

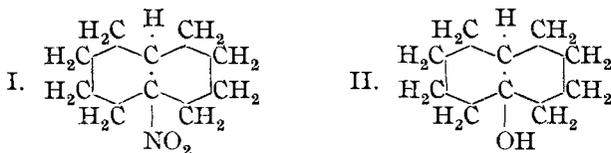
**61. S. Nametkin und Olga Madaeff-Ssitscheff:  
Über die Nitrierung des Dekalins.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 6. Januar 1926.)

In den bisher vorliegenden Arbeiten über das Dekalin ist noch eine Reaktion ununtersucht geblieben, bei welcher man aber auf Grund der Analogie mit den Naphthenen positive Resultate erwarten dürfte: die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure. Diese Reaktion hat sich, wie die Untersuchungen von M. Konowaloff und W. Markownikoff, sowie die späteren des einen von uns gezeigt haben, hinsichtlich der Methodik bei der Untersuchung von gesättigten Kohlenwasserstoffen verschiedener Reihen als besonders wertvoll erwiesen. Wie aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich, läßt sich diese Reaktion auch ohne Schwierigkeit auf das Dekalin übertragen.

Konzentrierte Salpetersäure greift beim Erwärmen Dekalin zu stark an, weit gemäßiger verläuft die Reaktion jedoch bei Verwendung verdünnter Säure. Die besten Versuchsbedingungen sind: andauerndes Kochen des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 in einem mit Rückflußkühler versehenem Kolben. Nach 6-stdg. Erhitzen sind hierbei ca. 20% des Dekalins in Reaktion getreten.

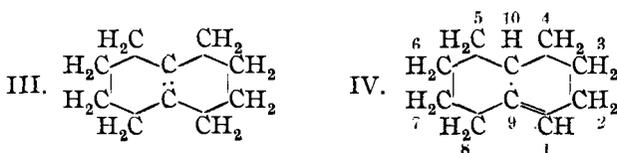
Bei Untersuchung der Reaktionsprodukte war es in erster Linie von Interesse, die Frage, ob sich eine tertiäre Nitroverbindung gebildet hatte, zu klären. Obwohl Dekalin zwei tertiäre Wasserstoffe enthält und diese, Konowaloffs Angaben gemäß, besonders leicht durch Nitrogruppen ersetzbar sind, durfte die Bildung einer tertiären Nitroverbindung im gegebenen Fall doch a priori in keiner Weise als einwandfrei bewiesen betrachtet werden, da die betreffenden beiden Wasserstoffe hier an die zu den beiden Ringen gehörenden Kohlenstoffatome gebunden und solche Wasserstoffe, wie bekannt<sup>1)</sup>, im allgemeinen durch die Nitrogruppe nicht ersetzbar sind. Der größte Teil des unter den bereits erwähnten Bedingungen entstandenen Reaktionsproduktes erwies sich jedoch sowohl in wäßriger als in alkoholischer Alkalilauge vollkommen unlöslich. Daraus ist zu schließen, daß das Hauptprodukt doch tertiären Charakter besitzen muß und wir in unserem Fall tatsächlich ein tertiäres Nitro-dekalin (I) vor uns haben.



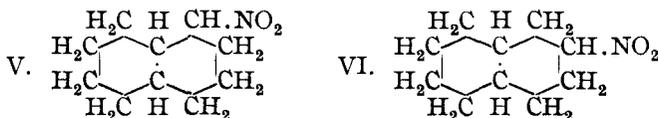
Die Gewinnung dieses Körpers gab uns dann die Möglichkeit, noch andere tertiäre Derivate des Dekalins und deren Umwandlungen zu studieren. Wir haben die tertiäre Nitroverbindung zu dem entsprechenden Amin reduziert und dieses mit Salpetrigsäure in tertiäres Dekalol (II) übergeführt; von letzterem aus konnten wir sogar zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Oktalin, gelangen. Mangel an Material erlaubte uns allerdings vorläufig noch nicht, die Konstitution dieser letzteren Verbindung mit voller

<sup>1)</sup> vergl. S. Nametkin, *Ж.* **47**, 409 [1915]; *A.* **438**, 187 [1924], **440**, 61 [1924].

