

Alkohol ausgekocht. Daraus in der Kälte Nadelchen von glykolsaurem Kalium vom Schmp. 105–116° mit Krystallwasser, die auch bei 100° noch  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O zurückhalten.

4.370 mg Sbst.: 3.120 mg CO<sub>2</sub>, 1.32 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>K + 0.5 H<sub>2</sub>O (123.1). Ber. C 19.49, H 3.28. Gef. C 19.47, H 3.38.

## 258. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Über das Verhalten von *cis*- und *trans*-Dekalin gegen Brom und Aluminiumbromid. Die Isomerisation von Hydrindan.

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

(Eingegangen am 7. Mai 1929.)

In unserer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde bewiesen, daß *cis*-Dekalin unter dem Einfluß von AlBr<sub>3</sub> bei einer Temperatur nicht über 100° recht glatt in *trans*-Dekalin umgruppiert wird, wobei nur sehr geringe Mengen von Produkten einer tieferegreifenden Isomerisierung seines Systems gebildet werden.

Solch ein Verhalten des Dekahydro-naphthalins gegen AlBr<sub>3</sub> spricht für die bedeutende Beweglichkeit seines Ringsystems, die von den mehr oder weniger aktiven Wirkungen eines bestimmten Reagenten abhängt. Es war deshalb von Interesse zu sehen, ob eine analoge Beweglichkeit auch dem Cyclohexan und Methyl-cyclohexan eigen ist; um so mehr, als nach der Theorie von Sachsse<sup>2)</sup> und Mohr<sup>3)</sup> eine *cis*- und *trans*-Isomerie nicht nur beim Dekalin, sondern auch beim Cyclohexan und dessen Derivaten zu erwarten wäre.

Zu diesem Behufe wurde reines Hexamethylen von  $n^{20} = 1.4260$  auf dem Wasserbade und alsdann auch auf dem Ölbade bis auf 180° erwärmt, und zwar zusammen mit dem AlBr<sub>3</sub> (auf 3 Mol. des Kohlenwasserstoffs 1 Mol. AlBr<sub>3</sub>). Das Aluminiumbromid löste sich vollkommen im Hexamethylen, aber nach 12-stdg. Erwärmen war das Hexamethylen noch ganz unverändert: es erstarrte beim Erkalten völlig und hatte das  $n^{20} = 1.4254$ . Ein analoger Versuch wurde auch mit Methyl-hexamethylen ausgeführt; letzteres wurde ebenfalls mit AlBr<sub>3</sub> erwärmt und unverändert wieder isoliert. Somit erleidet weder Hexamethylen, noch Methyl-hexamethylen die am Dekahydro-naphthalin beobachtete Umwandlung.

Hieraus läßt sich wohl der Schluß ziehen, daß entweder eine von den beiden möglichen Formen des Hexamethylens so unbeständig ist, daß sie sofort im Momente ihres Entstehens in die stabilere *trans*-Form übergeht, die tatsächlich existiert, so daß in diesem Fall die labilere Form überhaupt nicht isoliert werden kann; oder das tatsächlich existierende Hexamethylen ist, was höchst unwahrscheinlich erscheinen muß, ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form mit den charakteristischen, uns schon bekannten Konstanten.

Um klar zu stellen, ob die individuellen Eigentümlichkeiten der beiden Dekaline sich bei ihren aromatischen Perbromiden wiederfinden, deren Bildung bei der erschöpfenden Bromierung des *cis*- und *trans*-Dekalins zu erwarten war, wurden folgende Versuche in Gegenwart von Aluminiumbromid angestellt.

<sup>1)</sup> B. 58, 1292 [1925].

<sup>2)</sup> B. 23, 1365 [1890].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 98, 315 [1918].

