27. K. v. Auwers: Über 1-Methyl- Δ^1 -dihydro-naphthalin.

(Eingegangen am 28. November 1924.)

Vor einigen Jahren¹) teilte ich mit, daß man bei der Abspaltung von Wasser aus dem 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(I) ein Gemisch verschiedener, anscheinend isomerer Substanzen erhalte, und äußerte die Vermutung, es könne möglicherweise neben dem nach Analogien zu erwartenden 1-Methyl- Δ^1 -dihydro-naphthalin (I) hier ausnahmsweise ein Methen-

Derivat (II) entstanden sein. Auf eine nähere Untersuchung mußte verzichtet werden, da damals das als Ausgangsmaterial dienende α -Keto-tetrahydro-naphthalin schwer zugänglich war. Erst nachdem ich vor kurzem durch das dankenswerte Entgegenkommen der Firma J. D. Riedel in den Besitz der erforderlichen Menge α -Tetralon gekommen war, konnten jene Versuche wieder aufgenommen werden.

Dabei stellte sich zunächst heraus, daß das seiner Zeit isolierte Pikrat vom Schmp. 1420 kein unbekannter Körper ist, sondern zum α-Methylnaphthalin gehört. Dies war seiner Zeit nicht erkannt worden, weil nach den älteren Angaben in der Literatur diese Verbindung bei 116--117º schmelzen soll und übersehen worden war, daß bereits R. Meyer und Fricke²), sowie Lesser³) den wahren Schmelzpunkt der Substanz zu 141⁰ bzw. 141-142⁰ bestimmt hatten. Das Auftreten von Methyl-naphthalin deutet auf eine leichte Dehydrierbarkeit seiner Dihydroverbindung hin. In der Tat geht das Dihydroderivat schon beim Sieden unter gewöhnlichem Druck rasch in Methylnaphthalin über, denn schon nach 5 Min. lassen sich erhebliche Mengen davon nachweisen. Das Methyl-dihydro-naphthalin scheint in dieser Hinsicht seine Stammsubstanz, das Δ^{1} -Dihydro-naphthalin, entschieden zu übertreffen; beispielsweise gelang es auch nicht, aus der 1-Methyl- Δ^1 -dihydro-naphthalin-2-carbonsäure4) neben Methyl-naphthalin nennenswerte Mengen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu erhalten 5), während die Δ^{1} -Dihydroα-naphthoesäure nach den Versuchen von Straus und Lemmel⁶) Dihydronaphthalin und Naphthalin im Verhältnis von 7:3 liefert. Es ist daher begreiflich, daß bei der Entwässerung des Methyl-tetrahydro-naphthols je nach den äußeren Bedingungen durch Dehydrierung des primären Reaktionsproduktes wechselnde Mengen von Methyl-naphthalin entstehen.

Um Produkte, die frei von dieser Beimengung waren, zu erhalten, entwässerte man das Carbinol bei möglichst niedrigen Temperaturen mit ver-

¹⁾ A. 415, 163 [1918]. 2) B. 47, 2770 [1914]. 3) A. 402, 10 [1914].

⁴⁾ Die Verbindung wird demnächst an anderer Stelle beschrieben werden.

⁵⁾ Als z. B. nach der Methode von Mai (B. 22, 2133 [1889]) ein Gemisch des Bariumsalzes der Säure mit völlig trocknem Natriummethylat im Vakuum der trocknen Destillation unterworfen wurde, erhielt man nur eine sehr geringe Menge eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs; die Hauptmenge des Destillats bestand aus α -Methyl-naphthalin, das an seinem bei 142° schmelzenden Pikrat erkannt wurde (vergl. Adelheid Frühling, Dissertat., Marburg 1920, S. 75).

⁶⁾ B. 54, 35 [1921].

schiedenen Mitteln, wie Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulfat, Ameisensäure, überschüssigem Grignardschem Reagens, und destillierte das Reaktionsprodukt entweder gar nicht oder unter vermindertem Druck im Wasserstoff-Strom. Ob diese Präparate oder einige von ihnen völlig frei von Methylnaphthalin waren, läßt sich nicht sagen, denn durch die auf das Dihydroderivat stimmenden Analysen waren nur gröbere Verunreinigungen ausgeschlossen, und ein Mittel zum Nachweis kleiner Mengen von Methyl-naphthalin konnte bis jetzt leider nicht gefunden werden. Das Pikrat ist jedenfalls hierfür nicht geeignet, denn es scheidet sich aus Mischungen des hydrierten und nicht-hydrierten Kohlenwasserstoffs nur dann aus, wenn der Gehalt an letzterem einen gewissen Betrag erreicht hat, und geht dementsprechend auf Zusatz von Dihydro-methyl-naphthalin wieder in Lösung. Auch Versuche, den ungesättigten Kohlenwasserstoff in eine feste Verbindung überzuführen und aus dieser zu regenerieren, schlugen fehl, denn sein Dibromid konnte nur als Öl gewonnen werden, und mit Mercuriacetat lieferte es, wie bei seiner Struktur vorauszusehen war, keine Doppelverbindung, sondern wurde von ihm unter Abscheidung von Mercuroacetat oxydiert. Man darf daher nur die relative Reinheit der Präparate als festgestellt betrachten.