Klarheit festzustellen; nimmt man jedoch an, daß die Wasserabspaltung auch bei diesem tertiären Alkohol normal verläuft, so muß die Doppelbindung entweder die Stellung 9:10 (III) oder 1:9 (IV) einnehmen:



Neben der tertiären haben wir in verhältnismäßig geringerem Betrage auch eine sekundäre Nitroverbindung erhalten, in welcher die Nitrogruppe entweder in  $\alpha$ - (V) oder  $\beta$ -Stellung (VI) stehen kann. Diese Frage ließ sich am



leichtesten durch Überführung der Nitroverbindung in das entsprechende Keton entscheiden. In unserem Falle wurde die Untersuchung des Produktes nun wesentlich dadurch erleichtert, daß alle vier Dekalone bereits beschrieben und durch Überführung in die entsprechenden Semicarbazone und Oxime charakterisiert worden sind.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Eigenschaften dieser Verbindungen nach W. Hückels Angaben<sup>2)</sup> zusammengestellt. Die letzte Zeile dieser Tabelle enthält die Eigenschaften des von uns aus der sekundären Nitroverbindung durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dekalons.

Tabelle 1.

Dekalone	Siedepunkt	$d_4^{20}$	$n_{20}$	Schmelzpunkt des Semicarbazons
<i>cis</i> $\alpha$ ...	126° (20 mm)	1.008	1.49364	220—221° (unt. Zers.)
<i>cis</i> $\beta$ ...	128° (26 mm)	1.0038	1.49265	182—183° „ „
<i>trans</i> $\alpha$ ...	122° (20 mm)	0.986	1.48487	229—230° „ „
<i>trans</i> $\beta$ ...	126° (30 mm)	0.975	1.48088	192—193° „ „
	107° (11 mm)	0.9933	1.4881	205—208° „ „

Ein Vergleich der Eigenschaften zeigt, daß die Carbonylgruppe in unserem Dekalon nicht die  $\beta$ -, sondern die  $\alpha$ -Stellung einnehmen muß. Die Schmelzpunkte der Semicarbazone bestätigen diesen Befund besonders klar, da die beiden  $\beta$ -Semicarbazone niedriger als bei 200° schmelzen, während die Semicarbazone sowohl unseres Ketons, als auch der  $\alpha$ -Ketone höher als bei 200° schmelzen. Die Unschärfe des Schmelzpunkts unseres Semicarbazons, wie auch die Abweichung von den Angaben Hückels sind unseres Erachtens

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

der Unreinheit unseres Ausgangs-Dekalins zuzuschreiben. Wir glauben jedoch, daß unser Keton nichts anderes als ein Gemisch der beiden  $\alpha$ -Dekalone (*cis*- und *trans*-) darstellt, und damit ist die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe in unserem sekundären Nitro-dekalin geklärt.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für unsere Arbeit diente ein technisches Dekalin von der Firma J. D. Riedel, A.-G., Berlin-Britz. Nach sorgfältigem Fraktionieren haben wir den Kohlenwasserstoff mit folgenden Konstanten erhalten:

Sdp. 192-193<sup>0</sup> (korr.),  $d_4^{20}$  0,8870,  $n_{20}$  1,4772.

Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{18}$ , Ber. 43,98. Gef. 44,02.

Der Vergleich der Eigenschaften unseres Dekalins mit W. Hückels Angaben läßt vermuten, daß unser Kohlenwasserstoff ein *cis*-Dekalin mit geringen Beimengungen von *trans*-Dekalin ist.

### Nitrierung des Dekalins.

100 ccm (90 g) Dekalin wurden mit 250 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) 6 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Sandbade gekocht. Die Reaktion verlief ruhig und langsam und war von einer schwachen Entwicklung nitroser Gase begleitet. Nach ihrer Beendigung wurde die obere Schicht des Gemisches mit Wasser gewaschen, der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert und nach Zugabe von frischem Dekalin mit einer neuen Portion Salpetersäure weiter bearbeitet. Schließlich wurde das Produkt der wiederholten Nitrierungen mit warmer alkohol. Kalilauge behandelt; die auf diese Weise voneinander getrennten sekundären und tertiären Nitrodekaline wurden im Vakuum bei etwa 2-2,5 mm Druck fraktioniert. Die Ausbeute beträgt 17 g roher Nitroverbindung auf je 100 g verbrauchten Dekalins.

