

Die erhaltene Grignard-Lösung wurde mit 4 g Lupanin in absol. Äther umgesetzt. Die blaß gelbliche Lösung hinterließ nach der üblichen Aufarbeitung ein rötliches Öl von charakteristischem, aber vom Äthyl- und Butyllupanol abweichendem Geruch, der auf Nebenprodukte, die bei der Umsetzung entstanden sind, zurückzuführen ist. Der positive Ausfall der Zerewitinoffschon Reaktion und das ungesättigte Verhalten des Reaktionsgemisches lieferten den Beweis, daß auch in diesem Falle ein Gemisch von Heptyl-lupanol und Heptyldehydrospartein vorlag, in dem jedoch bei weitem das letztgenannte überwog. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte *n*-Heptyl-lupanol als blaß rötliches Pulver isoliert werden.

Quecksilbersalz: Zersp. 208°.

Goldsalz: Zersp. 158°.

$C_{22}H_{40}O \cdot N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1028.7) Ber. Au 38.34 Gef. Au 38.11.

n-Heptyl-dehydrospartein (III; R: C_7H_{15}): Das in Chloroform gelöste und durch Schütteln mit wenig Wasser von Lupanin befreite Gemisch von *n*-Heptyl-lupanol und *n*-Heptyl-dehydrospartein wurde i. Hochvak. destilliert. Bei 50°/10 Torr ging ein blaß gelblicher, leicht beweglicher Anteil über, der nach Geraniumöl roch und anscheinend aus Heptylalkohol bestand. Bei 100°/10 Torr destillierte ein farbloser Anteil von unspezifischem Geruch, anscheinend ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$.

Bei 170–178°/0.014 Torr destillierte schließlich *n*-Heptyl-dehydrospartein als blaß gelbliches Öl. Zur Reinigung wurde dieses nochmals i. Hochvak. destilliert und ging bei 155–158°/0.014 Torr als klares, dickflüssiges, farbloses Öl über. Das *n*-Heptyl-dehydrospartein besaß einen betäubenden Geruch, der an *n*-Butyl-dehydrospartein erinnerte. Es erstarrte im Exsiccator zu einer krystallinen Masse vom Schmp. 81°.

$C_{22}H_{38}N_2$ (330.6) Ber. C 79.94 H 11.60 Gef. C 80.01 H 11.54.

Pikrat: Schmp. 167°.

$C_{22}H_{38}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (559.7) Ber. C 60.09 H 7.38 Gef. C 60.22 H 7.40.

Goldsalz: Zersp. 186°.

$C_{22}H_{38}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1010.7) Ber. Au 39.03 Gef. Au 39.01.

n-Heptylspartein: 0.6 g frisch dest. *n*-Heptyl-dehydrospartein wurden in Eisessig mit Platinoxid hydriert. Nach 3 Tagen war die ber. Menge Wasserstoff angelagert. Das *n*-Heptylspartein stellt ein zähflüssiges Öl dar.

Pikrat: Gelbe Krystalle vom Schmp. 168°.

$C_{22}H_{40}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (561.7) Ber. C 59.87 H 7.71 Gef. C 59.98 H 7.78.

Goldsalz: Zersp. bei 214°.

$C_{22}H_{40}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ (1012.7) Ber. Au 38.95 Gef. Au 38.85.

10⁴-Oxo-10-*n*-undecyl-9-[β -naphthyl-sulfo]-cytisan (V; R: C_7H_{15}): 0.2 g frisch dest. *n*-Heptyl-dehydrospartein wurden mit 0.35 g β -Naphthyl-sulfochlorid unter Eiskühlung in alkal. Medium geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterließ ein hellgelbes, klares Öl von betäubendem Geruch, das allmählich zu feinen Nadeln vom Schmp. 79° erstarrte; Nitroprussidnatriumprobe positiv.

$C_{32}H_{46}O_2N_2S$ (538.8) Ber. C 71.33 H 8.60 Gef. C 71.31 H 8.65.

Goldsalz: Zersp. 193°.

$C_{32}H_{46}O_2N_2S \cdot 2HAuCl_4$ (1218.9) Ber. Au 32.36 Gef. Au 32.61.

29. Horst Luther u. Gerda Wächter: Darstellung und physikalische Meßwerte alkyl-substituierter Naphthaline.

[Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1948.)

Es werden die Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten, Brechungen, Dispersionen, Oberflächenspannungen und Viscositäten alkyl-substituierter Naphthaline mit 1–16 C-Atomen in der Seitenkette angegeben; ferner wird über die Reinheitsprüfung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Synthese mit Hilfe des Ramaneffekts berichtet.

Über Untersuchungen physikalischer Eigenschaften homologer Kohlenwasserstoffreihen im allgemeinen und in bezug auf ihre Viscosität im besonderen sind zahlreiche Ver-

öffentlichungen erschienen. Neben den Arbeiten von L. A. Mikeska^{1,2)} und dem A. W. Schmidtschen Arbeitskreis³⁾ seien aus der großen Zahl weiterer Publikationen nur noch die von A. D. Petrow⁴⁾, E. S. Prokowskaja⁵⁾ und F. C. Whitmore⁶⁾ genannt.

Bereits vor einigen Jahren machte Waterman⁷⁾ darauf aufmerksam, daß die Reinheit mancher in der Literatur beschriebener Kohlenwasserstoffe zu wünschen übrig lasse.

Die Reindarstellung der teilweise kompliziert verzweigten Stoffe macht wegen der Gefahr ihrer Isomerisierung und thermischen Spaltung präparative Schwierigkeiten. Allein die Tatsache, daß Mikeska die Art der Substitution seiner alkylierten Polycyclen nicht mitteilen konnte, vermindert den Wert der Angaben über die beschriebenen Stoffe, die bei den Naphthalinabkömmlingen immer aus einem Gemisch der α - und β -Isomeren bestanden. Es wurden daher systematische Untersuchungen in den beiden Naphthalinreihen durchgeführt, wobei sowohl Vergleiche innerhalb der homologen Reihen als auch die Ergebnisse ramananalytischer Untersuchungen⁸⁾ als Reinheitskriterien herangezogen werden konnten.

Von α -*n*-Alkyl-naphthalinen wurden das Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Octyl-, *n*-Tridecyl- und *n*-Hexadecyl-naphthalin synthetisiert und auf die Dichte, Brechung, Dispersion ($n_D - n_G$), Oberflächenspannung (σ), die kinematische (ν) und die dynamische Viscosität (η) bei 20, 50 und 80° untersucht.

In der β -Reihe wurden Methyl-, Äthyl-, *n*-Butyl-, *n*-Octyl-naphthalin in gleicher Weise untersucht⁹⁾.

A) Synthese der α -Alkyl-naphthaline.

I.) Gang der Synthese.

Die α -*n*-Alkyl-naphthaline wurden — mit Ausnahme von Äthyl- und Propylnaphthalin — folgendermaßen dargestellt: Aus Tetralin wurde entsprechend den Vorschriften von H. Hock und W. Susemihl¹⁰⁾ bzw. R. B. Thompson¹¹⁾ ohne Katalysator, nach W. Treibs¹²⁾ mit Katalysator Tetralinperoxyd gewonnen, das zu α -Tetralon umgesetzt wurde.

¹⁾ Ind. eng. Chem. **28**, 970 [1936].

²⁾ L. A. Mikeska u. C. H. Cohen, Journ. org. Chem. **6**, 787 [1941].

