

arbeitung sich feststellen ließ, daß das Produkt schon beim Umkristallisieren zum Teil in das Pyrazolanthron übergeht und die erwartete Hydrazinoverbindung deshalb schwer rein darstellbar war, so wurde das Rohprodukt sofort mit Anilin und Anilin-Chlorhydrat in das Pyrazolanthron verwandelt. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die Verbindung bildet goldgelbe Blättchen aus Nitro-benzol; Schmp. 291–292°. Ausbeute aus 4 g rohem Hydrazinodervat 3.5 g = 93.7 %.

0.1203 g Sbst.: 0.3401 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 763 mm).

C₁₆H₁₂ON₂ (248.20). Ber. C 77.39, H 4.88, N 11.29.

Gef. » 77.18, » 5.02, » 11.34.

Die Verbindung gibt mit alkoholischem Kali ein Kaliumsalz. Es gelang aber auf keine Weise, in der üblichen und beschriebenen Art die Farbstoffbildung zu erzielen. Dagegen lieferte die Kalischmelze des 8-Chlor-pyrazolanthrons¹⁾ einen chlorfreien Farbstoff, der sich als identisch mit Pyrazol-anthron-Gelb erwies.

Frankfurt a. M., April 1922.

244. Fritz Mayer und Therese Schulte²⁾: Über die Hydrierung des 1.6-Dimethyl-naphthalins.

(Eingegangen am 28. April 1922.)

Das 1.6-Dimethyl-naphthalin, welches R. Weißgerber³⁾ im Steinkohlenteer aufgefunden hat, ist ein in der α - und β -Stellung methyliertes Naphthalin. Es erschien deshalb von Interesse, sein Verhalten bei der Hydrierung zu untersuchen. Wir verdanken den Kohlenwasserstoff, welchen wir auch nach anderen Richtungen hin studierten, der Freundlichkeit des Hrn. Dr. R. Weißgerber in Duisburg-Meiderich.

Das Dimethyl-naphthalin nimmt bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 2 Atome Wasserstoff auf. Der Ort der verbliebenen Doppelbindung des hydrierten Kernes muß in β, β' -Stellung liegen; das Dihydroprodukt lagert nämlich bei der Bromierung 2 Atome Brom an, welche bei der Destillation restlos als Bromwasserstoff abgespalten werden, wobei sich 1.6-Dimethyl-naphthalin zurückbildet. Bei der Lage der Doppelbindung an anderer Stelle hätte die Bildung eines Brom-dihydro-dimethyl-naphthalins⁴⁾ beobachtet werden müssen.

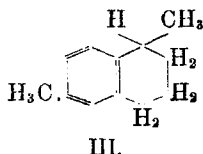
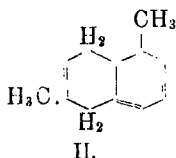
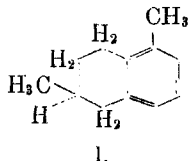
¹⁾ B 45, 2245 [1912].

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Th. Schulte, Frankfurt a. M. 1922.

³⁾ R. Weißgerber und O. Kruber, B. 52, 346 [1919].

⁴⁾ E. Bamberger, A. 288, 114 [1885]; F. Straus und A. Rohrbacher, B. 54, 43 [1921].

Reduziert man das Dihydroprodukt mit Palladium als Katalysator weiter, so entsteht ein Tetrahydroprodukt, welches beim Abbau mit Salpetersäure lediglich Hemimellitsäure liefert. Die Konstitution des Tetrahydroproduktes ergibt sich damit als die eines 5.6.7.8-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalins (I.). Die Konstitution des Dihydroproduktes ist dadurch als die eines $\Delta^{6.7}$ -5.8-Dihydro-1.6-dimethyl-naphthalins (II.) sichergestellt.



Reduziert man dagegen 1.6-Dimethyl-naphthalin im Autoklaven mit Nickel als Katalysator unter Druck, so entsteht ein Tetrahydroprodukt, welches beim Abbau mit Salpetersäure sowohl Trimellitsäure als auch Hemimellitsäure in annähernd gleicher Menge ergibt. Daraus dürfte geschlossen werden, daß hier die Hydrierung beide Kerne gleichmäßig ergreift und das Produkt der Hydrierung mit Nickel ein Gemisch von 1.2.3.4-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalin (III.) und 5.6.7.8-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalin (I.) darstellt.

Diese Versuche lehren, daß bei den Bemühungen, Konstitutionsfragen des Naphthalins aus dem Verhalten bei der Hydrierung zu erschließen, zu beachten ist, daß Art und Weise der Reduktion u. a. einen bestimmenden Einfluß auszuüben scheint.

Beschreibung der Versuche.

$\Delta^{6.7}$ -5.8-Dihydro-1.6-dimethyl-naphthalin (II.).

50 g 1.6-Dimethyl-naphthalin wurden in 600 g Amylalkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 60 g Natrium in kleinen Anteilen gegeben. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde in Wasser gegossen und aufgearbeitet. Das entstandene Produkt wurde nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Sdp.₁₀ 118°, $d^{16} = 0.9700$; Ausbeute 25 g.

0.1556 g Sbst.: 0.5192 g CO₂, 0.1293 g H₂O.

C₁₂H₁₄ (158.17). Ber. C 91.08, H 8.92.

Gef. » 91.03, » 9.28.

