

**236. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Über die Isomerisation des Dekahydro-naphthalins: Umlagerung des *cis*-Dekalins in *trans*-Dekalin und über die Dehydrogenisation der Dekaline.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 27. April 1925.)

In der vorläufigen Mitteilung des einen von uns<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß kurzes Erwärmen des Chlor-naphthans mit Jodwasserstoffsäure bis auf 250° zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs führt, der sich in seinem spez. Gewicht und Brechungsindex scharf von dem von Eisenlohr und Polenske<sup>2)</sup> beschriebenen *trans*-Dekalin unterscheidet; es war deshalb anzunehmen, daß in dem so gewonnenen Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Dekahydro-naphthalin mit seinem Isomerisations-Produkt vorlag. Wir beabsichtigten nun, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chlor-naphthan die Isomerisierung des einen von den zwei Ringen im bicyclischen System des Dekahydro-naphthalins hervorzurufen. Hückel<sup>3)</sup>, der in seiner erfolgreichen Arbeit die *cis*- und *trans*-Isomerie beim Dekahydro-naphthalin und dessen Derivaten festgestellt hat, machte uns in einem Privat-schreiben darauf aufmerksam, daß das möglichst reine *trans*-Dekalin nach seinen Beobachtungen das spez. Gewicht  $d_4^{20} = 0.8695$  und das  $n_D^{20} = 1.4695$  aufweist, d. h. demjenigen Kohlenwasserstoff ( $d_4^{22} = 0.8681$ ;  $n_D^{22} = 1.4687$ ) sehr nahe steht, den wir für ein Gemisch von Dekahydro-naphthalin mit seinem Isomerisations-Produkt hielten. Andererseits geben Eisenlohr und Polenske für das durch Reduktion des „*trans*-Oktalins“ (Dekalen) gewonnene *trans*-Dekalin das spez. Gewicht  $d_4^{20} = 0.8820$  an, und in einer unlängst erschienenen Arbeit faßt Hückel<sup>4)</sup> die physikalischen Konstanten der stereoisomeren Dekaline zusammen, wobei er auf den großen Unterschied zwischen den Eigenschaften seines *trans*-Dekalins und des Kohlenwasserstoffs der genannten Autoren hinweist. Die Frage bezüglich der chemischen Individualität der verschiedenen Präparate des *trans*-Dekalins steht somit noch offen.

Von der Annahme ausgehend, daß unser Kohlenwasserstoff zum mindesten kleine Mengen von isomerisiertem Dekahydro-naphthalin enthielt, entschlossen wir uns, die Versuche in der angegebenen Richtung fortzusetzen. Wir gingen vom  $\beta$ -Hydro-naphthol (200 g) der Firma Poulenc Frères, (Paris) aus. Das Präparat war eine ziemlich dicke Flüssigkeit, aus der schon bei gewöhnlicher Temperatur 30 g fester Substanz auskrystallisierten. Es gelang uns jedoch nicht, durch stärkeres Abkühlen größere Krystallmengen aus dem Präparat auszuscheiden. Die krystallinische Masse wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit abgekühltem Petroläther gewaschen und aus demselben umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Präparates war dann 75° und der Siedepunkt 237° bei 742 mm. Das krystallinische Produkt erwies sich als identisch mit dem *trans*- $\beta$ -Dekalol. Das flüssige Produkt wurde fraktioniert, wobei unter gewöhnlichem Druck der flüchtigere Teil bis 207° überging (24 g). Letzterer erwies sich als Dekalin. Nach längerem Erwärmen über metallischem Natrium begann diese Fraktion bei 192° zu sieden und ging fast vollständig bei 192–193° (741 mm) über. Der Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> B. 57, 2062 [1924].      <sup>2)</sup> B. 57, 1642 [1924].

<sup>3)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1923, 43.      <sup>4)</sup> A. 441, 1 [1925].

stoff wies folgende Eigenschaften auf:  $d_4^{20.5} = 0.8997$ ;  $n_D^{20.5} = 1.4871$ ;  $M_D = 44.23$ , die Theorie verlangt 43.98. Es ist klar, daß das käufliche  $\beta$ -Hydro-naphthol *cis*-Dekalin enthält. Nun sind uns allerdings die Bedingungen, unter welchen die erwähnte Fabrik das  $\beta$ -Naphthol reduziert, unbekannt; es ist jedoch von Interesse, daß das Endprodukt der Hydrogenisierung nicht *trans*-Dekalin ist, sondern dessen *cis*-Form, also diejenige Form, die Willstätter und Seitz<sup>5)</sup> bei der Hydrierung des Naphthalins in Gegenwart von Platinmohr unter verschiedenen Bedingungen erhielten.

