

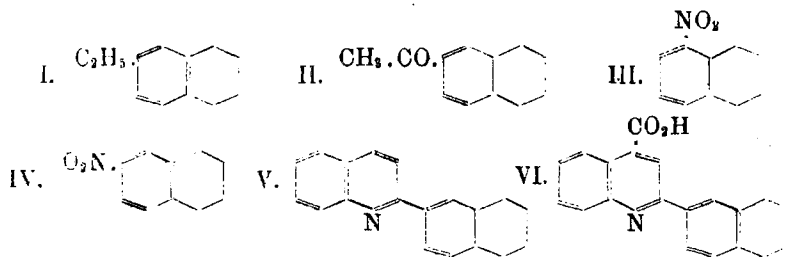
**197 Julius v. Braun, Erich Hahn und Jon Seemann:
Über Benzo-polymethylen-Verbindungen, III.: Dehydrierungs-
versuche bei Tetralin-, Hydrinden- und Tetrahydro-ace-
naphthen-(Tetraphthen-)Derivaten.**

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Die Substitutionsvorgänge in der aromatischen Hälfte des Tetralins folgen ganz anderen Gesetzen als beim Naphthalin¹⁾. Reaktionen, wie die Nitrierung, Bromierung, Chlorierung liefern ein Gemenge der hinterher durch Destillation und Ausfrieren zum Teil gut trennbaren *ar.*- α - und *ar.*- β -Substitutionsprodukte, während beim Naphthalin so gut wie ausschließlich α -Verbindungen entstehen und die entsprechenden β -Stoffe nur auf mehr oder weniger umständlichen Umwegen zugänglich sind; andere Reaktionen, so die bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich abspielende Angliederung von Carboxyl-, von Alkyl- und Acylresten verlaufen fast ausschließlich in der β -Richtung, während umgekehrt beim Naphthalin unter denselben Bedingungen ein oft kaum zu trennendes Gemisch von α - und β -Verbindungen gebildet wird. Da das Tetralin, wie man längst weiß, recht leicht Wasserstoff abgibt, um sich in den Naphthalin-Komplex zu verwandeln, so war mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß auch seine Substitutionsprodukte sich zu Naphthalin-Derivaten wieder dehydrieren lassen; so konnte man hoffen, daß Glieder der Naphthalin-Gruppe, die bisher nur mit großer Mühe zu fassen waren, in den Bereich des leicht Erreichbaren rücken würden.

Wir haben, um die Verhältnisse zu studieren, fünf Tetralin-Abkömmlinge der Untersuchung unterzogen, die verschiedenen Gruppen angehören: 1. das β -Äthyl-tetralin, 2. das Methyl- β -tetralyl-keton (II), 3. das α -Nitro-tetralin (III),



¹⁾ v. Braun, Kirschbaum und Schuhmann, B. 53, 1155 [1920].

4. das β -Nitro-tetralin (IV.), und endlich 5. als Repräsentanten eines etwas komplizierteren Stofftypus das 2- β -Tetralyl-chinolin (V.).

Die Bedingungen, unter denen man die Verbindungen I.—V. zur Abgabe von 4 Atomen Wasserstoff zwingen kann, sind sehr verschieden. Zum Teil gelingt sie, ebenso wie beim Tetralin schon durch höhere Temperatur, event. unter Zuhilfenahme von Bleioxyd (z. B. bei I. und II.), zum Teil (bei III. und IV.), indem man in den hydrierten Kern 2 Atome Brom einführt und dann 2 Mol. Bromwasserstoff herausnimmt, was schon durch einmalige Destillation gelingt. Trotzdem dieses letztere Verfahren etwas umständlicher als das erstere erscheint, ist das Resultat gerade hier besonders befriedigend, so daß das bisher sehr schwer zugängliche und noch wenig für weitere Arbeitszwecke benutzte β -Nitronaphthalin auf dem neuen Wege zu einem recht bequem zugänglichen Stoff geworden ist¹⁾.

Auch bei V. geht die Dehydrierung recht glatt; sie verläuft mit geringerer Ausbeute bei I. und II., weil die Temperaturen, bei denen der substituierte Tetralinkern nur 4vH abgibt und bei denen er außerdem die Seitenkette verliert, offenbar recht nahe beieinander liegen. Immerhin kann man mit 20—30% Ausbeute völlig reines β -Äthyl-naphthalin und ebenso Methyl- β -naphthyl-keton fassen und wird sich des Verfahrens dort mit Vorteil bedienen, wo es sich um die Darstellung der absolut reinen, von den α -Verbindungen völlig freien β -Naphthalin-Derivate handeln wird. Bei Anwendung von Tetralin-Abkömmlingen mit Propyl-, Propionyl- und noch höheren Seitenketten wird es natürlich erforderlich sein, von Fall zu Fall die optimalen Bedingungen festzustellen, die man in bezug auf Zeitdauer und Temperatur einzuhalten hat.