Die optische Untersuchung ergab für die Konstanten der bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Proben etwas schwankende Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Präparat?)	d_4^{20}	$m{n}_{ ext{He}}^{m{2}0}$	$\mathbf{E} \boldsymbol{\varSigma_{\alpha}}$	$\mathbf{E}\boldsymbol{\varSigma}_{\!\mathrm{D}}$	$\mathrm{E}(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$	$\mathrm{E}(\Sigma_{7}-\Sigma_{c})$
I.	0.997	1.5757	+ 0.66	+ 0.72	+ 40 %	+ 44 %
II.	0.993	1.5763	+ 0.81	+ o.88	+ 41 ,,	+ 45 ,,
III.	0.990	1.5748	+ 0.85	+ 0.92	+ 41 .,	+ 45 ,,
IV.	0.991	1.5732	+ 0.76	+ 0.83	+ 38 ,,	+ 41 ,,
V.	0.989	1.5742	+ 0.80	+ 0.87	+ 40 ,,	+ 44 ,,
Mittel	0.992	1.5748	+ 0.78	+0.84	+ 40 %	+ 44 %

Derartige Schwankungen sind bei einem so leicht veränderlichen Körper wie dem Methyl-dihydro-naphthalin an sich nichts Ungewöhnliches, jedoch erschien es etwas auffallend, daß die $\mathbb{E}[\Sigma]$ -Werte merklich höher lagen als die der analog gebauten α -Alkyl-styrole⁸), C_6H_5 . C(R): CH_2 , während die nichtmethylierte Verbindung, das Δ^1 -Dihydro-naphthalin, in ihren spektrochemischen Konstanten genau mit ihren optischen Analogen, den unsubstituierten Styrolen, übereinstimmt⁸) Dam nächsten lag es, diese Abweichungen auf wechselnde Beimengungen von Methyl-naphthalin zurückzuführen, doch war bei näherer Prüfung das Verhältnis der einzelnen Zahlen zueinander dieser Annahme nicht günstig. Dagegen brachten Oxydationsversuche eine befriedigende Erklärung.

Ozon erwies sich in diesem Fall als weniger geeignet; glatter verlief die Oxydation mit Kaliumpermanganat, zumal in acetonischer Lösung. Bei sämtlichen Versuchen erhielt man neben unverändertem Ausgangsmaterial und geringen Mengen undefinierter Produkte drei Substanzen: eine Säure vom Schmp. 69—70°, ein Glykol vom Schmp. 75—76° und ein Keton, dessen Semicarbazon, langsam erhitzt, bei 219° schmolz.

⁷⁾ Die ersten 3 Präparate waren mit Ameisensäure hergestellt worden; I und II wurden im Vakuum destilliert, III nicht. IV wurde mit Kaliumbisulfat bereitet und im Wasserstoff-Strom im Vakuum destilliert; V mit Grignardschem Reagens gewonnen und gleichfalls im Vakuum — über Natrium — destilliert.

⁸⁾ B. 44, 3516 [1911]. 9) B. 46, 2991 [1913].

Die Säure entsprach der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ und wurde durch ein Oxim (Schmp. 123°) und ein Semicarbazon (Schmp. 130°) als Keto-säure charakterisiert. Sie stellt demnach die β -[o-Aceto-phenyl]-propionsäure (IV) dar, ein normales Oxydationsprodukt des 1-Methyl- Δ^1 -dihydronaphthalins.

Das Glykol von der Summenformel $C_{11}H_{14}O_2$ wird dem Symbol V entsprechen, nach dem es gleichfalls als ein Oxydationsprodukt des eben genannten Kohlenwasserstoffs erscheint. Folgt man den Ausführungen von Straus und Rohrbacher¹⁰) über das entsprechende Umwandlungsprodukt des Δ^1 -Dihydro-naphthalins, so hat man in ihm das cis-cis-1.2-Dioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin vor sich.

