

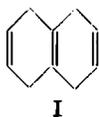
52. Walter Hückel und Hans Schlee: Reduktionen in flüssigem Ammoniak, IV: Isotetralin (1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin)

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 23. Dezember 1954)

Durch Reduktion von Naphthalin oder Δ^2 -Dihydronaphthalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkohol entsteht das bei 58° schmelzende, an der Luft beständige 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin, das kurz Isotetralin genannt werden soll. In sehr unreinem Zustande, als bei 42° schmelzende, rasch sich bräunende und sich dabei verflüssigende Substanz, war es bereits von A. J. Birch und Mitarbb. beschrieben worden, die jedoch keinen Konstitutionsbeweis geführt haben. Dieser ist jetzt erbracht worden.

Das 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin ist von A. J. Birch, A. R. Murray und H. Smith¹⁾ als eine in Tafeln kristallisierende, bei 42° schmelzende, an der Luft rasch braun und klebrig werdende Verbindung beschrieben worden, die bei der Reduktion des Naphthalins in einem Gemisch von flüssigem Ammoniak, Äthanol und Äther durch langsame Zugabe von Natrium (etwa das Doppelte der theoret. Menge 1 Mol.: 4 At.) entsteht. Außer durch den Schmelzpunkt, das Fehlen eines Absorptionsmaximums zwischen 2200 und 2800 Å²⁾ und das Ausbleiben der Bildung von Molekülverbindungen mit Pikrinsäure und Trinitrobenzol ist sie nicht weiter charakterisiert worden. Auf diesen Befunden basiert die ihm zuerteilte Struktur als 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin (I).



I

Einen ersten Hinweis auf die Existenz eines von dem lange bekannten 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin verschiedenen Tetrahydronaphthalins findet sich in dem amerikanischen Patent 2182242 von Ch. B. Wooster³⁾; hier ist ein solches aus dem Δ^2 -Dihydro-naphthalin auf ähnliche Weise (genauere Versuchsbedingungen sind nicht angegeben) erhalten worden, wie Birch, Murray und Smith ihr Tetrahydronaphthalin aus Naphthalin dargestellt haben; über seine Eigenschaften finden sich keine Angaben.

Als wir jetzt nach mehr als 10 Jahren unsere infolge des Krieges liegengelassenen Untersuchungen über die Reduktion ungesättigter und aromatischer Systeme in flüssigem Ammoniak⁴⁾ wieder aufnehmen konnten, schien uns eine Nachprüfung obiger Angaben über die so außerordentlich flüchtig charakterisierte Verbindung vordringlich, um so mehr, als die genauere Kenntnis ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften von theoretischem Interesse sein dürfte, vorausgesetzt, daß ihr die oben angegebene Formel zukommt. Ein Zweifel daran schien uns, ungeachtet des stimmenden Ergebnisses der Elementaranalyse, auch deswegen möglich, weil bei der Reduktion von Naphthalin mit nicht ganz absolutem Alkohol Gemische von Naphthalin und Δ^2 -Dihydronaphthalin als tafelförmige Kristalle mit um 40° liegenden

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 1947.

²⁾ l. c.¹⁾ S. 1945.

³⁾ E. I. du Pont de Nemours & Co., ref. C. 1940 I, 3987.

⁴⁾ W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939].

Schmelzpunkten erhalten werden, die sich manchmal an der Luft unter Verfärbung nach Gelb und Braun verändern. Deswegen wurden zunächst solche Gemische unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und analysiert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß Birch, Murray und Smith solche Gemische nicht in der Hand gehabt haben.

