

298. Walter Hückel und Udo Wörfel: Reduktionen in flüssigem Ammoniak VII¹⁾: Hexahydro-naphthalin

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 14. Juni 1956)

1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin wurde durch wiederholte Reduktion von Tetralin mit Natrium in flüssigem Ammoniak nach Birch rein erhalten und seine Konstitution durch Abbau mit Ozon erwiesen. Der durch Wasserabspaltung aus 9.10-Dihydroxy-dekalin erhaltene Kohlenwasserstoff Nametkins wurde ebenfalls rein dargestellt und als 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalin erkannt. Ferner wurden Umlagerungen und Dehydrierungen durch Kaliumamid in flüssigem Ammoniak studiert.

Von den 19 theoretisch möglichen Hexahydro-naphthalinen – 14 Strukturisomere mit verschiedenen Lagen der Doppelbindungen, wozu noch 5 Stereoisomere mit *cis,trans*-Isomerie an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 kommen – ist bisher noch kein einziges in reinem Zustande erhalten worden. Das verwundert um so mehr, als von verschiedenen dieser Hexahydro-naphthaline sich ableitende Verbindungen in beträchtlicher Zahl in der Sesquiterpenreihe und bei den Steroiden bekannt geworden sind. Zwar sind gelegentlich Hexahydro-naphthaline dargestellt worden, aber in allen Fällen steht ihre Einheitlichkeit in Frage, und in keinem von ihnen ist über die Lage der Doppelbindungen etwas Sicheres bekannt.

Ch. B. Wooster²⁾ hat Tetralin mit Natrium in Methanol enthaltendem Ammoniak umgesetzt und einen zwischen 199.5 und 203.5° siedenden Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Hauptfraktion bei 0° 0.957 Mol. Brom addierte, was der Anwesenheit von nur einer Doppelbindung entspricht, während Hexahydro-naphthalin deren 2 enthält. A. J. Birch³⁾ hat in ähnlicher Weise die Reaktion mit Äthanol durchgeführt und gelangte zu einem zwischen 204–208° siedenden Kohlenwasserstoff, der ein bei 91° schmelzendes, blaues Nitrosochlorid gab und daraufhin als 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin angesprochen wurde; es fehlt aber jede nähere Charakterisierung, Prüfung auf Einheitlichkeit und ein Vergleich des Nitrosochlorids mit dem ebenfalls bei 91° schmelzenden Nitrosochlorid vom $\Delta^{9,10}$ -Oktalin. Aus den unscharfen Siedepunkten ist zu schließen, daß in beiden Fällen die erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht einheitlich waren. R. P. Linstead und V. C. E. Burnop⁴⁾ haben aus Δ^2 -Oktalol-(1) mit KHSO_4 sowie mit alkohol. Salzsäure Wasser abgespalten und nach dieser Bildungsweise dem erhaltenen Kohlenwasserstoff die Formel eines 1.2.3.4.5.10-Hexahydro-naphthalins zuerteilt. Auch hier ist keine nähere Charakterisierung vorgenommen worden, es fehlt der Beweis der Konstitution wie der Einheitlichkeit; die Versuchsbedingungen lassen Verschiebungen der Doppelbindungen als möglich erscheinen.

Früher schon haben S. Nametkin und E. Glagolewa⁵⁾ durch Wasserabspaltung aus dem *trans*-9.10-Dihydroxy-dekalin mit verd. Schwefelsäure – starke Säure führt unter Pinakolinumlagerung zum Cyclohexanon-*spiro*-cyclopentan⁶⁾ – ein Hexahydro-naphthalin erhalten, dem nach seiner Bil-

¹⁾ VI. Mitteil.: W. Hückel u. R. Schwen, Chem. Ber. 89, 481 [1956].

²⁾ Amer. Pat. 2182242 vom 3. 5. 1938; C. 1940 I, 3987.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1944, 436. ⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1940, 723.

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1573 [1929].