Die Hauptmasse des flüssig gebliebenen  $\beta$ -Hydro-naphthols ging bei 122–123° (13 mm) bzw. bei 239–240° (742 mm) über. Nach der Destillation blieb das Präparat dauernd flüssig.

Die Analyse ergab: 0.1006 g Subst.: 0.2880 g CO<sub>2</sub>, 0.1084 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.87, H 11.74. Gef. C 78.09, H 11.98.

Das flüssige  $\beta$ -Hydro-naphthol besitzt folgende Eigenschaften:  $d_4^{20} = 0.9889$ ;  $n_D^{20} = 1.4973$ ;  $M_D = 45.63$ , für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O verlangt die Theorie 45.45. In diesem Produkt haben wir sonach ein drittes  $\beta$ -Dekalol vor uns.

Nach längerer Zeit krystallisierte ein kleiner Teil des flüssigen  $\beta$ -Dekalols, das im Kolben nach Abtreiben der Hauptmasse bei 239–240° zurückgeblieben war, aus. Die auf dem Tonteller abgepreßte Substanz wurde aus heißem Petroläther umkrystallisiert, wobei sich federartige Krystalle vom Schmelzpunkt 104.1° ergaben; in diesen lag mithin *cis*- $\beta$ -Dekalol vor. Das käufliche  $\beta$ -Dekalol enthält somit zweifellos die *cis*-Form, zugleich aber auch noch ein Isomeres, da die aus ihm ausgeschiedenen *cis*- und *trans*-Formen bei ihrer Vermischung nicht flüssig werden.

Da wir vorwiegend mit flüssigem  $\beta$ -Hydro-naphthol operierten, so war es von Interesse, von ihm wieder zum „Oktalin“ (Dekalen) überzugehen, um zu sehen, welchem von den beiden bekannten stereoisomeren Oktalinen es nähersteht. Das flüssige  $\beta$ -Hydro-naphthol wurde zu diesem Zweck mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat im Ölbad 3 Stdn. auf 200° erwärmt und der entstandene Kohlenwasserstoff abdestilliert. Letzterer siedete konstant bei 189° und ging bei dieser Temperatur restlos über, wobei er folgende Eigenschaften aufwies:  $d_4^{22.5} = 0.8987$ ;  $n_D^{22.5} = 1.4867$ . Aus 10 g des Alkohols wurden 6 g Oktalin erhalten. Die physikalischen Konstanten stimmten mit den von Eisenlohr für *trans*-Dekalin angegebenen ( $d_4^{20} = 0.9009$ ;  $n_D^{20} = 1.48805$ ) überein, wichen aber von den Daten Hückels<sup>6)</sup> für denselben Kohlenwasserstoff ( $d_4^{20} = 0.8926$ ;  $n_D^{19.5} = 1.4843$ ) ab.

Unter denselben Bedingungen wurden aus 7 g *trans*-Dekalol (Schmp. 75<sup>6)</sup>) 4.5 g Oktalin gewonnen: Sdp. 189°;  $d_4^{21} = 0.8968$ ;  $n_D^{21} = 1.4851$ .

Aus den angeführten Daten läßt sich der Schluß ziehen, daß das flüssige  $\beta$ -Hydro-naphthol vorwiegend die *trans*-Form enthält. Das aus der *cis*-Form entstehende Oktalin siedet nach der Angabe von Eisenlohr<sup>7)</sup> bei 194°; es besitzt ein höheres spez. Gewicht und einen bedeutend höheren Brechungsindex.

Aus demselben flüssigen Alkohol wurde durch Oxydation mit Chromsäure das  $\beta$ -Dekalon mit dem Sdp. 243–244° (742 mm) erhalten. Das Semicarbazon desselben schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

<sup>5)</sup> B. 57, 683 [1924].

<sup>6)</sup> Privatmitteilung.

<sup>7)</sup> loc. cit., S. 18.