#### *tert.* Nitro-9-dekalin.

Beim Destillieren der tertiären Nitroverbindung im Vakuum geht zuerst der Rest des nicht in Reaktion getretenen Dekalins über; dann steigt die Temperatur allmählich und bleibt kurze Zeit beim Siedepunkte des Dekalons stehen. Nach zweimaligem Destillieren wurde das tertiäre Nitro-dekalin als schweres, farbloses Öl erhalten. Sein Geruch ist dem des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs ähnlich, doch etwas schärfer.

Sdp. 96-97<sup>0</sup> bei 2 mm.  $d^{20}$  1,0847,  $n_{20}$  1,4944.

Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{17}.NO_2$ , Ber. 49,52. Gef. 49,19.

0,1285 g Sbst.: 0,3095 g  $CO_2$ , 0,1072 g  $H_2O$ . 0,1907 g Sbst.: 13,4 ccm N (24°, 749,5 mm).

$C_{10}H_{17}.NO_2$ , Ber. C 65,57 H 9,29, N 6; Gef. C 65,59, H 9,36, N 7,73.

#### *ditert.* Dinitro-9,10-dekalin.

In dem Rückstand, der nach dem Abdestillieren der Mononitroverbindung zurückblieb, schieden sich Krystalle ab, die wir auf dem Tonteller abpreßten und aus Äther umkrystallisierten. Schmp. 164<sup>0</sup> (unt. Zers.).

0,1502 g Sbst.: 15,8 ccm N (17°, 750 mm). —  $C_{10}H_{16}(NO_2)_2$ , Ber. N 12,28. Gef. N 12,09.

Vermutlich ist diese Verbindung nichts anderes als ein *ditert.* Dinitro-dekalin, das infolge Substitution auch des zweiten tertiären Dekalin-Wasserstoffs durch eine Nitrogruppe entstanden ist.

Amin aus dem *tert.* Nitro-dekalin.

Die Reduktion des *tert.* Nitro-dekalins ist am besten durch Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung durchführbar. Das nach der gewöhnlichen Methode abgeschiedene Amin wurde durch Überführen in sein Chlorwasserstoff-Salz gereinigt und schließlich im Vakuum destilliert. Es bildet eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der aliphatischen Amine.

Sdp. 98° bei 15 mm.  $d_4^{20} = 0.9435$ ,  $n_{20} = 1.4932$ .

Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{17}.NH_2$ . Ber. 47.53. Gef. 47.20.

0.1091 g Sbst.: 0.3139 g  $CO_2$ , 0.1202 g  $H_2O$ . — 0.1341 g Sbst.: 10.9 ccm N (19.5°, 757 mm).

$C_{10}H_{17}.NH_2$ . Ber. C 78.36, H 12.49, N 9.17. Gef. C 78.47, H 12.33, N 9.22.

Das Chlorwasserstoff-Salz desamins aus dem *tert.* Nitro-dekalin ist ziemlich schwer in kaltem, besser in heißem Wasser löslich. Bei der langsamen Krystallisation aus Wasser scheiden sich gut ausgebildete, prismatische Krystalle ab.

Die Benzoylverbindung wurde nach Schotten-Baumann erhalten. Aus heißem Alkohol krystallisiert sie in Nadeln; bei langsamem Verdunsten der alkohol. Lösung scheiden sich verlängerte Prismen aus. Schmp. 148—149°.

0.1284 g Sbst.: 6 ccm N (17.5°, 755 mm). —  $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$ . Ber. N 5.44. Gef. N 5.35.

*tert.* Dekalol-(9) und der daraus erhaltene Kohlenwasserstoff (Oktalin-9:10 oder -1:9).

Das Chlorwasserstoff-Salz des oben beschriebenenamins wurde in konz. wäßriger Lösung mit Kaliumnitrit 24 Stdn. gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther extrahiert und nach Abdunsten des Lösungsmittels zweimal im Vakuum fraktioniert. Der Hauptteil siedete bei 88—89° (14 mm) und erwies sich seiner Zusammensetzung und seinen Konstanten gemäß als ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ : Oktalin.

$d_4^{20} = 0.9200$ ,  $n_{20} = 1.4979$ . Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{18}$ . Ber. 43.51. Gef. 43.36.

