

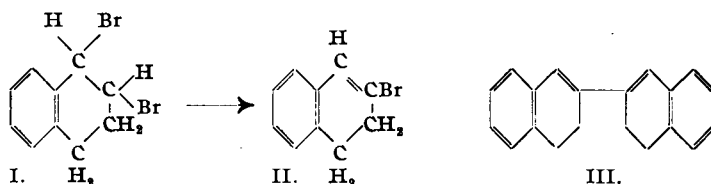
191. Hans A. Weidlich: Bemerkung zur Konstitution des Monobromdialins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr.]
(Eingegangen am 23. April 1938*.)

Wird aus dem *ac*.1.2-Dibrom-tetralin (I) Bromwasserstoff abgespalten, so bildet sich ein Monobromdialin, dem F. Straus u. L. Lemmel¹⁾ in Analogie zu der Entstehung von α -Brom-styrol die Formel eines 1-Bromdialins zuerteilten. Die Stellung des Bromatoms blieb unbewiesen; bei dem Versuch, durch vorsichtige Hydrierung zu dem entsprechenden Monobromtetralin zu gelangen, wurde gleichzeitig mit der Aufhebung der Doppelbindung das Brom eliminiert²⁾.

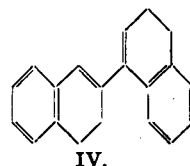
Bei der Darstellung des Dibrom-tetralins²⁾ fallen reichliche Mengen von Mutterlaugen an, aus denen sich nur schwer reines Material gewinnen läßt. Diese dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Monobromids durch Erhitzen unter vermindertem Druck nach der Vorschrift von Straus und Lemmel¹⁾. Die Untersuchung des so in guter Ausbeute gewonnenen Monobromdialins ergab, daß das Bromatom sich in 2-Stellung befindet, was durch folgende Tatsachen bewiesen wurde.

Bei der Umsetzung des Bromids mit Magnesium und CO₂ wurde ein Gemisch von Δ^1 - β -Dihydro-naphthoesäure und β -Naphthoesäure erhalten. In den neutralen Anteilen fand sich neben Dialin und Naphthalin das schon von v. Braun und Kirschbaum²⁾ bei Umsetzung des 2-Brom-1-alkoxy-tetralins nach Grignard erhaltene Δ^1 -Bisdialin-(2.2') vom Schmp. 156° (III).



Wird das Bromid mit Magnesium und Tetralon-(1) umgesetzt, so entsteht neben dem schon erwähnten Bisdialin-(2.2') das Bisdialin-(1.2') (IV) vom Schmp. 87°, das mittels Palladium-Tierkohle zum Dinaphthyl-(1.2')³⁾ vom Schmp. 76° dehydriert werden kann.

Diese Befunde beweisen eindeutig, daß dem Monobromdialin, das aus Dibromtetralin durch Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht, die Formel II eines 2-Brom- Δ^1 -dihydronaphthalins zukommt.



Der Justus-Liebig-Gesellschaft bin ich für ein Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet. Der Schering A.-G. danke ich für Unterstützung durch Chemikalien.

*) Die Arbeit wurde im Herbst 1935 abgeschlossen.

1) B. 54, 42 [1921].

2) J. v. Braun u. G. Kirschbaum, B. 54, 603 [1921].

3) L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1216 [1936].

Beschreibung der Versuche.

 Δ^1 - β -Dihydro-naphthoesäure.

10 g Bromid [dargestellt nach ¹⁾] wurden mit 1.2 g aktiviertem Magnesium in 50 ccm Äther umgesetzt. Die Reaktion begann von selbst und wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. In die braune Lösung wurde dann ein trockner Kohlensäurestrom eingeleitet. Nach 1 Stde. wurde zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Es wurden 4.2 g Säure erhalten, die im Hochvakuum destilliert und aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Die Substanz schmolz bei 119^o, doch wurde die Schmelze erst bei etwa 140^o klar. Durch fraktionierte Krystallisation wurde die β -Naphthoesäure abgetrennt, Schmp. 182^o. Die reine Dihydro-naphthoesäure schmolz bei 119—120^o ⁴⁾.

Die neutralen Anteile des Ansatzes schieden beim Stehenlassen Krystalle aus, die von den flüssigen Anteilen getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden: 0.9 g Δ^1 -Bisdialin-(2.2') (III) ²⁾, Schmp. 153^o (Lit. 156^o).

5.350 mg Stbst.: 18.23 mg CO₂, 3.20 mg H₂O.

C₂₀H₁₈. Ber. C 92.99, H 7.08. Gef. C 93.18, H 6.71.

Die fraktionierte Destillation der restlichen Neutralteile ergab Naphthalin, Dialin und einen hochsiedenden Rückstand.

 Δ^1 -Bisdialin-(1.2') (IV).

21 g Bromid wurden mit 2.4 g Magnesium in 100 ccm absol. Äther umgesetzt. In die eisgekühlte Lösung wurden 20 g Tetralon-(1) in 20 ccm Äther getropft. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand 1 Stde. weiter erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde überschüssiges Tetralon sowie Dialin und Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand (13 g) wurde im Vak. destilliert. Dabei gingen bei 190^o/0.12 mm 9 g eines farblosen Öles über, das in möglichst wenig Äther gelöst wurde. Nach Stehenlassen über Nacht hatte sich reichlich Δ^1 -Bisdialin-(2.2') (III) abgeschieden (etwa 1 g). Der Rest wurde in Methanol und Äther gelöst; langsam, am besten nach Animpfen, begann die Abscheidung des Δ^1 -Bisdialins-(1.2'). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurde es rein in Platten vom Schmp. 87^o erhalten. Ausb. 2.8 g.

6.243 mg Stbst.: 3.82 mg H₂O, 21.32 mg CO₂.

C₂₀H₁₈. Ber. C 92.99, H 7.01. Gef. C 93.14, H 6.85.

Dinaphthyl-(1.2') (V).

250 mg des Bisdialins (IV) wurden mit 40-proz. Palladium-Tierkohle 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 300^o erhitzt. Beim Destillieren ging ein farbloses Öl über, das aus Methanol nach mehrmaligem Umkrystallisieren in dicken Rhomben, Schmp. 75—76^o, erhalten wurde ³⁾.

6.279 mg Stbst.: 3.14 mg H₂O, 21.75 mg CO₂.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.45, H 5.55. Gef. C 94.47, H 5.59.

⁴⁾ C. G. Derick u. O. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 400 [1916].