I. Bromierung des *cis*-Dekahydro-naphthalins.

Zur Reaktion wurde ein Dekalin von Poulenc Frères, Paris, benutzt, das mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7%  $\text{SO}_3$ ) gewaschen und über metallischem Natrium fraktioniert wurde. Die Fraktion 192.7–193° (755 mm) diente zur Bromierung. 1 g des Kohlenwasserstoffs erfordert theoretisch 15 g Brom. Zur Reaktion wurde ein Überschuß an Brom genommen: auf 1 g Kohlenwasserstoff 20 g Brom. Jeder Tropfen Dekalin ruft in Berührung mit Brom eine heftige Reaktion unter Ausscheidung von Bromwasserstoff hervor.

Die Bildung des krystallinen Bromids ist schon beim Beginn des Bromierens zu merken. Am anderen Morgen wurde dann das Reaktionsprodukt mit Alkali behandelt, mit heißem Alkohol gewaschen und aus siedendem Toluol umkrystallisiert. Es resultierten sehr feine Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige Nadeln mit scharf ausgeprägten Konturen und einer Verdickung in der Mitte erwiesen; Schmp. 312° ohne Zersetzung.

0.1554 g Sbst.: 0.2911 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4$ . Ber. Br 79.73. Gef. Br 79.72.

Der Bromierungsversuch wurde einigemal wiederholt und bewies, daß das Perbromid des Naphthalins,  $\text{C}_{10}\text{Br}_8$ , nicht entstanden war.

2. Bromierung des *trans*-Dekahydro-naphthalins.

Verarbeitet wurde das durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf das *cis*-Dekalin erhaltene *trans*-Dekalin<sup>4)</sup> vom Sdp. 184.5–185°,  $n^{20} = 1.4679$  und  $d_4^{20} = 0.8683$ . Das Brom wurde ebenfalls im Überschuß angewendet: auf 1 g Kohlenwasserstoff 20 g Brom, in dem ein kleines Fädchen Aluminiumdraht gelöst wurde. Die Reaktion verlief ebenso energisch wie beim *cis*-Dekalin, nur erstarrte das Reaktionsprodukt nicht, sondern verwandelte sich in eine zähe Masse, aus der sich das Brom nur schwer mit Alkali auswaschen ließ, die aber in Toluol leichter löslich war als das Bromid der *cis*-Form. Das aus Toluol umkrystallisierte Bromid bildete farblose, glänzende Schüppchen vom Schmp. 269°. Beim Schmelzen der Substanz trat keine Zersetzung ein. Unter dem Mikroskop war das Bild das gleiche, wie oben beschrieben.

0.1935 g Sbst.: 0.3603 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4$ . Ber. Br 79.73. Gef. Br 79.24.

Es ist somit klar, daß *cis*- und *trans*-Dekalin nicht miteinander identische, sondern isomere Hexabrom-naphthaline geben. Dieses Verhalten der stereoisomeren Dekaline gab uns Veranlassung, zu prüfen, welches Bromid beim Bromieren von Naphthalin unter den gleichen Bedingungen entstehen würde.

## 3. Bromierung von Naphthalin.

Zur Reaktion wurde das durch Dehydrogenisierung von *cis*-Dekalin gewonnene Naphthalin<sup>5)</sup> verwendet; das Brom war wiederum im Überschuß, d. h. 15 g auf je 1 g Naphthalin, vorhanden. In das Gemisch von Brom mit Aluminiumbromid wurde das Naphthalin in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion verlief sehr stürmisch unter HBr-Entwicklung. In dem Maße, wie sich das Naphthalin umsetzte, erstarrte das Gemisch rasch. Das Bromid

<sup>4)</sup> B. 58, 1292 [1925].

<sup>5)</sup> B. 58, 1298 [1925].

ließ sich durch Alkali schwer von Brom befreien; hierbei resultierten gelblich-rosa Körnchen, die in heißem Toluol schwer löslich waren und selbst nach 9-maligem Umkrystallisieren blaßrosa gefärbt blieben. Schmp. 311—312°.

0.1929 g Sbst.: 0.3622 g AgBr.