⁶⁾ W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. 474, 121 [1929].

dungsweise sowohl die Struktur eines $\Delta^{1,9}, \Delta^{4,10}$ -Hexahydro-naphthalins (I) wie die eines $\Delta^{1,9}, \Delta^{5,10}$ -Hexahydro-naphthalins (II) zukommen kann. Es erscheint daher möglich, daß Nametkin ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe in Händen gehabt hat, wenn nicht gar noch Verschiebungen der Doppelbindungen unter der Einwirkung der Schwefelsäure stattgefunden haben. Nunmehr konnten wir, die Vorschrift Nametkins nacharbeitend, seinen Kohlenwasserstoff in reinerem Zustand erhalten; die nähere Untersuchung ergab sowohl chemisch – Ausbleiben der Addition von Maleinsäure-anhydrid – wie physikalisch – UV-Spektrum –, daß er einheitlich ist und ihm die Konstitution II des 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalins mit „trans“-konfigurierten Doppelbindungen zukommt. Dies ist jedoch nur ein Nebenergebnis der vorliegenden Arbeit, welche im Rahmen der Untersuchungen über das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Herstellung des 1.2.3.4.5.8 ($=\Delta^{2,3}, \Delta^{9,10}$)-Hexahydro-naphthalins (III) aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin zum Ziele hatte, mit dem der Nametkinsche Kohlenwasserstoff verglichen werden sollte.



I



II



III

Als Reduktionsverfahren mußte das von A. J. Birch⁷⁾ entwickelte – Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol – benutzt werden, denn, wie beim intakten Benzolkern des Tetralins zu erwarten, veränderte sich bei Anwendung des Verfahrens von W. Hüchel und H. Bretschneider⁸⁾ – nur Natrium in flüssigem Ammoniak und nachträgliche Zersetzung durch Alkohol oder Ammoniumchlorid – das Tetralin auch bei noch so langer Reaktionsdauer nicht. Daß Tetralin nach dem Verfahren von Birch angegriffen wird, hat dieser bereits festgestellt, aber darüber hinaus ist seine Untersuchung nicht gediehen. Nunmehr gelang es unter Benutzung des am Beispiel des *o*-Xylols verbesserten Verfahrens⁹⁾ – Wiederholung der Reaktion mit dem roh isolierten Reaktionsprodukt – ohne große Schwierigkeit, das 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin (III) rein zu gewinnen. Von den letzten Spuren Tetralin läßt sich III durch Ausfrieren – es schmilzt bei -27° , Tetralin bei -35.7° – so vollkommen befreien, daß es spektroskopisch rein erscheint. Das von Birch einstufig dargestellte III enthält noch 15–17% Tetralin. Das Nitrosochlorid schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von Birch bei 91° und ist von dem Nitrosochlorid des $\Delta^{9,10}$ -Oktalins verschieden. Der durch Methylat regenerierte Kohlenwasserstoff enthält 2.6% durch Dehydrierung mit entstandenes Tetralin. Über das Tetrabromid vom Schmp. 128° mit Zinkstaub in Eisessig regeneriertes III enthält nur 0.6% Tetralin.

Die beiden Doppelbindungen von III reagieren sowohl mit Brom wie mit Benzopersäure mit stark abgestufter Geschwindigkeit. Bei -20° wird 1 Mol.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1944, 430 u. 1950, 1551.

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939].

⁹⁾ W. Hüchel u. U. Wörfel, Chem. Ber. 88, 338 [1955].

