

Prüfung auf Acetaldehyd: 4 g *trans*-Glycid-dicarbonsäure wurden unter den oben angegebenen Bedingungen mit 20 g gut ausgewaschener frischer Löwenbräu-Hefe 20 Stdn. bei 30° der Gärung überlassen. Da bei der Unbeständigkeit der Glycid-säuren gegen heißes Wasser der Aldehyd nicht nach C. Neuberg aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden konnte, leiteten wir einen langsamen, mit  $\text{KMnO}_4$  gewaschenen Luft-Strom durch das Gärgut, der etwa entstandenen Aldehyd mit sich führen sollte. Die Vorlage war mit 40 ccm eisgekühltem Wasser beschickt. Die Prüfung auf Acetaldehyd fiel sowohl mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin als auch mit der weit empfindlicheren Probe von Rimini vollkommen negativ aus.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter danken wir für die wohlwollende Unterstützung, die er unseren Versuchen zu Teil werden ließ.

## 266. Walter Hückel: Die raumisomeren Formen des Dekahydro-naphthalins.

[Aus d. Allgem. chem. Univ.-Laborat. Göttingen]

(Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von Eisenlohr und Polenske<sup>1)</sup>, die sich mit der Feststellung der physikalischen Konstanten des Dekalins beschäftigt. Ihre Ergebnisse weisen ganz erhebliche Unstimmigkeiten mit den von mir im Verlaufe meiner Arbeiten<sup>2)</sup> gewonnenen Resultaten auf.

Eisenlohr und Polenske stellten ihr *cis*-, wie ihr *trans*-Dekalin auf zwei verschiedene Weisen dar: Aus den Semicarbazonen der entsprechenden  $\beta$ -Dekalone nach der Methode von Wolff, und aus den Oktalinen<sup>3)</sup> durch katalytische Hydrierung. *cis*- und *trans*-Oktalin waren aus den bekannten Dekalolen (*cis*-Dekalol vom Schmp. 105°, *trans*- vom Schmp. 75°) durch Wasser-Abspaltung mit Kaliumbisulfat gewonnen worden. Die als Konstanten für das *cis*- und *trans*-Dekalin angegebenen Wertepaare stimmen unter sich sehr gut überein.

Den Eisenlohrenschen Werten für das *cis*-Dekalin stehen mehrere andere Werte gegenüber, für die bereits eine Zusammenstellung gegeben worden ist<sup>4)</sup>. Daß beim Vergleich das von Eisenlohr beanstandete, nach Clemmensen gewonnene Präparat auszuschneiden hat, ist vor allem auf Grund der von Roth und Lassé<sup>5)</sup> bestimmten Verbrennungswärme sicher, die auf sauerstoffhaltige Verunreinigungen hinweist. Im übrigen stimmen alle Werte für das *cis*-Dekalin untereinander so weit befriedigend überein, daß eine Kontrolle vorläufig nicht dringend erscheint.

Um so notwendiger erscheint aber eine Nachprüfung beim Vergleich der Konstanten von verschiedenen Präparaten des *trans*-Dekalins. Hier weichen auch die nach der gleichen Methode von Eisenlohr und von mir aus Oktalin dargestellten Präparate in ihren Konstanten weit voneinander ab:

*trans*-Dekalin. Hückel:  $d_4^{20}$  0.8695  $n_D^{20}$  1.46958,

*trans*-Dekalin. Eisenlohr:  $d_4^{20}$  0.8820  $n_{H_e}^{20}$  1.47442.

<sup>1)</sup> B. 57, 1639 [1924].

<sup>2)</sup> A. 441, 1 [1925].

<sup>3)</sup> Die Bezeichnung „Oktalin“ für Oktahydro-naphthalin, die in die Reihe Dialin, Tetralin, Dekalin sich einfügt, scheint mir dem Ausdruck „Dekalen“ vorzuziehen zu sein; vergl. Borsche und Lange, A. 484, 223 [1923].