$C_{10}H_2Br_6$ . Ber. Br 79.73. Gef. Br 79.90.

Unter dem Mikroskop waren durchsichtige Nadeln mit scharf umgrenzten Konturen und einer Verdickung in der Mitte zu erkennen. Es ist bemerkenswert, daß nur *cis*-Dekalin ein Hexabromid liefert, das mit dem bei der Bromierung des Naphthalins erhaltenen identisch ist. *trans*-Dekalin gibt, wie oben gezeigt wurde, ein anderes Hexabromid mit einem niedrigeren Schmp. (260°).

Es war indessen zu erwarten, daß, wenn man von den stereoisomeren Formen ausging, bei der Bromierung zuerst vollständige Dehydrogenisierung beider geometrisch-isomeren Dekaline bis zum Naphthalin und dann erst die Bromierung des letzteren stattfinden würde. Und in diesem Falle sollten die *cis*- und *trans*-Form ein und dasselbe Hexabromid des Naphthalins liefern, was jedoch nicht beobachtet wurde. Es läßt sich schwer vorstellen, daß stereoisomere Dekaline, die durch katalytische Dehydrogenisierung, wie wir bewiesen haben<sup>6)</sup>, in ein und dasselbe Naphthalin verwandelt werden, bei der Bromierung strukturverschiedene Hexabromide des Naphthalins geben. Aber es ist in der Tat so. Sonderbar ist es demgegenüber, daß Gesener<sup>7)</sup>, der die Bromierung des Naphthalins in Gegenwart von Aluminiumchlorid ausführte, ein Hexabrom-naphthalin vom Schmp. 252° erhielt, während uns das Naphthalin unter dem Einfluß von Aluminiumbromid das Hexabromid vom Schmp. 311—312° lieferte.

Dieses scharf unterschiedene, theoretisch nicht vorherzusehende Verhalten der beiden Dekalin-Formen beim Bromieren in Gegenwart von  $AlBr_3$  gab uns Veranlassung zu prüfen, worin sich noch der Unterschied in der chemischen Natur des *cis*- und *trans*-Dekalins äußern könnte.

Bildung einer Komplexverbindung des  $AlBr_3$  mit *cis*-Dekalin.

In einem geringen Überschuß ganz reinen *cis*-Dekalins vom Sdp. 193° und  $n_D^{17.5} = 1.4815$  (11 g  $C_{10}H_{18}$  und 5 g  $AlBr_3$ ), das sich in einem Scheidetrichter befand, wurde frisch bereitetes Aluminiumbromid gelöst und in diese Lösung ein schwacher Strom von Bromwasserstoff eingeleitet, d. h. es wurden die Bedingungen eingehalten, unter denen Gustavson<sup>8)</sup> die Bildung von Doppelverbindungen der Haloidsalze des Aluminiums mit einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B.  $AlBr_3, 3C_6H_6$ ) beobachtet hatte. Unsere Lösung wurde trüb und begann deutlich und rasch, sich in 2 Schichten zu teilen. Die unterste Schicht, ein durchsichtiger Sirup mit rötlichem Stich, repräsentierte die Komplexverbindung von Aluminiumbromid mit *cis*-Dekalin, was auch die Analyse bestätigte: 1.1278 g Sbst. wurden mit 250 ccm Wasser zersetzt und in dieser Lösung das Brom (72%) und Aluminium (8.18%) bestimmt. Aus diesen Zahlen folgt, daß der Komplex die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}(AlBr_3)_2$  hat, für welche sich 71.43% Br und 8.03% Al berechnen. Dieser Br- und Al-Gehalt entspricht annähernd auch einem anderen Komplex Gustavsons<sup>9)</sup>, nämlich

<sup>6)</sup> loc. cit.

<sup>7)</sup> B. 9, 1510 [1876].

<sup>8)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 13, 149 [1881].