0.1292 g Sbst.: 0.4151 g  $CO_2$ , 0.1358 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}$ . Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.62, H 11.76.

Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs stimmen am besten mit denen des Oktalins überein, welches von N. Zelinsky vor kurzem durch Einwirkung von alkohol. Kali auf ein unbeständiges, vermutlich tertiäres Chlor-dekalin erhalten worden ist<sup>3)</sup>. Die Konstitutions-Bestimmung wird Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen sein.

Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Oktalins erstarrte; er wurde auf dem Tonteller abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schieden sich farblose, seidenartige Nadeln vom Schmp. 65° ab, die ohne Zweifel das *tert.* Dekalol darstellen.

*sek.* Nitro-1-dekalin.

Aus der alkalischen Lösung nach der Abtrennung der *tert.* Nitroverbindung scheidet sich bei der Behandlung mit Kohlendioxyd ein schweres Öl ab, welches aus der sekundären Nitroverbindung besteht. Das Öl wurde im Vakuum destilliert; hierbei wurden aus 10 g des rohen Produktes 7 g eines hellgelblichen Öls erhalten; das übrige war harzartig.

<sup>3)</sup> B. 57, 2062 [1924].

Sdp. 108—109° bei 1.4 mm.  $d_4^{20}$  1.0825,  $n_{20}$  1.4978.

Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{17}.NO_2$ . Ber. 49.52. Gef. 49.57

0.1149 g Sbst.: 0.2754 g  $CO_2$ , 0.0941 g  $H_2O$ . — 0.1765 g Sbst.: 12.8 ccm N (21.5°, 744 mm).

$C_{10}H_{17}.NO_2$ . Ber. C 65.57, H 9.29, N 7.65. Gef. C 65.37 H 9.16, N 8.02.

Das *sek.* Nitro-dekalin löst sich in Alkali und zeigt die charakteristische V.-Meyersche Reaktion der sekundären Nitroverbindungen. Sein Pseudonitrol erwies sich als flüssig.

#### $\alpha$ Dekalone.

Die alkalische Lösung des *sek.* Nitro-dekalins wurde in der Kälte mit der theoretischen Menge Permanganat oxydiert<sup>4)</sup> und das gebildete Keton mit Wasserdampf abdestilliert. Aus 7 g der sekundären Nitroverbindung wurden 3 g rohes Keton mit dem Sdp. 107° bei 11 mm erhalten.

$d_4^{20}$  0.9933,  $n_{20}$  = 1.4881. Mol.-Refrakt.  $C_{10}H_{16}O$ . Ber. 43.99. Gef. 44.13.

0.1209 g Sbst.: 0.3506 g  $CO_2$ , 0.1124 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O$ . Ber. C 78.96, H 10.54. Gef. C 79.09, H 10.40.

Das Semicarbazon dieses Dekalons war sehr leicht zu erhalten; es schmolz jedoch in weiten Grenzen: nach der ersten Krystallisation aus Alkohol bei 180—195°, nach der vierten bei 205—208°. Es war uns unmöglich, die Reinigung des Semicarbazons weiter fortzusetzen, doch weisen die erhaltenen Ergebnisse klar darauf hin, daß unser Dekalon als ein Gemisch derjenigen Isomeren betrachtet werden kann, deren Semicarbazone höher als bei 200° schmelzen. Diese Eigenschaft stimmt mit den Angaben W. Hückels über die  $\alpha$ -Dekalone (*cis-trans*) überein.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß es uns in einem Falle gelungen ist, ein Semicarbazon zu erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren bei 228—229° schmolz, d. h. genau bei der gleichen Temperatur wie das Semicarbazon des *trans*- $\alpha$ -Dekalons von W. Hückel. Dieses Semicarbazon wurde aus demjenigen Keton erhalten, welches von uns beim Fraktionieren der rohen tertiären Nitroverbindung als mittlere Fraktion aufgefangen worden war. Diese Beobachtung zeigt uns im übrigen, daß von den beiden als Nebenprodukte beim Nitrieren von Dekalin erhaltenen, stereoisomeren  $\alpha$ -Dekalonen das eine gegen die oxydierende Wirkung der Salpetersäure etwas beständiger ist als das andere.

<sup>4)</sup> vergl. S. Nametkin und E. Pozdnjakoff, *Ж.* 45, 1420 [1913; C. 1914, I 757.