<sup>4)</sup> A. 441, 45 [1925].

<sup>5)</sup> A. 441, 48 [1925].

Das *trans*-Dekalin von Eisenlohr und Polenske hat danach die Dichte des technischen Dekalins, das durch Fraktionieren in zwei Komponenten zerlegt werden kann<sup>6)</sup>. Ferner befinden sich die Eisenlohrenschen Konstanten für *cis*- und *trans*-Oktalin gar nicht mit inzwischen von mir festgestellten in Übereinstimmung. Die Ausführung der Nachprüfung hat sich etwas verzögert, da ich die als Ausgangsmaterial dienenden Stoffe zu dringenderen Arbeiten nötig hatte.

Zur Kontrolle meiner früheren Werte habe ich jetzt das *trans*-Dekalin nach der von Eisenlohr und Polenske benutzten Methode von Wolff aus dem *trans*- $\beta$ -Dekalon-semicarbazon dargestellt, mit etwa der dreifachen Menge wie Eisenlohr und Polenske gearbeitet und den Kohlenwasserstoff einer gründlichen Reinigung mit konz. Schwefelsäure unterzogen. Die Konstanten dieses *trans*-Dekalins schließen sich meinen früheren Werten sehr gut an:

<i>trans</i> -Dekalin	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_D$	Verbrennungswärme pro g
nach Clemmensen . . . . .	0.872	1.4713	44.26	10827 cal
aus techn. Dekalin fraktioniert . .	0.8715	1.4705	44.26	10844 „
aus Oktalin . . . . .	0.8695	1.4695	44.29	10824 „
nach Wolff . . . . .	0.8685	1.4691	44.28	10807 „ <sup>6a)</sup>
Zelinsky <sup>7)</sup> . . . . .	0.870	1.4696	44.26	—

Daß das nach Clemmensen dargestellte Präparat durch seine zu hohe Dichte und seinen zu hohen Brechungsindex etwas herausfällt, ist darauf zurückzuführen, daß es nur durch dreimalige Destillation über Natrium gereinigt worden war, während die andern Präparate außerdem stundenlang mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt worden waren. Die höheren Werte des fraktionierten technischen Präparates erklären sich leicht durch eine geringe Beimengung von *cis*-Dekalin.

Diesen vier Präparaten schließt sich vollkommen ein von Zelinsky<sup>7)</sup> aus technischem Dekalin über die Chlorierungsprodukte herausgearbeiteter Kohlenwasserstoff an, den Zelinsky beim Vergleich mit den Eisenlohrenschen Daten als ein Isomerisationsprodukt des Dekalins anspricht. Nach Obigem ist er aber sicher reines *trans*-Dekalin.

Der Ansicht Eisenlohrs, daß die Ursache der Differenzen zwischen seinen und meinen Konstanten des *trans*-Dekalins wohl darin zu suchen sei, daß das Produkt der Nickel-Hydrierung des Naphthalins noch einen weiteren Bestandteil enthält, der sich gerade in den niedrigst siedenden Fraktionen anreichert, kann ich mich auf Grund meiner Versuchsergebnisse nicht anschließen. Denn das aus dem technischen Dekalin herausfraktionierte Präparat erstarrt im Kohlensäure-Schnee ebenso momentan krystallin wie alle andern *trans*-Dekalin-Präparate, ist also sicher ziemlich einheitlich und gibt auch, mit diesen andern Präparaten gemischt, sofort krystallisierende Gemische, während nach Zusatz von *cis*-Dekalin nur glasiges Erstarren eintritt. Leider hatte ich bisher für genaue Schmelzpunkts-Bestimmungen nicht genügende Mengen in Händen.

<sup>6)</sup> Willstätter, B. 57, 683 [1924]; Hückel, A. 441, 43 [1915].

<sup>6a)</sup> von Hrn. Prof. Roth in Braunschweig bestimmt.