<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 16, 214 [1884].

dem Körper  $C_4H_8$ ,  $AlBr_3$ , der stets bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Lösungen von  $AlBr_3$  in Erdöl-Kohlenwasserstoffen entsteht, welche letzteren bis zum Bruchstück  $C_4H_8$  aufgespalten wurden, das alsdann mit dem Aluminiumbromid in Verbindung tritt. Es fragt sich nun, ob auch *cis*-Dekalin, analog den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, eine solche Spaltung erleidet und dann ebenfalls die Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung gibt.

Um die chemische Natur der Doppelverbindung des *cis*-Dekalins mit  $AlBr_3$  zu ermitteln, haben wir auf dieselbe Acetylchlorid einwirken lassen, und zwar in der Erwartung, daß die Gegenwart einer noch nicht zerstörten Dekalin-Molekel uns zum entsprechenden Keton,  $C_{10}H_{17}.CO.CH_3$ , analog der Ketonisierung<sup>10)</sup> von nicht kondensierten Cyclanen, führen würde.

Wir haben uns jedoch zunächst überzeugt, daß der Gustavsonsche aromatische Toluol-Komplex  $AlBr_3, 3C_7H_8$  bei der Reaktion mit Acetylchlorid in der Kälte mit einer Ausbeute von 28 % ein Gemisch von isomeren Tolyketonen liefert, die nach Traubenkirschen riechen und bei 215—225 % sieden.

Das Reaktionsprodukt von Acetylchlorid mit dem *cis*-Dekalin-Komplex wurde mit Wasser zersetzt, aber von dem erwarteten Keton wurde hierbei nur sehr wenig erhalten; das Semicarbazon des Ketons schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 252<sup>0</sup> unt. Zers.

0.1237 g Sbst.: 20.0 ccu N (19<sup>0</sup>, 724 mm).

$C_{13}H_{23}N_3O$ . Ber. N 17.72. Gef. N 18.01.

Die Darstellung dieses Ketons zeigt, daß das Einwirkungsprodukt von Bromwasserstoff und Aluminiumbromid auf *cis*-Dekalin eine gewisse, wenn auch geringe Menge nicht gespaltener Dekalin-Molekeln enthielt; in der Hauptsache bestand es aber aus der Komplexverbindung  $C_4H_8, AlBr_3$  aus Bruchstücken des Dekalins.

Die oberste Schicht des *cis*-Dekalins, die sich über dem Komplex befand, wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und überdestilliert; hierbei ging alles von 180—190<sup>0</sup> über; die Fraktion 185<sup>0</sup> hatte das  $n^{17} = 1.4701$ . Hieraus folgt, daß das an der Bildung des Komplexes nicht teilnehmende *cis*-Dekalin unter dem Einfluß des in ihm gelösten Aluminiumbromids teilweise schon bei Zimmer-Temperatur in die *trans*-Form übergeht.

Der Versuch mit *trans*-Dekalin, Sdp. 184.5—185<sup>0</sup>,  $n^{20} = 1.4680$ ,  $d_4^{20} = 0.8683$ , wurde unter denselben Bedingungen, wie im vorigen Fall ausgeführt, doch konnte keine Komplexbildung beobachtet werden, ungeachtet des langen Durchleitens von Bromwasserstoff durch die Lösung des Aluminiumbromids im *trans*-Dekalin: alles blieb in der Lösung, in der keine zwei Schichten entständen. Solch ein scharfer Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Dekalin ist beachtenswert. Von der Annahme ausgehend, daß eine Komplexverbindung doch entstanden, aber im Überschuß des Kohlenwasserstoffs leicht löslich war, wirkten wir auf diese Lösung mit Acetylchlorid ein; das entspr. Keton entstand aber nicht, was beweist, daß in der Lösung kein Komplex vorhanden war. Es war nicht vorauszusehen, daß isomere Formen des Dekalins sich so verschieden gegen Bromwasserstoff und Aluminiumbromid verhalten würden.