³⁾ A. W. Schmidt und Mitarbb., B. **72**, 1893 [1939]; **73**, 359, 930 [1940]; **74**, 258, 1313, 1325 [1941]; **75**, 829 [1942].

⁴⁾ A. D. Petrow u. Mitarbb., Journ. Gen. Chem. Russ. **11**, 1104 [1941]; **12**, 45, 95 [1942]; **14**, 492, 495, 498 [1944]; Bull. Acad. Sci. URSS. Cl. Sci. chim. **1941**, 553; **1944**, 238; J. chim. appl. URSS. **19**, 705 [1946].

⁵⁾ Journ. Gen. Chem. Russ. **9**, 1953, 2291 [1939]; C. R. Acad. Sci. URSS. **39**, 25 [1939].

⁶⁾ F. C. Whitmore u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1360, 1801 [1942]; **65**, 2038 [1943]; **67**, 2059 [1945]; **69**, 235 [1947].

⁷⁾ H. I. Waterman, J. J. Leendertse, Journ. Inst. Petrol. **25**, 801, 809 [1939].

⁸⁾ H. Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **52**, 210 [1948].

⁹⁾ Während der Arbeiten über die α -Verbindungen wurde bekannt, daß Herr Dr. H. Kölbel, Homberg/Ndrh., gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Chem. R. Fritsch, Homberg/Ndrh., Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Schmieröleigenschaften in der homologen Reihe der β -*n*-Alkyl-naphthaline durchgeführt hatte. Auf Grund verständnisvoller Zusammenarbeit mit den genannten Herren konnten die gegenseitigen Erfahrungen ausgetauscht werden. Die ramananalytische Reinheitsprüfung der von Kölbel und Fritsch dargestellten β -*n*-Alkyl-naphthaline mit 1–16 C-Atomen in der Seitenkette durch die Verfasser ergab eindeutig, daß sie wechselnde Mengen teilweise hydrierter Kerne enthielten. Da andere Verunreinigungen nicht feststellbar waren, wurden nur das Butyl- und Octylnaphthalin nochmals völlig neu synthetisiert. Im Einverständnis mit Hrn. Dr. Kölbel wurden die vorliegenden Stoffe über Palladium-Tierkohle dehydriert und ihre Kennzahlen neu bestimmt. Ihren Synthesegang und ihre Meßergebnisse werden H. Kölbel und R. Fritsch gesondert veröffentlichen.

¹⁰⁾ B. **66**, 61 [1933].

¹¹⁾ Org. Synth. **20**, 94 [1940].

¹²⁾ W. Treibs u. H. Schmidt, B. **72**, 1197 [1939].

Das α -Tetralon lieferte mit Alkylmagnesiumhalogeniden die entsprechenden Carbinole, die unter Wasserabspaltung 1-Alkyl-3,4-dihydro-naphthaline bildeten. Diese wurden mit Palladium-Tierkohle zu den entsprechenden Naphthalin-Derivaten dehydriert.

Das α -Äthyl-naphthalin wurde aus Methyl- α -naphthyl-ke-ton (nach Friedel-Crafts aus Naphthalin und Acetylchlorid) durch Clemmensen-Reduktion gewonnen. Das α -*n*-Propyl-naphthalin wurde aus Allylnaphthalin (aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und Allylbromid) durch katalytische Hydrierung über Platin synthetisiert.

II.) Ramanspektroskopische Untersuchung des Tetralins und der Synthese-Zwischenprodukte.

Bei den vorstehend skizzierten Synthesen tauchten einige Probleme auf, deren Aufklärung mit Hilfe des Ramaneffekts versucht wurde.

1.) Reindarstellung von Tetralin und seine Ramanspektren.

Die Oxydation des Tetralins zum Tetralinperoxyd sollte in den ersten Ansätzen durch Zugabe von Katalysatoren, wie Vanadinpentoxyd und Fervanadinsäure, beschleunigt werden. Dabei fiel auf, daß nach einer Oxydation wieder zurückgewonnenes, fein fraktioniertes, mit Natriumhydroxyd und 50-proz. Schwefelsäure ausgeschütteltes Tetralin bei erneuter Oxydation schlechtere Peroxydausbeuten lieferte. Nach der chemischen Etüddung konnten organische Säuren oder Alkohole als Verunreinigungen und Oxydationsverzögerer kaum noch angenommen werden. Um mit Hilfe der Ramananalyse u. U. feststellen zu können, welche Stoffe noch als Oxydationsverlinderer vorhanden sein könnten, mußte von sehr reinem Tetralin ausgegangen werden^{12a)}.

K. W. F. Kohlrausch¹³⁾ hat bei der Behandlung des Raman-Spektrums des Tetralins die Reinheit der von den verschiedenen Bearbeitern verwendeten Präparate bezweifelt und die Intensitätsschwankungen der 2 Streulinien bei 760 und 1380 cm^{-1} als Hinweis auf Naphthalin-Verunreinigungen gedeutet.

Zur Klärung wurden mehrere Aufnahmen von auf verschiedenen Wegen gereinigtem Tetralin gemacht. Es zeigte sich, daß sich durch Feinfraktionierung die Spektren der Fraktionen gegenüber denen der Ausgangssubstanz nicht veränderten. Dagegen wurden die Linien 762 und 1378 cm^{-1} in den ersten Anteilen eines durch Aluminiumoxyd nach Brockmann adsorbierten Tetralins merklich schwächer, verschwanden aber nicht völlig. Schließlich wurde das Tetralin nach R. Willstätter¹⁴⁾ und G. Schröter¹⁵⁾ über die Tetralinsulfonsäure-(2) gereinigt. Der Brechungsindex des Endprodukts war n_D^{20} 1.5435 und damit dem von Schröter angegebenen n_D^{20} 1.5434 sehr nahe. Willstätter hatte n_D^{20} 1.542 und F. Strauß¹⁶⁾ 1.5429 gefunden (vergl. a. G. Egloff¹⁷⁾).

^{12a)} Sämtliche Raman-Aufnahmen wurden mit Steinheil-Spektrographen in Ramanausführung und Steinheilscher Ramanlampe gemacht.

¹³⁾ K. W. F. Kohlrausch u. B. Seka, B. **71**, 1551 [1938].

¹⁴⁾ R. Willstätter u. F. Seitz, B. **56**, 1388 [1923].

¹⁵⁾ A. **426**, 1 [1922].

¹⁶⁾ A. **407**, 160 [1905].

¹⁷⁾ Physical Constants of Hydrocarbons, Vol. IV, New York 1947.

In dem Spektrum des so vorherbehandelten Tetralins verschwanden die fraglichen Linien fast völlig. Damit waren die Kohlrauschschen Bedenken bestätigt (Tafel I).

Tafel I. Raman-Spektren des Tetralins.

