

Alle Linien sind ziemlich scharf, bis auf (002) und (312). Die beiden letzten Linien bei $2e = 119.5$ und 142 möchten wir zunächst nicht bestimmten Graphit-Linien zuordnen, da sie äußerst schwach sind, und darum auch nur ungenau vermessen werden konnten, doch halten wir es für wahrscheinlich, daß die Linie bei 119.5 die Interferenz höherer Ordnung von (111) ist.

Kohlenstoff III: Aus Graphitsäure durch Zersetzen in 60-proz. Schwefelsäure bei 150° erhalten. Die Ausmessung der Aufnahme ergab folgende Linien:

	$2e$	$\theta/2$	Indi- zier.		$2e$	$\theta/2$	Indi- zier.
sehr stark .	{ 29.5	{ 11.42 ⁰	002	äuß. schwach	89	34.45 ⁰	310 β
	{ 33	{ 12.77 ⁰		„	94	36.4 ⁰	312 β
sehr schwach	50	19.36 ⁰	111 β	mittelstark ..	99.8	38.65 ⁰	310
mittelstark .	{ 54.4	{ 21.06 ⁰	111	schwach	105.5	40.82 ⁰	312
	{ 58.1	{ 22.5 ⁰		äuß. schwach	119	46.05 ⁰	?

Nur die Interferenzlinie (111) ist merklich breit (2 mm), aber scharfrandig. Alle anderen Linien sind mindestens so scharf wie z. B. bei Retorten-Graphit, (310) wesentlich schärfer.

Eine eingehende Diskussion dieser Ergebnisse in ihrer Bedeutung für die Krystalstruktur der untersuchten Kohlenstoffe behalten wir uns vor.

70. Julius v. Braun: Die relative Bildungsleichtigkeit von Ringen (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. Januar 1928.)

In einer soeben erschienenen Arbeit¹⁾ teilt H. Leuchs Beobachtungen über den Ringschluß des [β -Phenyl-äthyl]-benzyl-acetylchlorids mit, den er, von ähnlichen Erwägungen ausgehend, untersucht hat, wie ich sie kürzlich gemeinsam mit O. Bayer und L. Cassel in der I. Mitteilung²⁾ den dort beschriebenen Versuchen über den Ringschluß des β -Benzyl-adipinsäurechlorids zugrunde gelegt habe.

Die von Leuchs untersuchte Frage, ob an einen Benzolkern ein 5- oder ein 6-Ring leichter angeschlossen wird, ist inzwischen im hiesigen Institut von den HHrn. G. Manz und E. Rath geprüft worden, und zwar teils an Beispiel des Chlorids der Benzyl- β -phenäthyl-essigsäure, teils an Beispiel des Chlorids der Benzyl-bernsteinsäure.

Die in der ersten Richtung angestellten Versuche verliefen in der Weise, daß wir das in der üblichen Weise mit SOCl_2 dargestellte [β -Phenyl-äthyl]-benzyl-acetylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (gelbes Öl vom Sdp.₇₅ 198–202⁰) in CS_2 -Lösung mit AlCl_3 (1 Mol.) erst in der Kälte, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade behandelten. Nach der Zersetzung mit Wasser und Abreiben des Schwefelkohlenstoffs wurde das dunkle Reaktionsprodukt

¹⁾ B. 61, 144 [1928].

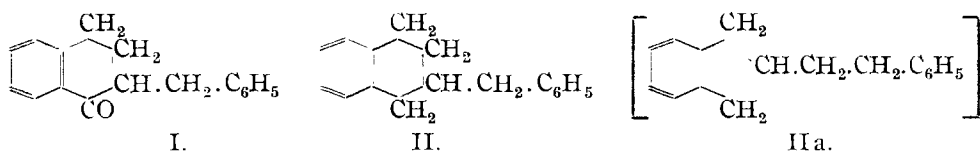
²⁾ B. 60, 2602 [1927].

in Äther aufgenommen, mit Soda durchgeschüttelt und destilliert, wobei es bis auf einen kleinen harzigen Rückstand unter 13 mm bei 220–225° als gelbes, bald erstarrendes Öl übergang (Ausbeute 60% der Theorie).

Den Schmp. des Ketons und des ihm entsprechenden Semicarbazons fanden wir übereinstimmend mit Leuchs. Das mit methylalkoholischem Hydroxylamin dargestellte Oxim ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Holzgeist bei 119°.

0.1266 g Sbst.: 6.22 ccm N (20°, 764 mm). — $C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.75.

Den Beweis, daß beim Ringschluß nicht der 5-, sondern der 6-Ring (I) gebildet wird, führten wir in der Weise durch, daß wir das Keton zum Kohlenwasserstoff (II) reduzierten und dessen Verhalten bei der Dehydrierung prüften: es konnte glatt Naphthalin erhalten werden, dessen Bildung aus 2-[β -Phenyl-äthyl]-hydrinden (IIa) nicht gut denkbar ist.