Nummehr wurde unter geringfügiger Abänderung ihrer Angaben über das Reduktionsverfahren (mehr Ammoniak) Naphthalin als feine Suspension in einer Mischung von flüssigem Ammoniak und absolutem Äthanol (hierauf findet sich in den Arbeiten der englischen Forscher kein Hinweis) durch Zugabe von Natrium hydriert. Dabei wurde in guter Ausbeute eine durch Umkristallisieren leicht zu reinigende, bei 58° schmelzende, in Tafeln wie Naphthalin und Dihydronaphthalin kristallisierende, im Geruch an diese beiden Kohlenwasserstoffe erinnernde Verbindung, das Isotetralin, erhalten, die aber kein Gemisch von beiden war; an der Luft hält sie sich schon als Rohprodukt unverändert. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus Δ^2 -Dihydronaphthalin unter denselben Bedingungen. Wie dieses gibt sie eine kristalline Additionsverbindung mit Quecksilberacetat, die aber von der des Δ^2 -Dihydronaphthalins völlig verschieden ist und 2 Moll. Quecksilberacetat enthält; sie kann aus ihr mit Salzsäure regeneriert werden. Eine Weiterhydrierung nach dem gleichen Verfahren gelingt nicht; mit Alkoholat erhitzt, verändert sie sich nicht, erfährt dabei also keine Verschiebung der Doppelbindung wie das Δ^2 -Dihydronaphthalin. Die Hydrierzahl, mit Platin in Eisessig bestimmt, weist eindeutig auf das Vorhandensein von 3 Doppelbindungen hin, ebenso die Oxydation mit Benzopersäure.

Das Studium des Verlaufs dieser Oxydation ermöglichte den Konstitutionsbeweis (der mit anderen Oxydationsmitteln nicht gelang, da diese meist dehydrierend wirken und zum Naphthalin oder davon abgeleiteten Verbindungen zurückführen). 1 Atom Sauerstoff wird nämlich sehr viel rascher aufgenommen als die beiden nächsten Atome. Das ist zu erwarten, wenn in dem Kohlenwasserstoff wirklich das 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin vorliegt, denn dieses enthält die ditertiäre Doppelbindung zwischen den Atomen 9 und 10, und solche Doppelbindungen werden viel rascher bei der Benzopersäureoxydation angegriffen, wie der Vergleich von $\Delta^9,10$ -Oktalin und *trans*- Δ^2 -Oktalin lehrt⁵⁾. Die Konstitution des durch Anlagerung von 1 Atom Sauerstoff gebildeten, doppelt ungesättigten Oxyds vom Schmp. 63° als 9.10-Oxido- $\Delta^2,6$ -hexahydronaphthalin (II) ergab sich auf folgendem Wege. Die sehr leicht, schon in essigsaurer Lösung erfolgende Hydratation lieferte ein doppelt ungesättigtes, kristallwasserhaltiges Diol, Schmp. 81°, dessen Hydrierung zum bekannten *trans*-9.10-Dioxy-dekalin, Schmp. 93° (nicht ganz rein), führte, das beim Fehlen eines Vergleichspräparates durch die Schmelzpunkte seines Mono- (135°) und Diacetats (169°) charakterisiert wurde.

Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, so hat sich bereits 9.10-Dioxy-dekalin gebildet. Daneben ist aber auch das



II

⁵⁾ W. Hückel u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. 474, 142 [1929].

einfach ungesättigte Diol entstanden. Ozonisiert man das Gemisch, so liefert letzteres bei der oxydativen Aufspaltung des Ozonids mit Wasserstoffperoxy infolge weitergehenden Abbaus Ameisensäure und Adipinsäure, deren 4 CH₂-Gruppen aus dem einen hydrierten Ring stammen; das *trans*-9.10-Dioxydekalin, das von Ozon nicht angegriffen wird, findet sich in den Neutralteilen.

Bei partieller Hydrierung des Isotetralins findet man nebeneinander Naphthalin, Dekalin und 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin; es finden also Dehydrierung, Hydrierung und Isomerisierung nebeneinander statt, so daß auf diesem Wege eine Konstitutionsermittlung unmöglich ist.

Die Abwesenheit konjugierter Doppelbindungen wird durch Ausbleiben einer Reaktion mit Maleinsäureanhydrid sowie durch Fehlen einer Ultraviolettabsorption in dem für eine Konjugation charakteristischen Gebiete (256 und 268 m μ für Cyclohexadien-(1.3)) erwiesen.

Die bei 70° ermittelte Molrefraktion des Isotetralins zeigt eine Erniedrigung von -0.73. Legt man bei der Berechnung des theoretischen Wertes nicht allein die Atomrefraktionen nach Eisenlohr, sondern mit die Molrefraktion des ebenfalls eine merkliche Depression zeigenden Cyclohexadiens-(1.4) zugrunde (Cyclohexadien-(1.3) mit konjugiertem System besitzt keine solche), so stimmen beobachteter und berechneter Wert gut überein.

