Vakuumdestillation unterworfen. Der weitaus größte Teil (41 g) ging als rotes Öl bei 244° (17 mm) über.

I. 0,1232 g gaben 0,3067 CO₂ und 0,0565 H₂O.

II. 0,1440 g „ 0,3618 „ „ 0,0642 „

III. 0,1649 g „ 0,3190 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₉ S ₂	I	Gef. II	III
C.	68,78	67,89	68,52	—
H	4,95	5,13	4,99	—
S	26,26	—	—	25,58

Das Kondensationsprodukt des Diäthylmalonylchlorids mit Dimethylthianthren war ein Öl, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte.

[Neunte Abhandlung.]

Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe;

von Karl Fleischer und Fritz Siefert.¹⁾

In den vorhergehenden Arbeiten sind Indandionderivate der verschiedenartigsten cyclischen Systeme dargestellt und untersucht worden. Indandione, die sich von hydrierten Systemen herleiten, sind jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden. Es wurde daher in der vorliegenden Abhandlung unternommen, die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe zu studieren.

Bei der Einwirkung von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Tetrahydronaphthalin* sieht die Theorie die Bildung von zwei Isomeren voraus:

¹ Auszug aus der gleichnamigen Dissertation von F. Siefert, Frankfurt 1920.

Es konnte jedoch nur eine Substanz der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_2$, ein krystallisierter Körper vom Schmelzpunkt 75° , isoliert werden. Wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt dieser Substanz die Formel I zu. Sie soll demgemäß als *2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion* bezeichnet werden.

Durch hydrolytische Aufspaltung ließ sie sich in eine Säure vom Schmelzp. 120° überführen. Für dieselbe sieht die Theorie die beiden Formeln

voraus. Da die Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$ mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion trat, soll der Formel III, die eine sterische Behinderung verständlich macht, der Vorzug gegeben werden.¹⁾ Die Säure ist demnach als *Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure* zu benennen.

Durch Reduktion des Indandions vom Schmelzp. 75° wurde der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, eine bei 156° (18 mm) siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}$ erhalten. Daß diesem Kohlenwasserstoff die Formel V zukommt, geht daraus hervor, daß er sich neuerdings mit Dimethylmalonylchlorid zu einem Indandion vom Schmelzp. $148-149^\circ$ und der Zusammensetzung

¹⁾ Vgl diese Annalen 402, 57 (1913).

$C_{20}H_{24}O_2$ kondensieren läßt. Damit ist auch die Konstitution der beiden genetisch vorausgehenden Substanzen, des Indandions vom Schmelzp. 75° und seiner Spaltsäure, klargestellt. Dem zuletzt erwähnten Indandion vom Schmelzp. $148-149^\circ$ kann nur die Formel VI eines 2-Dimethyl-5-dimethyl-tetrahydronaphth-dihydrindon-4,6-dions zukommen.

Der Indandioncharakter der Substanz kommt in seiner leichten hydrolytischen Aufspaltbarkeit zum Ausdruck. Auch für die so erhaltene Säure kommen zwei Formeln in Betracht:

Die Spaltsäure von der Zusammensetzung $C_{30}H_{26}O_3$ und dem Schmelzp. 181° verleugnet gegenüber Phenylhydrazin ebenfalls ihren Ketoncharakter. Da diesem Verhalten sowohl von Formel VII wie von VIII Rechnung getragen wird, konnte eine Auswahl zwischen den beiden Formeln nicht erfolgen. Dies soll durch die Bezeichnung 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden-4(5)-isohutyryl-5(4)-carbonsäure Ausdruck finden.

Das Hydrindenindandion (Formel VI) ging bei der Reduktion in einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 105 bis 106° und der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}$

über. Ihm entspricht die Formel IX, eines 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindens:

Sowohl in dieser Substanz wie in dem zugehörigen Indandion (Formel VI) liegen Vertreter einer neuen Körperklasse vor, die aus der Kombination eines Benzolkerns mit zwei hydrierten Fünfringen und einem hydrierten Sechsring entstanden zu denken ist.

Substanzen, die aus einem Benzolkern und drei hydrierten Fünfringen, bzw. drei hydrierten Sechsringen bestehen, sind bereits bekannt. Die Stammsubstanzen dieser beiden Körpertypen (Formel X und XII) sind von Wallach¹⁾ bzw. Mannich²⁾ dargestellt worden. Derivate der Substanz X haben Freund und Fleischer³⁾ erhalten. Die beiden Verbindungen der Formel VI und IX leiten sich von einer noch unbekannten Stammsubstanz XI ab, die zwischen die beiden Typen X und XII zu stellen ist.

Sowohl das 2-Dimethyl-tetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel I), wie auch das 2-Dimethyl-5-dimethyl-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1094 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 153 (1907).

³⁾ Diese Annalen **414**, 28 (1918) (In Gemeinschaft mit E. Gofferté).

tetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dion (Formel VI) sind dem oxydativen Abbau unterworfen worden. Die erste Substanz lieferte hierbei eine Säure vom Zersetzungspunkt 217°. Ihre Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$ entspricht der einer *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* (Formel XIII).

Bei der Oxydation ist lediglich ein Abbau des hydrierten Sechsrings erfolgt.

Der Abbau des Hydrindenindandions (Formel VI) ließ sich bis zu einer weiter fortgeschrittenen Oxydationsstufe verfolgen. Es wurde als letztes Abbauprodukt *Mellithsäure* (Formel XV) gefunden. Als Zwischenprodukt, dessen Isolierung einen Einblick in den Mechanismus des Reaktionsverlaufes gewährt, wurde eine Säure vom Zersetzungspunkt 277° gewonnen. Ihre Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_{10}$ entspricht der Formel XIV, einer *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure*.

Im Gegensatz zur eben behandelten Methylreihe sind bei der Einwirkung von *Diäthylmalonylchlorid* auf *Tetrahydronaphthalin* beide von der Theorie vorausgesehenen Isomere aufgefunden worden:

Beide Substanzen waren fest. Sie schmolzen bei 118° bzw. bei $54-55^{\circ}$ und besaßen beide die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_2$. Die Entscheidung, wie die beiden Konstitutionsformeln auf diese beiden Substanzen zu verteilen sind, ließ sich dadurch leicht treffen, daß das bei 118° schmelzende Isomere bei der Oxydation *Pyromellithsäure* (Formel XVIII) lieferte.

Daher ist ihm die Formel XVI zuzuschreiben und dasselbe als *2-Diäthyl-tetrahydronaphth- β,β -indan-1,3-dion* anzusprechen. Damit ist auch die Konstitution des anderen Isomeren, des *2-Diäthyl-tetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions* (Formel XVII) festgelegt. Es wurde aber trotzdem versucht, durch Abbau dieses Körpers einen direkten Konstitutionsbeweis zu erbringen. Die Oxydation lieferte aber keine Mellophansäure (Formel XX), die bei völligem Abbau des Indandions zu erwarten gewesen wäre, sondern blieb bei einem Zwischenprodukt, einer bei $174-176^{\circ}$ schmelzenden Säure der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$ stehen. Diese Zusammensetzung weist auf das Vorliegen der *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* hin (Formel XIX).

Sie ist ein höheres Homologes der bei 217° schmelzenden Säure der Formel XIII.

Die Kondensation des Diäthylmalonylchlorids mit Tetrahydronaphthalin bevorzugt in augenfälliger Weise die Bildung des α,β -Indandions, welches in der ungefähr dreifachen Menge wie sein Isomeres auftritt, eine Beobachtung, die übereinstimmt mit dem Befund in der Methylreihe, wo nur das Auftreten des α,β -Indandions beobachtet werden konnte.

Bei den Versuchen, die beiden isomeren Indandione (Formel XVI und XVII) mit Alkali aufzuspalten, lieferte nur das 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel XVII) eine wohl definierte, bei $134-135^{\circ}$ schmelzende Spaltsäure der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O_3$. Ähnlich, wie bei der Methylreihe bereits dargetan, sind für diese Spaltsäuren je nach der Stelle, wo die Ringsprengung erfolgt ist, zwei Formeln in Betracht zu ziehen:

Da die Säure, offenbar infolge sterischer Hinderung, sich mit Phenylhydrazin nicht vereinigte¹⁾, wäre der Formel XXI der Vorzug zu geben. Sie wäre demnach als *Tetrahydronaphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure* zu bezeichnen.

Die Reduktion führte bei beiden Indandionen zu den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen:

Das Reduktionsprodukt des β,β -Indandions war das bei 49° schmelzende *2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -hydrinden* (Formel XXIII), das aus dem α,β -Indandion entstehende *2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden* (Formel XXIV) war ein bei $163\text{--}165^\circ$ (12 mm) siedendes, farbloses Öl. Beide Kohlenwasserstoffe hatten die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$.

Weniger geeignet zur Indandionsynthese wie das Tetrahydronaphthalin erwies sich das *Dihydronaphthalin*. Es wurde bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf diesen Kohlenwasserstoff in geringer Menge ein bei $99\text{--}101^\circ$ schmelzender Körper erhalten, dessen Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ auf das Vorliegen eines Dihydronaphthdiäthylindandions hinweist. Auch hier sieht die Theorie wieder zwei Formeln voraus:

¹⁾ Vgl. diese Annalen 402, 57 (1913).

Eine Auswahl konnte jedoch infolge Materialmangels nicht getroffen werden.