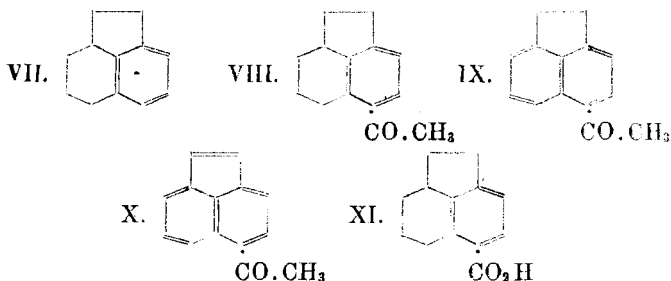
Ähnlich wie beim Tetralin liegen, wie wir kürzlich gezeigt haben²⁾, die Substitutionsverhältnisse beim Hydrinden, während auf der anderen Seite bekanntlich das wasserstoff-ärmere Inden sich seiner Unbeständigkeit wegen weder zu einer Sulfurierung oder Nitrierung, noch zur Friedel-Craftsschen Umsetzung eignet. Aus diesem letzteren Grunde wäre ein Gelingen der Dehydrierung bei Hydrinden-Abkömmlingen von ganz besonderer Bedeutung gewesen: hätte es doch mit einem Schlag das Gebiet der aromatisch substituierten Inden-Derivate zugänglich gemacht. Leider ist uns die Lösung dieser Aufgabe bisher nicht geglückt. Zahlreiche,

¹⁾ vergl. D. R. P. 332593.

²⁾ B. 53, 1155 [1920].

immer wieder von neuem wiederholte Versuche haben uns überzeugt, daß unter weniger energischen Bedingungen das Hydrinden selber und seine Derivate unverändert bleiben; erzwingt man aber durch energischere Bedingungen eine Reaktion, so wird das Molekül weitgehend zerstört: es besteht wohl wenig Aussicht, daß es in glatter Weise gelingen wird, diese präparative Aufgabe zu lösen.

Anders liegen erfreulicherweise die Verhältnisse, wenn am Benzol-Kern die Hydrinden- und Tetralin-Hälfte gemeinsam und zwar benachbart zueinander vertreten sind. Daß das Acenaphthen



unter Verlust von Wasserstoff leicht in Acenaphthylen übergehen kann, weiß man schon lange; auch das Tetrahydro-acenaphthen (Tetraphthen, VII.) gibt, wie wir fanden, leicht Wasserstoff ab, wobei entweder (durch Erhitzen mit Schwefel) Acenaphthen, oder (mit Bleioxyd) Acenaphthylen gebildet wird, und ähnlich verhalten sich viele seiner Substitutionsprodukte. Wir werden auf diese Verhältnisse, die das noch gänzlich unbekannte Gebiet der substituierten Acenaphthylene zugänglich machen, in einer späteren zusammenfassenden Arbeit näher eingehen und möchten heute nur die Bedeutung dieses Vorganges für Konstitutionsbestimmungen in der Tetraphthen-Reihe herausgreifen. Wie in einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ gezeigt wurde, muß im Acetylierungsprodukt des Tetraphthens die Acetylgruppe sich in Stellung 3 oder 5 befinden. Dehydriert man es nun, so erhält man dasselbe Acetyl-acenaphthylen (X.), das auch aus dem in seiner Konstitution genau bekannten Acetyl-acenaphthen (IX.) entsteht. Daraus folgt mit Sicherheit Formel VIII für das mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid entstehende Acetyl-derivat des Tetraphthens, und mit ebenso großer Sicherheit kann man wohl schließen, daß auch bei anderen, durch Aluminiumchlorid veranlaßten Einführungen einer Kohlenstoffkette die Stelle 5 den Verankerungspunkt darstellt. Die kürzlich von uns²⁾ mit Oxalyl-

¹⁾ Dieses Heft, S. 1684.

²⁾ B. 53 1155 [1920].

chlorid als Hauptprodukt der Carboxylierung gewonnene Säure vom Schmp. 206° ist demnach zweifellos als Tetraphthen-5-carbonsäure (XI.) zu betrachten.

Beschreibung der Versuche.

Über die mit Hydrinden und seinen Derivaten ausgeführten Versuche wollen wir nur kurz bemerken, daß die Verbindungen beim Durchleiten durch ein heißes Rohr bis in die Nähe von 700° so gut wie unverändert bleiben; über 700° macht sich eine totale Zersetzung bemerkbar, die den davon betroffenen Teil der Substanz weitgehend unter Abscheidung des elementaren Kohlenstoffs abbaut. Diese Kohlenstoff-Abscheidung tritt auch dann ein, wenn man sich an Stelle der Glas- oder Eisenröhren der in neuerer Zeit von Franz Fischer empfohlenen verzinnnten Eisenröhren bedient, die wir außerordentlich zweckmäßig für Dehydrierungszwecke gefunden haben, und mit denen auch die Mehrzahl der im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt worden ist. Die Erhitzung geschah im elektrischen Ofen, der ein sehr genaues Einstellen und Konstanthalten der Temperatur erlaubte.

β -Äthyl-naphthalin.

