0588$; $n_D^{21.5} = 1.5121$; Mol.-Refrakt. = 48.80; für C₁₀H₁₇Cl ist theoretisch erforderlich 48.87.

Das gewonnene Chlor-naphthan wurde mit alkohol. Kali 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei jedoch nur $\frac{1}{4}$ des Chlorids in Reaktion trat und Chlorwasserstoff abspaltete, während der beständigere Rest intakt blieb. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und die ausgeschiedene schwerere Schicht bei 24 mm fraktioniert, wobei die Anteile bis 120° und 120–122° (unverändertes Chlorid) besonders aufgefangen wurden. Aus der niederen Fraktion, die aus einem Gemisch des entstandenen Kohlenwasserstoffs mit kleinen Mengen des Chlorids bestand, wurde letzteres durch Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr auf 150° entfernt. Der nun chlorfreie Kohlenwasserstoff ging beim Fraktionieren bei 195–196° über. Er besaß in bezug auf Brom und Permanganat deutlich ausgeprägten ungesättigten Charakter und wies folgende Konstanten auf: $d_4^{23} = 0.9134$; $n_D^{23} = 1.4965$; Mol.-Refrakt. = 43.57, während die Theorie für C₁₀H₁₆ 43.53 verlangt.

2.501 mg Subst.: 8.074 mg CO₂, 2.638 mg H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.05, H 11.80.

Für diesen Kohlenwasserstoff scheint mir der Namen „Naphthen“ passend zu sein, da er genetisch mit dem Naphthan (Dekahydro-naphthalin) im Zusammenhang steht. Er ist mit *cis*-Dekalen verwandt, das von Eisenlohr und Polenske⁴⁾ aus *cis*-Dekalol erhalten wurde und im letzten Heft der „Berichte“ beschrieben ist.

Das gegen Alkali beständigere Chlor-naphthan (s. o.) wurde im Laufe einer Stunde mit rauchender Jodwasserstoffsäure bis auf 250° erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasser und Soda gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert; der Hauptteil siedete bei

1) B. 56, 1723 [1923]. 2) vergl. die voranstehende Mitteilung.

3) B. 28, 1023 [1895], 30, 387 [1897]. 4) B. 57, 1642 [1924].

185—187° (743 mm) und besaß folgende Konstanten: $d_4^{22} = 0.8681$; $n_D^{22} = 1.4687$; Mol.-Refrakt. = 44.0; Theorie für $C_{10}H_{18}$ 43.93.

0.1227 g Subst.: 0.3920 g CO_2 , 0.1444 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.90, H 13.10. Gef. C 87.14, H 13.17.

Der von uns dargestellte Kohlenwasserstoff kann mit den *cis*- und *trans*-Isomeren des Dekahydro-naphthalins nicht identisch sein, da Eisenlohr und Polenske (l. c.) für die möglichst gut gereinigten Präparate folgende Daten angeben: *cis*-Dekalin: $d_4^{20} = 0.8957$, *trans*-Dekalin: $d_4^{20} = 0.8820$. Diese Konstanten unterscheiden sich stark von denen des durch Reduktion des Chlor-naphthans mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Kohlenwasserstoffs; derselbe ist demnach ein Gemisch von Dekahydro-naphthalin mit dessen Isomerisationsprodukt.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß technisches Dekalin, das durch Reduktion von Tetralin im Autoklaven in Gegenwart von Nickel oder Nickelsalzen gewonnen wird, neben *cis*- und *trans*-Dekalin auch das obige Isomerisationsprodukt des Dekahydro-naphthalins enthält.

400. Wilhelm Traube: Über das Verhalten von Natriumäthylat-Lösungen zu Stickoxyd.

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Zu der kürzlich in den „Berichten“ veröffentlichten Arbeit M. Stechows¹⁾ ist Folgendes zu bemerken: Die Einwirkung des Stickoxyds auf die alkoholischen, mit Natriumäthylat versetzten Lösungen der Ketone, Nitro-paraffine, Acetessigester usw. verläuft ausnahmslos mit großer Schnelligkeit²⁾. 300 ccm einer 8—9-proz. mit Aceton versetzten Natriumäthylat-Lösung absorbierten z. B., wie früher mitgeteilt wurde, in 1 Min. 400—500 ccm Stickoxyd³⁾, so daß die Ausscheidung des in Alkohol nicht-löslichen, bei der Verarbeitung Methylen-diisonitramin, $H_2C(N_2O_2H)_2$, liefernden Reaktionsproduktes sofort begann. Andererseits bringt, wie ich angegeben hatte, Stickoxyd — allerdings erst bei längerem Durchleiten — auch schon in einer Lösung von Natrium in Alkohol allein⁴⁾ einen Niederschlag hervor, dessen Menge aber minimal ist im Vergleich zu derjenigen, die im gleichen Zeitraum in einer Aceton enthaltenden Natriumäthylat-Lösung entsteht. Tagelang hatte ich das Durchleiten des Stickoxyds durch die Natriumäthylat-Lösung allerdings damals nicht fortgesetzt. Es genügte für den damaligen Zweck die Feststellung, daß eine frisch bereitete alkohol. Lösung von Natriumäthylat innerhalb einer bestimmten kürzeren Frist so gut wie kein Stickoxyd aufnahm, während eine Aceton enthaltende Natriumäthylat-Lösung innerhalb derselben Zeit, wie erwähnt, viele Liter des Gases absorbierte. MacDonald und Masson setzten bei ihren diesbezüglichen Versuchen das Durchleiten des Stickoxyds durch die Natriumäthylat-Lösung offenbar sehr viel länger fort und teilten mit, daß sie bei der Verarbeitung des dann schließlich in

¹⁾ Über die Einwirkung von Alkalien auf Äthylalkohol und die „Stickoxyd-Reaktion“ von Wilhelm Traube, B. 57, 1611 [1924].

²⁾ B. 27, 1507 [1894].

³⁾ A. 300, 83 [1897].

⁴⁾ B. 27, 3291 [1894].