Beschreibung der Versuche

Reduktion von Naphthalin durch Natrium in Alkoholen

Bei den mehrmals durchgeführten Versuchen wurden, den verschiedenen Molekulargewichten der Alkohole entsprechend, jeweils folgende Ansätze gemacht⁶⁾:

10 g Naphthalin in 130 g Methanol	}	+ 15 g Natrium
200 g Äthanol		
260 g <i>n</i> - oder Isopropanol		

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben; der zunächst übergehende, nur wenig von ihm enthaltende Alkohol gesondert aufgefangen. Mit der zweiten Fraktion ging die Hauptmenge, die analysiert wurde, über; sie erstarrte in der Vorlage meist gleich, in einigen Fällen erst beim Abkühlen des Destillats auf 0°.

Zur Analyse wurde das Hydrierungsprodukt in Methanol gelöst, mit einer methanolischen, Natriumbromid enthaltenden Bromlösung nach Kaufmann versetzt und nach 5 Min. langem Stehenlassen im diffusen Tageslicht titriert. Versuche mit reinem Naphthalin und reinem Δ^2 -Dihydronaphthalin hätten ergeben, daß ersteres unter den gleichen Bedingungen kein Brom, letzteres die theoretische Menge verbraucht.

Gegenüber dem reinen Δ^2 -Dihydronaphthalin zeigte das Reaktionsprodukt insofern einen Unterschied, als bei ihm nach beendeter Titration etwas Jod nach verhältnismäßig kurzer Zeit wieder frei wurde, was beim reinen Δ^2 -Dihydronaphthalin nicht der Fall ist. Es ist dies auf einen geringen Gehalt an Δ^1 -Dihydronaphthalin zurückzuführen, denn das aus diesem hergestellte 1.2-Dibrom-tetralin setzt, in Methanol gelöst, aus Kaliumjodid allmählich Jod in Freiheit. 2.3-Dibrom-tetralin reagiert nicht.

Das 1.2-Dibrom-tetralin bildet sich auch, wie bekannt, aus Brom und Tetralin. Diese Substitutionsreaktion verläuft immerhin so schnell, daß bei Gegenwart größerer Mengen Tetralin das Kaufmannsche Verfahren keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert. Da seine Menge bei der Reduktion von 10 g Naphthalin mit nicht mehr als 15 g Natrium

⁶⁾ Über einige weitere, mit anderen Mengen durchgeführte Versuche siehe die Dissertation von H. Schlee, Tübingen 1955.

nur gering ist, kann der dadurch bedingte Fehler vernachlässigt werden. Eigens zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Tetralin und Brom angestellte orientierende Versuche ergaben folgendes: Tetralin, in 10 ccm Lösungsmittel gelöst, wurde mit soviel einer Lösung von Brom in dem gleichen Lösungsmittel versetzt, wie 4 At. Brom auf 1 Mol. Tetralin entsprachen. Nach 24 Stdn. wurde das nicht verbrauchte Brom zurücktitriert. In Methanol erfolgt die Substitution wesentlich langsamer als in Chloroform; in jedem Falle wird sie durch Licht beschleunigt. In Petroläther ist das besonders auffallend; schon im diffusen Licht tritt fast augenblicklich Bromwasserstoff-Entwicklung ein, während im Dunkeln eine solche kaum wahrnehmbar ist.

Schmelzpunkte und Gehalte an Δ^2 -Dihydronaphthalin von den Reaktionsprodukten, die durch Reduktion von Naphthalin in verschiedenen Alkoholen erhalten wurden

Die erhaltenen Zahlen schwanken ziemlich stark, weil ein genaues Innehalten der Versuchsbedingungen – Schnelligkeit der Zugabe des Natriums, Größe der Natriumstückchen, Temperatur, Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation – schwierig ist; gleichwohl ergeben sie ein klares Bild vom Einfluß des Alkohols.