Wenn man das β -Äthyl-tetralin (I.) vom Sdp.₁₃ $118-120^{\circ}$, das wir schon vor längerer Zeit durch Reduktion des Methyl- β -tetralyl-ketons (II.) gewonnen hatten und das inzwischen von anderer Seite¹⁾ beschrieben worden ist, bei 600° durch ein leeres oder mit Bleioxyd-Bimsteinstücken gefülltes Rohr im Kohlendioxyd-Strom leitet, so bleibt es ziemlich unverändert, steigert man die Temperatur auf 750° , so tritt, wie aus dem massenhaften Auftreten von Naphthalin zu ersehen ist, eine zu tiefgreifende Veränderung ein; auch bei 700° erfolgt noch sehr reichliche Naphthalin-Bildung, bei 650° wird diese aber sehr gering, und es scheint uns diese Temperatur am günstigsten zu liegen. Für das Überdestillieren von 50 g Kohlenwasserstoff gebrauchten wir im Durchschnitt $1\frac{1}{2}$ Stdn.; wir nahmen das braungefärbte flüssige Destillat in Äther auf, trockneten und destillierten fraktioniert. Man erhält unter 12 mm einen der Hauptsache nach bei $108-117^{\circ}$ übergehenden, sehr großen Vorlauf, der neben etwas Ausgangsmaterial und wohl viel Äthyl-naphthalin auch sich stark ungesättigt verhaltende Kohlenwasserstoffe (vielleicht Äthyl-dihydronaphthalin oder Vinyl-naphthalin) enthält und aus dem man bei Verarbeitung

¹⁾ Fleischer und Siefert. B. 53, 1255 [1920].

größerer Mengen sicher noch Äthyl-naphthalin wird herausholen können und dann bei 117—120° eine Fraktion (etwas über 10 g), die fast reines β -Äthyl-naphthalin darstellt. Der Rückstand ist unbedeutend. Bei nochmaligem Destillieren verflüchtigte sich der erhaltene Kohlenwasserstoff fast der ganzen Menge nach bei 251 bis 252° unter Atmosphärendruck und ergab bei der Analyse:

0.1388 g Subst.: 0.4681 g CO₂, 0.0980 g H₂O.
 $C_{12}H_{12}$. Ber. C 92.25, H 7.75.
 Gef. » 92.00, » 7.90.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhält man das für β -Äthyl-naphthalin charakteristische, in orange-gelben Nadeln kristallisierende Pikrat vom Schmp. 72°.

Die vollständige Abwesenheit der α -Äthyl-Verbindung ist bei dieser Darstellung durch das Ausgangsmaterial verbürgt, die lange nicht quantitative Ausbeute fällt gegenüber der Leichtzugänglichkeit des Materials und der Leichtigkeit der Ausführung der Operationen wohl wenig ins Gewicht.

Methyl- β -naphthyl-keton.

Beim Methyl- β -tetralyl-keton (II.) stießen wir auf ähnliche Verhältnisse wie beim Äthyl-tetralin. Die Temperatur von 600—620° ließ es im wesentlichen unverändert; die Temperatur von 750° ermöglichte zwar eine partielle Dehydrierung zum Naphthalin-Derivat, führte aber den größten Teil der Substanz in Produkte einer weiteren Veränderung (vor allem in β, β' -Dinaphthyl) über, 680—700° erwies sich als das Optimum. Wenn man 10 g Tetralyl-keton innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur durch das Rohr durchleitet und das bräunliche, halbfeste Destillat fraktioniert, so erhält man unter 16 mm bis 125° als Vorlauf Naphthalin, dann bis 175° wenige flüssig bleibende Tropfen und als Hauptfraktion bei 175—190° ein beim Abkühlen fast restlos zu einer farblosen Krystallmasse erstarrendes Öl, das nach dem Abpressen auf Ton den bisher für das Methyl- β -naphthyl-keton angegebenen Schmp. 50—51° zeigte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol stieg der Schmp. auf 53—54°, den man somit als Schmp. des ganz reinen Methyl- β -naphthyl-ketons ansehen kann. Ausbeute 3 g.

0.1189 g Subst.: 0.3683 g CO₂, 0.0636 g H₂O.
 $C_{12}H_{10}O$. Ber. C 84.67, H 5.92.
 Gef. » 84.50, » 5.99.

Zur Charakteristik führten wir das Keton in das bereits bekannte, bei 143—144° schmelzende Oxim über und stellten noch weiter sein Semicarbazon und sein Phenyl-hydrazon her. Das erstere ist mäßig löslich in Alkohol und schmilzt bei 230°.

0.0947 g Sbst. 15.4 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{18}H_{13}ON_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.55.

Das letztere ist in Alkohol noch schwerer löslich und zeigt den Schmp. 176–177°.

0.1245 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.91.

Der nach dem Überdestillieren der Keton-Fraktion im Kolben regelmäßig zurückbleibende kleine Rückstand besteht im wesentlichen aus β , β' -Dinaphthyl vom Schmp. 187°.