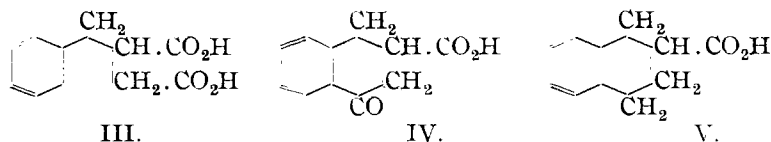
ac.- β -Benzyl-tetralin (II) bildet sich leicht, wenn man das Benzyl-tetralon (I) nach Clemmensen reduziert. Das Reduktionsprodukt geht der Hauptmenge nach unter 13 mm, kleine Mengen des höher siedenden unangegriffenen Ketons hinterlassend, bei 194–195° über und stellt eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit dar.

0.1542 g Sbst.: 0.5200 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .

$C_{17}H_{18}$. Ber. C 91.89, H 8.11. Gef. C 91.97, H 8.32.

Leitet man die Dämpfe in einer CO_2 -Atmosphäre über zur dunklen Rotglut erhitztes Bleioxyd, so erhält man ein dunkles, halbfestes, intensiv nach Naphthalin riechendes Destillat, aus dem mit über 50% Ausbeute reines Naphthalin isoliert werden konnte.

Ein ganz ähnliches Resultat wie das Chlorid der [β -Phenyl-äthyl]-benzyl-essigsäure lieferte das Chlorid der Benzyl-bernsteinsäure (III): seine $AlCl_3$ -Behandlung führte zu einer Ketosäure (IV), die durch Reduktion in die bereits bekannte *ac.*- β -Tetralin-carbonsäure (V) sich umwandeln ließ.



Das Chlorid der Benzyl-bernsteinsäure kann rein gefaßt werden, wenn man die Säure mit 2 Mol. PCl_5 bei gelinder Wärme behandelt, $POCl_2$ bei 15 mm absaugt und den Rückstand im Hochvakuum destilliert: das Säurechlorid geht unter 0.5 mm bei 115–117° unzersetzt als hellgelbes Öl über, während es im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe eine geringe Zersetzung erleidet. Ausbeute ca. 80%.

0.1739 g Sbst.: 14 ccm $n_{10}^{20}AgNO_3$ (nach Baubigny-Chavanne).

$C_{11}H_{10}O_2Cl$. Ber. Cl 28.95. Gef. Cl 28.70.

Die Umsetzung mit AlCl_3 wurde auch hier in CS_2 -Lösung, erst in der Kälte, dann durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, durchgeführt, der Schwefelkohlenstoff nach dem Zersetzen mit Eiswasser mit Wasserdampf abgeblasen, die heiße rückständige, von etwas Harz durchsetzte Flüssigkeit filtriert, der Rückstand noch einmal mit heißem Wasser ausgezogen, die Filtrate eingengt und langsam erkalten gelassen: dabei krystallisierte in einer Ausbeute, die bei Anwendung von nicht mehr als 10 g Säurechlorid 60–65%, bei größeren Mengen etwas weniger betrug, die Ketosäure IV in schönen, farblosen, sofort analysenreinen Nadeln aus.

0.2114 g Sbst.: 0.5390 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 69.60, H 5.27. Gef. C 69.51, H 5.37.

Die 1-Tetralon-3-carbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 144° und siedet unter 16 mm unzersetzt bei 218 – 220° . Sie bildet sich, wie inzwischen Hr. Prof. Borsche im hiesigen Institut gelegentlich einer andere Zwecke verfolgenden Untersuchung festgestellt hat, auch aus dem Anhydrid der Benzyl-bernsteinsäure und Aluminiumchlorid.

Der Äthylester der Säure stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 175° bis 177° ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 71.57, H 6.47. Gef. C 71.52, H 6.62), das sich leicht bildende, in Holzgeist schwer lösliche Semicarbazon farblose, bei 264° schmelzende Nadeln dar ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 58.29, H 5.30. Gef. C 58.05, H 5.28).

Die Reduktion nach Clemmensen führt zu einer öligen Säure, die beim Destillieren unter 15 mm der Hauptsache nach bei 168 – 170° übergeht, nach dem Erkalten schnell erstarrt und sich identisch erweist mit der auf verschiedenen Wegen³⁾ erhaltenen *ac.*- β -Tetralin-carbonsäure vom Schmp. 97° (Mischprobe),

0.1156 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 75.00, H 5.46. Gef. C 74.90, H 5.57.

Die von Leuchs und von uns ausgeführten Versuche zeigen also übereinstimmend, daß an den Benzolkern der Sechsring leichter als der Fünfring angeschlossen wird, genau so wie er sich leichter als der Siebenring angliedern läßt. Die Frage, welches Verhältnis zueinander der Fünf- und der Siebenring zeigen, wird von Hrn. Manz zur Zeit noch untersucht.

71. E. Börnstein: Berichtigung über Methyl-anthracene.

(Eingegangen am 20. Januar 1928.)

In meiner Mitteilung über Fritzsches Regens¹⁾ hat sich insofern ein Irrtum eingeschlichen, als bei Besprechung der Methyl-anthracene eine Verwechslung der beiden Isomeren stattgefunden hat. Es sind deshalb sowohl auf S. 2812, Zeile 11 und 12 von unten, als auch auf S. 2814, Zeile 6 und 8 von unten, die Zeichen α und β miteinander zu vertauschen.

³⁾ vergl. J. v. Braun und F. Zobel, B. 56, 2151 [1923].

¹⁾ B. 59, 2812 [1926].