Tetralin gereinigt nach Willstätter ¹⁴⁾ u. Schröter ¹⁵⁾	der Fraktion a ₁	Tetralin der Fraktion a ₂	der Fraktion b	α-Tetralon	Tetralin- peroxyd
168(5)	165(7b)	166(7b) 204(1)	160(6)	157(6) 197(6)	147(1)
267(4)	264(6)	266(5)	263(4)	250(1)	260(6)
308(1)	312(1)	306(2)		310(2) 352(1)	365(5)
	386(1)	386(1)	394(1b)	410(2) 429(2)	
437(5)	432(6)	432(6)	429(5)		
459(2)	456(5)	452(1)	451(1)	487(3)	
	482(2)	490(3)			
513(4)	510(7)	511(6)	506(5)	515(3)	517(1)
		545(1)		536(4)	
585(5)	580(6)	580(5)	580(5)	572(4)	
	595(1)	599(1)			596(0) ?
				645(3)	
696(2)	670(1)		696(1)	695(7)	667(5)
	702(3)	722(8)	722(7)	734(3)	700(1)
725(7)	724(8)	744(1)			743(2)
768(1)	743(3)	763(5)	760(4)	763(0)	792(1)
	761(5)		796(2)	795(2)	
815(3)	805(4)	815(4)	815(2)		
	816(4)				
864(2)	867(3)	873(3)	867(2)	851(1b)	853(4b)
	899(2)				886(1)
		904(1)		902(1)	909(1)
	940(3)	937(3)	927(1) ?		941(2)
				971(3)	974(2)
981(1)	984(4)	987(4)	995(2)		
	1027(5)				
1036(7)	1036(8)	1031(8)	1034(7)	1025(6)	1034(5)
1065(2)	1073(3b)	1075(4)	1064(3)		
				1096(1)	
1117(1)	1113(2)	1106(2)	1106(3)		
				1155(3)	1160(1)
1158(4)	1153(4b)	1158(5)	1156(4b)		
			1197(5)	1191(5)	
1201(5)	1202(5)	1202(6)		1227(3)	1204(4)
1243(3)	1225(3)	1241(4)	1234(3)		
	1244(3)		1277(4)	1266(3)	1262(1)
1383(4)	1285(5)	1294(5)	1292(4)	1298(3)	
	1296(5)	1321(0)		1325(1)	1312(2)
1345(2)	1316(2)	1350(3)	1351(2)		
	1342(3)				1354(1)
1381(1)	1378(9)	1378(8)	1379(6)	1375(1)	
1433(4)	1433(5)	1433(6)	1427(5)	1433(4)	1427(2)
1446(4)	1490(4)	1446(5)	1454(5)	1456(4)	
			1517(2)	1484(1)	1499(1)
1580(5)	1580(5)	1577(5)	1578(4)	1575(5)	1581(2)
1605(5)	1602(5)	1601(9)	1603(4)	1600(7)	1599(2)
	1633(4)	1630(4)	1641(1) ?		
				1682(7)	

2.) Oxydation von reinem Tetralin und ramanspektroskopische Untersuchung der Oxydationsprodukte.

Das wie beschrieben erhaltene, sehr reine Tetralin wurde a) mit Vanadinpentoxyd, b) ohne Katalysator oxydiert.

Nach Abtrennung des gebildeten Tetralinperoxyds wurde das nicht umgesetzte Tetralin des Versuchs a aufgeteilt in einen Teil, der durch Feinfraktionierung gereinigt (a_1) und einen Teil, der mit Natriumhydroxyd und Schwefelsäure behandelt wurde (a_2). Das nicht umgesetzte Tetralin des Versuchs b) wurde nach Feinfraktionierung sofort mit Natriumhydroxyd und Schwefelsäure gereinigt.

Die Tafel I gibt die Spektren der 3 Fraktionen a_1 , a_2 und b wieder. Im Spektrum a_1 weisen die Fremdlinien 386, 482, 670, 743, 899, 940, 1225, 1490, 1633 cm^{-1} einwandfrei auf das Vorhandensein von 1,2-Dihydro-naphthalin und die Linien 761, 1025, 1378 cm^{-1} auf das von Naphthalin hin.

Eine näherungsweise Abschätzung der Linienintensitäten von 724(8) als charakteristisch für Tetralin und 743(3) für Dialin-(1) ergibt etwa 20% Dialin-(1). Der Gehalt an Naphthalin ist schlecht feststellbar, da es auch schon in kleinster Menge mit starken Linienintensitäten auftritt. Sein Gehalt wird mit etwa 5% angenommen. Die Intensitätserhöhung der Linien 984(4) könnte mit der Anwesenheit von geringen Mengen Dekalin erklärt werden.

Im Tetralin der Fraktion a_2 ist ein Teil des Dialins unter der Einwirkung der Schwefelsäure entfernt, die Hauptmengen Dialin und Naphthalin sind jedoch noch vorhanden.

Dagegen läßt sich dem Spektrum b entnehmen, daß in dieser Tetralin-Fraktion das Dialin völlig fehlt und an Naphthalin wohl kaum mehr als 2% vorhanden sind.

Gleichlaufend zu diesem Befund ging die Beobachtung, daß das Tetralin a_1 und a_2 gegen eine weitere Oxydation unempfindlich waren, während Tetralin b bei erneutem Ansatz normale Ausbeuten an Tetralinperoxyd lieferte.

3.) Hemmung der Tetralinoxidation durch Dialin und Naphthalin.

Um zu überprüfen, ob tatsächlich Dialin-(1) oder Naphthalin die Oxydation des Tetralins zu Tetralinperoxyd verhindern, wurde je eine Oxydations-Versuchsreihe mit reinem Tetralin, Tetralin + 2.5% Dialin-(1) und Tetralin + 2.5% Naphthalin angesetzt¹⁸⁾.

Die drei Ansätze ergaben unter den gleichen äußeren Oxydationsbedingungen folgendes Bild: Wenn man die Menge des gebildeten Peroxyds aus reinem Tetralin = 100 Tle. setzt, so bildeten sich im Tetralin + Naphthalin-Gemisch 85–90 Tle. und im Tetralin + Dialin-(1)-Gemisch 50 Tle. Tetralinperoxyd.

Die Ausarbeitung eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Verbrennung¹⁹⁾ ermöglichte es, auch durch direkte Sauerstoff-Bestimmung den Oxydationsverlauf in je 100 g

¹⁸⁾ Für die freundlicherweise übernommene Gegenkontrolle dieser Ansätze danken wir Hrn. Dipl.-Chem. Knaul, Institut für Kohlechemie der Bergakademie Clausthal.

¹⁹⁾ H. Kroepelin u. S. Mull, unveröffentl. Privat-Mitteil., Braunschweig 1948.

reinem Tetralin, Tetralin mit 2.5% Dialin-Zusatz und mit 2.5% Naphthalin-Zusatz zu verfolgen (s. Tafel 2).

Tafel 2. Abhängigkeit der Tetralin-Oxydation von Naphthalin- und Dialinzusätzen.

Probenentnahme nach Std.	Sauerstoffgehalte der Proben in %		
	I Tetralin rein	II Tetralin + 2.5% Naphthalin	III Tetralin + 2.5% Dialin
0	0.0020	0.014	0.016
17	1.49	1.28	0.95
40	3.18	2.25	1.20
63	3.62	2.58	1.68
87	3.81	2.71	1.70
Verdampfungs- verluste	3%	4%	4.5%
g Wassergeh. i. Endprodukt.	0.2	6.0	15.0

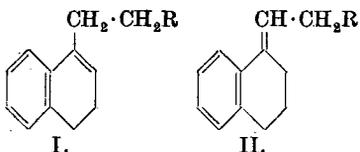
Das Verhältnis der Sauerstoffgehalte der Proben I : II : III lag also im Mittel mit 1 : 1.2 : 2.2 sehr ähnlich dem in der ersten Versuchsreihe festgestellten Gehalt an Tetralinperoxyd.

Gemäß dem nach W. Jost²⁰⁾ zitierten, von Robertson, Waters und George aufgestellten Reaktionsmechanismus der Tetralinoxidation wurde angenommen, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen unter dem Einfluß von Katalysatoren der Zerfall des Tetralinperoxyds zu α -ac-Tetralol neben dem zu α -Tetralon beschleunigt wurde, das Tetralol unter Bildung von 1.2-Dihydro-naphthalin Wasser abspaltete und die letztgenannte Verbindung in der Wärme teilweise zu Naphthalin dehydriert wurde, daß dagegen ohne Katalysatoren die Reaktion im wesentlichen beim Tetralinperoxyd stehen blieb.