4.11 g Dihydro-naphthalin wurden in Chloroform-Lösung bis zum Bestehenbleiben der Bromfarbe mit einer Lösung von Brom in

Chloroform versetzt. Es wurden (ohne Rücktitration gemessen) 3.99 g Br, statt ber. 4.16 g Br, verbraucht. Das entstandene ölige Dibromid wurde im Vakuum destilliert, wobei es Bromwasserstoff abspaltete; das Destillat erwies sich als reines 1.6-Dimethyl-naphthalin (Pikrat: Rote Nadeln vom Schmp. 114°).

5.6.7.8-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalin (I.).

8 g Dihydroprodukt wurden in 130 ccm Alkohol gelöst und 35 ccm Wasser zugefügt. Nach Zugabe von 5 ccm Palladiumchlorür (1:1000) und 1 g Tierkohle¹⁾ wurde in einer Schüttel-Ente unter 1.6 Atm. Druck und Zufuhr von Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 1170 ccm Wasserstoff, statt ber. 1200 ccm, aufgenommen. Das erhaltene farblose Öl, das kein Brom mehr addierte, siedete unter 10 mm bei 110—111°; $d^{16} = 0.9487$; Ausbeute nach mehrmaligem Destillieren 3.7 g.

0.1822 g Sbst.: 0.6049 g CO₂, 0.1606 g H₂O.

C₁₂H₁₆ (160.19). Ber. C 89.93, H 10.07.

Gef. » 89.90, » 9.86.

Abbau zur Hemimellitsäure (Benzol-1.2.3-tricarbonsäure): 1 g Tetrahydroprodukt wurde mit 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 2 ccm Wasser 6 Stdn. auf 150—160° im Schießofen erhitzt. Die gelbe klare Flüssigkeit wurde eingedampft und der Rückstand mit 2—3 ccm Wasser aufgenommen. Nach kurzem Stehen schieden sich Krystalle aus, welche nochmals aus Wasser umgenommen wurden. Sie zeigten den Schmp. 189° unter Erweichen bei 183° und erwiesen sich mit der weiter unten beim Abbau erhaltenen und analysierten Hemimellitsäure als identisch. Auch das charakteristische Bariumsalz der Säure konnte dargestellt werden.

Gemisch von 1.2.3.4-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalin (III.) und 5.6.7.8-Tetrahydro-1.6-dimethyl-naphthalin (I.).

80 g Dimethyl-naphthalin wurden mit 8 g eines Nickel-Katalysators im Rührautoklaven bei 240° und 20—25 Atm. Druck hydriert. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb ein Öl vom Sdp.₁₀ 108—110°; $d^{16} = 0.9504$; Ausbeute 50 g (infolge Undichtigkeit des Autoklaven).

0.1517 g Sbst.: 0.5005 g CO₂, 0.1376 g H₂O.

C₁₂H₁₆ (160.19). Ber. C 89.93, H 10.07.

Gef. » 90.01, » 10.07.

Abbau des Gemisches zur Trimellitsäure und Hemimellitsäure: Je 1 g des Gemisches wurden mit 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 2 ccm Wasser 8 Stdn. auf 150° erhitzt. Die klare Lösung wurde, wie oben, aufgearbeitet. Es krystallisierte zuerst eine Säure vom Schmp.

¹⁾ C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 26, 36 [1916].

225° aus, welche nach zweimaligem, weiterem Umkrystallisieren mit Trimellitsäure (Benzol-1.2.4-tricarbonsäure) verglichen wurde und sich mit ihr als identisch erwies.

4.095 mg Sbst.: 7.73 mg CO₂, 1.16 mg H₂O.

C₉H₆O₆ (210.09). Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.50, » 3.16.

Die Mutterlauge wurde mit Bariumchlorid-Lösung gefällt, das Bariumsalz getrocknet, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und die vom Bariumsulfat befreite Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedene Säure wurde nochmals umkrystallisiert. Sie schmolz bei 189–190° unter Erweichen bei 183–184° und erwies sich im Vergleich mit einer Probe anderer Herkunft als Hemimellitsäure.

4.942 mg Sbst.: 9.28 mg CO₂, 1.39 mg H₂O.

C₉H₆O₆ (210.09). Ber. C 51.43, H 2.80.

Gef. » 51.23, » 3.15.

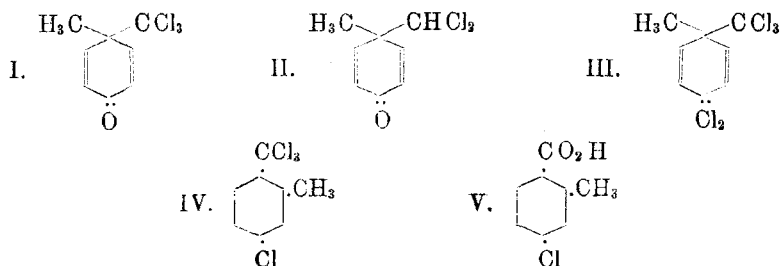
Frankfurt a. M., April 1922.

245. K. v. Auwers und W. Jülicher:

Über Umwandlungsprodukte des 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4).

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

Wie Zincke und Suhl¹⁾ gefunden haben, entsteht aus *p*-Kresol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid in guter Ausbeute das in der Überschrift genannte Keton (I), das im Folgenden der Kürze halber als »Trichlorketon« bezeichnet werden soll.



Seiner Struktur nach ähnelt der Körper sehr den zweifach gechlorten Ketonen, die von Auwers²⁾ und seinen Mitarbeitern aus Phenolen, Chloroform und Alkali gewonnen wurden, beispielsweise dem *p*-Kresol-Derivat II, das kurz »Dichlorketon« genannt werden

¹⁾ B. 39, 4148 [1906]. ²⁾ vergl. z. B. A. 352, 219 [1907].