

0.1195 g Sbst.: 0.0532 g Ag Cl.

$C_{19}H_{32}O_2NCl$. Ber. Cl 10.71. Gef. Cl 11.01.

Die Tropasäure-Verbindungen sowohl des β -Oxyäthyl- als auch des γ -Oxypropyl-tetrahydroisochinolins bilden feste, aber ganz ungemein hygroskopische Chlorhydrate. Da sie nicht im Zustande absoluter Reinheit gewonnen werden konnten, wurde auf ihre physiologische Untersuchung verzichtet.

198. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, I.: Inden und Acenaphthen.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin u. d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. April 1922.)

In einer vor kurzem erschienenen, für das Gebiet der präparativen Hydrierung bahnbrechenden Arbeit¹⁾ hat G. Schroeter gezeigt, wie sehr die Ipatiewsche Hydrierung des Naphthalins bei Gegenwart von Nickeloxyd vereinfacht und vervollkommen werden kann, wenn man passend gewählte Nickelsalze als Katalysatoren benutzt und im Rührautoklaven arbeitet. Im letzten Jahr des Krieges ist der eine von uns (v. Braun) veranlaßt worden, sich auch etwas näher mit den Reduktionsprodukten des Naphthalins zu befassen, und kam so in die Lage, die Vorteile des prachtvollen Schroeterschen Arbeitsverfahrens kennen zu lernen. Nachdem uns von den Rodlebener Tetralinwerken, die bekanntlich die Hydrierung des Naphthalins seit einiger Zeit in größtem Maßstabe durchführen, in dankenswertester Weise eine für Hydrierungszwecke geeignete apparative Vorrichtung nebst nickelhaltigem Katalysatormaterial überlassen worden war, sind wir später dazu übergegangen, die Reduktion auch auf zahlreiche andere Stoffklassen zu übertragen, und haben uns überzeugt, daß man vielfach dabei Erfolge erzielt, die die nach anderen Reduktionsmethoden erreichbaren weit übertreffen.

Über die hierbei gesammelten Erfahrungen wollen wir in einer Reihe fortlaufender Mitteilungen berichten und möchten an dieser Stelle nur hervorheben, daß unsere Arbeitsweise sich eng an die von Schroeter beim Naphthalin beschriebene anschließt: in einen im Deckel mit Rührwerk, Manometer, Thermometer, Gaszu- und -ableitungsrohr mit Drosselhahn versehenen Autoklaven (es standen uns solche von rd. 1.5 l Inhalt zur Verfügung) werden der nickelhaltige Katalysator und die zu reduzierende Substanz mit

oder ohne Lösungsmittel hineingebracht, der Deckel zugeschraubt, Wasserstoff bis zu einem Druck von 10—15 Atmosphären eingeblasen, die Gas- oder Ölbad-Heizung unter Ingangsetzung des Rührwerks angesteckt und die Temperatur bis zu einer Höhe gesteigert, wo die Wasserstoff-Absorption mit einer praktisch genügenden Geschwindigkeit verläuft. Diese ist bei verschiedenen Verbindungen natürlich verschieden: zuweilen fällt der Druck schon in 30 Sek. um eine Atmosphäre, manchmal sind für eine Atmosphäre bis zu 15 Min. erforderlich. Eine passende Vorreinigung der zu hydrierenden Substanz — wie beim Naphthalin — und eine richtige Wahl der Temperatur, wozu oft eine Reihe von mühsamen Vorversuchen nötig ist, hilft vielfach über die anfänglichen Schwierigkeiten hinweg. Nachdem keine Absorption mehr erfolgt — der Wasserstoff wird selbstverständlich von Zeit zu Zeit, in dem Maße als er verschlucht wird, aufgefüllt — läßt man erkalten und destilliert das Reaktionsprodukt entweder direkt aus dem Autoklaven heraus oder öffnet, filtriert vom Katalysator und verarbeitet in einer an die Natur der Substanz angepaßten Weise.