Die Gleichheit der Verhältniszahlen in beiden Versuchsreihen für den Tetralinperoxyd- bzw. Sauerstoffgehalt deutet darauf hin, daß nur wenig Tetralol und Tetralon in den Endprodukten vorhanden sein kann, daß vielmehr der gefundene Sauerstoff fast völlig als Tetralinperoxyd vorliegen muß. Andererseits zeigt der Wassergehalt an, daß die Oxydation besonders bei Dialinzusatz zu Alkoholen führt, die sehr rasch dehydratisiert werden. Die Einzelheiten des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus für den Einfluß des Naphthalins und Dialins auf die Tetralinoxidation wurden bisher nicht näher untersucht.

Zum Vergleich wurden die Spektren des α -Tetralons und des Tetralinperoxyds²¹⁾ mit aufgenommen (Tafel 1). Das Tetralonspektrum stimmte mit dem von D. Biequard²²⁾ mitgeteilten gut überein. Das Spektrum des Tetralinperoxyds bestätigte noch einmal die Konstitution dieser Verbindung als Hydroperoxyd.

4.) Ramanspektroskopische Untersuchung der Dehydratationsprodukte der durch Grignardierung entstehenden Carbinole.



Die Dehydratation der unter I) genannten α -ac-Oxy- α -ac-alkyl-tetraline könnte sowohl zum α -Alkyl-dialin-(I) (I) als auch zum α -cc-Alkylen-tetralin (II) führen, worauf schon K. v. Auwers²³⁾ hingewiesen hat.

²⁰⁾ Naturwiss. 33, 265 [1946].

²¹⁾ Für die Überlassung einer Vergleichssubstanz zu den eigenen Syntheseprodukten wird Hrn. Prof. H. Hock, Clusthal, bestens gedankt.

²²⁾ Bull. Soc. chim. France, Mem. [5] 8, 55 [1941]. ²³⁾ B. 58, 151 [1925].

Wenn man die Dehydratationsprodukte ramananalytisch untersucht, so kann in diesem Fall aus der Höhe der Doppelbindungsfrequenz kein Rückschluß gezogen werden. Sie ist für beide Fälle bei 1635–1640 cm^{-1} zu erwarten. Es bleibt infolgedessen nur übrig, nach Linien zu suchen, die in Spektren von Dialin-(1)-Derivaten nicht zu erwarten sind. Während sich sonst die meisten Dialin- und Tetralin-Linien überlagern, finden sich bei 515 cm^{-1} Linien, die Tetralin- oder Naphthalin-Derivaten zugeordnet werden könnten (Tafel 3), wie

Tafel 3. Spektren der 1.2-Dihydro-naphthaline.

1.2-Dihydro-naphthalin	α -n-Butyl-dialin-(1)	α -n-Octyl-dialin-(1)	α -n-Tridecyl-dialin-(1)	α -tert. Butyl-dialin-(1)
147(6)	155(4)	163(2)	169(2)	159(2)
174(6)	176(4)			195(4)
218(1)	222(1)	238(2)	246(1)	209(4)
	242(1)	291(1)	296(0)	
271(2)				
355(4)	355(1)	350(2)	346(1)	354(0)
387(6)				
420(4)	409(2)	416(2)	421(1)	412(4)
482(7)	483(2)	487(2)	489(1)	485(4)
	(510(1))	(514(1))	(518(1))	
549(5)	547(1)		540(1)	
				563(3)
	574(2)	583(1)	584(0) ?	
585(9)	637(1) ?	642(0)	640(0) ?	
688(5)				699(6)
	708(5)	716(5)	713(2)	728(1)
746(8)	750(1)	740(1)		
785(5)				
	793(4)	798(4)	787(2)	794(4)
810(4)				
	831(2)	827(1)	825(1)	
852(5)	865(1)			
882(3b)	886(1)	885(3)	895(2)	
				902(1)
932(5)	942(2)	923(2)	936(1)	925(1)
954(5)	975(2)	975(2)	976(1)	
1012(7)				
1036(8)	1041(7b)	1025(2)	1021(1b)	1027(5)
		1048(9b)	1039(3)	1043(5)
	1078(1)	1087(2)	1084(1)	1070(2)
1117(4)	1108(4)	1123(3)	1111(1)	1107(3)
1158(5)	1155(3)	1166(3)	1157(1)	1157(2)
	1192(7)			1196(6)
1206(8)	1207(7)	1206(3)	1203(2)	
1224(10)	1232(4)	1212(7b)	1212(3)	1223(2)
		1243(4)	1242(1)	
1299(6)	1298(6)		1299(4)	1287(3)
		1306(6)		
1327(5)	1325(3)	1341(2)		1335(3)
	1369(6b)			
1393(7)		1379(8)	1370(4)	1369(5)
1434(5b)	1432(6b)	1434(6)	1426(3)	1434(5)
	1458(5)			
1486(7)	1482(6b)			1566(5)
1570(7)	1566(5)		1573(3)	
1598(6)	1599(7)	1580(5)	1594(3)	
		1618(7)	1602(3)	1600(8)
1631(8b)	1638(9)	1648(8b)	1642(5)	1635(6)

am Spektrum des auf dem beschriebenen Wege gewonnenen α -*n*-Octyl-dialins-(1) zu erkennen ist. α -Alkyl-naphthaline, durch Dehydrierung der Dialin-Derivate entstanden, müßten markante Frequenzen um 690 cm^{-1} zeigen²⁴). Da dort keine Linien zu finden sind, ist es wahrscheinlich, daß die fragliche Frequenz tatsächlich durch das Vorhandensein von Tetralin-Derivaten bedingt ist. Ihre Menge müßte dann unter 10% der Gesamtsubstanz ausmachen; ganz sicher ist dieser Nachweis für ihre Anwesenheit jedoch nicht.

III.) Ramanspektroskopische Untersuchung des aus Acetylchlorid und Naphthalin entstehenden Methyl-naphthyl-ketons.

Nach verschiedenen Literaturangaben²⁵) soll Acetylchlorid mit Naphthalin bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen unter 0° vornehmlich bzw. quantitativ Methyl- α -naphthyl-ke-ton liefern. In einer eingehenden Untersuchung wandte sich G. Lock²⁶) gegen diese Angabe. Mit Hilfe der ramanspektroskopischen Untersuchung konnte die Auffassung von Lock bestätigt werden.

Das Acetylchlorid wurde einmal bei -50° und ein zweites Mal bei 18° unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt. Die Tafel 4 stellt die Spektren des reinen Methyl- α -naphthyl-ketons, des reinen Methyl- β -naphthyl-ketons, des bei -50° gewonnenen und des bei 18° gewonnenen Produkts einander gegenüber.

Für α -Naphthalin-Derivate sind im Raman-Spektrum Linien zwischen 650 und 710 cm^{-1} , für β -Derivate solche bei 760 cm^{-1} charakteristisch²⁴). Sowohl im Spektrum der 3. als auch im Spektrum der 4. Kolonne treten starke Linien bei etwa 680 cm^{-1} und 760 cm^{-1} auf, die darauf hinweisen, daß in beiden Fällen α - und β -Produkte entstanden sein müssen. Ein Intensitätsvergleich der fraglichen Linien ergibt folgende angenähert quantitative Abschätzung der prozentualen Zusammensetzung:

Versuch bei -50° : 53% β - und 47% Methyl- α -naphthyl-ke-ton.