Brom rasch addiert zu einem Dibromid vom Schmp. 154–155°; zur Anlage-
 rung des zweiten Mol. Brom ist längeres Stehenlassen bei +20° erforderlich.
 So wird es verständlich, daß bei dem – sicher noch unreinen – Präparat von
 Wooster nur der Verbrauch von rund 1 Mol. Brom festgestellt worden ist.
 Auch die Jodzahlbestimmung nach Hübl läßt nur eine Doppelbindung er-
 kennen. Mit Benzopersäure erfolgt die Anlagerung eines Atoms Sauerstoff
 an die Doppelbindung zwischen C⁹ und C¹⁰ praktisch momentan; über das
 ungesättigte Oxyd gelangt man leicht zum ungesättigten 9.10-Glykol, das
 beim Hydrieren *trans*-9.10-Dihydroxy-dekalin liefert. Das zweite Sauerstoff-
 atom wird erst im Verlaufe mehrerer Stunden angelagert; es entsteht das bei
 86° schmelzende 2.3; 9.10-Dioxido-dekahydro-naphthalin.

Die Konstitution des Hexahydro-naphthalins (III) ergibt sich aus dem
 Abbau mit Ozon. Bei diesem werden Octan-dion-(2.7) (über die Octan-dion-
 (2.7)-dicarbonsäure-(1.8), die sich nicht fassen läßt) und Adipinsäure erhalten.

Eine Umlagerung in ein isomeres Hexahydro-naphthalin mit konjugierter
 Lage der Doppelbindung ist mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak nur sehr
 unvollkommen, zu 13%, möglich, während gleichzeitig noch durch Dehy-
 drierung 12% Tetralin gebildet werden. Eine solche Dehydrierung ist auch
 bei anderen Kohlenwasserstoffen mit 1.4-ständigen Doppelbindungen zu be-
 obachten; es geben unter den im Versuchsteil angegebenen, jeweils gleichen
 Versuchsbedingungen:

Δ^2 -Dihydronaphthalin	80%	Δ^1 -Dihydronaphthalin, 20% Naphthalin;
Isotetralin	7%	konjugiertes Dien, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphtha- lin, etwas Naphthalin;
Cyclohexadien-(1.4)	kein	Cyclohexadien-(1.3), 33–35% Benzol;
1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)	8%	Dien-(1.3), 76–80% <i>o</i> -Xylol.

Die an 100% jeweils fehlende Menge ist unveränderter Ausgangskohlen-
 wasserstoff; Polymerisationsprodukte treten meist nur in Spuren auf, beim
 Δ^2 -Dihydronaphthalin ist ihre Menge mit 45% erheblich. Δ^1 -Dihydro-
 naphthalin wird praktisch vollständig zu Naphthalin dehydriert. Bei den Um-
 setzungen muß das Kaliumamid durch Bildung von Kaliumhydrid und Am-
 moniak dehydrierend wirken.

Beschreibung der Versuche

1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin (III)

Tetralin: Reines 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin wurde sowohl aus einem technischen
 Tetralin der Deutschen Hydrierwerke (a) wie aus einem aus besonders gereinigtem
 Naphthalin durch Hydrieren selbst gewonnenen Rohtetralin (b) erhalten: Das Tetralin
 wurde mehrmals mit einer natriumcarbonatalkalischen Permanganatlösung durchge-
 schüttelt, bis deren Farbe mindestens 5 Min. bestehen blieb, dann mit Wasserdampf
 übergetrieben, mit 2*n*H₂SO₄ und Wasser gewaschen, nach dem Trocknen über Calcium-
 chlorid 5 Stdn. mit Natriumdraht i. Vak. gekocht und über frischem Natrium i. Vak.
 destilliert. Seine Fraktionierung erfolgte über Natrium unter Stickstoff i. Vak. über eine
 1 m lange, mit Wendeln aus V4A Stahl gefüllte, automatisch gesteuerte Kolonne von 3 cm
 Durchmesser, wobei geringe Mengen Dekalin und Naphthalin abgetrennt wurden.

a) d_4^{20} 0.96970, n_D^{20} 1.54153, Schmp. $-35.98 \pm 0.03^\circ$, Sdp.₇₃₃ 206.1°.

b) d_4^{20} 0.96964, n_D^{20} 1.54154, Schmp. $-35.89 \pm 0.03^\circ$, Sdp.₇₃₇ 206.6°.