Ein weiterer partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoff, der in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde, ist das *Tetrahydroacenaphthen*. Dieser Kohlenwasserstoff ist zuerst vom Bamberger und Lodter¹⁾ hergestellt worden. Seine Konstitution ist bisher analog der des Tetrahydronaphthalins (Hydrierung nur eines aromatischen Kerns) angenommen worden,

XXVII.

ohne daß jedoch hierfür ein exakter Beweis erbracht worden wäre. Ein solcher ist in der vorliegenden Arbeit gelungen und soll weiter unten behandelt werden; doch sei obige Konstitution für die nun folgenden Entwicklungen einstweilen vorweggenommen.

Die Theorie sieht voraus, daß bei der Einwirkung von substituierten Malonsäurechloriden auf diesen Kohlenwasserstoff zwei isomere Indandione entstehen:

XXVIII.

XXIX.

Sowohl bei der Einwirkung des Dimethyl- wie des Diäthylmalonylchlorids konnte jedoch nur das Auftreten von je *einem* Indandion beobachtet werden. Die Substanz der Methylreihe schmolz bei 105–106° und besaß die Zusammen-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3076 (1887).

setzung $C_{17}H_{18}O_2$, eines Dimethyltetrahydroacenaphthin-dandions, das Kondensationsprodukt der Äthylreihe schmolz bei 88—89°. Seine Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2$ entsprach dem Typus eines Diäthyltetrahydroacenaphthindandions.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, kann die Frage der Konstitution dieser Indandione durch oxydativen Abbau nicht der Entscheidung zugeführt werden. Nichtsdestoweniger dürften in den beiden oben genannten Indandionen Vertreter des durch Formel XXIX dargestellten Typus zu sehen sein. Diese Ansicht gründet sich auf folgende Tatsachen: die Äthylenbrücke des Acenaphthens dirigiert neu eintretende Substituenten in die para-Stellung, wie die Bildung des Nitro-, Brom- und Acetylacenaphthens zeigt. Bei der Einwirkung von Dimethyl- bzw. Diäthylmalonylchlorid auf Acenaphthen werden sogar unter Ringschließung beide para-Stellungen dieses Kohlenwasserstoffs substituiert.¹⁾ Im vorliegenden Falle, wo der eine Benzolkern seines aromatischen Charakters durch Hydrierung beraubt ist (Formel XXVII) und demgemäß die Einführung eines Substituenten nach der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht vor sich gehen kann, darf wohl angenommen werden, daß wenigstens ein Chloratom des Säurechlorids mit einem zur Brücke in para-Stellung befindlichen Wasserstoffatom in Reaktion treten wird. Das zweite Chloratom kann dann nur mit dem in Stellung 4 befindlichem Wasserstoffatom als Salzsäure austreten, und es entstehen dann vom Typus XXIX sich herleitende Substanzen.

Diese Annahme steht auch im Einklang mit den beim Tetrahydronaphthalin gemachten Erfahrungen. Es konnte dort, wie oben genauer ausgeführt, bewiesen werden, daß auch bei diesem, dem Tetrahydroacenaphthen ähnlich gebauten Gebilde, die größte Neigung besteht, die Angliederung des Indandionringes vizinal zum hydrierten Kern zu vollziehen.

¹⁾ Freund u. Fleischer, diese Annalen 373, 301 (1910); 399, 191 (1913); 402, 59 (1913).

Auf Grund dieser Überlegungen soll dem Indandion vom Schmelzpt. 105—106° die Formel XXX, dem Indandion vom Schmelzpt. 88—89° Formel XXXI zuerteilt werden.

Die Substanzen sind demnach als 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion, bzw. 2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion zu benennen.

Die zum Konstitutionsbeweis herangezogene Analogie mit der Tetrahydronaphthalinreihe findet auch in folgender Schmelzpunktsregelmäßigkeit ihren Ausdruck. In beiden Reihen schmelzen die Methylabkömmlinge der α,β -Indandione etwa 20° höher als die entsprechenden Äthylderivate.

	Methyl- verbindungen	Äthyl- verbindungen
Tetrahydronaphthalin-Reihe	75°	54—55°
Tetrahydroacenaphthen-Reihe	105—106°	88—89°

Das Indandion der Formel XXX lieferte bei der Oxydation unter Abbau der beiden hydrierten, sauerstofffreien Ringe und Erhaltung des Indandionringes die Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure (Formel XXXII) vom Schmelzpt. 245° und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_6$.

Das analoge Indandion der Äthylreihe lieferte bei der gleichen Operation das höhere Homologe der eben genannten Tricarbonsäure, die *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXIII) vom Schmelzpunkt 188—190° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_8$. Daneben konnte aber in diesem Falle durch Isolierung der *Benzolpentacarbonsäure* (Formel XXXIV) ein weiter gehender Abbau festgestellt werden.

Aus diesen Abbaureaktionen kann, wie oben schon bemerkt, ein Schluß auf die Konstitution der beiden Indandione nicht gezogen werden, da sowohl Abkömmlinge vom Typus XXVIII wie XXIX Polycarbonsäuren dieser Zusammensetzung liefern können. Hingegen erscheinen die vollzogenen Abbaureaktionen von Wichtigkeit für die Festlegung der Konstitution des *Tetrahydroacenaphthens*. Es kann nämlich aus der Isolierung der beiden Tricarbonsäuren (Formel XXXII und XXXIII)¹⁾ mit Sicherheit geschlossen werden, daß bei der Hydrierung des Acenaphthens ein Benzolkern *intakt* geblieben ist, daß

¹⁾ Desgleichen aus der Isolierung der Benzolpentacarbonsäure.

also dem Tetrahydroacenaphthen die oben schon vorweg genommene Formel XXVII zuzuerkennen ist. Dies scheint auch aus dem Grunde bemerkenswert, weil es, wie in vorliegender Arbeit versucht wurde, wegen der großen Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs nicht möglich war, denselben zu faßbaren Produkten abzubauen, und so eine direkte Konstitutionsbestimmung durchzuführen.¹⁾

Beide aufgefundenen Tetrahydroacenaphthdialkylindandione ließen sich glatt zu den entsprechenden Hydrinden reduzieren. So wurde das 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden (Formel XXXV) als farbloses Öl vom Siedep. 173—175° (13 mm) und der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}$, und das 2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden (Formel XXXVI) als farbloses Öl vom Siedep. 190—195° (16 mm) und der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}$ erhalten.

Es ist schließlich noch das Verhalten des *Tetrahydrodiphenyls* bei der Indandionsynthese geprüft worden.

¹⁾ Es wurde versucht, sowohl durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr, als auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat den Kohlenwasserstoff in Hemimellithsäure überzuführen,

dabei wurden jedoch nur kohlige, bzw. geringe Mengen öligere Produkte erhalten.

Die Formel dieses Kohlenwasserstoffs soll hier in folgender Weise:

XXXVII.

dargestellt werden, da die Lage der Doppelbindung des hydrierten Kerns noch nicht festgelegt worden ist.

Bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf diesen Kohlenwasserstoff sieht die Theorie die Bildung zweier Substanzen der Formeln XXXVIII und XXXIX voraus:

XXXVIII.

XXXIX.

Es konnte jedoch nur die Bildung von einer Substanz der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2$, eines bei 88° schmelzenden Körpers beobachtet werden. Demselben kommt die Formel des *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions* (Formel XXXVIII) zu; denn er lieferte bei der Oxydation *Trimellithsäure* (Formel XLI).

XL.

XLI.

Als Zwischenprodukt wurde hierbei die *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-5-carbonsäure* (Formel XL) isoliert, die schon früher von Fleischer in Gemeinschaft mit Melber¹⁾ durch Oxydation des Benz-2-diäthyl-5-methyl-indan-1,3-dions (Formel XLII) erhalten worden ist.

XLII.

Die Aufspaltung des Indandions vom Schmelzp. 88° (Formel XXXVIII) verlief insofern etwas abweichend von den bisher beobachteten derartigen Reaktionen, als dabei nicht eine, sondern *zwei* isomere Spaltsäuren von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_3$ auftraten, für die die Theorie der beiden Formeln XLIII und XLIV voraussieht:

XLIII.

XLIV.

Wie diese beiden Formeln auf die zwei bei 198° bzw. 98—100° schmelzenden Säuren zu verteilen sind, konnte nicht ermittelt werden. Sie mögen als α - bzw. β -Benzol-1(2)-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-2(1)-carbonsäuren bezeichnet werden.

Auch in dieser Reihe gelang die glatte Überführung des Indandions (Formel XXXVIII) in den zugrundeliegenden, als Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylhydrinden (Formel XLV) zu benennenden Kohlenwasserstoff, ein bei 220° (27 mm) siedendes farbloses Öl der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}$.

XLV.

¹⁾ Melber, Dissert. Frankfurt 1917, S. 19. Vgl. die vorstehende siebente Abhandlung.

Versuchsteil.

I. Indandionderivate des Tetrahydronaphthalins.

A. Methylreihe.

Kondensation von Tetrahydronaphthalin mit Dimethylmalonylchlorid.