Alkohol (wasserfrei)	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	iso-C ₃ H ₇ OH
Schmp. des Reaktionsproduktes % Dihydronaphthalin (nach Kaufmann)	32—43	16—31	19—49	22—30°
Alkohol + 4% H ₂ O Schmp.	37—61	86—69	79—68	84—89
% Dihydronaphthalin	40—47	35—39		29—31°
	60—59.5	72—70		78—72

Die Ausbeute an Δ^2 -Dihydronaphthalin ist also bei Anwendung von wasserfreiem Äthanol und Isopropanol am höchsten und praktisch gleich. Wassergehalt drückt sie in jedem Falle, aber verschieden stark, beim Isopropanol am wenigsten, herab. Die Reaktionsprodukte mit hohem Schmelzpunkt verdanken diesen einem verhältnismäßig hohen Gehalt an Naphthalin. Geringe, schwer abzuschätzende Mengen von Δ^1 -Dihydronaphthalin und 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin drücken den Schmelzpunkt herab. Deshalb ergibt sich aus dem Schmelzpunkt nicht der gleiche Gehalt an Δ^2 -Dihydronaphthalin wie aus der Titration nach Kaufmann.

Schmelzpunkte (Klarwerden der Substanz) von Gemischen aus Δ^2 -Dihydronaphthalin, über Quecksilberacetat-Additionsverbindung gereinigt, und Naphthalin:

% Naphthalin	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	24	30	36	41	49	55	61	66	71	76	81	82°

Δ^2 -Dihydronaphthalin und Naphthalin bilden also eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie schon W. Küster⁷⁾ festgestellt hat. Dessen Werte liegen allerdings um rund 5° niedriger, weil sein Naphthalin nicht thionaphthenfrei und das Δ^2 -Dihydronaphthalin nicht über seine Additionsverbindung gereinigt war.

Naphthalin (2 g), zusammen mit Benzoesäure (7 g) in 100 ccm Äther gelöst, durch Natrium (5 g) reduziert, gibt recht reines Δ^2 -Dihydronaphthalin vom Schmp. 15°; Gehalt nach Kaufmann 95%.

Hydrierung von Naphthalin durch Natrium in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkohol

In gegenüber Birch und Mitarbb. etwas abgeänderter Weise wird zweckmäßig folgendermaßen gearbeitet: Eine Lösung von 10 g Naphthalin (thionaphthenfrei, gereinigt durch längeres Kochen über Natrium und Destillation) in 40 ccm absol. Alkohol und

⁷⁾ Z. physik. Chem. 8, 595 [1891].

50 ccm Äther wird unter lebhaftem Rühren in 250 ccm flüssiges Ammoniak bei -70° (oder bei -33° ; die Temperatur hat auf das Ergebnis keinen Einfluß) einfließen gelassen, so daß eine feine Suspension entsteht. Dann werden, stets unter starkem Rühren, 15 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben, so daß im ganzen etwa 8 At. Natrium auf 1 Mol. Naphthalin, das Doppelte der für die Bildung von Tetralin nötigen Menge, kommen. Da sich bald ein Brei von Äthylat bildet, während die Farbe der Lösung von Grünlich in ein schmutziges Blau übergeht, werden zwecks besserer Durchmischung noch etwa 150 ccm Ammoniak in das Reaktionsgefäß kondensiert. Das Verschwinden der blauen Farbe, das nach etwa 14 Stdn. eintritt, zeigt das Ende der Reaktion an. Nun wird mit 200 ccm Wasser zersetzt; die sich abscheidenden weißen, blättrigen Flocken werden abgenutscht. Ausb. an Rohprodukt nicht ganz 10 g, also praktisch quantitativ; daraus durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol 6.5 g fast reines Isotetralin; perlmutterartig glänzende, luftbeständige Schuppen vom Schmp. 56° . Durch weiteres Umkristallisieren kann der Schmp. bis auf 58° heraufgetrieben werden; ein soweit gereinigtes Präparat wurde zur Bestimmung der physikalischen Konstanten verwendet. Hält man sich genau an die von Birch und Mitarbb. gegebene Vorschrift, so wird ebenfalls ein vollkommen luftbeständiges Präparat erhalten; die von ihnen beschriebene Zersetzlichkeit konnten wir niemals beobachten. Nicht anders ist es, wenn man erst das Natrium in flüssigem Ammoniak löst und dann die Lösung von Naphthalin in Alkohol und Äther zuffießen läßt. Sogar 5stdg. Erhitzen auf 190° verträgt das Isotetralin.