Bekanntlich erhält man aus Naphthalin und Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein nur sehr schwer trennbares Gemisch von Methyl- α - und Methyl- β -naphthyl-keton. Erst vor nicht langer Zeit zeigte Caille¹⁾, daß, wenn man die Reaktionstemperatur sehr niedrig hält, ausschließlich die α -Verbindung gebildet wird. Die vorliegenden Versuche, die die ausschließliche Gewinnung des β -Ketons lehren, bilden ein erwünschtes Gegenstück zu der Beobachtung von Caille, da man es nunmehr in der Hand hat, auf die ganz reine α - oder β -Reihe hinzuarbeiten, und beide Ketone ein willkommenes Ausgangsmaterial für zahlreiche weitere Umsetzungen bilden. Es wird indessen bei manchen dieser Umsetzungen auch möglich sein, die Reihenfolge der Operationen umzukehren, nämlich erst das Tetralyl-methyl-keton als Baustein für weitere Synthesen zu benutzen und zum Schluß die Dehydrierung des hydrierten Kerns vorzunehmen. Das ist insbesondere, wie aus folgendem Abschnitt ersichtlich ist, der Fall bei der Synthese von Chinolin-komplexen mit dem Naphthalinrest.

2- β -Naphthyl-chinolin.

Das 2- β -Naphthyl-chinolin, das Eliasberg und Friedländer²⁾ aus Methyl- β -naphthyl-keton und *o*-Amino-benzaldehyd gewonnen haben, kann recht einfach dargestellt werden, wenn man die Methode von Pfitzinger auf das Methyl- β -tetralyl-keton anwendet und die 2- β -Tetralyl-chinolin-4-carbonsäure (VI.) erst entcarboxyliert und dann dehydriert.

Kocht man Isatin (1 Mol.) in alkoholisch-wäßriger alkalischer Lösung mit Methyl-tetralyl-keton (1 Mol.) 8 Stdn., verdünnt mit Wasser, filtriert von einer geringen Trübung und fällt mit verd. Säure, so scheidet sich die 2- β -Tetralyl-cinchoninsäure (VI.) als gelbliche körnige Masse ab, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 198–199° unter CO_2 -Abgabe schmilzt. Ausbeute 80% der Theorie.

¹⁾ C. r. 153. 393 [1911].

²⁾ B. 25. 1755 [1892].

0.1344 g Sbst.: 0.3895 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 79.18, H 5.64.

Gef. » 79.04, » 5.54.

Das Natriumsalz ist in Wasser mäßig löslich und stellt verfilzte farblose Nadeln dar, es setzt sich mit Kupfersalzen um zu einem giftgrünen basischen Kupfersalz, mit Silbernitrat liefert es einen unlöslichen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Mit überschüssigem Jodäthyl bei mehrstündigem Kochen erhält man aus dem Silbersalz den erst öligen, bald aber erstarrenden Äthylester der Säure, der aus verd. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 86° anschießt.

0.1476 g Sbst.: 0.4306 g CO_2 , 0.0863 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 79.73, H 6.37.

Gef. » 79.56, » 6.54.

Schmilzt man die Säure bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung und fraktioniert die Schmelze, so geht fast alles unter 20 mm bei $286\text{--}288^\circ$ über und erstarrt alsbald in der Vorlage. Aus Alkohol krystallisiert das 2- β -Tetralyl-chinolin (V.) in bei 75° schmelzenden, sternförmig gruppierten Nadelchen. Es ist in Äther leicht löslich schon in der Kälte, in Alkohol erst in der Wärme.

0.1416 g Sbst.: 0.4563 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 88.00, H 6.60.

Gef. » 87.89, » 6.80.

Das Pikrat schmilzt bei 191° , das hellgelb gefärbte, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Chlorhydrat bei 227° , das farblose Jodmethylat bei 190° .

0.1170 g Sbst.: 0.0689 g AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Ber. J 31.65. Gef. J 31.90.

Für die Dehydrierung des Tetralyl-chinolins erwies es sich zweckmäßig, bei 700° und in Gegenwart von Bleioxyd-Bimstein zu arbeiten und die Base langsam durch das Rohr zu treiben (in einer Stunde 12 g). Das feste Reaktionsprodukt wurde heiß in Alkohol gelöst, die nichtbasischen Bestandteile durch Zusatz von verd. Salzsäure ausgefällt, und aus der sauren Lösung die Base mit Alkali abgeschieden. Sie fällt sofort fest aus und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in silberglänzenden Schuppen vom richtigen Schmp. 161° erhalten. Ausbeute etwas über 50% der Theorie.

0.1265 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.0614 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 89.41, H 5.10.

Gef. » 89.52, » 5.43.

Das Jodmethylat stellt orangefarbige, in Wasser und Alkohol mäßig lösliche Prismen vom Schmp. 188° dar.

0.0888 g Sbst.: 0.0520 g Ag J.

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. J 31.98. Gef. J 31.66.

5-Acetyl-acenaphthylen (X.).