Reduktion des Tetralins: 26.4 g (0.2 Mol) Tetralin, vermischt mit 38.4 g (1.2 Mol) Methanol, wurden tropfenweise unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 18.4 g (0.8 Grammatome) Natrium in 400 ccm flüssigem Ammoniak bei -70° gegeben. Die blaue Lösung wurde im Verlaufe von 1–2 Stdn. farblos. Dann wurde das Ammoniak abgedampft, Wasser zugegeben, der Kohlenwasserstoff mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Ausb. 26.25 g.

Wasserstoffzahl (mit PtO_2 in Eisessig): 0.0606 g Subst., 25.3 ccm H_2 -Aufnahme (25° , 736 Torr Luftdruck) = 2.15 \mathcal{F} , entspr. 85% Hexahydro-naphthalin. n_D^{20} 1.5191, entspr. 83%.

Reinigung über das Nitrosochlorid: In eine Mischung von 26.5 g Kohlenwasserstoff mit 40 g Äthylinitrit ließ man bei -15° während $1\frac{1}{2}$ Stdn. 35 ccm konz. Salzsäure eintropfen. Ein Teil des Nitrosochlorids fiel in blauen Kristallen aus, weiteres wurde durch Abkühlen des Filtrats davon auf -50° gewonnen, Gesamtausb. 23.2 g. Nach Umkristallisieren aus Aceton bei -20° Schmp. 91° . Misch-Schmp. mit dem Nitrosochlorid vom $\Delta^{9,10}$ -Oktalin 80° .

16 g Nitrosochlorid wurden in eine Natriummethylatlösung aus 7 g Natrium und 200 ccm Methanol eingetragen und 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach Abfiltrieren ausgeschiedenen Natriumchlorids und -formiats wurde das braune Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Der farblos übergehende Kohlenwasserstoff wurde nach dem Trocknen über Natrium i. Vak. destilliert, Sdp.₁₂ $78-79^{\circ}$, Ausbeuten zwischen 6 und 9.5 g.

Sdp.₇₃₇ 205.5° , d_4^{20} 0.9445, n_D^{20} 1.51528, M_{R_D} 42.87, ber. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, 2 \mathcal{F} 43.05. Wasserstoffzahl: 0.04598 g Subst. in 15 ccm Eisessig, 18.2 ccm H_2 (24° , 735 Torr Luftdruck) = 2.07 \mathcal{F} .

Nach dem UV-Spektrum mußte der Kohlenwasserstoff III noch 2.6% Tetralin enthalten. Nach Ausfrieren des Hexahydro-naphthalins und Abdekantieren sank der Gehalt auf 1.4%.

Den gleichen Gehalt wies ein Hexahydro-naphthalin auf, das durch dreimalige Behandlung des Tetralins nach dem Verfahren von Birch in einer Ausbeute von 95% erhalten wurde. Hiervon wurde eine größere Menge bei -50° zum Kristallisieren gebracht, durch langsames Erwärmen auf -38° teilweise geschmolzen und der flüssige Anteil abdekantiert. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens wurde schließlich ein spektroskopisch reines III erhalten.

Schmp. -27° , Sdp.₇₄₂ 204.5° , d_4^{20} 0.9446, n_D^{20} 1.51440, M_{R_D} 42.80, EM_D -0.25 .

III ist autoxydabel; dabei entsteht Tetralin. Nach 8tägigem Stehenlassen an der Luft bei 20° n_D^{20} 1.5169, danach 9% Tetralin, nach Wasserstoffzahl 2.12 12%, nach UV-Spektrum 10–11% Tetralin. Durch Ausscheidung von Jod aus einer Kaliumjodidlösung wird die Anwesenheit von Peroxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OOH}$ erwiesen. Bei -50° ist auch nach längerer Zeit keine Autoxydation nachweisbar.

Jodzahl nach Hübl: 130.48 mg Subst., 250 mg J_2 , entspr. 2.03 Atomen Jod = 1 \mathcal{F} .