Isotetralin (I) aus Δ^2 -Dihydronaphthalin: 5 g Δ^2 -Dihydronaphthalin vom Schmp. 24° , über seine Quecksilberacetat-Additionsverbindung vom Schmp. 126° gereinigt, in 20 ccm absol. Äthanol, 25 ccm Äther; 200 ccm flüssiges Ammoniak, insgesamt 7 g Natrium. Schon nach 20 Min. war die blaue Farbe der Lösung fast verschwunden. Beim Versetzen mit Wasser fielen weiße Blättchen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 53° schmolzen. Misch-Schmp. mit dem aus Naphthalin erhaltenen Produkt ebenso.

Stufenweise Hydrierung von Naphthalin mit etwas mehr als 4 Atomen Natrium auf 1 Mol. Naphthalin

1. Stufe: 40 g Naphthalin, gelöst in 200 ccm Äther und 75 ccm absol. Alkohol, wurden unter lebhaftem Rühren zu 500 ccm flüssigem Ammoniak gegeben, dazu 14 g (rund 2 At.) Natrium während 45 Minuten. Die Mischung nahm eine grüne Farbe an, die nach 1 Stde. verschwunden war. An Wasserstoff wurden nur 150 ccm entwickelt. Die Aufarbeitung einer Probe von 50 ccm, die durch Wasser zersetzt und dann mit Äther aufgenommen wurde, gab blättrige Kristalle vom Schmp. $24-30^{\circ}$; Quecksilberacetat-Additionsverbindung Schmp. 126° ; es liegt also fast reines Δ^2 -Dihydronaphthalin vor, verunreinigt mit noch etwas Naphthalin.

2. Stufe: Allmählich wurden weitere 14 g Natrium zugegeben. Auch hier trat anfangs die grüne Farbe auf, die dann aber plötzlich in Blau umschlug. Gleichzeitig setzte eine verstärkte Wasserstoff-Entwicklung und Wärmeentwicklung ein. Nun wurden nach und nach noch 85 ccm Alkohol hinzugegeben, bis nach 2 Stdn. der völlige Verbrauch des Natriums durch Verschwinden der blauen Farbe angezeigt wurde. Im ganzen waren jetzt mindestens (kleine Verluste waren unvermeidlich) 1.7 l Wasserstoff, also mehr als das Zehnfache gegenüber der ersten Stufe, entwickelt worden. Zersetzen durch 300 ccm Wasser lieferte ein bei $42-48^{\circ}$ schmelzendes Rohprodukt, das aber, wieder ein Gegensatz zu Birch, luftbeständig war und durch Umkristallisieren aus Methanol wieder auf den Schmp. 58° zu bringen war; doch zeigt der niedrigere Rohschmelzpunkt an, daß die Hydrierung mit 4 At. Natrium nicht so vollständig verlaufen ist wie die mit 8 Atomen.

Eigenschaften des Isotetralins

Molrefraktion: d_4^{70} 0.9447, n_D^{70} 1.5100; M_D 41.85; Ber. nach Eisenlohr $C_{10}H_{12}$ 2F 42.58; EM_D -0.73. (Ber. aus experimentellem Wert für Cyclohexadien-(1.4) 26.19 und den Atomrefraktionen für die darüber hinausgehenden 4 C, 4 H, 1 F: 42.00; EM_D -0.15.)

UV-Absorption: Bis 240 μ herab nur sehr geringfügige Absorption, dann rasches Ansteigen bis 215 μ (Ende des Meßbereiches), bei 220 μ das 31fache, bei 215 μ das 36fache der Absorption bei 240 μ .

Analytisches

Hydrierzahl: a) In Eisessig mit Platin (aus Platinoxid); 0.0496, 0.0508 g Sbst.: 25.3, 25.92 ccm H_2 (beidemale in 140 Min.) = 3.01, 3.01 Doppelbindungen.

b) In Eisessig mit Palladium-Bariumsulfat (2 g des 5% Pd enthaltenden Katalysators); 0.0508 g Sbst.: 14.40 ccm H_2 = 1.71 F .

c) In absol. Äthanol mit Raney-Nickel: 0.0998 g Sbst.: 20.0 ccm H_2 = 1.55 F .

Die ccm H_2 sind umgerechnet auf Normalbedingungen; die für die Löslichkeit des Wasserstoffs erforderliche Korrektur ist vorgenommen.

Der geringere Verbrauch bei b) und c) erklärt sich durch eine Dehydrierung und eine Umlagerung zu Naphthalin bzw. 1.2.3.4-Tetralin, welche durch Palladium und Nickel nicht hydriert werden; s. unten.