<sup>10)</sup> Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 340 [1898].

Isomerisation des Hydrindans: *trans*-Hydrindan.

Im Zusammenhang mit den Umwandlungen des *cis*-Dekalins interessiert wir uns natürlich auch für die Frage, ob eine Isomerisierung des Hydrindans unter dem Einfluß von Aluminiumbromid möglich wäre. Ist nach der Annahme von Mohr und Sachsse das bicyclische System des Dekalins in zwei stabilen Formen ohne Spannung in ihren Ringsystemen aufgebaut, so kann man sich für das kondensierte System des Hydrindans,  $C_9H_{16}$ , das aus Hexa- und Pentamethylenringen aufgebaut ist, keine zwei stabilen, spannungs-freien Formen vorstellen. Deshalb schien uns diese Frage von besonderer Wichtigkeit zu sein.

Für den Versuch wurde ein Inden vom Sdp.  $181^0$  und  $n^{22} = 1.5743$  verwendet. Durch 2-maliges Überleiten über Pt-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre wurde aus ihm ein völlig hydriertes Inden von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp.  $166^0$  (758 mm) und  $n^{20} = 1.4683$ . Diese Konstanten sprechen für die Reinheit des Hydrindans<sup>11)</sup>. Ein Gemisch von 20 g dieses Kohlenwasserstoffs mit 15 g Aluminiumbromid wurde dann unter Ausschluß von Feuchtigkeit 12 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Aluminiumbromid löste sich anfangs leicht im Hydrindan auf, und am Boden des Kolbens entstand nur eine ganz unbedeutende Schicht der dunkelbraunen Komplexverbindung; Gasentwicklung war während der Reaktion nicht zu bemerken. Das Reaktionsprodukt war eine farblose Flüssigkeit mit in kleiner Menge in ihr suspendierten Krystallen. Nach Behandlung mit Wasser wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben und dann fraktioniert:

Sdp.  $145-149^0$ :  $n^{21} = 1.4479$  (4 g); Sdp.  $149-150^0$ :  $n^{21} = 1.4519$ ,  $d_4^{20} = 0.8391$ , Mol.-Refrakt. 39.65 (3 g); Sdp.  $150-152^0$ :  $n^{21} = 1.4550$  (3 g); Sdp.  $152-154^0$ :  $n^{21} = 1.4569$ ,  $d_4^{20} = 0.8549$ , Mol.-Refrakt. 39.50 (2 g). Mol.-Refrakt. ber. für  $C_9H_{16} = 39.36$ .

0.1132 g Sbst. vom Sdp.  $145-149^0$ : 0.3595 g  $CO_2$ , 0.1335 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{16}$ . Ber. C 87.04, H 12.95. Gef. C 86.60, H 13.19.

0.1112 g Sbst. vom Sdp.  $152-154^0$ : 0.3534 g  $CO_2$ , 0.1287 g  $H_2O$ .  
 $C_9H_{16}$ . Ber. C 87.04, H 12.95. Gef. C 86.68, H 12.95.

Aus den Analysen erhellt, daß sowohl die Anfangs- als auch die Endfraktion und somit der gesamte erhaltene Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung  $C_9H_{16}$  hat und ein Isomeres des Hydrindans enthält. Spricht man das Hydrindan von Zelinsky und Borissow<sup>12)</sup>, das ein höheres spezif. Gewicht aufweist, nach der Analogie mit den geometrischen Isomeren des Dekalins, als *cis*-Hydrindan an, so spricht das Sieden des umgewandelten Kohlenwasserstoffs innerhalb der Grenzen von beinahe  $10^0$  dafür, daß im Produkt der Isomerisierung außer der *trans*-Form auch eine Beimengung von einem tiefergreifend isomerisierten Kohlenwasserstoff vorhanden ist.

Das krystalline, bei der Einwirkung von Aluminiumbromid auf Hydrindan erhaltene Nebenprodukt wurde ebenfalls untersucht. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei  $192-193^0$ .