Titration mit Benzopersäure: 0.10505 g Subst. mit überschüss. Persäurelösung in Chloroform (50 ccm mit 49.6 mg akt. Sauerstoff); nach 5 Min. Verbrauch von 10.4 mg, nach 24 Stdn. 25.6 mg O (ber. für 1 Atom O 12.51 mg). Die Titrationskurve zeigt einen scharfen Knick.

Dibromid aus 85% III enthaltendem Rohprodukt: Zu einer Lösung von 23.65 g III in 100 ccm Chloroform wurde unter Kühlen auf -20° tropfenweise eine vorgekühlte Brom-Chloroformlösung gegeben, bis ein Tropfen letzterer nicht mehr sofort entfärbt wurde. Ein Teil des Dibromids kristallisierte sofort aus, der Rest wurde nach Absaugen des Chloroforms i. Vak. und Waschen des Rückstandes mit eiskaltem Methanol erhalten, Ausb. 43 g. Nadeln von charakteristischem Geruch aus Methanol oder durch Sublimation, Schmp. $154-155^{\circ}$ unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (294.1) Ber. Br 54.36 Gef. Br 53.90 (Carius)

Tetrabromid: 17 g Dibromid wurden in 60 ccm Chloroform gelöst, mit einigen Tropfen Brom versetzt und auf 60° (nicht höher) erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 9.25 g Brom sehr langsam hinzugegeben; als nach mehreren Stunden die Lösung nur noch

schwach gelb erschien, wurde nach Zugabe von 60 ccm Methanol bei 0° das Tetrabromid auskristallisieren gelassen. Aus der Mutterlauge kamen bei -50° noch weitere Mengen heraus. Ausb. 17 g (65% d. Th.). Aus Methanol geruchlose Kristalle, häufig Rhomben, vom Schmp. 128°, nach Wiedererstarren unverändert.

$C_{10}H_{14}Br_4$ (453.9) Ber. Br 70.43 Gef. Br 70.44 (Carius)

Hexahydro-naphthalin III aus dem Tetrabromid: 8.5 g Tetrabromid wurden in 100 ccm Eisessig suspendiert und unter Umschütteln mit 8 g Zinkstaub versetzt. Die eintretende heftige Reaktion war nach 10 Min. beendet, während derer das Tetrabromid und der größte Teil des Zinkstaubes in Lösung gingen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp.₁₆ 85°, n_D^{20} 1.5149. Wasserstoffzahl: 0.0355 g Subst., 14.1 ccm H_2 (22°, 729 Torr Luftdruck) = 2.06 *F*. Nach dem UV-Spektrum enthält er 0.6% Tetralin. Ausb. 1.8 g (72% d. Th.).

9.10-Oxido- Δ^2 -oktahydro-naphthalin: 20 g III wurden in 1000 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform, die 2.72 g aktiven Sauerstoff enthielt, eingetragen (ber. für 1 *F* 2.39 g). Nach 15 Min. wurde dreimal mit je 500 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt und mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, die Hauptmenge des Chloroforms i. Vak. abgezogen und anschließend i. Vak. destilliert. Erhalten 16.2 g (72.5% d. Th.); Sdp.₁₁ 92–94°, Sdp.₇₃₃ 222.5°, d_4^{20} 1.0265, n_D^{20} 1.50256, M_{R_D} 43.23, ber. $C_{10}H_{14}O$, 1 *F* 42.96, EM_D + 0.27. Dumpfer, modriger Geruch.

Hydrolyse zum *trans*-9.10-Dihydroxy- Δ^2 -oktahydro-naphthalin: 7 g Oxyd in 300 ccm sehr verd. Schwefelsäure gingen bei starkem Rühren unter leichter Erwärmung allmählich in Lösung. Nach Neutralisation und Sättigen mit Kaliumcarbonat, Extraktion mit Chloroform, nach dessen Verdampfen Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther (Sdp. 60–80°). 6.15 g (78.5% d. Th.) wasserhelle Prismen, die schon an der Luft verwittern; Schmp. unscharf 68–78°. Nach zweimaliger Sublimation i. Hochvak. Schmp. 78° scharf.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.40 H 9.59 Gef. C 71.10 H 9.84

Stärkere Schwefelsäure oder 2 *n* HClO₄ geben nur geringe Mengen Glykol neben Tetralin.