Bestimmung der Jodzahl nach Hübl: Aus der Zahl der verbrauchten ccm n_{10} $Na_2S_2O_3$ für das nicht angelagerte JCl folgt, daß nur 2 Doppelbindungen addiert haben (in 3 Versuchen mit einer Einwirkungsdauer von 3, 4, 16 Stdn.: 1.98, 1.98, 1.99). Die Doppelbindung in der Mitte zwischen C^9 und C^{10} reagiert anscheinend nicht.

Nach Kaufmann mit methanol. Bromlösung ergab sich nur ein wenig mehr als eine Doppelbindung, in 4 Versuchen während 1, 2, 3, 6 Stdn.: 1.23, 1.25, 1.25, 1.26 Doppelbindungen; nach Hanuš mit BrJ 1.5 Doppelbindungen.

Titration mit Benzopersäure, Analyse der Quecksilberacetat-Additionsverbindung, s. unter Chemische Reaktionen.

Chemische Reaktionen

Umlagerungsversuche: Mit Äthylat, das so leicht Δ^2 - in Δ^1 -Dihydronaphthalin umlagert, ließ sich keine Umlagerung erreichen: 1 g Isotetralin, mit Natriumäthylat aus 25 g Alkohol und 5 g Natrium 5 Stdn. gekocht, blieb unverändert; auch Abdestillieren des Alkohols bei 107° während weiterer 5 Stdn., wobei sich festes Äthylat abschied, war erfolglos.

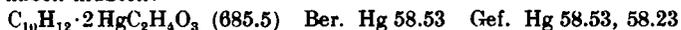
5 g Isotetralin wurden in 100 ccm absol. Äthanol mit Raney-Nickel in Stickstoffatmosphäre 48 Stdn. lang geschüttelt; dann wurde vom Katalysator abfiltriert und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Es blieb flüssig und roch nach 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin. Bei -30° schied sich Naphthalin kristallin aus. Der Rest wurde bei -50° vollkommen fest. Beim Auftauen verflüssigte sich zuerst das 1.2.3.4-Tetralin; die abgegossenen ersten verflüssigten Tropfen zeigten einen Brechungsindex n_D^{20} 1.5396 (reines Tetralin 1.5432), sind also fast reines Tetralin. Isotetralin konnte nicht mehr nachgewiesen werden; was bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert blieb, war Naphthalin.

Die Aufarbeitung der Hydrierungsversuche mit Palladium-Bariumsulfat in Eisessig und mit Raney-Nickel in Alkohol ergab Naphthalin, Dekalin und wahrscheinlich auch 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin, das hier aber nur an seinem charakteristischen Geruch erkannt wurde.

Quecksilberacetat-Additionsverbindung: Es werden 2 Moll., aller Wahrscheinlichkeit nach an die beiden äußeren Doppelbindungen, angelagert. 2 g Isotetralin, in 20 ccm Äther gelöst, wurden mit 100 ccm einer 15-proz. Quecksilberacetat-Lösung und 1 ccm verd. Essigsäure geschüttelt, wobei sich nach 5 Stdn. die Additionsverbindung abzuschneiden begann, die nach 10 Stdn. abfiltriert, mit Wasser, Äther und Methylacetat gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 4.5 g. In Benzol ist sie (im Gegensatz zur Additionsverbindung des Δ^2 -Dihydronaphthalins) unlöslich, ebenso kaum löslich in den meisten Lösungsmitteln; sie zersetzt sich beim Erhitzen von 200° an. Mit Salzsäure wird Isotetralin regeneriert.

Zur Quecksilberbestimmung wurde nach dem Zersetzen mit 10-proz. Salzsäure das Isotetralin mit Äther aufgenommen und dann aus der wäßr. Lösung das Quecksilber

als Sulfid bestimmt. 5 Analysen ergaben übereinstimmend, daß sich 2 Moll. basisches Acetat addiert haben mußten:



Mit Maleinsäureanhydrid reagiert Isotetralin nicht.

Mit Äthylnitrit und Salzsäure entsteht ein blaues, kristallines Nitrosochlorid, das sich aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisieren läßt; Schmp. 118–120°. Seine Bildung spricht für eine ditertiäre Doppelbindung.