Wir haben den chemischen Charakter des „technischen“  $\beta$ -Hydro-naphthols von Poulenc Frères deshalb recht eingehend besprochen, weil wir das z. Zt. bestehende Interesse für die geometrische Isomerie des Dekahydro-naphthalins und seiner Derivate im Auge hatten. Auch erschien es uns nützlich, die Konstanten des französischen  $\beta$ -Hydro-naphthol-Präparats mit denjenigen des  $\beta$ -Dekalols von J. D. Riedel zu vergleichen, über welches letzteres man nähere Angaben in der erwähnten Abhandlung von Hückel findet.

#### Isomerisation des Dekahydro-naphthalins.

*trans*-Dekalol (Schmp.  $75^{\circ}$ ) wurde in Mengen von je 5 g mit 40 g rauchender Jodwasserstoffsäure in Röhren eingeschmolzen. Im ganzen wurden 30 g *trans*-Dekalol in Arbeit genommen. In denselben Verhältnissen wurde flüssiges  $\beta$ -Hydro-naphthol mit Jodwasserstoffsäure gemischt. Dann wurden beide Mischungen 10—12 Stdn. auf  $290$ — $300^{\circ}$  erhitzt und für kurze Zeit die Temperatur bis auf  $340^{\circ}$  gesteigert. Leider widerstanden nicht alle Röhren einer so hohen Temperatur und dem Druck, der sich dabei entwickelte. Denn die Wirkung der Jodwasserstoffsäure bestand nicht nur in der Isomerisierung eines Teils des Dekahydro-naphthalins, sondern auch in einer Spaltung desselben in einfachere Kohlenwasserstoffe, wie dies auf Grund der bekannten Arbeiten von Berthelot über die Reduktion von organischen Verbindungen und speziell des Naphthalins mit Jodwasserstoffsäure auch zu erwarten war. Behufs Erzielung einer möglichst vollständigen Reduktion empfiehlt Berthelot, auf je 1 Teil des zu reduzierenden Körpers 80 Teile bei  $0^{\circ}$  gesättigter Jodwasserstoffsäure zu nehmen. Beim Arbeiten mit Hydro-naphthol konnten wir uns jedoch mit bedeutend geringeren Mengen des Reduktionsmittels begnügen.

Beim Öffnen der Röhren fanden wir, neben der Kohlenwasserstoff-Schicht und dem freien Jod, noch eine kohlige Masse, welche als Produkt der vollständigen Dehydrogenisation des Dekahydro-naphthalins aufzufassen ist. Die bewegliche Kohlenwasserstoff-Schicht wurde abgeschieden, gewaschen und getrocknet, alsdann behufs Beseitigung von Spuren Jod noch einige Zeit über Natrium und molekularem Silber gekocht und schließlich fraktioniert:

I.  $70$ — $100^{\circ}$  ( $n_{22}^{22} = 1.4096$ ); II.  $100$ — $150^{\circ}$  ( $n_{22}^{22} = 1.4373$ ); III.  $150$ — $165^{\circ}$  ( $n_{22}^{22} = 1.4483$ ); IV.  $165$ — $175^{\circ}$  ( $n_{21.5}^{21.5} = 1.4572$ ); V.  $175$ — $180^{\circ}$  ( $n_{20}^{20} = 1.4660$ ); VI.  $180$ — $185^{\circ}$  ( $n_{22}^{22} = 1.4713$ ).

Die höheren Fraktionen wurden genau untersucht. Fraktion  $165$ — $175^{\circ}$ : Der Hauptteil siedete bei  $168$ — $172^{\circ}$ ;  $d_4^{21.5} = 0.8326$ .  $M_D = 45.21$ , für  $C_{10}H_{18}$  ber.  $43.98$ .

$0.1059$  g Sbst.:  $0.3384$  g  $CO_2$ ,  $0.1236$  g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C  $86.87$ , H  $13.13$ . Gef. C  $87.14$ , H  $13.05$ .

Fraktion  $175$ — $180^{\circ}$ :  $d_4^{20} = 0.8553$ ;  $n_D^{20} = 1.4656$ ;  $M_D = 44.79$ .

$0.0923$  g Sbst.:  $0.2954$  g  $CO_2$ ,  $0.1066$  g  $H_2O$ . — Gef. C  $87.28$ , H  $12.92$ .

Die Zusammensetzung dieser Fraktion ist mithin dieselbe wie die der vorigen Fraktion.