Diacetylverbindung, mit Acetylchlorid in Petroläther durch 5stdg. Kochen unter Rückfluß bereit, Schmp. 144–145° aus Methanol.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.78 H 8.07

Die katalytische Hydrierung des Glykols mit Raney-Nickel in Methanol liefert quantitativ *trans*-9.10-Dihydroxy-dekalin, Schmp. 95°, nach zweimaliger Sublimation i. Hochvak., Schmp. der Diacetylverbindung 168–169°.

Oxydativer Abbau des Hexahydro-naphthalins (III)

a) Mit natriumcarbonatalkalischem Permanganat: 1 g, 4.73 g $KMnO_4$, 15 g Natriumcarbonat, 250 ccm Wasser. Erhalten 0.4 g Adipinsäure, Schmp. 151.5–152.5° (Misch-Schmp.).

b) Mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff: 3 g bei -20°, Zerstörung des Ozonids durch alkalisches Perhydrol. Erhalten 1 g Adipinsäure.

c) Mit Ozon in Eisessig: 2 g in 15 ccm Eisessig, Einleiten der berechneten Menge (1.43 g) Ozon, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von 3 ccm Perhydrol. Nach 24 Stdn. wurde das gebildete Öl aus der mit $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ alkalisch gemachten Lösung ausgeäthert und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde bei 0° kristallin. Schmp. 43° aus Petroläther. Ausb. 0.5 g. Misch-Schmp. mit nach H. Meerwein¹⁰⁾ dargestelltem Octan-dion-(2.7) 43°. Dioxim, Schmp. 157–158°, beim Vergleichspräparat ebenso. Bei allen Ozonisierungsversuchen wurde außerdem die Bildung von 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin beobachtet.

2.3;9.10-Dioxido-dekahydro-naphthalin: 1 g Hexahydro-naphthalin wurde langsam zu 125 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform, die 0.6 g

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 405, 159 [1914].

aktiven Sauerstoff enthielt (ber. für 2 Doppelbindungen 0.3 g), gegeben. Nach zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde wie üblich aufgearbeitet. Erhalten 0.8 g glänzende Blättchen vom Schmp. 86°.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.18 H 8.37

Umlagerungsversuche mit 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin (III) und anderen cyclischen Dienen mit nicht konjugierten Doppelbindungen

4 g spektroskopisch reines III wurden in 20 ccm absol. Äther gelöst und bei -70° zu einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, bereitet aus 1 g Kalium und 100 ccm Ammoniak mit einer Spur Eisen(III)-nitrat bis zur Entfärbung der blauen Lösung, gegeben. Von der sich braunrot färbenden Lösung wurde nach 5stdg. Rühren in Stickstoffatmosphäre das Ammoniak abgedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Erhalten 3.2 g Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₃ 78°, und Spuren von Polymerisationsprodukten.

Wasserstoffzahl mit PtO_2 in Eisessig: 0.06524 g Subst., 26.6 ccm H_2 (21° , 728 Torr Luftdruck) = 2.12 F , entspr. 12% Tetralin.

Dienzahl: 63.4 mg addierten 5.9 mg Maleinsäure-anhydrid, entspr. 12.7% Dien mit konjugierten Doppelbindungen. Das UV-Spektrum in n -Hexan zeigte ein breites Maximum bei 265.5–266.5 $m\mu$ ($\epsilon = 1670$).

Isotetralin (1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin), spektroskopisch rein (durchlässig bis 232 $m\mu$ herab), gab im gleichen Ansatz, der hier eine blutrote Farbe zeigte, 2.5 g Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₃ 82–84°, n_D 1.5578.