Man löst 44,0 g Tetrahydronaphthalin¹⁾ und 56,3 g Dimethylmalonylchlorid²⁾ ($\frac{1}{3}$ Mole) in 150 g Schwefelkohlenstoff und kühlt in einer Kältemischung ab. Hierauf trägt man in das in einem geräumigen Kolben befindliche Reaktionsgemisch 90 g Aluminiumchlorid in größeren Portionen ein, wodurch eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ausgelöst wird. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung. Dann zersetzt man mit Eis und schickt etwa 1 Stunde lang einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsprodukt hindurch, der Schwefelkohlenstoff und unveränderte Ausgangsmaterialien übertreibt.³⁾ Der Kolbenrückstand wird ausgeäthert, die Ätherlösung von Verunreinigungen abfiltriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Zweckmäßig nimmt man das nun folgende Verdampfen des Äthers gleich in dem Anschützkolben vor, in welchem der Rückstand nachher der Vakuumdestillation unterworfen werden soll. Vor Herstellung des Vakuums wird jedoch der im Kolben verbliebene Rückstand zur Entfernung von geringen, im dicken Öl eingeschlossenen Äthermengen mit freier Flamme erhitzt, bis die Temperatur der übergelenden Dämpfe 160° beträgt. Auf diese

---

¹⁾ Zu den Versuchen wurde technisches Tetrahydronaphthalin (Tetralin) verwendet.

²⁾ Dasselbe wurde von der Firma E. Merck gütigst zur Verfügung gestellt.

³⁾ Gelegentlich eines Versuches gingen schließlich mit den Wasserdämpfen auch geringe Mengen Naphthalin über.

Weise läßt sich das lästige Aufschäumen während der Vakuumdestillation hintanhaltend.¹⁾ Das Kondensationsprodukt beginnt bei 30 mm Druck bei 210° als schweres gelbes Öl überzudestillieren. Nachdem bei 260° die Hauptmenge übergegangen ist, und das Öl eine rötliche Farbe annimmt, unterbricht man die Destillation und gießt das Destillat aus. Es erstarrt nach wenigen Stunden zu einer geruchlosen, gelben Masse. Die Ausbeute betrug bei mehreren in gleicher Weise angestellten Versuchen stets 50 g. Man löst die Substanz in kochendem 96prozentigem Alkohol, woraus sich beim Abkühlen ein dicker, weißer Krystallbrei abscheidet. Abgesaugt und auf Ton gebracht, beträgt die Ausbeute 27 g an reiner, weißer Substanz vom Schmelzp. 75°. In diesem Körper liegt das 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel I) vor. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man noch weitere 8 g²⁾. Zum Umkrystallisieren hat sich auch Ligroin als sehr zweckmäßig erwiesen.

- I. 0,2037 g gaben 0,5872 CO₂ und 0,1292 H₂O.
 II. 0,2058 g „ 0,5967 CO₂ „ 0,1285 H₂O.
 III. 0,1479 g „ 0,4280 CO₂ „ 0,0967 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O ₂	I	Gef. II	III
C	78,90	78,62	79,07	78,93 .
H	7,07	6,93	6,98	7,31

Aufspaltung des 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions.

1 g Indandion (Schmelzp. 75°) wird mit 5 ccm Kalilauge (1:1) so lange unter Kochen eingeengt, bis sich unter Knattern ein gelbliches, auf der stark alkalischen

¹⁾ In ähnlicher Weise wurde diesbezüglich auch bei den noch zu beschreibenden Kondensationen verfahren.

²⁾ Nach völligem Verjagen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge verblieb ein dickes, gelbes Öl, das der Vakuumdestillation unterworfen, bei stetig steigender Temperatur überging und auch nach monatelangem Stehen nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigte.

Flüssigkeit schwimmendes Kalisalz der durch Aufspaltung entstandenen Säure bildet. Dasselbe wird nach dem Abgießen der starken Lauge in Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Salzsäure zunächst eine milchige Trübung hervorgerufen, die sich nach einigem Stehen zu einer halbfesten, an der Wandung des Gefäßes haftenden Masse zusammenballt. Nach dem Lösen in Ligroin¹⁾ scheiden sich weiße, mikroskopische Nadelchen ab, die sich in Form von Krusten an der Wandung des Gefäßes absetzen. Aus 3 g Indandion wurde etwa 1 g Säure erhalten. Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 120°. In dieser Substanz liegt die *Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure* (Formel III) vor.

0,2150 g gaben 0,5790 CO₂ und 0,1424 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₈ O ₃	Gef.
C	73,14	73,45
H	7,37	7,41

Beim Versuche, die Säure mit Phenylhydrazin zu kondensieren, wurde die unveränderte Säure wiedergewonnen.

Reduktion des 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions.

Zu 160 g granuliertem, amalgamiertem, in einem 1¹/₂ l-Rundkolben befindlichen Zink²⁾ werden 20 g des Indandions (Schmelzp. 75°) hinzugefügt und mit 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen. Das Gemisch wird auf einem Babetrichter zu gelindem Sieden erhitzt. Während der Dauer des Versuches wird durch zeitweises Hinzufügen von etwas Säure dafür gesorgt, daß eine lebhafte Wasserstoffentwicklung bestehen bleibt. Insgesamt werden 750 ccm Salzsäure verbraucht. Das Fort-

¹⁾ Aus zu wenig Lösungsmittel hat die Säure die Neigung, sich ölig abzuschcheiden.

²⁾ Die Amalgamierung des Zinks wurde nach Clemmensen Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913), vorgenommen.

schreiten der Reaktion macht sich dadurch kenntlich, daß die gelbe Schicht des geschmolzenen Körpers langsam eine hellere Farbe annimmt. Nach vierzehnstündigem Kochen hebt man die Ölschicht vorsichtig im Scheidetrichter ab, spült Kolben und Scheidetrichter mit etwas Äther nach und trocknet über geschmolzenem Chlorkalcium.¹⁾ Nach Verdampfen des Äthers wird der fast farblose Rückstand über Natrium im Vakuum destilliert. Bei 140° beginnend, destilliert die Hauptmenge des 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrindens (Formel V) als wasserhelles, leicht bewegliches Öl von schwach petrolartigem Geruch bei 156° (18 mm) über (12,3 g). Im Kolben blieb nahezu kein Rückstand. Ausbeute 70 Proz. der Theorie.

I. 0,1852 g gaben 0,6152 CO₂ und 0,1652 H₂O.

II. 0,1527 g „ 0,5046 CO₂ „ 0,1394 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₂₀	I	II
C	89,93	90,60	90,12
N	10,07	9,98	10,21

$d_{18}^0 = 0,968_5$

$n_D = 1,5320$

Molekularrefraktion: Ber. für C₁₅H₂₀ $\bar{v}^3$ 63,675 Gef. (Lorenz-Lorentz) 64,22

Kondensation von 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden mit Dimethylmalonylchlorid.

Ein Gemisch von 20,0 g Kohlenwasserstoff (0,1 Mol) und 25,5 g Dimethylmalonylchlorid (0,15 Mol) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mittels 37 g Aluminiumchlorid, das innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde portionsweise in das Gemisch eingetragen wurde, zur Kondensation gebracht. Gegen Ende wurde die Reaktionsmasse breiig. Sodann wurde auf dem Wasserbade 2 $\frac{1}{2}$ Stunden bis zum Aufhören der

¹⁾ Es ist unzweckmäßig, den gesamten Kolbeninhalt auszuäthern, da der Äther in der stark salzsauren Chlorzinklösung in hohem Grade löslich ist. Auch das Abtreiben des Kohlenwasserstoffs aus der Reaktionsflüssigkeit ist wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht durchführbar.

Salzsäureentwicklung erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und treibt mit Wasserdampf Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretenes Dimethylmalonylchlorid über. Das Gewicht des nicht flüchtigen Kolbenrückstandes, der beim Erkalten zu einer braunen, spröden, amorphen Masse von muscheligem Bruche erstarrte, betrug 32 g. Durch Umlösen aus absolutem Alkohol kann man den Körper krystallinisch erhalten. Jedoch läßt sich durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle eine Entfärbung der Substanz nicht erzielen. Das Filtrat schied vielmehr zunächst eine stark braungefärbte, krystallinische Bodenschicht (3,3 g) ab, die, nochmals umkrystallisiert, bei 146—148° schmolz. Die auf diese Fraktion folgende Abscheidung bestand aus gelbgefärbten Krystallen (7,5 g), die, ein zweites Mal umkrystallisiert, bei 148—149° schmolzen und den gleichen Körper, jedoch in reinerer Form repräsentierten. Die Mutterlaugen lieferten noch weitere 2 g verunreinigten Materials. Die Farbe des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions (Formel VI) blieb trotz wiederholten Umkrystallisierens hellgelb.

Das Analysenmaterial wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

- I. 0,2060 g gaben 0,6063 CO₂ und 0,1521 H₂O.
 II. 0,1862 g „ 0,5520 CO₂ „ 0,1328 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₄ O ₂	Gef.	
		I	II
C	81,03	80,34	80,86
H	8,17	8,26	7,98

Aufspaltung des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

Je 1 g Indandion (Schmelzp. 148—149°) wurde im Reagenzrohr mit 5 ccm Kalilauge (1:1) ohne Rückflußkühlung so lange gekocht, bis sich ein Kalisalz als fester Klumpen abschied. Es wurde noch eine Minute im Sieden erhalten, dann die starke Lauge abgegossen, der Klum-

pen in Wasser gelöst und von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure schieden sich weiße Flocken ab. Aus 2 g angewandter Substanz wurden 1,6 g der rohen Spaltsäure gewonnen. Die 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -hydrinden-4(5)-isobutyryl-5(4)-carbonsäure (Formel VII und VIII) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie krystallisiert aus Chloroform in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln (0,7 g) und schmilzt unter kurzem vorherigem Erweichen bei 181°.