0.0930 g Sbst.: 0.3005 g  $CO_2$ , 0.0986 g  $H_2O$ .

$C_9H_{14}$ . Ber. C 88.45, H 11.55. Gef. C 88.10, H 11.86.

Das Molargewicht dieses Kohlenwasserstoffes (nach Rast bestimmt) war 373.7, woraus folgt, daß der Kohlenwasserstoff eine polymerisierte Mo-

<sup>11)</sup> vergl. B. 57, 2060 [1924].

<sup>12)</sup> loc. cit.

lekel (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>3</sub> des durch Aluminiumbromid teilweise dehydrogenisierten Hydrindans ist.

Die Existenz einer *trans*-Form des Hydrindans widerspricht der Ansicht Mohrs, nach welcher das aus je einem 6- und 5-gliedrigen Ring kondensierte System in der *trans*-Form nicht existieren kann, da ein solches System eine hohe Spannung besitzen müßte, was beim *cis*- und *trans*-Dekalin nicht der Fall ist. Doch unterliegt es mit Rücksicht auf die obigen Daten keinem Zweifel, daß ein zweites Stereoisomeres des Hydrindans wohl existenzfähig ist.

Unsere Beobachtungen stimmen mit den Versuchen Hückels<sup>13)</sup> überein, der die *cis*- und *trans*-Hydrindanone isolierte. Die Existenz von *trans*-Hydrindanon ist wegen der vermutlich hohen Spannung seines Ringsystems ebenfalls schwer mit der Ansicht Mohrs in Einklang zu bringen.

### 259. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter: Über die Einwirkung aliphatischer Diazo-Verbindungen auf Aryl- schwefelchloride und Mercaptane. (13. Mitteilung<sup>1)</sup> über organische Schwefelverbindungen.)

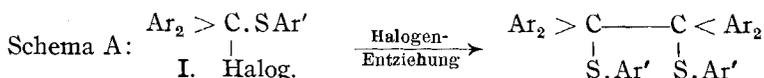
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 30. April 1929.)

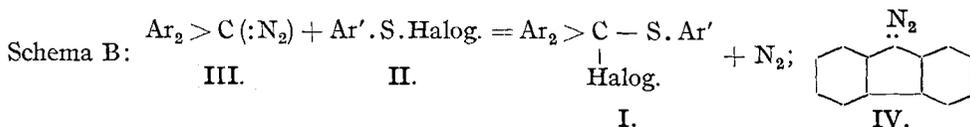
Im Anschluß an unsere Synthese aromatischer Mercaptole<sup>1)</sup> aus Disulfiden und Diazo-Verbindungen:



haben wir nach einer Methode gesucht, um die bisher unbekanntenen Halogenide der Halbmercaptole<sup>2)</sup> darzustellen, in der Hoffnung, daß ihre aromatischen Vertreter (I) bei Halogen-Entziehung unter Bildung von (dissoziations-fähigen?) Thioäthern (Schema A) reagieren werden:

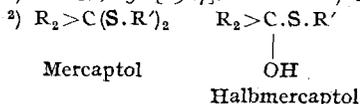


Die Halogenide aromatischer Halbmercaptole (I) lassen sich, wie wir fanden, überraschend einfach durch Einwirkung der Aryl-schwefelhalogenide (II) auf aromatisch substituierte aliphatische Diazo-Verbindungen (III) erhalten. Wir berichten in dieser Mitteilung über den Umsatz von Diphenyl-diazomethan und Diphenylen-diazomethan (IV) mit Phenyl-schwefelchlorid und *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid.



<sup>13)</sup> A. 451, 132 [1927].

<sup>1)</sup> 12. Mittel.: B. 62, 440 [1929].



Der nahe liegende Gedanke, Halogenide der Halbmercaptole durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Halbmercaptole zu erhalten, hat sich bisher nicht realisieren lassen.