Die Fraktion  $180$ — $185^{\circ}$  hat ein höheres spez. Gewicht ( $d_4^{22} = 0.8658$ ;  $n_D^{22} = 1.4713$ ) und nähert sich somit dem *trans*-Dekalin.

Wie ersichtlich, sind die Fraktionen IV und V das Produkt einer tiefgehenden Isomerisierung des bicyclischen Dekahydro-naphthalin-Systems.

Die tiefer siedenden Fraktionen enthalten die Spaltungsprodukte des Dekahydro-naphthalins, und zwar ist die Fraktion 100—150° ein Gemisch von Methyl-cyclohexan mit 1.2-Dimethyl-cyclohexan; denn sie lieferte bei der erschöpfenden Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid ein Perbromid vom Schmp. 273—275° (Pentabrom-toluol mit einer Beimengung von Tetrabrom-*o*-xylol).

Zur Aufklärung seiner chemischen Natur wurde das Isomerisierungsprodukt der Dehydrogenisations-Katalyse über hochaktiver palladinierter Holzkohle unterworfen.

#### Die Bereitung der palladinierten Kohle.

Aktiviert Holzkohle mit einer Adsorptionsfähigkeit von 54 % in bezug auf leichtes Benzin wurde mit schwacher Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, nach gutem Auswaschen der Säure bei 200° getrocknet, dann mit einem Gemisch von Formalin und Palladiumchlorid durchtränkt und letzteres in der Kälte durch Zusatz von Alkali reduziert. Auf 12 g Kohle wurden 8 g Palladiumchlorid, 24 ccm käufliches Formalin und 48 ccm 50-proz. Kalilauge verwendet. Das durch Auswaschen vom Alkali befreite Präparat wurde bei 120° getrocknet. Die auf diese Weise bereitete palladierte Birken-Holzkohle mit 30-proz. Palladium erwies sich als hochaktiver Hydrogenisierungs- bzw. Dehydrogenisierungs-Katalysator.

Das bereits erwähnte Isomerisierungsprodukt des Dekahydro-naphthalins vom Sdp. 165—175° wurde auf seine Dehydrogenisierbarkeit in folgender Weise geprüft: Ein Quarzröhrchen von 40 cm Länge und 7 mm Durchmesser wurde mit palladinierter Kohle gefüllt und über diese (mit der Geschwindigkeit von 1 Tropfen in der Minute) der Kohlenwasserstoff geleitet. Nach einmaligem Überleiten stieg der Brechungsindex etwas ( $n_{20} = 1.4661$ ). Nach dem zweiten Überleiten über eine frische Portion des Katalysators war das Brechungsvermögen des Kondensats fast unverändert geblieben ( $n_{20} = 1.4658$ ), und die Dehydrogenisierung erschien so gut wie beendet. Das Katalysat verhielt sich gegen Permanganat passiv, reagierte aber langsam mit Brom, indem Substitution eintrat.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit der Fraktion 175—180° ausgeführt: Nach zweimaligem Überleiten über den Katalysator stieg der Brechungsindex bis auf  $n_{20} = 1.4779$ .

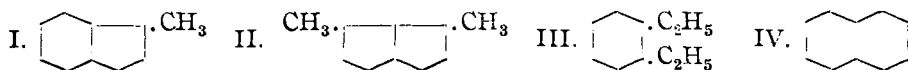
Zur Beseitigung derjenigen Anteile des Kohlenwasserstoffs, die eine Dehydrogenisierung erlitten hatten, wurden die Katalysate aus der IV. und V. Fraktion vermischt und dann mit rauchender Schwefelsäure (7 %) behandelt. Der in der Hauptmasse ungelöst gebliebene Kohlenwasserstoff wurde abgeschieden, gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert: Sdp. 173 bis 176°,  $d_4^{19} = 0.8316$  und  $n_D^{19} = 1.4529$ . Hieraus ergibt sich  $M_D = 44.91$ , statt 43.98 für  $C_{10}H_{18}$ . Beachtenswert ist das zu hohe Inkrement der Molekularrefraktion für diesen Kohlenwasserstoff.