0,1723 g gaben 0,4835 CO₂ und 0,1270 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	76,38	76,53
H	8,30	8,25

Bei dem Versuche, die Ketogruppe mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, wurde die Säure unverändert zurückerhalten.

Reduktion des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

5 g des Indandions (Schmelzp. 148—149°) wurden mit 40 g granuliertem, amalgamiertem Zink¹⁾ und 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), wozu im Laufe des Versuchs noch weitere 100 ccm portionsweise hinzugefügt wurden, am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz schmolz nach und nach zusammen und war in dieser Form der Reduktion leicht zugänglich. Nach mehrstündiger Einwirkung schieden sich im oberen, kälteren Teil des Gefäßes lange, weiße Nadeln, von der reduzierten Substanz herrührend, ab. Nach 10stündigem Kochen erstarrte das Reaktionsprodukt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch Verunreinigungen hellgrau gefärbt war. Sie wurde auf Ton abgepreßt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrinden (Formel IX) bildete weiße, mikroskopische Prismen, die

¹⁾ Clemmensen, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913).

nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 105—106° schmolzen.

- I. 0,1967 g gaben 0,6425 CO₂ und 0,1779 H₂O.
 II. 0,1325 g „ 0,4342 CO₂ „ 0,1258 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₀ H ₂₈	I	II
C	89,48	89,08	89,36
H	10,52	10,12	10,63

Die Substanz ist in kaltem Methylalkohol schwer, leicht in Aceton, Ligroin und Äther löslich.

Oxydation des 2-Dimethyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions unter Druck.

1 g des Indandions (Schmelzp. 75°) wurde mit 3 g rauchender Salpetersäure und 1,5 g Wasser im Bombenrohr 6 Stunden auf 120° und weitere 18 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach dem Öffnen aus einer klaren, grünen Flüssigkeit. Über Nacht setzten sich an den Rohrwandungen Drusen weißer Krystalle ab. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser herausgespült und auf dem Wasserbade stark eingengt. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wurde scharf abgesaugt und auf Ton gebracht. Das Filtrat hinterließ nach dem völligen Eindunsten geringe Mengen eines öligen Rückstandes. Die feste Substanz krystallisierte aus Wasser, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich war, in langen, feinen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war die Säure rein weiß und schmolz unter kurzem vorherigem Erweichen bei 217° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1848 g gaben 0,4037 CO₂ und 0,0591 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₆	Gef.
C	59,52	59,58
H	3,85	3,57

Sowohl Herkunft, wie Zusammensetzung, Löslichkeit und Krystallform weisen auf die von Freund und

Fleischer¹⁾ vor einigen Jahren erhaltene *Benz-2-dimethyl-indan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* (Formel XIII) hin. Der Schmelzpunkt der früher beschriebenen Verbindung ist allerdings bei 229—233° angegeben worden. Ob diese Differenz auf einen verschiedenen Reinheitsgrad oder eine verschiedene Schnelligkeit beim Erhitzen zurückzuführen ist, konnte mangels eines Vergleichspräparates nicht festgestellt werden.

Oxydation des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

1 g Indandion (Schmelzp. 148—149°) wurde mit 3 g rauchender Salpetersäure und 1,5 g Wasser im Einschlußrohr unter langsamen Anheizen 24 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen war der Inhalt vollkommen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich nur schwer mit heißem Wasser herausspülen ließ. Der gesamte Rohrinhalt wurde fast zur Trockene eingeengt, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen; die schwerlösliche Krystallmasse wurde in einer reichlichen Menge kochenden Wassers aufgenommen. Noch in der Wärme schieden sich gelbliche, zentrisch gelagerte Nadeln aus. Beim Erkalten erstarrte der ganze Gefäßinhalt zu einem dicken Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen. Die Substanz (0,3 g) begann bei 260° zu sintern und sich zu bräunen, um bei 277° unter Zersetzung durchzuschmelzen. Die Analyse des Körpers, der von gelblicher Farbe mit einem grünen Stich war und sich als stickstofffrei erwies, weist auf die *Benz-2-dimethyl-indan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure* (Formel XIV) hin.

0,0945 g gaben 0,1807 CO₂ und 0,0278 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₀ O ₁₀	Gef.
C	52,42	52,02
H	2,88	3,29

Das Filtrat dieser Substanz wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt. Auf Zusatz von rauchender

¹⁾ Diese Annalen 399, 208 (1913).

Salpetersäure schied sich rasch ein weißer krystallinischer Körper aus, der, dreimal in wenig Wasser gelöst und durch rauchende Salpetersäure wieder gefällt, schließlich bei 285° unter Aufschäumen und Zersetzung schmolz. Die Substanz wurde sowohl durch Vergleichung mit einem aus mellithsaurem Natrium¹⁾ hergestellten Präparat von Mellithsäure, sowie durch die Euchronreaktion und Analyse als Mellithsäure (Formel XV) identifiziert (0,3 g).

Zur Analyse wurde das Material bei 110° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1225 g gaben 0,1911 CO₂ und 0,0235 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₆ O ₁₂	Gef.
C	42,10	42,54
H	1,76	2,14

B. Äthylreihe.

Darstellung von Diäthylmalonylchlorid.

Bei der Darstellung des zu den folgenden Versuchen benötigten Diäthylmalonylchlorids haben wir uns der nachstehend beschriebenen Arbeitsbedingungen bedient:

Man mischt 36,2 g Diäthylmalonsäure mit 100 g Phosphorpentachlorid²⁾ in einem kurzhalsigen, mit Steigrohr versehenem Kolben von 200 ccm Inhalt. Sobald die Reaktion beginnt, kühlt man mit Wasser. Unter starker Salzsäureentwicklung wird das Gemisch flüssig. Nach einstündigem Stehen erwärmt man noch 1½ Stunden auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist. Unter Anwendung eines Linnemannschen Fraktionieraufsatzes wird nun das Produkt aus demselben Kolben fraktioniert. Man fängt folgende Fraktionen auf: I. bis 130°, II. von 130—160°, III. von 160—200°. Es ver-

¹⁾ Durch elektrolitische Oxydation von Kohle gewonnen. Für die Überlassung dieses Präparats sind wir den Herren Prof. Dr. Lorenz und Dr. Hausmann zu Dank verpflichtet.

²⁾ Diese Mengen wurden gewählt, um das lästige Abwägen des Phosphorpentachlorids, das in der 1½fachen theoretisch erforderlichen Menge vorhanden sein soll, zu vermeiden.

bleibt nur ein geringer, brauner Rückstand. Alle drei Fraktionen sind farblos. Es wird nun unter Anwendung eines etwas kleineren Rundkölbchens, jedoch unter Beibehaltung des Linnemannschen Fraktionieraufsatzes, nochmals in der Weise fraktioniert destilliert, daß man aus Fraktion I die flüchtigen Bestandteile bis 130° abtreibt und zu dem Rückstand Fraktion II hinzufügt, und nun die flüchtigen Anteile bis 160° entfernt. Wenn man jetzt noch die dritte Fraktion hinzufügt und weiter destilliert, steigt die Temperatur rasch in die Höhe, um bei $194\text{--}195^{\circ}$ konstant zu bleiben, bei welcher Temperatur das reine *Diäthylmalonylchlorid* als farblose Flüssigkeit überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 32 g gleich 72,5 Proz. der Theorie.

Kondensation von Tetrahydronaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

44,0 g Tetrahydronaphthalin und 65,7 g Diäthylmalonylchlorid ($\frac{1}{3}$ Mole) wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben in der Kälte portionsweise so lange mit Aluminiumchlorid versetzt, bis ein neuerlicher Zusatz keine nennenswerte Reaktion mehr hervorrief. Bei einem Ansätze waren hierzu 83 g, bei einem zweiten 114 g Aluminiumchlorid erforderlich. Es wurde nun auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung erhitzt. Hierauf wurde das braune, breiige Reaktionsprodukt durch Zugabe von Eis zersetzt. Ein Wasserdampfstrom trieb neben Schwefelkohlenstoff geringe Mengen der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien über. Sobald sich im Kühler eine weiße, feste Masse abschied, wurde die Destillation unterbrochen, der Kolbenrückstand nach dem Erkalten ausgeäthert und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage abdestilliert und daran anschließend eine Vakuumdestillation des ver-

bliebenen Rückstandes ausgeführt¹⁾. Von 210° (15 mm) beginnend, ging unter langsamem Ansteigen des Thermometers ein gelbes Öl über. Als die Temperatur auf 260° gestiegen war und sich das Destillat rötlich färbte, wurde die Destillation unterbrochen und die Vorlage entleert. Das Destillat erstarrte über Nacht zu einer gelblichen wachsartigen Masse (63 g). Zur Entfernung öligter Beimengungen wurde das Material mit wenig absolutem Alkohol in der Kälte digeriert und die ungelöst verbliebene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse abgesaugt und auf Ton abgepreßt (53 g). Der unscharfe Schmelzpunkt dieses Materials — es begann bei 60° zu erweichen, war aber erst bei 105° durchgeschmolzen — wies darauf hin, daß keine einheitliche Substanz vorlag.