<sup>7)</sup> B. 57, 2063 [1924]. Aus den von Zelinsky angegebenen Werten für  $d^{22}$  und  $n^{22}$  berechnet sich  $M_D$  zu 44.26, anstatt, wie im Original angegeben, zu 44.0.

Vom *cis*-Oktalin standen mir viele Präparate zur Verfügung<sup>8)</sup>, die alle durch kürzeres oder längeres Erhitzen von *cis*- $\beta$ -Dekalol mit Kaliumbisulfat dargestellt worden waren. Den von Eisenlohr und Polenske für die Dichte angegebenen niedrigen Wert  $d^{20} = 0.909$  habe ich nie gefunden, sondern statt dessen im Mittel etwa 0.914 bis 0.915. Dagegen stimmen die Brechungsindices besser, so daß sich für fast alle meine Präparate eine Depression der Molekularrefraktion von etwa  $-0.15$  ergibt, die etwas größer als die beim *cis*-Dekalin beobachtete ist. Dagegen weist ein von Zelinsky<sup>9)</sup> aus Chlor-dekalin dargestelltes Oktalin fast dieselben Konstanten auf wie eines meiner Präparate, das freilich aus der Reihe etwas herausfällt. Das auf die angegebene Weise dargestellte *cis*-Oktalin ist kein einheitlicher Kohlenwasserstoff; denn es ist nicht zum Krystallisieren zu bringen und liefert bei der Oxydation ein Gemisch von *cis*-Cyclohexan-1-carbonsäure-2-propionsäure und *cis*-Cyclohexan-1.2-diessigsäure; es ist mithin ein Gemisch von *cis*- $\Delta^1$ - und  $-\Delta^2$ -Oktalin.

Meine Konstanten des *trans*-Oktalins, das ein einheitlicher Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $-24^0$ , und zwar das *trans*- $\Delta^2$ -Oktalin ist, sind ebenfalls von denen Eisenlohrs verschieden, die Dichte ist viel kleiner, stimmt aber mit der von Leroux<sup>10)</sup> angegebenen überein:

<i>trans</i> - $\Delta^2$ -Oktalin	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_D$	$EM_D$
Hückel . .	0.893	1.4841	43.64	+0.13
Leroux . .	0.894	—	43.32(?)	-0.19(?)
Eisenlohr	0.901	1.4885	43.54	+0.03

Für die von meinen abweichenden Ergebnisse der Untersuchungen von Eisenlohr und Polenske sind wohl zwei Umstände verantwortlich zu machen: Die von Eisenlohr gerühmte Wolffsche Methode gibt im vorliegenden Falle ebenso durch sauerstoff-haltige Beimengungen verunreinigte Produkte wie das von ihm verworfene Verfahren von Clemmensen. So wie bei den Clemmensen-Präparaten eine mehrmalige Destillation über Natrium nicht immer ausreicht, um alle Verunreinigungen zu entfernen, so wird es wohl auch bei den nach dem Verfahren von Wolff dargestellten Kohlenwasserstoffen sein; eine Reinigung mit konz. Schwefelsäure haben Eisenlohr und Polenske unterlassen. Überdies müßte Eisenlohr, wenn sein *trans*-Dekalin-Präparat sauerstoff-frei und mein nach Clemmensen dargestelltes stark sauerstoff-haltig ist, genau wie beim *cis*-Dekalin kleinere Werte für  $d$  und  $n$  finden müssen als ich; er findet aber viel größere.

Ferner haben Eisenlohr und Polenske in der *trans*-Reihe mit sehr geringen Substanzmengen gearbeitet. Meines Erachtens lassen sich aus 2–3 g Flüssigkeit keine einwandfreien Präparate herausfraktionieren. Konstanz der Brechungsindices nach verschiedenen Destillationen dürfte wohl kaum als Kriterium für die Reinheit eines Stoffes gelten, wenn sie nicht für verschiedene Fraktionen festgestellt wird. Die Abwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird viel sicherer als mit Brom in Chloroform-Lösung durch Kaliumpermanganat oder noch besser durch Tetranitro-methan erkannt, eine Methode, die ich nach dem Vorbilde von v. Auwers und Skita bei meinen Dekalin-Präparaten angewandt habe.