Wasserstoffzahl mit PtO_2 in Eisessig: 0.02765 g Subst., 16.2 ccm H_2 (17° , 735 Torr Luftdruck) = 3.11 F .

Dienzahl: 76.95 mg Subst. addierten 3.92 mg Maleinsäure-anhydrid, entspr. 7% Dien mit konjugierten Doppelbindungen.

Bei -20° schieden sich nach einiger Zeit Kristalle von Naphthalin aus.

Im UV-Spektrum (n -Hexan) Maxima bei 236 ($\epsilon = 3530$), 245 ($\epsilon = 3140$), 266.5 ($\epsilon = 2560$) und 274 $m\mu$ ($\epsilon = 2060$).

Δ^2 -Dihydronaphthalin, Schmp. 24.6–25°, gab im gleichen Ansatz, der eine blutrote Farbe annahm, 3.85 g festes Reaktionsprodukt, von dem i. Vak. 2.1 g (Sdp._{14.5} 91 bis 92°) überdestillierten, während 1.75 g einer gelben, honigartigen, blau fluoreszierenden und allmählich erstarrenden Masse zurückblieben. Das Destillat schmolz bei 21.5°. Mit Pikrinsäure ließ sich daraus Naphthalin als Pikrat vom Schmp. 149–150° herausholen.

Wasserstoffzahl mit PtO_2 in Eisessig: 0.03284 g Subst. in 15 ccm Eisessig, 26.8 ccm H_2 (17° , 733 Torr Luftdruck) = 4.21 F , entspr. 21% Naphthalin.

Auch das UV-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Δ^1 -Dihydronaphthalin und Naphthalin an. Ungeachtet, daß das Reaktionsprodukt ungefähr den Schmp. des Δ^2 -Dihydronaphthalins zeigt, liegt dieses nicht mehr vor, sondern besteht aus Mischkristallen von ca. 20% Naphthalin und 80% Δ^1 -Dihydronaphthalin, die, zum Vergleich aus 0.04 g Naphthalin und 0.1626 g Δ^1 -Dihydronaphthalin hergestellt, bei 20° schmolzen und mit dem Reaktionsprodukt keine Depression gaben.

Δ^1 -Dihydronaphthalin, Schmp. -8° , wurde, 1 g in 10 ccm absol. Äther gelöst, mit Kaliumamidlösung, aus 0.5 g Kalium und 100 ccm flüssigem Ammoniak mit etwas Eisen(III)-nitrat, entsprechend behandelt. Die Lösung wurde intensiv rot, erhalten 0.75 g Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₃ 92°, Schmp. 77° – fast reines Naphthalin. Außerdem geringe Mengen nicht destillierbares Polymerisationsprodukt.

Cyclohexadien-(1.4), aus 1.2.4.5-Tetrabrom-cyclohexan, spektroskopisch rein, 4 g im üblichen Ansatz ergaben sofort eine blutrote Lösung. Wegen der Flüchtigkeit der C_6 -Kohlenwasserstoffe wurde das nach 5 Stdn. abgedampfte Ammoniak durch eine mit Tetralin beschickte Waschflasche geleitet. Aus dem Tetralin wurde das Reaktionsprodukt über eine Vigreux-Kolonnen herausdestilliert. Sdp.₇₃₁ 79–88°, n_D^{20} 1.4821. Mit p -Benzochinon kein Additionsprodukt, also kein Cyclohexadien-(1.3).

Wasserstoffzahl mit PtO_2 in Eisessig: 0.0292 g Subst., 22.4 ccm H_2 (22° , 727 Torr Luftdruck) = 2.35 F , entspr. 35% Benzol; aus n_D^{20} 33% Benzol.

Im UV-Spektrum die Absorptionsmaxima des Benzols.

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4), durch wiederholte Hydrierung nach Birch erhalten, spektroskopisch rein, gab im üblichen Ansatz eine braunrote Lösung. Erhalten 4 g Kohlenwasserstoff vom Sdp._{13.5} 38–39°, n_D^{20} 1.4982, nur ganz geringe Spuren von Polymerisationsprodukten.