Versuch bei $+18^\circ$: 55% β - und 45% Methyl- α -naphthyl-ke-ton.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Lock²⁶) voll überein und konnte durch die fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Pikrate bestätigt werden. Durch Veränderung der Temperatur in den genannten Grenzen ist also im Gegensatz zu E. Caille²⁵) keine nennenswerte Verschiebung der Zusammensetzung möglich.

B) Physikalisch-chemische Meßdaten der α -Alkyl-naphthaline.

In den Tafeln 5 und 6 sind für die α -*n*-Alkyl-dialine und die α -*n*-Alkyl-naphthaline die physikalischen Konstanten zusammengestellt.

Die Siedepunkte wurden bei 12 Torr und teilweise $1/60$ Torr gemessen und unkorrigiert wiedergegeben; sie können auf 760 Torr nach E. S. B. Beale und P. Docksey²⁷) extrapoliert werden.

²⁴) H. Luther u. E. Lell, *Angew. Chem.* [A], **61**, 63 [1949].

²⁵) E. Caille, *Compt. rend. Acad. Sciences* **153**, 393 [1911]; H. Stobbe u. A. Lenzer, *A.* **380**, 94 [1911]; M. Fröschl u. J. Harlass, *Monatsh. Chem.* **59**, 275 [1932].

²⁶) *Monatsh. Chem.* **74**, 77 [1942].

²⁷) *Journ. Instn. Petrol. Technologists* **21**, 860 [1935].

Tafel 4. Spektren der Methyl-naphthyl-ketone.

Methyl- α -naphthyl-keton	Methyl- β -naphthyl-keton	Methyl-naphthyl-keton bei -50°	Methyl-naphthyl-keton bei $+18^{\circ}$
179(4)			177(4)
196(4)	183(2)	199(0)	196(4)
364(5)			364(4)
	377(3)		
453(3)	439(1)		450(3)
469(3)		453(2)	468(4)
496(5)			495(5)
517(7)	515(4)	517(4)	515(7)
563(6)	563(2)	563(3)	561(6)
595(3)	588(2)		594(3)
653(1)			652(1)
685(7)	690(1)	679(4)	684(7)
738(1)		766(3)	737(1)
	769(6)		770(5)
		791(0)	
	824(2)	824(5)	
827(6)			825(6)
874(1)			874(1)
	891(0)		
904(0)			
943(5)	936(2)	942(4)	943(5)
972(1)		972(1)	
1009(7)	1018(4)	1000(4)	1007(6)
1025(5)		1019(4)	1022(5)
1064(4)	1070(2)		1059(4)
1081(4)		1070(4)	1080(4)
	1108(4)	1107(2)	1109(3)
1145(5)		1140(4)	1140(5)
1167(4)	1152(2)		1166(4)
		1177(3)	
	1224(3)	1222(2)	1220(2)
1239(7)		1240(5)	1238(7)
	1259(3)		
1278(4)			1282(4)
1367(10)		1363(10)	1365(10)
1396(5)	1385(10)	1387(6)	1388(5)
1434(6)	1431(6)	1435(6)	1432(6)
1465(5)	1465(6)	1458(6)	1463(5)
1509(5)		1513(3)	1506(5)
1574(10)		1571(8)	1573(10)
	1586(3)	1586(2)	
1624(6)			
	1630(7)	1625(7)	1626(6)
1672(7b)	1677(7)	1676(7)	1674(6)
	1715(1) ?		

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Abkühlungskurven bestimmt.

Die Dichte d_4^{20} wurde in einem geeichten Normalpyknometer von 5 ccm Inhalt gemessen. Ihre Temperaturabhängigkeit im Gebiet von $20-80^{\circ}$ ergab für

α -Methyl-naphthalin: dD/dt ... 0.00072

β -Methyl-naphthalin: " ... 0.00070

β -*n*-Decyl-naphthalin: " ... -0.00068

α -*n*-Hexadecyl-naphthalin: . . . " ... -0.00063.

Für die anderen nicht auf den Verlauf von dD/dt untersuchten Verbindungen wurde im Mittel mit dD/dt ... -0.00068 gerechnet.

Tafel 5. Physikalisch-chemische Messwerte der 1,2-Dihydro- α -*n*-alkyl-naphthaline.

Verbindung	Sdp. ₋₁₂	Sdp. ₋₇₆₀	Schmp.	d_{4}^{20}	n_D^{20}	v_{20}	η_{20}	Ber. C	Gef. C	Ber. H	Gef. H
α - <i>n</i> -Butyl-dialin	138°	281°	—	0.9653	1.55067	6.75	6.52	—	—	—	—
α - <i>n</i> -Octyl-dialin	188°	—	—	0.9305	1.53116	14.6	13.6	90.18	90.26	10.82	10.78
α - <i>n</i> -Tridecyl-dialin	245°	—	—	0.8951	1.50592	31.5	28.2	88.38	88.18	11.62	11.61
α - <i>n</i> -Hexadecyl-dialin ..	271°	—	31.7/32.3°	0.8767	1.49263	51.5	45.7	88.06	87.89	11.94	11.89
α - <i>tert.</i> -Butyl-dialin	131°	273°	—	—	—	9.03	—	—	—	—	—

Tafel 6. Physikalisch-chemische Messwerte der α -*n*-Alkyl-naphthaline.

Verbindung	Sdp. ₋₁₂	Sdp. ₋₇₆₀	Schmp.	d_{4}^{20}	n_D^{20}	σ_{20}	v_{20}	η_{20}	Ber. C	Gef. C	Ber. H	Gef. H						
α -Methyl-naphthalin ...	111.0°	244.5°	-30.9°	1.0223	1.61665	—	—	—	—	—	—	—	3.36	3.44	—	—	—	—
α -Äthyl-naphthalin	119.0°	260.0°	—	1.004	1.60994	—	—	—	—	—	—	—	4.08	4.14	—	—	—	—
α - <i>n</i> -Propyl-naphthalin ..	133.5°	277.0°	—	0.9841	1.59879	1.59055	1.61753	35.95	35.3	35.95	35.3	4.95	4.92	4.92	91.71	91.93	8.29	8.09
α - <i>n</i> -Butyl-naphthalin ..	141.5°	—	—	0.9738	1.58993	1.56926	1.59317	32.9	32.9	32.9	32.9	6.73	6.54	6.54	91.24	91.16	8.76	8.79
α - <i>n</i> -Octyl-naphthalin ..	197.0°	—	—	0.9401	1.55322	1.54705	1.56716	29.95	29.95	29.95	29.95	13.8	12.98	12.98	89.93	89.87	10.07	10.15
α - <i>n</i> -Tridecyl-naphthalin	248.0°	—	—	0.9049	1.52262	1.51157	1.52736	29.75*	29.75*	29.75*	29.75*	29.95	29.9	27.15	88.96	88.86	11.04	11.22
α - <i>n</i> -Hexadecyl-naphth. .	275.0°	—	+37.0°	0.8870*	1.49891*	1.49308*	1.50696*	45.2**)	45.2**)	45.2**)	45.2**)	45.2**)	50.5**)	—	88.64	88.89	11.36	11.69
α - <i>tert.</i> -Butyl-naphthalin	135.0°	278.0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) bei 40°.