Für das Inden hat der eine von uns im Jahre 1918¹⁾ gemeinsam mit Z. Köhler und Z. Arkuszewski gezeigt, daß es mit kolloidalem Palladium weit bequemer als nach dem früher angewandten, von Gattermann²⁾ verbesserten, Natrium-Alkohol-Reduktionsverfahren zu Hydrinden reduziert werden kann.

Noch viel einfacher und schneller gewinnt man das Hydrinden nach dem Verfahren von Schroeter. Das käufliche Inden, wie man es z. B. von der Gesellschaft für Teer-Verwertung in Duisburg-Meiderich bezieht, ist rein genug, um ohne jede Vorbehandlung Wasserstoff aufzunehmen. Bei 200° verläuft die Absorption so schnell, daß 500 g Inden, das ohne jedes Lösungsmittel zur Reaktion benutzt werden kann, in etwa 2 Stdn. mit Wasserstoff gesättigt werden; das Reaktionsprodukt, das in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, siedet konstant bei 176° und erwies sich als frei von Inden.

Die chemischen Umwandlungen des Hydrindens sind bereits ziemlich genau untersucht worden. Wir sind in großen Zügen durch die Versuche von Perkin jun. und Révay³⁾ über den Verlauf der Bromierung, durch Spilker⁴⁾ und Moschner⁵⁾ über die Sulfurierung, durch J. v. Braun und seine Mitarbeiter⁶⁾ über die Nitrierung und den Verlauf der Friedel-Craftschen Reaktion (Carboxylierung, Acetylierung, Umsetzung mit Phthalsäure-anhydrid und Diäthyl-malonylchlorid) orientiert, und vor einem Jahr haben sich Borsche und Pommert⁷⁾ sonderbarweise die Mühe gemacht, einen großen Teil dieser wohlbekannten Versuche noch einmal durchzuführen und sie genau zu beschreiben. Man kann im ganzen vom Hydrinden sagen, daß es dem Tetralin his auf das Verhalten bei der Dehydrierung, worüber in einer folgenden Abhandlung berichtet wird, fast ganz analog ist.

¹⁾ B. 51, 292 [1918].

²⁾ A. 347, 382 [1906].

³⁾ B. 26, 2251 [1893].

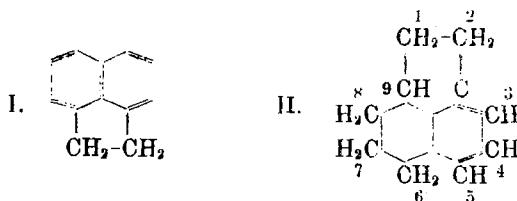
⁴⁾ B. 26, 1539 [1893].

⁵⁾ B. 33, 737 [1900].

⁶⁾ B. 51, [1918]; 53, 1160 [1920].

⁷⁾ B. 54, 101 [1921].

Anders liegen die Verhältnisse beim Reduktionsprodukt des Acenaphthens (I.), dem Tetrahydro-acenaphthen der Formel II. Auch das Tetrahydro-acenaphthen, das bisher nur in m. ch-



samer Weise aus Acenaphthen mit Natrium und Alkohol gewonnen werden konnte, — ein von Ipatiew¹⁾ in seinem eisernen Druckrohr durchgeföhrter Reduktionsversuch hatte nicht ein reines tetrahydriertes Produkt geliefert — kann nach dem Verfahren von Schroeter spielend leicht gewonnen werden. Bei mehreren Dutzenden von Versuchen, die wir im Laufe der letzten 2 Jahre ausführten, stellten wir fest, daß ein einmaliges Umkristallisieren des technischen Acenaphthens aus Alkohol genügt, um ein für die Wasserstoff-Aufnahme genügend reines Produkt zu liefern, und daß die bei 210° etwa ebenso schnell wie beim Inden verlaufende Hydrierung (etwas über 2 Stdn. für 0.5 kg Acenaphthen) das Reduktionsprodukt in ganz quantitativer Ausbeute liefert. Es ist vollkommen farblos, fast geruchlos und siedet im Einklang mit früheren Angaben unter 12 mm völlig konstant bei 115°.