Die gesamte Substanzmenge wurde daher in absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich im Laufe von mehreren Stunden das 2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -indan-1,3-dion (Formel XVI) in großen, wasserhellen Prismen aus, die, nochmals umkrystallisiert, bei 118° schmolzen (10 g).

- I. 0,1180 g gaben 0,3469 CO₂ und 0,0786 H₂O.
 II. 0,1640 g „ 0,4773 CO₂ „ 0,1137 H₂O.
 III. 0,1212 g „ 0,3522 CO₂ „ 0,0839 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₂	I	II	III
C	79,64	80,17	79,37	79,25
H	7,87	7,45	7,74	7,74

Die Substanz ist in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, etwas weniger leicht in kaltem Ligroin und Eisessig, in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

In den Mutterlaugen dieses Indandions (Schmelzp. 118°) ist das 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel XVII) enthalten, welches sowohl in Alkohol, wie auch

¹⁾ Auch hier wurden die letzten Reste von Äther vor dem Evakuieren durch Erhitzen mit freier Flamme aus der dicklichen, öligen Masse entfernt.

den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und daher leicht von seinem Isomeren getrennt werden konnte. Die alkoholischen Mutterlängen des ersten Indandions mußten beinahe vollständig eingedunstet werden, worauf das zweite Indandion in Form von gelblichen, großen, fächerartig angeordneten Krystallen erstarrte (43 g). Zum Umkrystallisieren wurde in wenig heißem 96 prozentigem Alkohol gelöst. Die nach dem Abkühlen, besonders nach Animpfen und Anreiben sich rasch vermehrende Krystallisation, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, wurde abgesaugt und auf Ton gebracht (27 g). Aus der Mutterlauge ließen sich noch einige Gramm weniger reiner Substanz isolieren.¹⁾ Die analysenreine Substanz schmolz bei 54—55°.

I. 0,2057 g gaben 0,5994 CO₂ und 0,1438 H₂O.

II. 0,2144 g „ 0,6231 CO₂ „ 0,1491 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₀ O ₂	Gef.	
		I	II
C	79,64	79,47	79,26
H	7,87	7,82	7,78

Die Substanz ist in Aceton, Ligroin, Äther und absolutem Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, weniger leicht in 96prozentigem Alkohol und Methyalkohol.

Aufspaltung des 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions.²⁾

1 g Indandion (Schmelzp. 54—55°) wurde im Reagenzrohr in der schon beschriebenen Weise mit Kalilauge (1:1) behandelt, bis das entstandene Kaliumsalz sich zusammen-

¹⁾ Beim Eindunsten der Mutterlauge blieb ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum destilliert, bei stetig steigender Temperatur überging; das Destillat zeigte auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

²⁾ Der Versuch, aus dem 2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -indan-1,3-dion vom Schmelzp. 118° eine Spaltsäure darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wurde ein halbfester Körper erhalten, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde und sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln ölig abschied.

ballte. Es wurde in Wasser gelöst, von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und dieses nochmals der Schmelze unterworfen. Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fiel auf Zusatz von Salzsäure die Spaltsäure zuerst ölig aus. Beim Stehen über Nacht klärte sich die milchige Trübung der überstehenden Flüssigkeit, und das abgeschiedene Produkt nahm halbfeste Konsistenz an. Der lufttrockne Körper wurde durch längeres Kochen in Ligroin gelöst. Beim Abkühlen des Lösungsmittels fiel die Säure schnell und reichlich in weißen, feinen Krystallen aus, die sich unter dem Mikroskop als langgestreckte, beiderseits zugespitzte Platten darboten. Bei 133° begann die *Tetrahydronaphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure* (Formel XXI) zu erweichen, um bei 134–135° durchzuschmelzen.

0,1146 g gaben 0,3133 CO₂ und 0,0868 g H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₂ O ₃	Gef.
C.	74,40	74,56
H	8,09	8,47

Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Phenylhydrazin wurde nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Essigsäure die Säure unverändert zurückerhalten.

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dions.

10 g Indandion (Schmelzp. 118°) wurden mit 80 g granuliertem, nach Clemmensen amalgamiertem Zink und 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die angegebene Menge Salzsäure wurde nicht auf einmal angewandt, sondern nach und nach portionsweise im Laufe des Versuchs hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt war nach dem Erkalten des Kolbeninhalts fest und von öligen Beimengungen durchsetzt. Es wurde nach der Scheidung von der salzsauren Lösung durch Digerieren mit kaltem absolutem Alkohol von den öligen Bestandteilen befreit. Der krystallinische Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und von metallischen Verunreinigungen abfiltriert. Der

Kohlenwasserstoff, in welchem das 2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -hydrinden (Formel XXIII) vorliegt, schied sich in weißen, langen Nadeln vom Schmelzp. 49° ab (4 g).

I. 0,1749 g gaben 0,5729 CO_2 und 0,1618 H_2O .

II. 0,2238 g „ 0,7348 CO_2 „ 0,2094 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}$	I	II
C	89,40	89,33	89,54
H	10,60	10,35	10,47

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions.

Zur Reduktion des Indandions (Schmelzp. $54-55^{\circ}$) wurden auf 20 g Substanz 160 g amalgamierter Zinkspäne und 250 ccm portionsweise zugesetzte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) verwendet. Nach 14 stündigem Kochen wurde das entstandene Öl im Scheidetrichter abgehoben, die an den Gefäßwandungen haften gebliebenen Substanzreste in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit der abgehobenen Ölschicht vereinigt und mit geschmolzenem Chlorkalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der verbliebene Rückstand einer rohen Reinigung in der Weise unterzogen, daß die gesamte Menge des 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -hydrindens (Formel XXIV) bis auf einen geringen harzigen Rest im Vakuum abdestilliert wurde. Bei der nun folgenden fraktionierten Destillation wurden bei 12 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen:

I.	140—163°	. .	2,2 g
II.	163—165°	. .	6,4 g
III.	165—170°	. .	3,4 g

Es verblieb kein Rückstand. Sämtliche drei Fraktionen waren farblose Öle von petrolartigem Geruch. Fraktion II wurde analysiert:

I. 0,1605 g gaben 0,5245 CO_2 und 0,1542 H_2O .

II. 0,2086 g „ 0,6810 CO_2 „ 0,2026 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}$	I	II
C	89,40	89,13	89,04
H	10,60	10,75	10,87

Der Kohlenwasserstoff lieferte, mit Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in der üblichen Weise kondensiert, ein festes, amorphes Produkt von gelber Farbe und glasartiger Konsistenz, das sich nicht umkrystallisieren ließ, und sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte.

Oxydation des 2-Diäthyltetrahydronaphth- β,β -indan-1,3-dions.

3 g des Indandions (Schmelzp. 118°) wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 20 Stunden unter Druck auf 160° erhitzt.¹⁾ Beim Öffnen der Bombe erstarrte der gelbe ölige Inhalt derselben zu einem dicken Brei, der, auf Ton gepreßt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, sich in rhombischen Platten abschied. Die Substanz, die bei 279° schmolz, nachdem bei 260° Sinterung eingetreten war, wurde durch Analyse, Schmelzpunkt, sowie durch direkten Vergleich mit *Pyromellithsäure* (Formel XVIII) mit dieser identisch befunden.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1074 g gaben 0,1867 CO_2 und 0,0218 H_2O .

II. 0,1409 g „ 0,2441 CO_2 „ 0,0298 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$	Gef.	
		I	II
C	47,23	47,41	47,25
H	2,38	2,27	2,35

Oxydation des 2-Diäthyltetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dions.

3 g Indandion (Schmelzp. $54\text{--}55^{\circ}$) wurden mit einem Gemisch von 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt schied beim Einengen und Versetzen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) einen geringen

¹⁾ Es wurde bei verschiedenen Versuchen, die unter milderer Versuchsbedingungen ausgeführt worden waren, ein schwer zu trennendes Gemisch von zum Teil stickstoffhaltigen Substanzen erhalten.

gelblichen Niederschlag aus, der wegen seines unscharfen Schmelzpunktes und seiner geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrate krystallisierte, nachdem es stark eingeengt war, nach 2 Tagen ein gelblich gefärbter Körper in derben Nadeln (1 g) aus. Dieselben wurden aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) umkrystallisiert, und schmolzen nach vorherigem Sintern von 160° an¹⁾ bei 174 — 176° . Die Substanz war stickstofffrei.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° im Vakuum getrocknet, wobei sie vollkommen weiß wurde.

0,0947 g gaben 0,2150 CO_2 und 0,0394 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$	Gef.
C	62,05	61,92
H	4,86	4,66

Die Analyse weist auf das Vorliegen der *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* (Formel XIX) hin.