**) extrapoliert

Die Bestimmung der Brechungsindices für H_{α} , H_{β} und N_D bei 20° wurde im Pulfrich-Refraktometer durchgeführt. Zwischen 20 und 50° ergab sich die folgende Temperaturabhängigkeit:

α -Methyl-naphthalin	$dn/dt = -0.00047$
β -Methyl-naphthalin	$= -0.00047$
α -Äthyl-naphthalin	$= -0.00044$
β -Äthyl-naphthalin	$= -0.00042$
α -n-Octyl-dialin	$= -0.00039$

An einigen Verbindungen wurde nach der Blasenmethode die Oberflächenspannung (σ) bei 20 und 40° bestimmt²⁸⁾. Messungen der Viscosität bei 20 , 50 und 80° wurden im Ubbelohde-Viscosimeter mit hängendem Kugelniveau vorgenommen, welches nach W. Fritz, J. Hennenhöfer und W. Weber²⁹⁾ im Vergleich mit den Viscosimetertypen der Vogel-Ossag-Capillare und des Höppler-Viscosimeters die genauesten Werte ergibt. Für Messungen mit kleinen Substanzmengen von 2 bis 3 cm wurde aus einer Ubbelohde-Capillare ein Pipettenviscosimeter gebaut, das durch Vergleichsmessungen in verschiedenen Viscositäts- und Temperaturbereichen geeicht wurde.

Die Temperatureinstellung für sämtliche Untersuchungen erfolgte mit Hilfe eines Höppler-Ultrathermostaten.

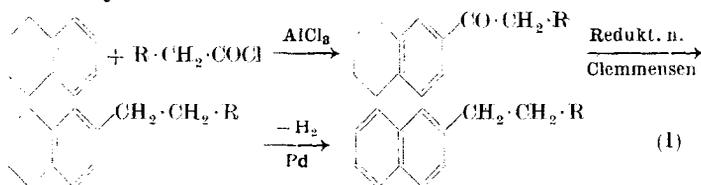
Bei Verbindungen mit 8 und mehr C-Atomen in der Seitenkette waren auch bei niedrigen Drucken thermische Zersetzungen bei der Destillation nicht völlig zu vermeiden. Um sie von Crackprodukten zu reinigen, wurden sie in sehr reinen, leicht flüchtigen Lösungsmitteln aufgenommen und an Säulen eines besonders aktivierten Aluminiumoxyds chromatographiert. Die Verunreinigungen setzten sich meist in scharfen Zonen ab. Wenn die Substanzmenge ausreichte, wurde in engem Siedebereich in mehrere Fraktionen unterteilt, um aus der Streuung der Meßwerte auf die Reinheit schließen zu können. Dabei ist bei Verbindungen mit mehr als 10 C-Atomen in der Seitenkette mit $2-4\%$ Verunreinigungen zu rechnen, die die Streuung einzelner Werte verursachen.

Die Auswertung der Meßergebnisse im Hinblick auf konstitutionelle Fragen bei der Molekularrefraktion, Dispersion, dem Parachor und der Viscosität soll einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

C) Synthese der β -Alkyl-naphthaline.

1.) Gang der Synthese.

Die β -n-Alkyl-naphthaline waren unabhängig von unseren Arbeiten zur Aufklärung von Viscositätsproblemen von Kölbl und Fritsch⁹⁾ dargestellt worden. Bei eigenen Arbeiten wurden das Butyl- und Octylnaphthalin nach folgendem Schema synthetisiert:



Das β -Äthyl-naphthalin wurde außerdem nach A. Barbot³⁰⁾ aus Tetralin und Äthylbromid in Ggw. von Aluminiumchlorid gewonnen. Der Versuch, β -Isooctyl-naphthalin aus β -Brommethyl-naphthalin und Diisopropylketon nach Grignard zu synthetisieren, führte entsprechend den Arbeiten

²⁸⁾ Für die Überlassung der Apparatur danken wir Hrn. Dr. H. Harder, Düsseldorf. bestens (vergl. B. 80. 357 [1947]). ²⁹⁾ Ö. u. Kohle 39. 792 [1943]. ³⁰⁾ C. 1931 I, 939.

von Whitmore³¹⁾ und E. Wolffhardt³²⁾ im wesentlichen zu β -Methylnaphthalin, 1.2-Bis- $[\beta$ -naphthyl]-äthan und Polymerisationsprodukten des 1.2-Bis- $[\beta$ -naphthyl]-äthylens.

II.) Ramanspektroskopische Untersuchungen bei der Synthese von β -Alkyl-naphthalinen.

1.) Isomerenbildung bei der Synthese.

1.) Wie bereits erwähnt, läßt sich die Frage nach der Substitution am Naphthalin leicht aus der Höhe der „totalsymmetrischen Gerüstschwingung“ des

Tafel 7. Spektren verschiedener Äthyl-naphthaline.

A	B	C	D	E	F	G
239(1)	233(2) 343(3) 402(5)	279(2) 336(2) 397(3)	342(3) 398(3) 431(2)	250(0) 336(4) 397(4)	233(1) 342(3) 402(4)	344(2) 403(3) 434(2)
433(2)	461(3)	460(3)	460(2)	458(4)	425(1) 461(2)	463(2)
481(2)					482(1)	
521(6)	521(7)	517(5)	521(6)	517(6)	522(6)	520(5)
553(4)	553(1) 585(2) 617(2)	556(1)	550(1)	549(1)	569(1)	568(1)
644(1)		614(0)	610(1)	607(0)	624(1)	629(1)
695(5)			696(5)	698(1)		696(2)
732(1)	734(4)		733(1)	733(2)		
767(00)	771(7)	769(7)	769(7)	767(8)	775(7)	772(5)
792(1)	797(0)	791(0)		795(1)		
858(3)	866(2)	875(1)	848(1)	841(2)	841(2)	864(1)
882(1)		913(1)		877(1)	885(2) 901(2)	
951(0)	949(3)	947(2)	947(1)	942(3)	951(2)	
1015(4)	1022(5)	1017(4)	1021(7)	1018(5)	1022(5)	1029(4)
1063(2)	1061(3)	1057(2)	1062(3)	1061(4) 1085(1)	1061(2b)	1062(1)
1127(0)	1128(3)	1128(2)	1125(2)	1126(4)	1129(1)	1144(2)
1159(1)	1156(3)	1168(4)	1166(5)	1164(5)	1165(4)	1171(4)
	1202(3)	1239(1)		1201(2)	1207(0)	1203(1)
	1241(1)	1257(1)	1241(2)	1240(2)	1248(2)	1248(2)
1258(1)	1265(1)			1270(1)		
1308(1)	1288(2)	1287(2) ?				1296(2)
1368(8)		1327(2)				
1434(4)	1383(10) 1441(7) 1472(7)	1381(9b) 1438(4b) 1468(5)	1382(9) 1441(7) 1469(7)	1381(9b) 1435(5) 1468(5)	1380(9) 1438(5) 1475(5)	1380(9) 1438(5) 1475(5)
1575(5)	1579(6) 1614(2) 1640(2)	1576(5)	1576(5)	1577(5)	1583(5)	1583(5)
		1634(2)	1634(3)	1634(2)	1630(3)	1633(2)

A - Spektrum des reinen α -Äthyl-naphthalins.

B - Spektrum eines nach Kölbel u. Fritsch⁹⁾ gewonnenen Produkts.

C - Spektrum der mit Palladium-Tierkohle nachbehandelten Substanz B (zugleich Spektrum reinen β -Äthyl-naphthalins).