0.1580 g Sbst.: 0.5268 g CO₂, 0.1267 g H₂O.
 $C_{12}H_{14}$. Ber. C 91.14, H 8.86.
 Gef. » 90.93, » 8.91.

Wir möchten für die Verbindung, die wegen ihrer Leichtzugänglichkeit ähnlich dem Tetralin für chemische Versuche in nächster Zeit eine gewisse Bedeutung erlangen dürfte, die dem Wort Tetralin nachgebildete abgekürzte Bezeichnung »Tetraphthen« vorschlagen und die Bezifferung der Kohlenstoffatome wie beim Acenaphthen in der aus Formel II. ersichtlichen Weise vornehmen:

Vom Hydrinden und Tetralin unterscheidet sich das Tetraphthen, mit dem chemische Umformungen bis jetzt noch so gut wie gar nicht vorgenommen worden sind, in charakteristischer Weise durch seine leichte Angreifbarkeit durch Oxydationsmittel. Während es in geschlossenen Gefäßen, wie es scheint, unbegrenzt haltbar ist und auch an der Luft sich nur wenig gelblich färbt, entfärbt es Kaliumpermanganat wie eine ungesättigte Verbindung,

¹⁾ B. 42, 2092 [1909].

und Chromsäure in schwefelsaurer Lösung wirkt in lebhaftester Weise ein: die Schuld an diesem Verhalten trägt zweifellos das am Kohlenstoffatom 9 tertiar gebundene Wasserstoffatom, das für Oxydationsmittel den gegebenen Angriffspunkt darstellt.

Aus diesem Grunde ist es uns auch bis jetzt nicht möglich gewesen, trotz aller Variation der Bedingungen eine glatte Nitrierung des Tetraphthens durchzuführen. Die Salpetersäure greift auch oxydativ das Molekül an und baut es ab. Für viele andere Substitutionsprozesse eignet es sich aber ebenso gut wie Hydrinden und Tetralin und ist daher sowohl im Laboratorium der Berliner Landwirtschaftl. Hochschule als auch im hiesigen Institut vielfach für präparative Zwecke benutzt worden. Wie leicht die Reaktionen sich abspielen, das möchten wir — eine zusammenfassende Schilderung für später verschiebend — kurz an 2 Beispielen: an der Acetylierung und der Sulfurierung zeigen, nachdem wir früher schon¹⁾ die Carboxylierung geschildert haben.

Läßt man ein Gemisch von Tetraphthen (50 g), Acetylchlorid (35 g) und Schwefelkohlenstoff (250 g) zu mit Schwefelkohlenstoff (500 g) überschichtetem Aluminiumchlorid (65 g) fließen, so ist die Reaktion bei Eiskühlung eine sehr träge, und man muß, um sie flott in Gang zu bringen, die Kühlung zeitweise unterbrechen. Man läßt dann noch 2 Stdn. in Eis, etwa 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit Eiswasser, nimmt das abgeschiedene Öl, das sich nur langsam mit Wasserdampf verflüchtigt, ohne es mit Dampf zu destillieren, in Äther auf, trocknet und fraktioniert. Das Allermeiste verflüchtigt sich, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, unter 13 mm bei 180—181° als wasserhelle Flüssigkeit und stellt das analysenreine Acetylprodukt dar. Die Ausbeute beträgt 48 g, also nahezu 80% der Theorie.

0.1327 g Sbst.: 0.4078 g CO₂, 0.0968 g H₂O.
 C₁₄H₁₆O. Ber. C 84.00, H 8.00.
 Gef. » 83.81, » 8.11.

Oxydiert man die Verbindung in der bekannten Weise mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.1 im Rohr, so erhält man — im Gegensatz zur Oxydation der Tetraphthen-carbonsäure — eine vollkommen einheitliche Benzol-polycarbonsäure, welche durch ihren Schmp. (238°) und Zusammensetzung als die 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure (Mellophansäure) erkannt werden konnte.

¹⁾ B. 53, 1160 [1920].