<sup>8)</sup> dargestellt von Hrn. Dr. R. Mentzel und Hrn. cand. H. Friedrich.

<sup>9)</sup> B. 57, 2062 [1924].

<sup>10)</sup> A. ch. [8] 21, 458 [1910]

Die zur Zeit genauesten Werte für *cis*- und *trans*-Dekalin dürften nach vorliegender Untersuchung folgende sein:

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_D$	$EM_D$
<i>cis</i> -Dekalin . .	0.895	1.4805	43.88	-0.10
<i>trans</i> -Dekalin .	0.869	1.4695	44.28	+0.30

### Beschreibung der Versuche<sup>11)</sup>.

*trans*-Dekalin: 21 g *trans*- $\beta$ -Dekalon-semicarbazon wurden in Portionen von je 3 g mit Natriumäthylat aus 0.55 g Natrium und 7.5 ccm absolutem, über Kupfersulfat getrocknetem Alkohol im Bombenrohr 8 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf wurden die übergegangenen Anteile fraktioniert; Ausbeute etwa 8 g kohlenwasserstoff-reiche Fraktion, 3 g Dekalol. Die erste Fraktion wurde nach der Destillation über Natrium 10 Std. mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt und nach längerem Sieden über Natrium fraktioniert, Sdp. 185°. Als Vorlauf wurden etwa 0.5 g, als Nachlauf 1 g abgetrennt; Hauptfraktion etwa 4 g.

$d_4^{18.2} = 0.8703$ ;  $n_\alpha = 1.46728$ ,  $n_D = 1.46994$ ,  $n_\beta = 1.47572$ ,  $n_\gamma = 1.48060$  bei 18.2°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$
Gef.	44.07	44.28	44.74	45.14
Ber.	43.79	43.98	44.45	44.86
EM	+0.28	+0.30	+0.29	+0.28

*cis*-Oktalin<sup>11)</sup>: Äußerste Werte:  $d_4^{20} = 0.917$  und  $0.913$ ;  $n_D^{20} = 1.4986$  und  $1.4941$ ;  $M_D = 43.55$  und  $43.32$ ;  $EM_D = +0.04$  und  $-0.19$ .

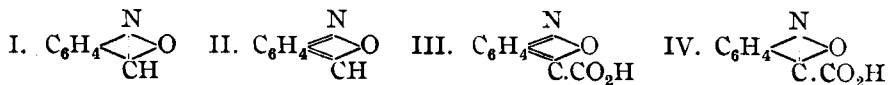
*trans*-Oktalin:  $d_4^{19} = 0.8936$ ;  $n_D^{19.5} = 1.48429$ ;  $M_D = 43.64$ , ber. 43.51;  $EM_D = +0.13$ .

## 267. Hermann Leuchs: Über die Strukturformeln des Anthranils und der Anthroxansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1925.)

In einer Abhandlung von E. Bamberger über das Anthranil<sup>1)</sup> findet sich die Bemerkung, daß zwischen der Formel I für diesen Körper und der von Angeli (II) mit chemischen Methoden nicht unterschieden werden könne, vielleicht aber auf optischem Wege. Ich nehme an, daß dabei an die Spektroskopie gedacht war, aber die Frage ist noch in einer anderen optischen Weise zu lösen. Denn beide Formeln unterscheiden sich dadurch, daß die eine im Gegensatz zur anderen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist.



<sup>11)</sup> Die Konstanten und Herstellungsbedingungen der einzelnen Präparate finden sich in den Dissertationen von R. Mentzel, Göttingen 1925, und von H. Friedrich.

<sup>1)</sup> B. 42, 1664 [1909].