Oxydationen bzw. Dehydrierungen

Gelbes Quecksilberoxyd, 3 g auf 1 g Isotetralin, 2 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr, wurde zu Quecksilber reduziert. In dem bei 24–30°, nach der Destillation, Sdp.₁₀ 85–87°, zwischen 27 und 35° schmelzenden, nach Δ^2 -Dihydronaphthalin riechenden Reaktionsprodukt konnte Naphthalin nachgewiesen werden. Isotetralin war nicht mehr vorhanden.

Kaliumpermanganat: 5 g Isotetralin, 40 ccm Chloroform, 60 ccm Äther, 100 ccm Wasser, etwas Natriumcarbonat, wurden unter Eiskühlung durch langsam zugetropfte 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung mit insgesamt 40 g Permanganat oxydiert. Bei der Aufarbeitung konnten an Oxydationsprodukten nur Naphthalin, Phthalsäure und Oxalsäure identifiziert werden.

Chromsäure: 1 g Isotetralin in 20 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung von Chromtrioxyd unter Kühlung mit Wasser bis zum Bestehenbleiben der braunen Farbe versetzt. Das nach Verdünnen mit Wasser erst mit Petroläther, dann mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt enthielt Naphthalin, identifiziert als Pikrat, und Naphthochinon-(1.4), Schmp. 123°, identifiziert durch seine rote Molekülverbindung mit α -Naphthol, sowie noch schmierige, nicht identifizierbare Oxydationsprodukte.

Da Naphthalin in der Kälte durch Chromsäure nicht zu Naphthochinon oxydiert wird, muß letzteres primär aus dem Isotetralin entstanden sein, was für die Lage zweier Doppelbindungen zwischen 2 und 3 sowie 9 und 10 in diesem spricht.

Ozon: Die Ozonisierung, bei 0° in Essigesterlösung durchgeführt, lieferte als identifizierbare Abbauprodukte nur Oxalsäure und Ameisensäure.

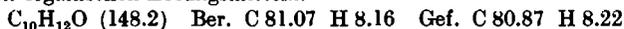
Salpetersäure: 1 g Isotetralin in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid wurden mit 10 ccm rauchender Salpetersäure überschichtet und über Nacht stehengelassen. Aus dem inzwischen gelb gefärbten Kohlenstofftetrachlorid wurde nicht ganz reines α -Nitro-naphthalin, Schmp. 56°, Misch-Schmp. 57°, herausgearbeitet.

Konstitutionsbeweis

Oxydation mit Benzopersäure: 0.2884 g Isotetralin wurden mit einem Überschuß von Benzopersäurelösung, die 0.00104 g aktiven Sauerstoff im ccm enthielt, bei 0° oxydiert. Bereits nach 2 Min. war die einer Doppelbindung entsprechende Menge Sauerstoff verbraucht, dann, bei deutlich verlangsamter Reaktionsgeschwindigkeit, das zweite Atom Sauerstoff in 22 Min., worauf, ohne einen deutlichen Zwischenhalt an diesem Zeitpunkt, die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich abnahm und nach 600 Min. auf Null abgeunken war, nachdem 3 At. Sauerstoff verbraucht worden waren.

Addition von 1 Mol. Benzopersäure. Darstellung des 9.10-Oxido- $\Delta^{2.6}$ -Hexahydronaphthalins(II)

20 g Isotetralin, in 50 ccm Chloroform gelöst, wurden in 50-ccm-Portionen mit 550 ccm Benzopersäurelösung (1 ccm = 4 mg aktiver Sauerstoff) bei 0° versetzt und knapp 10 Min. stehengelassen. Dann wurde die gebildete Benzoesäure mit fast konz. Natronlauge fortgenommen und von der noch einmal mit Wasser durchgeschüttelten Chloroformschicht das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand, 16 g, erstarrte; Schmp. 40–50°; nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 64°, löslich in allen organischen Lösungsmitteln.