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 219° und 223° gefunden, jedoch erweichte die Substanz bereits etwas zuvor. Genau so verhielten sich ein aus unzweifelhaftem α -Tetralon gewonnenes Präparat¹¹) und ein Gemisch beider Proben. Überdies ergab die Analyse, daß das zugehörige Keton die Formel $C_{10}H_{10}O$ besitzen mußte, bei der Bildung des Körpers also ein Kohlenstoffatom abgespaltet worden war. Mit diesem Nachweis von α -Tetralon unter den Oxydationsprodukten ist die Anwesenheit von 1-Methen-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff bewiesen.

Was das Mengenverhältnis der einzelnen Substanzen anlangt, so wurden aus 7–10 g Carbinol in der Regel 2–3 g Säure, ebensoviel Glykol und 0.6–1.2 g Semicarbazon erhalten. Einen sicheren Rückschluß auf die — wechselnde — Zusammensetzung des Kohlenwasserstoff-Gemisches erlauben diese Zahlen nicht; immerhin kann man ihnen schätzungsweise entnehmen, daß die verschiedenen Präparate 10–20 % Methen-Derivat, in einzelnen Fällen vielleicht noch mehr, enthielten. Die Höhe der spezifischen Exaltationen der Präparate werden dadurch erklärt, denn semicyclische Doppelbindungen erhöhen regelmäßig sowohl das Brechungs- wie das Zerstreuungsvermögen 12).

Spaltet man aus einem gesättigten hydroaromatischen Carbinol mit den gewöhnlichen Mitteln Wasser ab, so erhält man in der Regel eine Verbindung mit endocyclischer Doppelbindung; nur Substanzen vom Typus der Cyclohexanol-essigsäure (VI) liefern nach Waltachs Untersuchungen unter bestimmten Bedingungen ungesättigte Säuren mit einer semicyclischen Doppelbindung, aus denen dann weiter die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können. Umgekehrt entstehen aus ungesättigten Carbinolen

¹⁰⁾ B. 54, 48 [1921].

¹¹⁾ Im D. R. P. 346948 von Schroeter (C. 1922, II, 1141) wird der Schmelzpunkt zu 216-217° angegeben.

¹²⁾ vergl. Wallach, A. 845, 148 [1906], 847, 319 [1906], 858, 307 [1907], 860, 37 [1908]; Auwers und Ellinger, A. 887, 200 [1912].

vom Schema VII ganz überwiegend Diene mit einer endo- und einer semicyclischen Doppelbindung. Das Methyl-tetrahydro-naphthol (VIII) nimmt ersichtlich eine Mittelstellung ein: auch in seinem Molekül ist der Carbinolgruppe eine Doppelbindung benachbart, diese wird aber durch die beiden anderen Doppelbindungen des Ringsystems in bekannter Weise weitgehend neutralisiert, so daß nur ein Rest ihres Einflusses auf die Lage der sich bildenden neuen Doppelbindung übrig bleibt. Diese Verhältnisse sollen gelegentlich noch etwas näher erforscht werden.

Hrn. Dr. B. Ottens, der die im folgenden beschriebenen Versuche ausführte, danke ich bestens für seine geschickte Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial, das 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(1), stellte man wie früher dar, nur wurde statt Magnesium-jodmethyl das billigere Bromderivat verwendet. Die Ausbeuten waren nahezu quantitativ.

Als man das Carbinol in der früher beschriebenen Weise mit Phosphorpentoxyd behandelte, erhielt man in einer Ausbeute von 95 % d. Th. ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das unter gewöhnlichem Druck bei 225⁰ –235⁰ siedete. Man gab so lange eine ganz konzentrierte alkohol. Lösung von Pikrinsäure hinzu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunahm. Das Gewicht der getrockneten Pikrinsäure-Verbindung, die bei 141–142⁰ schmolz, ergab, daß mindestens 25 % des Gemisches aus dem zugehörigen Kohlenwasserstoff bestanden. Der durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Körper siedete unter gewöhnlichem Druck bei 238–239⁰, unter 20 mm bei 121–123⁰, und erwies sich nach der Analyse und den optischen Konstanten als α-Methylnaphthalin. Das Filtrat von der Pikrinsäure-Verbindung übersättigte man mit Natronlauge und destillierte den abgeschiedenen Kohlenwasserstoff, der bei 224–225⁰, unter 20 mm Druck bei 104–105⁰ siedete. Er bestand im wesentlichen aus dem Dihydroderivat, enthielt aber noch eine gewisse Menge von Methyl-naphthalin.