Die Analyse ergab folgende Zahlen. 0.1119 g Sbst.: 0.3532 g  $CO_2$ , 0.1346 g  $H_2O$ . — 0.1020 g Sbst.: 0.3220 g  $CO_2$ , 0.1227 g  $H_2O$ . — Gef. C 86.10, 86.10, H 13.46, 13.43.

Nach der Reinigung mit Schwefelsäure war der Kohlenstoffgehalt des Kohlenwasserstoffs geringer und der Wasserstoffgehalt etwas größer, als die Formel  $C_{10}H_{18}$  (ber. C 86.87, H 13.13) verlangt.

Das Dekahydro-naphthalin konnte unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure eine Isomerisierung in doppelter Richtung erleiden: Falls nur ein Ring isomerisiert wird, müßte ein bicyclischer Kohlenwasserstoff: 1-Methyl-

[inden-oktahydrid] (2-Methyl-*bicyclo*-[0.3.4]-nonan) (I) entstehen; bei der Isomerisierung beider Ringe hingegen würde das Produkt ein bicyclisches System aus 2 Pentamethylen-Kernen (II) repräsentieren; parallel damit



könnte dann noch eine Sprengung der Kette unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen eintreten, wobei man je nach der Stelle der Sprengung die Bildung von 1.2-Diäthyl-cyclohexan (III) oder aber Cyclodekan (IV) zu erwarten hätte. Der ersterwähnte Körper konnte jedoch im Dehydrogenisationsprodukt nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nicht mehr enthalten sein, da das aus ihm entstandene Diäthyl-benzol entfernt werden würde. Auch das dehydrogenisierte Methyl-[inden-oktahydrid] wäre entfernt worden, falls es zu den Isomerisierungsprodukten des Dekahydro-naphthalins gehören würde. Letzteres könnte nur ein Gemisch von 2.8-Dimethyl-*bicyclo*-[0.3.3]-oktan (II) mit Cyclodekan (IV), repräsentieren, welche Kohlenwasserstoffe vorläufig noch unbekannt sind.

Die oben angeführte Analyse beweist auch, daß das Isomerisierungsprodukt, nach der Befreiung von den bei der Katalyse entstandenen ungesättigten Verbindungen, seiner Zusammensetzung nach einem äquimolaren Gemisch von 2 Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{18}$  und  $C_{10}H_{20}$  entspricht, welches Gemisch 86.23% C und 13.77% H enthält. Die Molarrefraktion eines solchen Gemisches ist 45.08, während wir für unseren Kohlenwasserstoff  $M_D = 44.91$  fanden.

Die geringen Ausbeuten an Isomerisationsprodukt (einige Gramm des mittels Jodwasserstoffsäure reduzierten Dekahydro-naphthalins) und die Verluste an kostspieligem Material infolge der Explosion einiger Röhren haben uns veranlaßt, die uns interessierende Isomerisation auf einem anderen Wege zu bewirken. Einen solchen Weg fanden wir in der Einwirkung von Aluminiumbromid auf Dekahydro-naphthalin.

#### Isomerisation des Dekahydro-naphthalins durch Aluminiumbromid.

Auf 1 Mol. Aluminiumbromid wurden 3 Mol. Dekahydro-naphthalin (Sdp. 192—193° bei 745 mm) verwendet (32 g  $AlBr_3$  und 49.5 g  $C_{10}H_{18}$ ). Dieses Gemisch wurde auf einem Wasserbade unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit 12 Stdn. erwärmt. Das Aluminiumbromid löste sich im Dekalin leicht auf, und am Boden des Kolbens entstand eine geringe, dunkelorange Schicht der Komplexverbindung des Aluminiumbromids mit Dekahydro-naphthalin. Eine Vergrößerung dieser Schicht während des Erwärmens war nicht zu beobachten; auch fand während des ganzen Reaktionsverlaufs fast keine Gasentwicklung statt. Die obere Schicht, die aus einer Lösung von Aluminiumbromid in dem Kohlenwasserstoff bestand, wurde mit Eiswasser zersetzt und der obenauf schwimmende Kohlenwasserstoff nach dem Waschen und Trocknen fraktioniert.