Kondensation von Dihydronaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

32,5 g Dihydronaphthalin und 49,3 g Diäthylmalonylchlorid (0,25 Mole) wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 100 g Aluminiumchlorid innerhalb einer Stunde portionsweise zugesetzt. Bei Zugabe der letzten 30 g wurde die Reaktion träge und das Reaktionsgemisch nahm eine breiige Konsistenz an. Es wurde hierauf $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Am folgenden Tage wurde die Reaktionsmasse mit Wasser unter äußerer Wasserkühlung zersetzt; Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretene Ausgangsmaterialien wurden durch eine zweistündige Wasserdampfdestillation abgeblasen. Der in der Wärme ölige Reaktionsrückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer braunen, spröden Masse von muscheligem Bruche. Sie wurde in Äther aufgenommen, filtriert und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der ver-

¹⁾ Offenbar Anhydrierung.

bleibende Rückstand einer Vakuumdestillation im Anschützkolben unterworfen. Bei 180° begann ein gelbes Öl überzugehen, welches sich bei steigender Destillationstemperatur rötlich färbte. Als bei 200° Zersetzungsdämpfe auftraten, wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat erstarrte zum Teil zu einer weißen, kristallinen, von zähem Öl durchsetzten Masse. Um die Krystalle von dem Öl zu trennen, wurde auf Ton gestrichen. Sie schieden sich aus Ligroin in zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 99—101° ab (2 g). Die Analyse weist auf ein *Dihydronaphthdiäthylindandion* (Formel XXV oder XXVI) hin.¹⁾

0,1259 g gaben 0,3722 CO₂ und 0,0767 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	80,27	80,63
H	7,13	6,82

II. Indandionderivate des Tetrahydroacenaphthens.

Darstellung des Tetrahydroacenaphthens.

Die von Bamberger und Lodter²⁾ angegebene Methode wurde zwecks Erzielung besserer Ausbeuten und größerer Reinheit des Endproduktes etwas abgeändert und sei dieserhalb hier nochmals angeführt.

In einen 3 l-Kolben, der 72 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium enthält und mit sehr weitem und energisch wirkendem Rückflußkühler versehen ist, gießt man die siedende Lösung von 60 g Acenaphthen in 600 g Amylalkohol. Wenn die äußerst stürmische Reaktion nachläßt, wird das Reaktionsgemisch durch Anheizen weiter im Sieden erhalten, bis sich alles Natrium gelöst

¹⁾ Es sind auch Versuche unternommen worden, um die Einwirkung des Diäthylmalonylchlorids auf Dihydroanthracen und Tetrahydrophenanthren zu studieren. Es wurden dabei jedoch gelbe, harzige, spröde Produkte erhalten, die sich nicht krystallisieren ließen.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3067 (1887).

hat, was nach etwa 3 Stunden erreicht ist. Den noch flüssigen Kolbeninhalt gießt man in Wasser ein und hebt die Amylalkoholschicht ab. Nach kurzem Trocknen mit gegläuter Pottasche destilliert man mittelst Kolonnenaufsatz den Amylalkohol ab. Wenn die Temperatur auf 200° gestiegen ist, bricht man die Destillation ab. Die Destillationsrückstände zwei solcher Ansätze unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, die so lange fortgesetzt wird, bis sich Krystalle im Kühlrohr abscheiden. Die vereinigten Destillate werden ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand einer Vakuumdestillation über Natrium unterworfen. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei $138\text{--}139^{\circ}$ (24 mm) über. Ausbeute 99 g aus 120 g Acenaphthen.

I. 0,1321 g gaben 0,4411 CO_2 und 0,1058 H_2O .

II. 0,1909 g „ 0,6393 CO_2 „ 0,1510 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	Gef.	
		I	II
C	91,08	91,06	91,33
H	8,92	8,96	8,79
	$d_{20} = 1,0290$	$n_D = 1,5777$	

Molekularrefraktion: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, r^s 49,86 Gef. (Lorenz-Lorentz) 50,97

A. Methylreihe.

Kondensation von Tetrahydroacenaphthen mit Dimethylmalonylchlorid.

Ein Gemisch von 53,0 g Tetrahydroacenaphthen und 57,0 g Dimethylmalonylchlorid ($\frac{1}{3}$ Mole) in 150 g Schwefelkohlenstoff wurde unter Eiskühlung so lange portionsweise mit Aluminiumchlorid versetzt, bis die anfangs stürmische Reaktion nachließ. Dabei wurden 100 g Aluminiumchlorid verbraucht. Die Reaktionsmasse war zähflüssig und schwarz geworden. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Eis zersetzt und so lange Wasserdampf durchgeblasen, bis keine Öl-

tröpfchen von Tetrahydroacenaphthen mehr übergingen. Der Kolbenrückstand, eine schwarze, feste Masse, wurde in Äther aufgenommen und von einer unlöslichen, schwarzen schwammigen Masse abfiltriert. Der über Chlorcalcium getrocknete Ätherauszug wurde in demselben Kolben mit angeschmolzener Vorlage vom Äther befreit, der nachher zur Destillation des Rückstandes Verwendung fand. Ohne Vorlauf ging bei 215° (11 mm) ein hellgelbes Öl über. Als das Thermometer von 220° ab schnell zu steigen begann, und das Destillat sich dunkler färbte, wurde die Destillation abgebrochen und die Vorlage entleert. Nach wenigen Minuten war das Öl zu einer harten, hellgelben Masse erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der rein weiße Körper bei 105—106°. Die Ausbeute an 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel XXX) betrug 28 g.

- I. 0,2337 g gaben 0,6914 CO₂ und 0,1420 H₂O.
 II. 0,2065 g „ 0,6076 CO₂ „ 0,1444 H₂O.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ O ₂	Gef.	
		I	II
C	80,27	80,59	80,25
H	7,13	6,80	7,82

Eine Aufspaltung des Indandions in der schon wiederholt angegebenen Weise führte zu einem gelben, halbfesten, nicht krystallisierbarem Produkt.

Reduktion des 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dions.

20 g des Indandions (Schmelzp. 105—106°) wurden mit 160 g amalgamierten Zinkspänen und 300 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 12 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Durch Zugabe kleiner Mengen Salzsäure wurde für eine dauernd lebhafte Wasserstoffentwicklung gesorgt. Nach Abheben des gebildeten Öls, Nachspülen der benetzten Gefäße mit Äther, Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Lösungsmittels

wurde bei 13 mm Druck über Natrium fraktioniert destilliert.

I.	163—173°	. .	0,8 g
II.	173—175°	. .	12,6 g
III.	175—178°	. .	3,7 g

Im Kolben blieben geringe Mengen einer braunen Masse zurück.

Die Fraktionen bildeten wasserhelle Öle von schwachem, petrolartigem Geruch. Analyse und Molekularrefraktion von Fraktion II wiesen auf das Vorliegen des 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α , β -hydrindens (Formel XXXV) hin.

I.	0,3684 g	gaben	1,2241 CO ₂	und	0,3291 H ₂ O.
II.	0,2172 g	„	0,7173 CO ₂	„	0,1931 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₇ H ₂₂	I	II
C	90,19	90,62	90,06
H	9,81	9,99	9,95
	d ₂₀ = 0,9884	n _D = 1,5399	

Molekularrefraktion: Ber. für C ₁₇ H ₂₂]	Gef. (Lorenz-Lorentz)
70,77	71,79

Oxydation des 2-Dimethyltetrahydroacenaphth- α , β -indan-1,3-dions.

3 g Indandion (Schmelzp. 105—106°) wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 24 Stunden auf 160° im geschlossenen Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt, eine feste, gelbe, krystallinische Masse, wurde mit Wasser herausgespült, welches sodann auf dem Wasserbade zum Teil wieder verdampft wurde. Der nach dem Abkühlen entstandene dicke Krystallbrei wurde auf Ton abgepreßt und mehrere Male durch Lösen in Wasser und Versetzen der Lösung mit rauchender Salpetersäure umkrystallisiert. Der weiße Körper krystallisierte in mikroskopischen, winzigen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen, die nach mehrstündigem Trocknen bei 110° im Vakuum bei 245° schmolzen.

Die Analyse weist auf die Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure (Formel XXXII) hin.

- I. 0,2300 g gaben 0,4604 CO₂ und 0,0704 H₂O.
 II. 0,1273 g „ 0,2538 CO₂ „ 0,0368 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₈	Gef.	
		I	II
C	54,89	54,59	54,37
H	3,27	3,45	3,23

B. Äthylreihe.

Kondensation von Tetrahydroacenaphthen mit Diäthylmalonylchlorid.

15,8 g Tetrahydroacenaphthen und 19,7 g Diäthylmalonylchlorid (0,1 molekulare Mengen) wurden in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 35 g Aluminiumchlorid unter häufigem Schütteln in mehreren Portionen eingetragen. Unter Salzsäureentwicklung trat lebhafte Reaktion ein. Hierauf wurde auf dem Wasserbade 2 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Zwei in dieser Weise ausgeführte Ansätze wurden nach dem Zersetzen mit Eis vereinigt, und die nicht in Reaktion getretenen Komponenten mit Wasserdampf abgeblasen. Nach etwa 2 Stunden, nachdem das Destillat klar geworden und der Geruch nach Diäthylmalonylchlorid verschwunden war, wurde der braune Kolbenrückstand in Äther aufgenommen, worin er sich nicht leicht löste. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde mit freier Flamme bei Atmosphärendruck weiter erhitzt, um den von der dicken Flüssigkeit zurückgehaltenen Äther zu entfernen. Der Rückstand wurde im Anschützkolben einer Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst gingen bei 15 mm Druck die dünnflüssigen, fettsauren Bestandteile über, worauf das Thermometer rasch auf 220° stieg, bei welcher Temperatur ziemlich konstant ein dickes, gelbes Öl überdestillierte. Als sich bei 240° die Farbe des Destillats rötlich färbte, wurde die Destillation beendet. Der Kolbenrückstand besaß grüne Fluoreszenz. Das aus der Vorlage entleerte ölige Destillat begann nach einigen

Stunden am Boden kleine, warzige Krystallaggregate zu bilden. Beim Stehen über Nacht erstarrte die ganze Menge zu einer festen, hellgelben Masse (34 g). Durch Verreiben mit Methylalkohol und Absaugen wurde sie von öligen Beimengungen befreit. Der krystallinische Rückstand (24 g) wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich große, farblose Prismen ab, die getrocknet bei 88—89° schmolzen (14 g). Aus der Mutterlauge wurden noch 2 g weniger reiner Substanz erhalten.¹⁾ In dieser Verbindung liegt das 2-Diäthyl-tetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion (Formel XXXI) vor.