Wenn man Tetraphthen mit Schwefel (2 At.) auf 180° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung erwärmt, so geht es fast quantitativ in Acenaphthen über. Acetyl-tetrphthen wird leider, wie zu erwarten war, durch Schwefel in andersartiger Weise tiefgreifend verändert, so daß zur Dehydrierung höhere Temperatur angewandt werden muß. Dabei wird — bei Gegenwart und in Abwesenheit von Bleioxyd — nicht nur der hydrierte Sechsring, sondern auch der Fünfring in Mitleidenchaft gezogen, ganz ähnlich wie dies auch beim Tetrphthen selber der Fall ist; darüber hinaus findet leider in großem Umfang noch eine Abstoßung der Acetylgruppe statt.

Wenn man nämlich das Keton bei 700° durch das Rohr leitet und das Destillat fraktioniert, so erhält man unter 20 mm bis 195° eine Fraktion (70%), die teils aus Acenaphthylen, teils aus dem Ausgangsmaterial besteht. Innerhalb der nächsten zwanzig Grad geht dann ein nicht erstarrendes braunes Öl (etwa 20%) über, das sich wasserstoffärmer als Acetyl-tetrphthen erweist, aber nicht völlig einheitlich ist. Mit Semicarbazid (in Gegenwart von etwas Alkohol) geht es zum größten Teil in ein einheitliches Semicarbazon über, das sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und vom Semicarbazon des Ausgangsketons durch die blaßgelbe Farbe und den tieferen Schmp. ($217-218^\circ$) unterscheidet.

0.1205 g Sbst.: 0.3155 g CO_2 , 0.0518 g H_2O .

$C_{15}H_{13}ON_3$. Ber. C 71.69, H 5.22.

Gef. » 71.43, » 5.37.

Wird das nach Graebe¹⁾ zu gewinnende 5-Acetyl-acenaphthen unter denselben Bedingungen einer Dehydrierung unterworfen, so sind die Erscheinungen dieselben. Neben reichlichem Acenaphthylen-haltigem Verlauf bekommt man ein über 200° (18 mm) übergehendes braunes Öl, dessen Semicarbazon sich völlig identisch mit dem soeben beschriebenen erweist (Mischprobe; Gef. C 71.46, H 5.33), so daß, wie einleitend bemerkt, im Acetyl-tetrphthen die Acetylgruppe zweifellos die Stellung 5 einnehmen muß.

Das 5-Acetyl-acenaphthylen selber haben wir aus dem Semicarbazon bisher nur als dunkles Öl isoliert, das noch nicht

¹⁾ A. 327, 91 [1903].

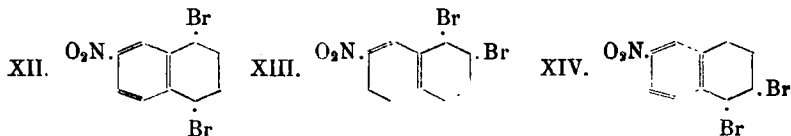
zum Erstarren gebracht werden konnte. Wir werden es gemeinsam mit anderen Acenaphthylen-Abkömmlingen bei späterer Gelegenheit genauer beschreiben.

β -Nitro-naphthalin.

Das β -Nitro-tetralin (IV.) erleidet, wenn man es bei höherer Temperatur durch ein Rohr leitet, eine sehr tiefgreifende Zersetzung, und es ist nicht möglich, aus der Reaktionsmasse ein wohldefiniertes Produkt zu fassen.

Ganz außerordentlich glatt läßt sich aber, wie in der Einleitung erwähnt, die Dehydrierung mit Hilfe von Brom durchführen. Läßt man Brom im unverdünnten Zustande zu erwärmtem β -Nitro-tetralin zutropfen, so wird es unter Entbindung von Bromwasserstoff glatt verschluckt, und zwar hängt die Geschwindigkeit der Reaktion sehr von der Temperatur ab: sie ist bei 120—130° viel bedeutender als bei Wasserbad-Temperatur. Aus Gründen, die weiter unten erörtert werden, ist es indessen zweckmäßig, auf den Vorteil der höheren Temperatur zu verzichten und den Reaktionskolben auf 100° zu halten. Nachdem 2 Mol. Brom zugesetzt worden sind, erhält man eine schwach gefärbte, sehr zähe Masse, die, auch nachdem der gelöste Bromwasserstoff durch einen trocknen Luftstrom vertrieben worden ist, nicht zum Erstarren neigt, sich in Alkohol schwer löst, aber auch durch Behandeln mit Alkohol nicht in den krystallisierten Zustand übergeführt werden kann. Es ist sehr bemerkenswert, wie sehr sich dieses alicyclisch zweifach gebromte Nitro-tetralin vom Dibrom-tetralin selber¹⁾ in seiner Krystallisationsträgheit unterscheidet. Ein weiterer Unterschied besteht in der Unbeständigkeit bei höheren Temperaturen. Während Dibrom-tetralin mit nur geringer Zersetzung destilliert werden kann, spaltet der gebromte Nitrokörper schon bei Temperaturen, die nicht allzu hoch über 100° liegen, Bromwasserstoff ab, und bei 140—150° wird diese Zersetzung eine sehr lebhaft.