Siedebeginn 170°; aufgefangen wurden folgende Fraktionen:

I. 170—175° (2 g,  $n_{20.5}^{20.5} = 1.4603$ ;  $d_4^{20.5} = 0.8511$ ;  $M_D = 44.46$ ); II. 175—180° (1.5 g,  $n_{20.5}^{20.5} = 1.4627$ ); III. 180—185° (7 g,  $n_{21}^{21} = 1.4658$ ;  $d_4^{21} = 0.8658$ ;  $M_D = 44.18$ ); IV. 185—186.5° (3 g,  $n_{21.5}^{21.5} = 1.4675$ ;  $d_4^{21.5} = 0.8682$ ;  $M_D = 44.20$ ); V. 186.5—187° (29 g).

Die vierte Fraktion zeigte Konstanten, die denen des *trans*-Dekalins sehr nahekommen. Ein über 187° siedender Kohlenwasserstoff wurde nicht erhalten.

0.1116 g Subst. (170—175°): 0.3554 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.87, H 13.13. Gef. C 86.86, H 12.81.

Aus den angeführten Eigenschaften der einzelnen Fraktionen und der Analyse der Fraktion 170—175° ist zu ersehen: 1. daß letztere ein Kernisomerisierungsprodukt des Dekahydro-naphthalins repräsentiert und 2., daß es genügt, *cis*-Dekalin mit Aluminiumbromid auf 100° zu erwärmen, um seine Umlagerung in die *trans*-Form zu erzielen.

Für einen zweiten Versuch mit Aluminiumbromid wurden die Fraktionen III, IV und V des vorbeschriebenen Versuchs in Arbeit genommen, insgesamt 35 g, die mit 22.6 g Aluminiumbromid vermischt wurden. Diesmal wurde die Temperatur beim Erhitzen des Ölbadess allmählich bis auf 190° gesteigert. Auch in diesem Falle war weder eine tiefgreifende Zersetzung des Kohlenwasserstoffs, noch eine Gasentwicklung zu merken. Die obere Schicht wurde von ganz geringen Mengen der Komplexverbindung abgesssen und mit kaltem Wasser zersetzt. Es wurden 29 g des gewaschenen und getrockneten Kohlenwasserstoffs gewonnen, der bei der Fraktionierung folgendes Bild aufwies:

I. 130—150° (0.5 g,  $n_D^{25} = 1.4404$ ); II. 150—160° (0.8 g,  $n_D^{25} = 1.4440$ ); III. 160—165° (1.7 g,  $n_D^{25} = 1.4494$ ;  $d_4^{25} = 0.8333$ ;  $M_D = 44.50$ ); IV. 165—172° (3 g,  $n_D^{25} = 1.4530$ ); V. 172—174° (8 g,  $n_D^{25} = 1.4577$ ;  $d_4^{25} = 0.8498$ ;  $M_D = 44.32$ ); VI. 175—180° (3 g,  $n_D^{25} = 1.4590$ ); VII. 180—185° (1 g,  $n_D^{25} = 1.4634$ ); VIII. 185—190° (1 g,  $n_D^{25} = 1.4655$ ); IX. 190—240° (8 g,  $n_D^{25} = 1.4693$ ); X. 240—340° (1 g,  $n_D^{25} = 1.4883$ ); XI. 340—350° (1.2 g).

Die letzte Fraktion schied beim Abkühlen kleine Mengen von Kristallen aus.

1. 0.0903 g Subst. (130—150°): 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.0879 g Subst. (160—165°): 0.2807 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.0871 g Subst. (240—340°): 0.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 4. 0.1248 g Subst. (340—350°): 0.4008 g CO<sub>2</sub>, 0.1400 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 86.87, H 12.72.<sup>1</sup>

Gef. (1) „ 86.32, „ 13.63; (2) C 87.10, H 12.72;

(3) „ 87.10, „ 12.77; (4) „ 87.60, „ 12.55.

Aus den angeführten Daten des ersten und zweiten Versuches ist zu ersehen, daß die zwischen 160° und 175° siedenden Fraktionen Produkte einer tiefgehenden Isomerisierung des Dekahydro-naphthalins darstellen. Neben der Isomerisierung des Kerns führt Aluminiumbromid gleichzeitig eine Spaltung des Dekahydro-naphthalins in einfachere, gesättigte, cyclische Kohlenwasserstoffe herbei, die zwischen 130° und 160° siedend, und polymerisiert die übrigen Bruchstücke des Dekahydro-naphthalins bis zu Formen mit sehr hoher Siedetemperatur (190—350°). Die niedrigere Fraktion 130—150° besteht aus C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, dem das Isomerisierungsprodukt des Dekalins beigemischt ist.