Hydrierzahl	g Sbst.	H ₂ (ccm)	F
Eisessig-Platin (aus Oxyd)	0.0564	20.0 (22°, 731 Torr)	2.34
Eisessig-Palladium-Bariumsulfat	0.0394	12.6 (18°, 736 Torr)	2.01
Alkohol-Raney-Nickel	0.117	40.5 (21°, 733 Torr)	2.29

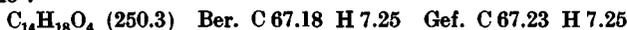
Die Hydrierzahl stimmt also befriedigend auf 2 Doppelbindungen. Daß manchmal etwas mehr Wasserstoff verbraucht wird, überrascht nicht, weil gelegentlich Epoxyde, wenn auch langsam, unter Aufspaltung des Ringes Alkohole geben.

Der Ansatz mit Raney-Nickel wurde aufgearbeitet. Obwohl das Reaktionsprodukt ketonartig roch, reagierte es nicht mit Semicarbazid. Beim Stehenlassen mit schwach angesäuertem Wasser bildeten sich aus dem Öl teilweise Kristalle, die nicht ganz scharf bei 90° schmolzen und sich als *trans*-9.10-Dioxy-dekalin erwiesen. Dieses wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man erst das Epoxyd zum zweifach ungesättigten Diol hydriert und dann dieses hydriert.

trans-9.10-Dioxy- $\Delta^{2,6}$ -hexahydronaphthalin

10 g 9.10-Oxido- $\Delta^{2,6}$ -hexahydronaphthalin wurden mit 70 g verd. Essigsäure gelinde erwärmt. Dabei trat allmählich Lösung ein. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus; bei 0° in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. nach dem Trocknen im Exsiccator 81°. Sie verwitterten an der Luft. Gewichtsverlust bei 24stdg. Trocknen über Diphosphorpentoxyd bei 65° etwa 25% (Schmp. 83°), die Substanz ist aber immer noch nicht wasserfrei. Die Löslichkeit in Chloroform und Äther ist geringer als die in Alkohol und heißem Wasser.

Acetylverbindung: 1 g Diol, 5 g Acetylchlorid entwickelten bei Zimmertemperatur langsam Chlorwasserstoff, wobei ersteres in Lösung ging. Nach Zersetzen mit Wasser Schmp. des Rohproduktes 140–160°; nach dem Auskochen mit Wasser und Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 170–171°. Misch-Schmp. mit *trans*-Dekalin-9.10-diol-diacetat 145°.



Vollständige Hydrierung des zweifach ungesättigten Diols: 4 g Diol vom Schmp. 83° in 50 ccm Alkohol nahmen mit Raney-Nickel während 3 Stdn. 1050 ccm Wasserstoff auf. Aus der mit Wasser versetzten Lösung mit Petroläther ausgezogenes Reaktionsprodukt Kristalle; Schmp. 93° (aus Methanol). Durch Überführung in die Monoacetylverbindung vom Schmp. 132° und die Diacetylverbindung vom Schmp. 169° wurden sie als *trans*-9.10-Dioxy-dekalin identifiziert.

Partielle Hydrierung: 5 g Diol wurden, wie oben beschrieben, hydriert, aber die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 700 ccm Wasserstoff abgebrochen (ber. für eine Doppelbindung 675 ccm). Das Reaktionsprodukt wurde aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert; Nadeln vom Schmp. 40–60°. Es wurde ohne weitere Reinigung ozonisiert:

2.3 g in 30 ccm Essigester wurden unter Eiskühlung 30 Min. lang ozonisiert; der Ozonstrom machte in 1 Min. das Jod aus 10 ccm einer n_{10} Kaliumjodidlösung frei. Dann wurde der Essigester i. Vak. abgedampft, das Reaktionsprodukt mit 20 ccm 1-proz. Natronlauge und 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd behandelt, ausgeäthert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Die Extraktion der alkalischen Lösung ergab fast reines 9.10-Dioxy-dekalin – also führt die Halbhydrierung bei einem Teil der Substanz bis zum gesättigten Produkt –, die Extraktion der sauren Lösung Ameisensäure und Adipinsäure vom Schmp. 150° (Misch-Schmp.). Da, wie ein eigens dazu angestellter Versuch gezeigt hat, das 9.10-Dioxy-dekalin gegen Ozon und alkalisches Wasserstoffperoxyd beständig ist, muß die Adipinsäure aus dem einfach ungesättigten, partiell hydrierten Diol, dem 9.10-Dioxy- Δ^2 -oktalin, stammen, dessen CH₂-Gruppen in 5, 6, 7 und 8 sich in der Adipinsäure wiederfinden.