Es kann sein, daß die eine und andere Verschiedenheit darauf zurückzuführen sind, daß im Dibrom-nitro-tetralin die Bromatome nicht wie im Dibrom-tetralin die Stellungen α und β , sondern α und α' (XII.) einnehmen, möglicherweise aber ist ihre Stellung die des Dibrom-tetralins, es liegt aber ein schlecht krystallisierendes Isomeren-Gemisch XIII. und XIV. vor.



¹⁾ vergl. J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 54, 597 [1921].

Wir haben diese Fragen wegen der mangelnden Krystallisationsfähigkeit und der Unmöglichkeit, die Verbindung in analysenreinem Zustande zu fassen, bisher nicht entscheiden können.

Von praktischem Vorteil ist nun der bei höherer Temperatur labilere Bau des Nitro-dibrom-tetralin-Moleküls, weil man darauf einen Übergang in β -Nitro-naphthalin gründen kann, der viel bequemer als der mit Alkali oder organischen Basen zu bewerkstellende ist. Man nimmt die Bromierung in einem Destillierkolben vor, versieht ihn nach dem Zusatz des Broms mit einer Vorlage, evakuiert und wärmt langsam auf 140° an; hierbei erfolgt eine Bromwasserstoff-Entwicklung, die man durch gelegentliches Wegnehmen der Flamme nicht zu stark werden läßt und die in der Regel trotz Schäumens glatt verläuft. Wenn das Manometer keine größeren Schwankungen mehr zeigt, steigert man langsam die Temperatur, und bei $180\text{--}184^{\circ}$ (14 mm) destilliert dann völlig glatt und einheitlich ein in der Vorlage sehr schnell erstarrendes Öl über, das fast bromfrei ist und annähernd den richtigen Schmelzpunkt des β -Nitro-naphthalins zeigt. Die Ausbeute beträgt bei einiger Übung, die leicht zu erlangen ist, 96—98% der Theorie (z. B. 48 g aus 50 g Nitro-tetralin). Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, der das β -Nitro-tetralin in der Kälte sehr wenig löst, erhält man das Präparat vollkommen analysenrein vom Schmp. 79° und dem charakteristischen, reinen Zimtgeruch.

0.1356 g Sbst.: 0.3444 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 69.36, H 4.05.

Gef. » 69.27, » 4.18.

Wir glauben, daß wenn man β -Nitro-tetralin zur Verfügung hat, diese Gewinnungsart des β -Nitro-naphthalins bequemer ist, als die zwei bisher bekannten, die entweder die Diazotierung des β -Naphthylamins und Umsetzung mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat¹⁾ oder die *ortho*-Nitrierung des α -Acetnaphthalids, Verseifung und Eliminierung der Aminogruppe zur Grundlage haben. Nun ist die Nitrierung des Tetralins ein sehr einfacher Vorgang, aber die Trennung der β -Nitroverbindung vom α -Körper und seine Herausarbeitung in völlig reinem Zustande erfordert etwas Mühe²⁾. Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, ob man nicht ein durch α -Nitro-tetralin verunreinigtes β -Nitroprodukt zur Umsetzung benutzen könnte und fanden dabei Folgendes: α -Nitro-tetralin läßt sich in genau derselben Weise bromieren und weiterhin in das bei 61° schmelzende α -Nitro-naphthalin verwandeln,

¹⁾ vergl. hierzu Meisenheimer und Witte. B. 36, 1153 [1900].

²⁾ Schroeter, A. 426 1 [1922].

wie wir es soeben für die β -Verbindung geschildert haben. Wird nun das bei der Tetralin-Nitrierung entstehende Gemisch, das die beiden Isomeren nahezu in gleichen Mengen enthält, dehydriert, so erhält man ein schnell fest werdendes, schon um 30° schmelzendes Gemisch der zwei Nitro-naphthaline, dieses läßt aber keine Trennung durch Destillation zu und erlaubt auch keine Trennung durch Umkrystallisieren, insbesondere aus Alkohol: denn im Gegensatz zu den bisherigen Literatur-Angaben ist die Löslichkeit des α -Nitro-naphthalins in Alkohol fast genau so gering, wie die des β -Produkts, und zwar beträgt sie bei Zimmertemperatur rd. 4.5 g in 100 ccm Alkohol.

Etwas besser wird das Resultat, wenn man auf die Herausarbeitung des ganz reinen β -Nitro-tetralins verzichtet und nur eine grobe Trennung vom Isomeren vornimmt. Teilt man das Gemisch, welches unter 20 mm bei 176 – 191° siedet, in zwei Hälften, eine an der α -Verbindung reiche, die bei 176 – 184° übergeht, und eine an der β -Verbindung reichere, die bei etwa 184 – 191° siedet, und dehydriert die letztere, so bekommt man ein Produkt, das zwar noch sehr tief schmilzt, aber schon durch einmalige Behandlung mit Alkohol die Herausarbeitung des reinen β -Nitro-naphthalins zuläßt: die Ausbeute beträgt hier 30% und der Weg kann bei der Billigkeit des Ausgangsmaterials sehr wohl dort Beachtung finden, wo man das zeitraubende Herauspräparieren von reinem β -Nitro-tetralin umgehen will.