I. 0,1897 g gaben 0,5611 CO₂ und 0,1264 H₂O.

II. 0,1196 g „ 0,3535 CO₂ „ 0,0849 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Gef.	
		I	II
C	80,80	80,67	80,61
H	7,86	7,45	7,94

Aus dem zum Verreiben der öligen Masse verwendeten Methylalkohol schied sich in geringer Menge ein Körper ab, der in zentimeterlangen, feinen Nadeln krystallisierte, in Alkohol sehr schwer löslich war, und in konzentrierter Schwefelsäure eine prächtige hellgrüne Fluoreszenz hervorrief. Der bei 154—155° schmelzende Körper erwies sich als identisch mit dem schon von Freund und Fleischer dargestellten Periacenaphthdiäthylindandion.²⁾

Der Versuch, das Indandion (Schmelzp. 88—89°) durch Kochen mit Alkali in eine Indandionspaltsäure zu verwandeln, ließ nur eine gelbliche, halbfeste Masse erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

¹⁾ Beim weiteren Einengen der vereinigten Mutterlaugen blieben rotbraune ölige Produkte (16 g) zurück, die auch bei längerem Stehen nicht erstarrten.

²⁾ Diese Annalen 402, 71 (1913). Die Bildung dieser Substanz kann durch die Annahme erklärt werden, daß ein geringer Teil des hydrierten Indandions bei der Kondensation (unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids) Wasserstoff abgespalten hat. Möglicherweise hat vielleicht auch das angewendete Tetrahydroacenaphthen noch Spuren von Acenaphthen enthalten.

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dions.

5 g Indandion (Schmelzp. 88—89°) wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit 40 g amalgamiertem Zink und Salzsäure (spez. Gew. 1,19) reduziert, wobei so viel Salzsäure angewendet wurde, als zum Erhalten einer lebhaften Wasserstoffentwicklung bis zum Verschwinden des Zinks notwendig war. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers zunächst der gesamte Rückstand zur Vorreinigung im guten Vakuum übergetrieben. Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Destillat einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium bei 16 mm Druck unterworfen. Nach geringem Vorlauf wurden zwei das 2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden (Formel XXXVI) enthaltende Fraktionen aufgefangen.

I. 190—195° (16 mm) . . 2,2 g

II. 195—198° (16 mm) . . 0,6 g

Die erste Fraktion wurde analysiert.

I. 0,1248 g gaben 0,4074 CO₂ und 0,1152 H₂O.

II. 0,1723 g „ 0,5667 „ „ 0,1569 „

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₉ H ₂₆	I	II
C	89,69	89,03	89,70
H	10,31	10,33	10,19

Oxydation von 2-Diäthyltetrahydroacenaphth- α,β -indan-1,3-dion.

2 g Indandion (Schmelzp. 88—89°) wurden mit 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser 7 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine hellgelbe Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle abzuscheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei auf Ton gepreßt (1,2 g) und zweimal durch Lösen in kochendem Wasser und Versetzen mit rauchender Salpetersäure umkrystallisiert. Beim Anreiben erschienen mikroskopische Prismen, an beiden

Enden regelmäßig zugespitzt, die nach Sintern von 180° ab bei $188-190^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmolzen. Die Analyse entspricht den für die *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-5-6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXIII) berechneten Werten.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1016 g gaben 0,2127 CO_2 und 0,0413 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$	Gef.
C	57,48	57,10
H	4,22	4,55

Aus den Filtraten gelang es nach starkem Einengen und Versetzen mit rauchender Salpetersäure einen weißen, stickstofffreien, bei 230° schmelzenden Körper zu fassen, der alle Eigenschaften der *Benzolpentacarbonensäure* (Formel XXXIV) besaß, deren Identität durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege¹⁾ gewonnenen Präparat festgelegt werden konnte.

Zahlreiche Versuche, durch energischere Oxydation ausschließlich die Benzolpentacarbonensäure zu bekommen, führten nicht zum Ziele. In allen Fällen wurde ein Gemisch von 2-Diäthylbenzindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure und Benzolpentacarbonensäure erhalten.

III. Indandion-Derivate des Tetrahydrodiphenyls.

Darstellung des Tetrahydrodiphenyls.

Die von Bamberger und Lodter²⁾ angegebene Vorschrift zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurde, um ein reines Material in besserer Ausbeute zu erhalten, etwas modifiziert.

Eine Lösung von 77 g Diphenyl ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 850 g siedendem Amylalkohol wird auf 92 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium gegossen, das sich in einem ge-

¹⁾ Das Vergleichspräparat von Benzolpentacarbonensäure war nach der von Freund und Fleischer in Gemeinschaft mit E. Gofferjé ausgearbeiteten Methode hergestellt. Vgl. diese *Annalen* **414**, 8 (1918).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3076 (1887).

räumigen, mit energisch wirkendem Rückflußkühler versehenen Kolben befindet. Wenn die heftige Reaktion nachläßt, erhitzt man noch 3 Stunden zum Sieden bis zum völligen Lösen des Natriums. Das Reaktionsgemisch gießt man, bevor es fest wird, in Wasser, zersetzt durch gutes Umrühren das gebildete Alkoholat und hebt die oben schwimmende Amylalkoholschicht ab. Nach kurzem Trocknen mit entwässerter Pottasche destilliert man aus einem kurzhalsigem 1½ Literkolben mit Fraktionieraufsatz den Amylalkohol ab. Sobald das Thermometer über 150° steigt, bricht man die Destillation ab. Die Rückstände von zwei solchen Ansätzen wurden vereinigt und so lange Wasserdampf durchgeblasen, bis nur noch geringe Mengen Öl übergingen, was nach 6 stündiger energischer Destillation erreicht war. Die vereinigten Destillate (etwa 3 l) wurden ausgeäthert und die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorecalcium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde über Natrium im Vakuum destilliert. Bei 14 mm Druck wurden folgende Fraktionen, wasserklare, leicht bewegliche Öle, aufgefangen:

I.	120—122°	. .	33,2 g
II.	122—124°	. .	27,9 g
III.	124—125°	. .	33,4 g
IV.	125—126°	. .	32,5 g

Im Destillationskolben verblieb nur ein sehr geringer Rückstand. Die Fraktionen III und IV wurden vereinigt und analysiert.

- I. 0,1518 g gaben 0,5074 CO₂ und 0,1198 H₂O.
 II. 0,2454 g „ 0,8185 CO₂ „ 0,1923 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄	I	II
C	91,09	91,16	90,98
H	8,91	8,83	8,77
d ₄ ²⁰	0,9806	n _D = 1,5598.	

Molekularrefraktion:

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ , F ⁴	Gef. (Lorenz-Lorentz).
51,57	52,12

Kondensation von Tetrahydrodiphenyl mit Diäthylmalonylchlorid.

52,7 g Tetrahydrodiphenyl und 66,0 g Diäthylmalonylchlorid ($\frac{1}{3}$ Mole) wurden mit 150 g Schwefelkohlenstoff gemischt und in der Kälte mit 93 g Aluminiumchlorid in vier Portionen versetzt. Nach Aufhören der Reaktion wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Eis zersetzt.¹⁾ Nach 3stündigem Durchblasen von Wasserdampf gingen keine Öltröpfchen von Tetrahydrodiphenyl mehr über, und der typische Geruch des Säurechlorids war verschwunden. Nach dem Erkalten wurde der Destillationsrückstand in Äther aufgenommen und die grünlich fluorescierende Ätherlösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das sodann vom Äther befreite Produkt wurde im Anschützkolben unter vermindertem Druck destilliert.²⁾ Es wurde die von 220—250° (15 mm) übergehende Menge aufgefangen, ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben krystallinisch erstarrte (42 g). Nach zweimaligem Verreiben mit Methylalkohol war das Produkt immer noch stark ölhaltig. Erst durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde eine reine, weiße Substanz vom Schmelzp. 88° erhalten. Unter dem Mikroskop wurden prismatische, beiderseits zugespitzte Platten beobachtet, die dadurch besonders charakterisiert erschienen, daß zwei gegenüberliegende, abstumpfende Flächen in eigentümlicher Weise gewölbt waren. Die Ausbeuten an reinem *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dion* (Formel XXXVIII) betrug nur 15 g.

Nach dem Verdampfen der vereinigten methyl- und äthylalkoholischen Mutterlaugen verblieb ein Öl (27 g),

---

¹⁾ Trotz guter äußerer Kühlung mit Eiswasser war die Reaktionswärme so groß, daß bei zwei Versuchen Selbstentzündung des Schwefelkohlenstoffs eintrat.