0.1633 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0380 g H₂O.
 $C_{10}H_6O_8$. Ber. C 47.25, H 2.38.
 Gef. » 47.11, » 2.60.

Daraus folgt, daß im Acetyl-tetraphthen entweder die 3-Acetyl- oder die 5-Acetylverbindung, oder endlich ein Gemisch der beiden vorliegen muß. Die Einheitlichkeit der Derivate schließt die letztere Möglichkeit aus, und aus den in einer folgenden Abhandlung beschriebenen Dehydrierungsversuchen folgt mit Sicherheit, daß die Acetylgruppe in Stellung 5 in den Tetraphthen-Kern eintritt.

Das Semicarbazon ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 210—241°. Das Oxim wird von Alkohol leichter aufgenommen und zeigt nach dem Umkristallisieren (unter Zusatz von etwas Wasser) den Schmp. 148°.

Die Sulfurierung des Tetraphthens¹⁾ führt — einerlei ob man unter Eiskühlung, bei Wasserbad-Temperatur oder noch 60—80° höher arbeitet — der Hauptsache nach zu einer und derselben Sulfonsäure, die durch ihr Chlorid und Amid leicht diagnostiziert werden kann und deren Menge beim Übergang von niederen zu höheren Temperaturen nur wenig zunimmt. Wir schließen daraus, daß die Sulfogruppe in ihr die β -Stellung (4) zum Tetralin- und zum Hydrinden-Nebenkern einnimmt, wie dies ja auch eigentlich erwartet werden kann. Mit Rücksicht darauf, daß das Tetraphthen-Molekül auch von der konz. Schwefelsäure in der Wärme — augenscheinlich unter Oxydationserscheinungen — etwas angegriffen wird, arbeitet man am besten in der Kälte.

Man schüttelt den Kohlenwasserstoff mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge H₂SO₄ unter Eiskühlung bis zur Bildung einer homogenen Mischung, gießt in Wasser, filtriert von einer geringen Trübung, neutralisiert mit Soda und setzt konz. Kochsalz-Lösung zu: Es beginnt sehr bald die Abscheidung des Na-Salzes der Sulfonsäure in glänzenden Blättchen, dessen Menge der Theorie sehr nahe kommt und das im wesentlichen sich von der 4-Sulfonsäure ableitet: denn es gibt mit Chlorphosphor sofort ein festes Sulfochlorid, das im Schmelzpunkt nicht allzu sehr vom einheitlichen 4-Sulfochlorid differiert.

Um die kleinen beigemengten Mengen 3- und 5-Sulfonsäure, die bei späterer Gelegenheit beschrieben werden sollen, abzutrennen, genügt es, das Natriumsalz einmal aus der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser umzukristallisieren. Es scheidet sich bei langsamem Erkalten in schönen, kompakten Krystallen, in einer 75% der Theorie betragenden Ausbeute ab und erweist sich nach dem Verweilen im Exsiccator krystallwasserfrei.

0.4092 g Sbst.: 0.1136 Na₂SO₄.
 $C_{12}H_{13}SO_3Na$. Ber. Na 8.85. Gef. Na 8.98.

¹⁾ Der Hauptsache nach experimentell bearbeitet von Hrn. stud. Bickel.

Das Calcium- und Bleisalz der Sulfonsäure sind in Wasser schwer löslich. Das Chlorid erhält man, wenn man vom einheitlichen Natrium- oder Calciumsalz ausgeht¹⁾), sofort in fester, kaum klebriger Form vom Schmp. ca. 60°. Beim Lösen in Petroläther und langsamen Auskristallisieren scheidet es sich in prachtvollen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 69—70° ab.

0.1583 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0767 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₂SCl. Ber. C 56.14, H 5.06.

Gef. » 56.20, » 5.36.

Es geht mit Ammoniak in das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 154° schmelzende 4-Tetraphthen-sulfamid über,

0.2114 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 744 mm),

C₁₂H₁₅O₂SN. Ber. N 5.97. Gef. N 5.88,

und liefert mit Anilin das bei 170° schmelzende Anilid.