D - Spektrum eines nach Barbot³⁰⁾ gewonnenen Derivats.

E bis G - Spektren von Teilen einer fraktionierten Krystallisation der Pikrate von Substanz D (E Schmp. 69–71°, F Schmp. 72°, G Schmp. 76°).

³¹⁾ F. C. Whitmore u. R. S. George, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1239 [1942].

³²⁾ B. **80**, 64 [1947].

Naphthalins bei 760 cm^{-1} beantworten. Es war von Interesse, zu erfahren, ob bei der Reaktion nach Friedel-Crafts aus Tetralin und Säurechloriden tatsächlich nur β -Derivate entstehen und ob das auch bei einer Umsetzung von Tetralin mit Halogenalkylen (nach Barbot³⁰) der Fall ist.

Es ergab sich für die Umsetzung von Tetralin mit Säurechloriden einwandfrei, daß in den Grenzen der Analysengenauigkeit der Ramanspektroskopie — in diesem Fall 1–2% — keine α -Verbindungen entstehen. Dagegen entstanden bei der Synthese mit Äthylbromid etwa 20–30% des α -Isomeren neben dem β -Isomeren.

Die Tafel 7 gibt eine Reihe von Spektren wieder, die an verschiedenen Äthyl-naphthalinen aufgenommen wurden.

Bei einem Vergleich des Spektrums D mit den Spektren A (α -Äthyl-naphthalin) und C (β -Äthyl-naphthalin) fällt auf, daß D mit der Frequenz bei $696(5)\text{ cm}^{-1}$ eine Linie aufweist, die nur den α -Isomeren des Naphthalins zukommt.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde die Substanz D mit Pikrinsäure behandelt und das gewonnene Pikrat fraktioniert kristallisiert. Den Gang der fraktionierten Kristallisation zeigt die Tafel 8. Die Fraktion $D_{2a}(F)$ zeigt mit dem Schmp. 72° den in der Literatur³³) angegebenen Wert und mit $n_D^{20} = 1.59343$ für das Zersetzungsprodukt den guten Literaturangaben¹⁷) am besten entsprechenden Wert. Gleichzeitig ist die α -Äthyl-naphthalin entsprechende Linie bei 696 cm^{-1} verschwunden.

Tafel 8. Die fraktionierte Kristallisation der Äthyl-naphthalin-pikrate.

Fraktion	Schmp. des Pikrats	Sdp.- ₁₂ des entspr. Äthyl-naphthalins	Intensität $696:768\text{ cm}^{-1}$	n_D^{20}
D	—	120°	5:7	1.58156
D_1 E	$69-71^\circ$	$119-121^\circ$	1:8	1.58732
D_2 —	75°	—	—	—
D_{2a} F	72°	$120-122^\circ$	0:7	1.59343
D_{2b} G	76°	$122-124^\circ$	2:5	1.59976

2.) Die Hydrierung und Dehydrierung des Naphthalinkerns: An den Spektren B und D fiel ferner das Auftreten einer Linie bei $734(4)$ (B) und $733(1)$ (D) auf, das für Alkyl-naphthaline nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu erwarten war.

Eine nähere Überprüfung von B ergab dann zusätzlich das Vorhandensein der folgenden, nicht erwarteten Linien $585(2)$, $734(4)$, $1202(3)$, $1265(1)$, $1288(2)\text{ cm}^{-1}$. Auf Grund von Analogieschlüssen und unter Auswertung eines Schemas charakteristischer Linien²⁴) konnte gefolgert werden, daß in der Substanz noch Tetralin-Derivate vorhanden sein müßten. Die überzähligen Linien entsprechen den Tetralin-Linien $585(7)$, $730(10)$, $1200(7)$, $1293(5)$. Die Substanz B wurde daher mit Palladium-Tierkohle nachdehydriert. Das entsprechende Spektrum C zeigte, daß die dem Tetralin zugeordneten Linien tatsächlich verschwanden.

³³) O. Kruber u. W. Schade, B. **69**, 1722 [1936].

Tafel 9. Nachweis von Tetralin- neben Naphthalinverbindungen nach dem Ramanspektrum und der Elementaranalyse.

Verbindung	Intensitäts-Verhältnis		Abweichung von d. theoret. Werten d. Elementaranalyse in Prozenten			
	Tetralin(730) zu Naphthalin (765) vor d. Dehydrier.	Tetralin(730) zu Naphthalin (765) nach d. Dehydrier.	$\Delta C\%$ v. d. Dehydr.	$\Delta C\%$ n. d. Dehydr.	$\Delta H\%$ v. d. Dehydr.	$\Delta H\%$ n. d. Dehydr.
β -n-Butyl-naphthalin	3/8	0/7	-0.33	-0.05	+0.34	-0.12
β -n-Octyl-naphthalin	4/8	0/4	-0.73	+0.11	+0.36	-0.11
β -n-Decyl-naphthalin	10/8	0/4	-1.25	-0.10	+1.36	-0.42

Tafel 10. Physikalische Meßwerte der β -n-Alkyl-naphthaline.

Verbindung	Sdp. ₁₂	Sdp. ₇₆₀	Schmp.	d ₂₀ ²⁰	n _D ²⁰	σ_{20}	ν_{20}	ν_{20}	Ber. C	Ber. H	Gef. C	Ber. H	Gef. H				
β -Methyl-naphthalin ..	111.5	241.0	+34.0	-	1.6026 (40°)	1.5950 (40°)	1.6240 (40°)	-	-	-	-	-	92.91	7.09	93.04	7.09	7.04
β -Äthyl-naphthalin	122.5	252.0	- 7.5	0.9935	1.59761	1.59156	1.61882	36.65	2.9	2.88	2.88	2.88	92.25	91.93	91.93	7.75	7.76
β -n-Butyl-naphthalin ..	146.0	282.0	- 8.0	0.9673	1.57774	1.57008	1.59440	34.8	4.89	4.74	4.74	4.74	91.24	91.14	91.14	8.76	8.64
β -n-Octyl-naphthalin ..	192.5	344.0	- 3.3	0.9390	1.55106	1.55098	1.57179	32.1	10.9	10.22	10.22	10.22	89.93	90.04	90.04	10.07	9.96

den. D. h. also, die Hydrierung der Ketogruppe in der Seitenkette³⁴⁾ hatte teilweise auch den Kern angegriffen.

Bei der Substanz D war dagegen die Dehydrierung nicht ganz vollständig verlaufen. Der Anteil an Tetralin-Derivaten lag unter 5%.

Die Tafel 9 gibt noch einmal an einigen Beispielen das Verhältnis von Tetralin- zu Naphthalin-Derivaten nach den Intensitätsverhältnissen der charakteristischen Ramanfrequenzen und den prozentualen Abweichungen der Elementaranalysenwerte von der Theorie vor und nach der Dehydrierung der nach dem Syntheschema (1) dargestellten β -*n*-Alkyl-naphthaline.

D) Physikalisch-chemische Meßdaten der β -Alkyl-naphthaline.

Die an den Substanzen gewonnenen Meßergebnisse sind in der Tafel 10 wiedergegeben.

Hrn. Prof. J. Goubeau, Göttingen, sagen wir für seine weitgehende Unterstützung, die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, unseren aufrichtigsten Dank. Ebenfalls zu Dank verpflichtet sind wir Frau Elisabeth Otting, Göttingen, für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Beschreibung der Versuche.