²⁾ Es wurden wie bei früheren Versuchen vorher die letzten Anteile von Äther mit freier Flamme verjagt.

das, nochmals destilliert, zu einem Krystallbrei erstarrte. Die festen Anteile davon (3 g), große Platten, erwiesen sich identisch mit dem oben beschriebenen Körper.

- I. 0,2586 g gaben 0,7694 CO₂ und 0,1923 H₂O.
 II. 0,2870 g „ 0,8495 CO₂ „ 0,2059 H₂O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₂ O ₂	Gef.	
		I	II
C	80,80	81,14	80,71
H	7,86	8,32	8,03

Oxydation des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions.

I. 2 g Indandion (Schmelzp. 88°) wurden mit 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser erst 14 Stunden auf 120° und dann noch 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde ein weißer, krystallinischer Körper durch Abnutschen von der umgebenden salpetersauren Flüssigkeit (A) getrennt. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) schmolz die Substanz unscharf. Sie begann bei 134° zu schmelzen, war aber erst bei 160° durchgeschmolzen. Das mikroskopische Bild war nicht einheitlich, es boten sich neben plattenförmigen Krystallen noch Gebilde von anscheinend amorphem Charakter dar.

Der saure Anteil (A) schied beim Einengen und Erkaltenlassen einen gelben Körper aus, der auf Ton gepreßt wurde und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) sich bei 235° zersetzte. Durch Analyse, Zersetzungspunkt und sonstige Eigenschaften wurde der Körper als *Trimellithsäure*¹⁾ (Formel XXXXI) erkannt.

0,2197 g gaben 0,4144 CO₂ und 0,0648 H₂O.

¹⁾ Schon in der vorstehenden siebenten Abhandlung wurde für die Trimellithsäure ein Zersetzungspunkt 229—230° beobachtet, der höher liegt, als in der Literatur bisher angegeben. Bei dem hier vorliegenden Material gelang es, den Zersetzungspunkt noch um einige Grade in die Höhe zu treiben.

	Ber. für $C_9H_8O_6$	Gef.
C	51,42	51,44
H	2,88	3,35

II. Bei einem zweiten Oxydationsversuch wurden etwas kräftigere Oxydationsbedingungen eingehalten.

3 g Substanz wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 7 Stunden auf 120° und 15 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine rötliche mit etwas zähem Öl durchsetzte Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade eingeeengt. Der beim Erkalten sich ausscheidende, etwas schmierige Krystallbrei wurde durch dreimaliges Verreiben mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gereinigt. (Die hierzu verwendeten Mengen Salpetersäure wurden vereinigt (B).) Nach dem Abpressen auf Ton löste sich der feste Körper (1,3 g) ohne Rückstand in heißem Wasser. Auf Zusatz von rauchender Salpetersäure zu dieser Lösung schied sich noch in der Wärme ein gelblicher Körper in zu Büscheln vereinigten Nadelchen ab, die bei 233° einen scharfen Schmelzpunkt besaßen.

I. 0,1253 g gaben 0,2341 CO_2 und 0,0355 H_2O .

II. 0,1437 g „ 0,2697 CO_2 „ 0,0397 H_2O .

	Ber. für $C_9H_8O_6$	Gef.	
		I	II
C	51,42	50,96	51,18
H	2,88	3,17	3,09

Die Substanz wurde auch in diesem Fall als *Trimellithsäure* erkannt.

Die Salpetersäure (B) schied beim Einengen eine kleine Menge einer weißen Substanz aus, die in rohem Zustande von 115 — 130° schmolz. Sie wurde zum Umkrystallisieren in viel heißem Wasser gelöst. Es fiel zunächst nach anfänglicher Trübung ein in langgestreckten Prismen krystallisierender Körper vom Schmelzp. 136 bis 137° aus. Die Substanz war stickstofffrei und besaß sauren Charakter. Durch direkten Vergleich (Schmelzpunkt nebst Mischprobe) mit der von Fleischer und

Melber¹⁾ aus Benz-2-diäthyl-5-methylindan-1,3-dion (Formel XLII) durch Oxydation erhaltenen *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5-carbonsäure* (Formel XL) wurde die Identität dieser beiden Substanzen festgestellt.

Das eingeeengte Filtrat derselben schied auf Zusatz von rauchender Salpetersäure noch eine zweite weiße Substanz aus. Sie schmolz bei 184—186° und war sublimierbar. Wegen der geringen erhaltenen Menge konnte diese Substanz nicht weiter untersucht werden.

Aufspaltung des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions.

Das Indandion (Schmelzp. 88°) verwandelte sich bei längerem Kochen mit Kalilauge (1:1) in einen braunen Klumpen, der schnell wieder flüssig wurde. (Bei längerem Kochen trat Geruch nach Kohlenwasserstoff auf.) Es wurde ausgegossen und der obere, braune (das Kalisalz der Spaltsäure enthaltene) Teil der erstarrten Schmelze mechanisch vom Alkali abgetrennt, in Wasser gelöst und filtriert. Durch Zusatz von Salzsäure entstand eine milchige Trübung, die sich nach einiger Zeit zu einem flockigen Niederschlag verdichtete. Nach dem Filtrieren, Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin, worin das Material zum Teil schwer löslich war, schmolz es bei 162° zusammen, begann jedoch bereits bei 98° zu sintern. Unter dem Mikroskop waren flache Oktaeder, vermischt mit feinen Nadeln, zu beobachten.

Durch wiederholtes mäßiges Anwärmen mit Ligroin wurde ein schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 198° von einem leicht löslichen vom Schmelzp. 98—100° abgetrennt.

Die höher schmelzende *α -Benzol-1(2)-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-2(1)-carbonsäure* (Formel XLIII bzw. XLIV) wurde zur Analyse aus Chloroform nochmals

---

¹⁾ Vgl. die vorstehende siebente Abhandlung und Melber, Diss. Frankfurt 1917, S. 19.

umkrystallisiert und wurde in Form eines weißen Krystallpulvers mit grünlichem Stich erhalten.

I.	0,1469 g	gaben	0,4117 CO ₂	und	0,1030 H ₂ O.
II.	0,1671 g	„	0,4677 CO ₂	„	0,1157 H ₂ O.
III.	0,2211 g	„	0,6180 CO ₂	„	0,1500 H ₂ O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₄ O ₃	I	Gef. II	III
C	75,95	76,43	76,32	76,23
H	8,06	7,85	7,75	7,59

Aus der Analyse der β -Spaltsäure vom Schmelzp. 98 bis 100°, die eine rein weiße Farbe besitzt, geht die Isomerie der beiden Verbindungen hervor.

I.	0,1584 g	gaben	0,4407 CO ₂	und	0,1123 H ₂ O.
II.	0,1822 g	„	0,5060 CO ₂	„	0,1321 H ₂ O.

	Ber. für C ₁₉ H ₂₄ O ₃	I	Gef. II
C	75,95	75,88	75,74
H	8,06	7,93	8,11

Reduktion des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenyl-indan-1,3-dions.

10 g Indandion (Schmelzp. 88°) wurden mit 80 g amalgamiertem, geraspelttem Zink und 250 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,19) 12 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei durch zeitweises Hinzufügen kleiner Mengen Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwicklung unterhalten wurde. Nach dem Ausäthern, Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das entstandene Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylhydrinden (Formel XLV) im Vakuum über Natrium fraktioniert.

I.	208—209° (17 mm)	. .	1,9 g
II.	220° (27 mm)	. .	4,2 g

Im Kolben verblieb ein geringer Rückstand. Fraktion II wurde analysiert und zur Bestimmung von Dichte und Brechungsindex verwendet.

I.	0,2428 g	gaben	0,7988 CO ₂	und	0,2381 H ₂ O.
II.	0,2921 g	„	0,9567 CO ₂	„	0,2756 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{19}H_{28}$	I	II
C	89,69	89,73	89,33
H	10,31	10,97	10,56
	$d_{20}^0 = 0,9475$	$n_D = 1,5274.$	
Molekularrefraktion:			
	Ber. für $C_{19}H_{28}$ [14]	Gef. (Lorentz-Lorentz).	
	81,69	82,54	

[Zehnte Abhandlung.]

Über pericyclische Derivate des Acenaphthens;

von *Karl Fleischer* und *Fritz Siefert*.

Substanzen, die in Peristellung des Acenaphthens einen Kohlenstoffring tragen, sind bisher nur in sehr spärlicher Zahl bekannt und fast ausschließlich mit Hilfe der Indandionsynthese gewonnen worden.¹⁾ Kohlenwasserstoffe von diesem Typus sind bisher noch nicht bekannt gewesen. Der in den vorangehenden Abhandlungen vielfach beschriebene Übergang der Indandione in die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe schien in dessen einen Weg zu bieten, um Kohlenwasserstoffe, die in Peristellung des Acenaphthens eine Kohlenstoffbrücke tragen, kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde die *Reduktion* des am leichtesten zugänglichen pericyclischen Acenaphthenderivats, des *Periacenaphthdiäthylindandions*²⁾ studiert.

Im Gegensatz zu den zahlreichen bisher in dieser Weise untersuchten Indandionen ließ sich aber dieser

---

¹⁾ Diese Annalen 399, 190 und 196 (1913); 402, 58 (1913). Über die Einwirkung von Oxalylbromid und Oxalylchlorid auf Acenaphthen vgl. Fleischer und Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. 53, 929 (1920).

²⁾ Diese Annalen 373, 322 (1910); 402, 70 (1913).