Das β -Nitro-naphthalin ist ein bis jetzt wenig beachtetes und bearbeitetes Naphthalin-Derivat geblieben: erst seit kurzem sind wir über die Vorgänge bei seiner Sulfurierung orientiert¹⁾, noch gar nichts wissen wir über seine Chlorierung, weitere Nitrierung usw. Wir haben im Anschluß an seine Darstellung noch sein Verhalten gegen Brom untersucht, und zwar mit Rücksicht auf den zu seiner Gewinnung eingeschlagenen Weg. Dabei fanden wir, daß es ähnlich dem α -Nitro-naphthalin durch Brom außerordentlich leicht angegriffen wird, und zwar im nicht nitrierten Kern, und daß man infolgedessen bei der Einführung der zwei Bromatome in Nitro-tetralin mit der Temperatur möglichst tief bleiben muß: sobald nämlich unter Bromwasserstoff-Austritt sich Nitro-naphthalin zu bilden beginnt, verschluckt der neu gebildete aromatische Kern einen Teil des Broms, und man erhält bei nachfolgender Destillation ein stark bromhaltiges und weniger leicht krystallisierendes β -Nitro-naphthalin: daher ergibt sich die oben mitgeteilte Vorschrift, trotz längerer Dauer Wasserbad-Temperatur beim Bromieren zu wählen. Versetzt man β -Nitro-naphthalin mit unverdünntem Brom (1 Mol.), so findet lebhafte Reaktion unter Verflüssigung der Masse und gleich darauf einsetzender Bromwasser-

1) Kappeler, B. 45. 633 [1912].

stoff-Entwicklung statt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Abgabe von Bromwasserstoff zu Ende, und man erhält eine dunkle, feste Masse, die sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem löst und schon durch einmaliges Umkrystallisieren fast rein in Form gelber, auch in Äther und Ligroin sehr schwer löslicher, in Chloroform und Benzol leicht löslicher Nadeln vom Schmp. $127-128^{\circ}$ gewonnen werden kann. Die Ausbeute beträgt annähernd 70% der Theorie. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmp. auf 131° und ändert sich dann nicht mehr.

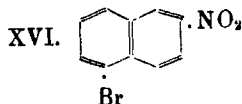
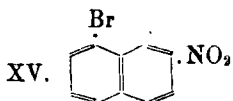
0.1322 g Sbst.: 0.2308 g CO_2 , 0.0310 g H_2O , 0.0416 g Br (nach Dennstedt).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}$. Ber. C 47.62, H 2.32, Br 31.75.

Gef. » 47.61, » 2.61, » 31.48.

Läßt man auf das Brom- β -nitro-naphthalin weiter Brom einwirken, so wird es auch, wenn auch weniger lebhaft, verbraucht, wobei die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen und eliminiert wird. Wir haben die entstehenden Verbindungen einstweilen nicht näher untersucht.

Was die Konstitution des Brom- β -nitro-naphthalins betrifft, so haben wir sie zuerst durch Oxydation der Verbindung selber zu ermitteln versucht, konnten aber dabei nicht zu einwandfreien und durchsichtigen Resultaten kommen: es war weder eine der bekannten Brom-phthalsäuren, noch Nitro-phthalsäuren oder Bromnitro-phthalsäuren zu fassen. Auch als wir nach der Reduktion der Nitrogruppe zum gebromten β -Naphthylamin kamen und dieses, das sich als verschieden von den bisher bekannten Isomeren erwies, der Oxydation unterworfen, konnten wir daraus keine einheitliche Phthalsäure gewinnen. Erst als wir noch einen Schritt weiter taten, kamen wir zum Ziel. Das aus dem Amin gewonnene Brom- β -naphthol ließ einen glatten Abbau durch Oxydation zu, und zwar entstand dabei die 3-Brom-phthalsäure. Daraus folgt, daß das Brom beim Bromieren des β -Nitro-naphthalins wie beim α -Nitro-naphthalin den nicht substituierten Kern aufsucht, der gebromten Verbindung also die Konsti-



tution XV. oder XVI., zwischen denen eine Entscheidung zunächst nicht möglich war, zukommt.

2-Amino-5 (oder -8) -bromnaphthalin kann mit Zinnchlorür fast quantitativ erhalten werden und stellt eine farblose

Krystallmasse dar, die bei 35° schmilzt, unter 16 mm bei $207\text{--}210^{\circ}$ siedet und sich außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst.

0.1462 g Sbst.: 0.2910 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 0.2118 g Ag Br.
 $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N Br}$. Ber. C 54.00, H 3.60, Br 36.01.
 Gef. » 54.25, » 3.34, » 36.29.