0.1418 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₈H₁₉O₂SN. Ber. N 4.47. Gef. N 4.62.

Zur Darstellung der freien 4-Tetraphthen-sulfonsäure suspendiert man das Chlorid in Wasser, leitet bis zur Lösung Wasserdampf durch, schüttelt nach dem Erkalten mit Benzol aus, dampft unter verminderter Druck zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus 40-proz. Schwefelsäure um. Kleine, in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 104—105°.

0.1115 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃S. Ber. C 60.50, H 5.88.

Gef. » 60.23, » 6.01.

Die Reduktion des Sulfochlorids mit Zinkstaub in ätherischer Lösung führt in bekannter Weise zur 4-Tetraphthen-sulfinsäure, die aus ihrer Soda-Lösung mit Mineralsäuren als bald erstarrendes Öl ausgefällt wird und sich aus Alkohol gut umkristallisieren lässt. Sie stellt Würfel vom Schmp. 102—103° dar.

0.1548 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂S. Ber. C 64.87, H 6.30.

Gef. » 64.81, » 6.23.

In schwefelsaurer Lösung lässt sich mit Zinkstaub sehr bequem die Reduktion des Sulfochlorids zum Thiophenol, dem 4-Tetraphthylmercaptan, bewerkstelligen, das nach dem Übertreiben mit Wasserdampf ein unter 12 mm bei 167—169°

¹⁾ Die in fast allen Lehrbüchern (vergl. z. B. Weyl, II, 1051, Meyer-Jacobson, II, 132) gegebene Schilderung der Gewinnung von Chloriden aromatischer Sulfinsäuren stellt mit Unrecht die Sache so dar, als müßten Natriumsalze zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid benutzt werden. Im Gegenteil: Erdalkalisalze setzen sich so glatt zu Sulfochloriden um.

siedendes, farbloses, unangenehm riechendes Öl darstellt. Die Ausbeute nähert sich 60%.

0.1352 g Sbst.: 0.3769 g CO_2 , 0.0861 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. C 75.79, H 7.37.
 Gef. » 76.02, » 7.13.

Der Methyläther des Mercaptans besitzt gleichfalls unangenehmen Geruch und siedet unter 10 mm bei 180—182°.

0.0956 g Sbst.: 0.2673 g CO_2 , 0.0702 g H_2O .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}$. Ber. C 76.47, H 7.81.
 Gef. » 76.12, » 8.20.

Das Disulfid ist fest und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 129°.

0.1397 g Sbst.: 0.1952 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{S}_2$. Ber. S 16.93. Gef. S 17.10.

Die im Vergleich zum Tetralin und Hydrinden größere Labilität des Tetraphthen-Moleküls zeigt sich, genau so wie im Verhalten gegenüber Salpetersäure und Schwefelsäure, auch im Verhalten seiner Sulfonsäure gegenüber schmelzendem Alkali, und die Phenolisierung, die sich bei den beiden genannten Kohlenwasserstoffen so ungemein einfach durchführen lässt, bietet hier erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Ohne auf die Einzelheiten unserer zahlreichen Versuche hier einzugehen, möchten wir nur erwähnen, daß wir als bestes Verfahren fanden, das tetraphthen-sulfonsaure Natrium mit der 6-fachen Menge Kaliumhydroxyd 15 Min. unter Rühren auf 300° und dann 15 Min. auf 330—340° zu halten. Wenn man die Schmelze dann in Wasser löst, ansäuert und Wasserdampf hindurchleitet, so verflüchtigt sich das neue Phenol und zwar recht schnell in Form bald erstarrender Öltropfen. Die Ausbeute ist recht bescheiden und bewegt sich zwischen 10 und 15% der Theorie.

Das 4-Tetraphthol schmilzt bei 98—99°, ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt einen nur schwachen Geruch.

0.1477 g Sbst.: 0.4472 g CO_2 , 0.1087 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 82.76, H 8.05.
 Gef. » 82.58, » 8.18.