Wasserstoffzahl mit PtO₂ in Eisessig: 0.02548 g Subst., 16.7 ccm H₂ (22°, 737 Torr Luftdruck) = 2.76 F, entspr. 76% *o*-Xylol, aus n_D^{20} 80%. Im UV-Spektrum (*n*-Hexan) die Absorptionsmaxima des *o*-Xylols.

Dienzahl: 80.03 mg addierten 5.88 mg Maleinsäure-anhydrid, entspr. 6.48 Dien mit konjugierten Doppelbindungen = 8%.

1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalin (II): 5g *trans*-9.10-Dihydroxy-dekalin wurden mit 25 ccm *n* H₂SO₄ 5 Std. im Rohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten kamen aus der wäßrigen Phase, auf der ein dunkelbraunes Öl schwamm, 0.65 g unverändertes Diol heraus, das abfiltriert wurde. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, getrocknet, destilliert und durch nochmalige Destillation über Natrium gereinigt; es besitzt einen terpenartigen Geruch und verharzt unter Zählflüssigwerden rasch an der Luft.

Sdp. ₁₂	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	MR_D ber. C ₁₀ H ₁₄ 2F
79–80°	0.9701	1.5352	43.08	43.05
75–76° (8 mm)	0.9726	1.5322	42.74	Nametkin und Glagolewa ¹¹⁾

Wasserstoffzahl mit PtO₂ in Eisessig: 26.65 mg Subst., 10.1 ccm H₂ (23°, 735 Torr Luftdruck) = 1.98 F. Im UV-Spektrum ist ein intensives Maximum bei 236 m μ , ϵ = 13650, vorhanden. Diese Lage entspricht der Absorption anderer Kohlenwasserstoffe mit *trans*-Konstellation der Doppelbindung; 2.3-Dimethyl-butadien 226, Cholestadien-(3.5) 235 m μ , während bei *cis*-Konstellation die Absorption bei längeren Wellenlängen liegt, z. B.: Cyclohexadien-(1.3) 256, α -Terpinen 262, Cholestadien-(2.4) 275 m μ . Da das 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalin eine normale Molrefraktion besitzt (nach Nametkin und Glagolewa hätte eine nicht unbedeutende Depression vorgelegen), kann die Exaltation der Molrefraktion bei den aliphatischen Dienen, deren Lichtabsorption sich zwischen 220 und 237 m μ bewegt, nicht auf der *trans*-Konstellation beruhen. Die doppelte Störung an den ringverknüpfenden Atomen 9 und 10 läßt zwar eine Erniedrigung der Exaltation wie beim 2.3-Dimethyl-butadien erwarten ($EM_D + 0.75$ gegenüber Hexadien-(1.4) + 1.76), aber kein völliges Verschwinden voraussehen.

Reduktion von II zum $\Delta^{9.10}$ -Oktalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak: 3 g II, in 15 ccm Äther gelöst, wurden zu einer Lösung von 1 g Natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak bei –70° hinzugegeben. Wie beim Butadien tritt eine schwarze Farbe auf, allmählich bildet sich auch ein weißer Niederschlag. Nach 2stdg. Rühren unter Stickstoff wurde mit Methanol zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁₅ 80–81°, d_4^{20} 0.9160, n_D^{20} 1.4980, MR_D 43.60 (ber. 43.51). Mit Äthylnitrit und Salzsäure blaues Nitrosothlorid, $\Delta^{9.10}$ -Oktalin ebenso.

Die Wiedergabe der UV-, IR- und Raman-Spektren wird demnächst in anderem Zusammenhang erfolgen.

¹¹⁾ Das von Nametkin und Glagolewa umgesetzte Diol ist, wie die Angabe seines unscharfen Schmelzpunktes erkennen läßt, nicht rein gewesen, daher wohl die Unterschiede in den Konstanten.