Das Pikrat stellt in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 216° dar; das Chlorhydrat löst sich schwer sowohl in Wasser wie in Alkohol, färbt sich bei 230° dunkel und schmilzt bei 265° ; die Acetylverbindung löst sich splend leicht in Alkohol und schmilzt bei 158° ; die Benzoylverbindung ist mäßig löslich in Alkohol und zeigt den Schmp. 109° ; die Benzalverbindung endlich, die von Alkohol auch wenig aufgenommen wird, verflüssigt sich bei 63° .

2-Oxy-5 (oder-8) -brom-naphthalin wird in der bekannten Weise erhalten, wenn man das Brom-naphthylamin schwefelsauer diazotiert, das sich in prachtvollen, gelben Nadeln abscheidende, in Wasser nicht leicht lösliche Diazoniumsulfat durch ziemlich viel Wasser in Lösung bringt, vom geringen ungelösten Teil (F) filtriert, aufkocht und die heiße Flüssigkeit von einem harzigen Niederschlag abgießt. Beim Erkalten scheidet sich das Brom-naphthol in schwach gefärbter Form ab und kann leicht durch Lösen in Alkali, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Es stellt farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 105° dar.

0.0840 g Sbst.: 0.1656 g CO_2 , 0.0268 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 0.0840 g Ag Br.
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O Br}$. Ber. C 53.81, H 3.14, Br 35.81.
 Gef. » 53.75, » 3.57, » 35.78.

Die Ausbeute an Brom-naphthol erreicht nur 25%. Ein gewisser Teil des Brom-naphthylamins geht beim Diazotieren in die Dibrom-amino-azo-Verbindung, $\text{Br.C}_{10}\text{H}_6\text{N:N.C}_{10}\text{H}_5\text{Br.NH}_2$, über, die als wasserunlöslich (F) leicht gefaßt werden kann. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zinnoberrote Nadelchen vom Schmp. 115° .

4.11 mg Sbst.: 7.50 mg CO_2 , 0.87 mg H_2O .
 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Br}_2$. Ber. C 50.53, H 2.76.
 Gef. » 50.15, » 2.39.

Das Brom-naphthol, das übrigens mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine tiefe gelbrote Färbung gibt, wird von Permanganat anfangs schnell, zum Schluß langsamer angegriffen. Nach völligem Verbrauch des Oxydationsmittels wurde vom Braunstein filtriert, eingedampft, stark salzsauer gemacht, ausgeäthert, der feste Äther-Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gereinigt und die Lösung im Exsiccator langsam verdunstet. Die ausgeschiedenen, derben, halogenhaltigen Krystalle konnten leicht als

3-Brom-phthalsäure vom Schmp. 180° identifiziert werden (Mischprobe mit reiner 3-Brom-phthalsäure 180° , mit 4-Brom-phthalsäure vom Schmp. 171° : 148°); es unterliegt somit keinem Zweifel, daß das Brom beim Bromieren des β -Nitro-naphthalins die Stellung 5 oder 8 aufsucht.

198. Julius v. Braun: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen, IV.: Die zwei *ar.*-Aldehyde des Tetralins.

(Mitarbeitet von K. Moldaenke, H. Dirlam und H. Gruber.)

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 10. April 1922.)

Von den einfachen Derivaten des Tetralins sind zur Zeit noch der *ar.*- α - und der *ar.*- β -Aldehyd (VI. u. XIV.) unbekannt. Wir sind ihrer Darstellung näher getreten, erstens um früher von uns auf dem Gebiete des Tetralins gefundene Substitutionsgesetzmäßigkeiten¹⁾ zu vervollständigen, zweitens weil uns die Verbindungen in bezug auf ihren Geruch interessierten, und drittens endlich, weil die Ermittlung eines gangbaren Weges zu ihrer Synthese bei der heutigen leichten Zugänglichkeit und Bedeutung des Tetralins auch die Lösung zahlreicher weiterer, im Gebiete des Tetrahydro-naphthalins noch liegender, präparativer Aufgaben prinzipiell in sich schloß.

Bei unseren Versuchen fanden wir Folgendes: Wird Tetralin nach der Methode von Gattermann bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff behandelt, so läßt es sich nicht vermeiden, daß der weitaus größte Teil des Kohlenwasserstoffs einer Selbstkondensation durch Aluminiumchlorid anheimfällt, die genau so verläuft, wie dies Schroeter²⁾ für die Einwirkung von AlCl_3 allein bereits angegeben hat. Der mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff reagierende Teil ist sehr gering, was aber an Aldehyd gebildet wird, ist ausschließlich genau so, wie wir das für andere, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid stattfindende Reaktionen ermittelt hatten, die Verbindung der β -Reihe (XIV.): sie läßt sich zur reinen Tetralin- β -carbonsäure (XV.) oxydieren. Sowohl zum α - als auch zum β -Aldehyd kann man weiterhin gelangen, wenn man *ar.*- α - und *ar.*- β -Tetralylmethyl-amin (IV. und XI.) in die zugehörigen Alkohole (V. und XII.) verwandelt und diese der Oxydation unter-

¹⁾ B. 53, 1155 [1920].

²⁾ Ch. Z. 1920, 758, 885.