Wir kommen auf Grund obiger Versuche zu der Schlußfolgerung, daß die beste Methode zur Isomerisierung des bicyclischen Dekahydro-naphthalin-Systems die Behandlung mit Aluminiumbromid ist. Die nähere Erforschung dieses Themas hoffen wir zu Ende zu bringen, wenn es gelingen wird, ein für uns schwer zugängliches reines Präparat von Dekahydro-naphthalin zu erhalten.

Was nun die Umlagerung des *cis*-Dekalins in *trans*-Dekalin betrifft, so kann man diesen Prozeß auch ohne gleichzeitige tiefgreifende Isomeri-

sierung des Dekalins hervorrufen. Der Prozeß verläuft unter dem Einflusse von Aluminiumbromid sehr leicht. In der Absicht, uns zu überzeugen, ob man Dekahydro-naphthalin in Gegenwart von Aluminiumbromid auch acetylieren kann, wie dies bei den einfacheren cyclischen Kohlenwasserstoffen der Fall ist<sup>8)</sup>, hat einer unserer Mitarbeiter, Hr. M. Bestuschew, folgenden Versuch angestellt: Aluminiumbromid wurde mit *cis*-Dekalin (Sdp. 192 bis 193,6°) vermischt und in der Kälte Acetylchlorid zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert. Neben dem entsprechenden Keton wurde das intakt gebliebene Dekalin gewonnen, das sich aber als die *trans*-Form erwies und bei 186—186,5° vollständig überging; seine Eigenschaften waren:  $d_4^{21} = 0.8704$ ;  $n_D^{21} = 1.4682$ ;  $M_D = 44.17$ .

Zum Schluß sei noch ein Versuch angeführt, der die Ergebnisse der Hückelschen Untersuchungen bestätigt, daß das Dekahydro-naphthalin in zwei geometrisch isomeren Formen existiert. Wir unterwarfen unter unseren üblichen Bedingungen das technische Dekahydro-naphthalin vom Sdp. 191—193°, welches unzweifelhaft ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form darstellt, der Dehydrogenisation. Nach 4-maligem Überleiten des Präparats über den Katalysator (30-proz. Pd-Asbest) konnten wir uns überzeugen, daß alles in Arbeit genommene Dekalin bis auf den letzten Tropfen in Naphthalin<sup>9)</sup> vom Schmp. 80,2° übergegangen war.

Wenn *trans*-Dekalin (Sdp. 186—186,5°) — das Umlagerungsprodukt des *cis*-Dekalins — mit platinierter aktiver Kohle dehydrogenisiert wird, so ist einmaliges Überleiten über die Kontaksubstanz bei 300° genügend, um den gesamten Kohlenwasserstoff in Naphthalin überzuführen.

### 237. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Edelmetalle als Hydrogenisations- und Dehydrogenisations-Katalysatoren.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 28. April 1925.)

Die bekannten Untersuchungen von Sabatier und Senderens über die Hydrogenisation von ungesättigten Verbindungen, im besonderen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, verleihen dem Nickel als Katalysator eine Sonderstellung. Sämtliche theoretisch wie praktisch bedeutungsvollen Arbeiten dieser Forscher wurden mit Hilfe dieses Metalls ausgeführt und damit dem Nickel ein breites Anwendungsgebiet verschafft. Welche Bedeutung dem Nickel, als einem außerordentlich aktiven Reduktions-Katalysator mit seiner spezifischen Wirkungsweise auf Benzol, zukommen soll, erhellt aus der folgenden Äußerung der beiden Verfasser<sup>1)</sup>: „L'activité du nickel pour provoquer régulièrement l'hydrogénation du benzène est donc une propriété spécial à ce métal.“ In der Tat tritt die Sonderstellung des Nickels um so schärfer hervor, als das nach seiner chemischen Natur ihm so nahe verwandte Element Kobalt für den genannten Zweck viel weniger geeignet erscheint und das Eisen überhaupt nicht imstande ist, den aromatischen Kern zu hydrogenisieren. Gleichfalls passiv verhält sich der

<sup>8)</sup> Zelinsky, *Ж.* 31, 402 [1899].

<sup>9)</sup> s. auch Zelinsky, *B.* 56, 1723 [1923].

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 4, 367—368 [1905].