Methyl- α -naphthyl-keton: 40 g Aluminiumchlorid wurden mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff überschlachtet, dazu bei -50° langsam unter Rühren 25.6 g Naphthalin und 25 ccm Acetylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Es wurde noch 6 Stdn. weitergerührt und dann 24 Stdn. stehengelassen, darauf die entstandene Additionsverbindung abfiltriert und mit Eiswasser rasch zersetzt. Nach Abtrennung des Ketongemischs wurde bei 12 Torr destilliert. Es ergaben sich 21.7 g der Isomeren (36.2% d.Th.) mit dem Sdp.₁₂ 165–167°.

Die Gesamtmenge wurde in der Siedehitze in 800 ccm Äthanol mit 92 g Pikrinsäure in 50 ccm Äthanol zusammengegeben. Die ausgefallenen Pikrate wurden fraktioniert kristallisiert:

1. Fraktion:	22.50 g vom Schmp.	112 – 116.5°
2. "	0.79 g " "	110 – 113°
3. "	6.77 g " "	111.5– 113°
4. "	16.86 g " "	76 – 86°
5. "	3.10 g " "	76 – 79°

Die Adsorption der Fraktionen 1–3 in Äthanol an Aluminiumoxyd lieferte schließlich ein bei 117° schmelzendes Pikrat der α -Verbindung. Es wurde in 300 ccm Ammoniak-Lösung (1 : 1) zersetzt. Das mit Äther ausgeschüttelte Zersetzungsprodukt ging nach der Aufarbeitung bei 167°/12 Torr über.

α -Äthyl-naphthalin: Das reine Methyl- α -naphthyl-keton wurde mit 30-proz. Ausbeute nach Clemmensen zu α -Äthyl-naphthalin reduziert.

α -*n*-Propyl-naphthalin: α -Allyl-naphthalin wurde nach Fieser³⁵⁾ dargestellt: Sdp.₁₂ 133°, n_D^{20} 1.61228, Δn_D^{20} (20–50°) = -0.00046 , d_4^{20} 1.0115.

19.3 g α -Allyl-naphthalin wurden mit 1.6 g Palladiummohr 30 Min. bei 2 atü hydriert. Der theoret. Wassertoffverbrauch sollte 2.55 l sein; praktisch wurden 2.75 l verbraucht.

α -*n*-Butyl-naphthalin: Tetralinperoxyd wurde nach H. Hock¹⁰⁾ dargestellt. 50 g Peroxyd wurden mit 250 ccm 20-proz. Eisen(II)-sulfat-Lösung unter Kühlen 45 Min. geschüttelt. Es bildeten sich 2 Schichten, deren untere, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung behandelt, nach der Aufarbeitung eine Ausbeute von 34 g = 76% d.Th. an α -Tetralon (Sdp.₁₂ 128°) ergab.

Aus 10.8 g Magnesiumspänen, 54 g *n*-Butylbromid und 80 g Äther wurde die Grignard-Lösung dargestellt. Die dunkle Lösung wurde mit 58 g Tetralon in Äther umgesetzt. Das gebildete Carbinol spaltete bei etwa 120° Wasser ab zu α -*n*-Butyl-dialin(1);

³⁴⁾ O. Neunhoffer u. W. Pelz, B. 72, 433 [1939].

³⁵⁾ L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 1658 [1938].

das nicht umgesetzte Tetralon wurde als Semicarbazon entfernt. Das Endprodukt hatte den Sdp.₁₂ 138°; es wurde über 3 Gew.-% Palladium-Tierkohle bei 250° zu α -*n*-Butyl-naphthalin dehydriert.

In gleicher Weise wurden die übrigen α -*n*-Alkyl-naphthaline gewonnen.

β -*n*-Butyl-naphthalin³⁶⁾: 200 g Tetralin und 80 g Butyrylchlorid wurden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff bei 50° teilweise mit 100 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 6 Stdn. wurde aufgearbeitet; es ergaben sich 142 g β -*ar*-Tetralyl-propyl-keton mit dem Sdp.₁₂ 170–172° (88% d.Th., bez. auf Säurechlorid).

Das β -Tetralyl-propyl-keton wurde nach Clemmensen mit 65-proz. Ausbeute zu β -*ar*-*n*-Butyl-tetralin vom Sdp.₁₂ 138–139° reduziert und über 5% eines 1/2 Stde. im Wasserstrahlvak. ausgeheizten Palladium-Tierkohle-Katalysators bei 200–280° zum β -*n*-Butyl-naphthalin dehydriert.

Die Darstellung des β -*n*-Octyl-naphthalins verlief analog über das β -*ar*-Tetralyl-heptyl-keton vom Sdp.₁₂ 195–197° und das β -*n*-Octyl-tetralin vom Sdp.₁₂ 182°; die Dehydrierung erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

30. Josef Goubeau und Irmgard Sander*): Raman-spektralanalytische Untersuchung der beim Debromieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1948.)

Es werden die Raman-Spektren der beim Debromieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe nach der fraktionierten Destillation aufgenommen. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen liefert den Nachweis für die Gegenwart von 2-Methyl-buten-(1), Spiropentan und Methylencyclobutan. Methylencyclobuten konnte nicht festgestellt werden. Die Spektren der einzelnen Kohlenwasserstoffe werden diskutiert.

Seit im Jahre 1896 G. Gustavson¹⁾ aus Tetrabrompentaerythrit durch Behandeln mit Zink einen Kohlenwasserstoff der Formel C₅H₈ erhalten hatte, wurde diese Reaktion häufig untersucht, teilweise unter Variation der Versuchsbedingungen. Die Ergebnisse unterschieden sich in bezug auf Ausbeute; vor allem aber war die Ausdeutung verschieden. Die meisten Autoren waren sich darüber im klaren, daß ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorlag. Während Gustavson¹⁾ die Bildung von Vinylocyclopropan annahm, wurde später aus Reaktionen und Reaktionsprodukten auf Methylencyclobutan und Cyclopenten²⁾ bzw. auf Spiropentan³⁾ und schließlich von O. Philipow⁴⁾ auf Methylencyclobuten und Methylencyclobutan geschlossen, eine Anschauung, der sich auch Ch. K. Ingold⁵⁾ anschloß.

Später untersuchte F. Rogowski⁶⁾ den Kohlenwasserstoff durch Elektronenbeugung und fand die beste Übereinstimmung mit Spiropentan. Während und nach dem Kriege erschienen einige Arbeiten^{7, 8)}, die sich teilweise sehr eingehend⁹⁾ mit den Reaktionsprodukten dieser Umsetzung befaßten, und die erst jetzt zu unserer Kenntnis gelangten. M. J. Murray und E. H. Stevenson⁹⁾ benutzten zur Identifizierung der Reaktionsprodukte die Ramanspektren. Die genaue Überprüfung und Wiedergabe der Molekül-

³⁶⁾ Gemeinsam mit J. Operskalski.

*) I. Sander, Diplomarbeit Göttingen, eingereicht März 1945.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 54, 98 [1896].

²⁾ E. Wagner, Journ. russ. phys. chem. Ges. 30, 265 [1898].

³⁾ H. Fecht, B. 40, 3383 [1907]; N. Demjanow, B. 41, 915 [1908]; N. Zelinsky, B. 46, 160 [1913]. ⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 93, 162 [1916].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 1706 [1923]. ⁶⁾ B. 72, 2021 [1939].

⁷⁾ Whitmore u. Williams, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 1142 [1942].

⁸⁾ V. A. Slabey, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 1335 [1946].

⁹⁾ M. J. Murray u. E. H. Stevenson, Journ. Amer. chem. Soc. 66, 812 [1944].