Über die Versuche zur Darstellung von reinem r-Methyl-Δ¹-dihydronaphthalin sei folgendes bemerkt: Bei Verwendung von Ameisensäure als wasserentziehendem Mittel schüttelte man das Carbinol ¼ Stde. mit der 3-fachen Menge kalter 95-proz. Säure, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, wusch mit Wasser und verd. Sodalösung, trocknete und rektifizierte im Vakuum oder saugte bei gewöhnlicher Temperatur den Äther vollständig ab. Zur Entwässerung mit Kaliumbisulfat erwärmte man das Carbinol mit der doppelten Menge Sulfat im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck bis zum Eintritt der Reaktion und trieb den entstandenen Kohlenwasserstoff sofort über. Dieses Verfahren lieferte nur beim Arbeiten in kleinem Maßstab gute Ausbeuten. Die Entwässerung durch überschüssiges Grignardsches Reagens geschah in der üblichen Weise; das Reaktionsprodukt wurde über Natrium im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck rektifiziert.

Die erhaltenen Gemische von I-Methyl- Δ^1 -dihydro-naphthalin und I-Methen-tetrahydro-naphthalin siedeten unter 20 mm Druck bei 107—109⁰ und stellten farblose, schwach nach Naphthalin riechende Öle dar. 0.1703 g Sbst.: 0.5696 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — C₁₁H₁₂. Ber. C 91.6, H 8.4. Gef. C 91.2, H 8.5.

Im Folgenden sind die Konstanten der oben erwähnten 5 Präparate wiedergegeben.

I.
$$d_4^{16.7} = 0.9998$$
. $-n_{\alpha} = 1.57080$, $n_{\text{He}} = 1.57719$, $n_{\beta} = 1.59359$, $n_{\gamma} = 1.60864$ bei 16.7° .

II. $d_4^{17.7} = 0.9955$. $-n_{\alpha} = 1.57089$, $n_{\text{He}} = 1.57738$, $n_{\beta} = 1.59377$, $n_{\gamma} = 1.60891$ bei 17.7° .

III. $d_4^{18.6} = 0.9914$. $-n_{\alpha} = 1.56907$, $n_{\text{He}} = 1.57540$, $n_{\beta} = 1.59173$, $n_{\gamma} = 1.60675$ bei 18.6° .

IV. $d_4^{19.5} = 0.9913$. $-n_{\alpha} = 1.56708$, $n_{\text{He}} = 1.57341$, $n_{\beta} = 1.58935$, $n_{\gamma} = 1.60396$ bei 19.5° .

V. $d_4^{13.1} = 0.9955$. $-n_{\alpha} = 1.57077$, $n_{\text{He}} = 1.57724$, $n_{\beta} = 1.59345$, $n_{\gamma} = 1.60849$ bei 13.1° .

	M_{α}	\mathbf{M}_{D}	$\mathbf{M}_{\boldsymbol{\beta}}\mathbf{M}_{\boldsymbol{\alpha}}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für C ₁₁ H ₁₂ 4 (144.10)	46.39	46.73	1.10	1.77
(I	47.34	47.77	1.54	2.54
(II	47-55	48.00	1.55	2.56
Gef. (III	47.62	48.06	1.55	2.56
(v	47.49	47.93	1.52	2.50
(v	47.54	47.98	1.54	2.55

Nach einer Reihe von Vorversuchen blieb man für die Oxydation bei folgender Arbeitsweise stehen: In eine turbinierte, eisgekühlte Lösung des Kohlenwasserstoff-Gemisches in wasser-haltigem Aceton trug man feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen ein, bis die für I, 2 oder 3 Atome aktiven Sauerstoffs berechnete Menge verbraucht war. Bei der dann folgenden Wasserdampf-Destillation ging erst Aceton und dann eine milchige Flüssigkeit über (A). Vom Rückstand im Kolben saugte man den Braunstein heiß ab, dampfte stark ein und schüttelte mehrfach mit Äther aus (B). Dann säuerte man an und zog wiederum mit Äther aus (C).

Die Flüssigkeit A gab an Äther ein Öl ab, das neben unverändertem Ausgangsmaterial α -Tetralon enthielt, denn es lieferte ein Semicarbazon, das, wie angegeben, zwischen 219° und 223° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

```
0.1582 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O. — 0.1338 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 757 mm).
```

C₁₁H₁₈ON₃. Ber. C 64.9, H 6.5, N 20.7. Gef. C 65.4, H 6.6, N 20.7.

Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges B hinterblieb das 1-Methyl-1.2-dioxy-tetrahydro-naphthalin zunächst ölig, erstarrte dann aber und ließ sich aus Ligroin oder Schwerbenzin umkrystallisieren. In den übrigen gebräuchlichen organischen Mitteln ist das Glykol leicht löslich, ebenso in Wasser, aus dem es ausgesalzt werden kann. Es bildet verfilzte, kleine Nädelchen und schmilzt bei $75-76^{\circ}$.

```
0.1380 g Sbst.: 0.3760 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O<sub>*</sub>

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 74.3, H 8.1.
```

Die aus C erhältliche β -[o-Aceto-phenyl]-propionsäure wurde am leichtesten rein gewonnen, wenn man die Oxydation mit 2 Atomen Sauerstoff durchführte; in den anderen Fällen blieb sie hartnäckig ölig. In den meisten organischen Mitteln ist die Säure leicht löslich, mäßig in heißem Schwerbenzin, unlöslich in Petroläther. Am besten läßt sie sich aus Wasser umkrystallisieren, aus dem sie sich in feinen, seidenglänzenden Nädelchen abscheidet. Schmp.: $69-70^{\circ}$.

0.1213 g Sbst.: 0.3049 g CO2, 0.0715 g H2O. — 0.1236 g Sbst.: 0.3111 g CO2, 0.0711 g H2O.

C₁₁H₁₈O₈. Ber. C 68.7, H₁6.3. Gef. C 68.6, 68.6, H 6.6, 6.4.

Um Säurepräparate, die nicht krystallisieren wollten, zu reinigen, verwandelte man sie durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Äthylester und rektifizierte diesen. Er ging unter 15 mm Druck bei 160–163° als farbloses Öl über; bei der Verseifung erhielt man die Säure in festem Zustand.

Von einer Analyse des Esters wurde abgesehen; dagegen bestimmte man seine physikalischen Konstanten.

$$d_4^{10.2} = 1.1012$$
; daraus $d_4^{12.2} = 1.0992$. $-d_4^{20} = 1.091$. $-n_a = 1.52618$, $n_{\rm He} = 1.53124$, $n_{\beta} = 1.54327$ bei 12.2° . $-n_{\rm He}^{20} = 1.5277$.

Ber. für
$$C_{18}H_{18}O'O''$$
 $|\overline{3}|$ (220.13) 59.92 60.30 1.23 Gef. 61.49 61.98 1.66 EM +1.57 +1.68 +0.43 E Σ +0.71 +0.76 +35%

Zur Darstellung des Oxims der Säure erwärmte man sie in alkalischer Lösung 2 Stdn. mit Hydroxylamin, säuerte dann schwach an und zog mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Petroläther fest wurde und aus einem Gemisch von Benzol + Ligroin umkrystallisiert werden konnte. Schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 123°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Leicht- und Schwerbenzin, leicht löslich.

0.0980 g Sbst.: 6.0 ccm N (170, 758 mm). - C₁₁H₁₈O₃N. Ber. N 6.8. Gef. N 7.0.

Das Semicarbazon der Säure, das man wegen seiner leichten Löslichkeit in Alkohol zweckmäßig in wäßriger Lösung darstellt, läßt sich aus Wasser umkrystallisieren und schmilzt bei 129—131°.

Marburg, Chemisches Institut.

28. Alfred Schaarschmidt, C. Mayer-Bugström und Johann Sevon: Neue Kondensationsprodukte aus Anthracen und Phenanthren (I.).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.] (Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Bei Versuchen, die wir mit Anthracen und Phenanthren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen durchführten, machten wir die Beobachtung, daß Kondensationsreaktionen eingeleitet werden, bei denen neben einer Selbstkondensation des Anthracens und Phenanthrens unter gewissen Bedingungen eine Kondensation dieser Ringsysteme mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen einhergeht.

Bei den Selbstkondensationen wird offenbar durch das Aluminiumchlorid sehr labiler Wasserstoff gebildet, der zu Reduktionsprozessen verbraucht wird. Es entstehen einerseits höherschmelzende, gefärbte Kondensationsprodukte, andererseits infolge Wasserstoff-Aufnahme niedrigschmelzende, schmierige Nebenprodukte. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß der durch die Aluminiumchlorid-Anlagerung entstehende, sehr labile Wasserstoff oxydiert werden kann, und zwar schon durch gasförmigen Sauerstoff bei gewöhnlicher oder mäßiger Temperatur. Man leitet hierzu durch die Mischung von ca. 2 Mol. Aluminiumchlorid und I Mol. Anthracen in 9 Mol. Benzol unter gutem Schütteln auf der Schüttelmaschine einen