

3-Brom-phthalsäure vom Schmp.  $180^{\circ}$  identifiziert werden (Mischprobe mit reiner 3-Brom-phthalsäure  $180^{\circ}$ , mit 4-Brom-phthalsäure vom Schmp.  $171^{\circ}$ :  $148^{\circ}$ ); es unterliegt somit keinem Zweifel, daß das Brom beim Bromieren des  $\beta$ -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.)

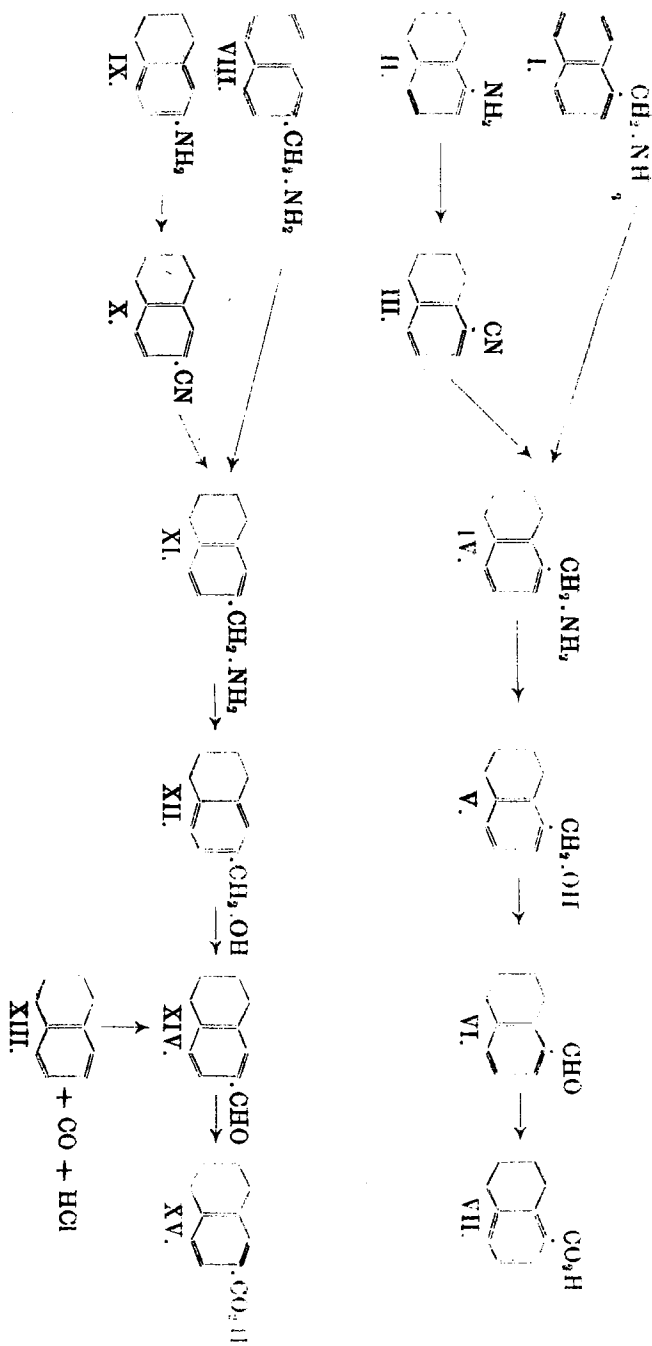
(Eingegangen am 10. April 1922.)

Von den einfachen Derivaten des Tetralins sind zur Zeit noch der *ar.*- $\alpha$ - und der *ar.*- $\beta$ -Aldehyd (VI. u. XIV.) unbekannt. Wir sind ihrer Darstellung näher getreten, erstens um früher von uns auf dem Gebiete des Tetralins gefundene Substitutionsgesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup> 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 Schroeter<sup>2)</sup> für die Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  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  $\beta$ -Reihe (XIV.): sie läßt sich zur reinen Tetralin- $\beta$ -carbonsäure (XV.) oxydieren. Sowohl zum  $\alpha$ - als auch zum  $\beta$ -Aldehyd kann man weiterhin gelangen, wenn man *ar.*- $\alpha$ - und *ar.*- $\beta$ -Tetralylmethyl-amin (IV. und XI.) in die zugehörigen Alkohole (V. und XII.) verwandelt und diese der Oxydation unter-

<sup>1)</sup> B. 53, 1155 [1920].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1920, 758, 885.

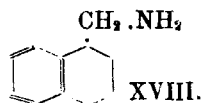
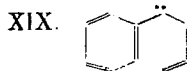
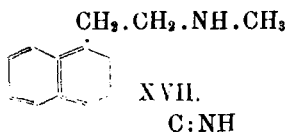
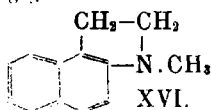


wirft; die Umsetzungen verlaufen ohne Komplikationen und liefern die Endprodukte in erträglicher Ausbeute. Nur die Gewinnung des Ausgangsmaterials bot anfangs sehr große Schwierigkeiten. Nachdem Bamberger vor einer Reihe von Jahren angegeben hatte, daß das  $\alpha$ -Naphthomethyl-amin (I.) bei der Reduktion den Wasserstoff im substituierten Kern aufnimmt, schieden die beiden unschwer zugänglichen Naphthomethyl-amine (da auch für die  $\beta$ -Reihe bei der Reduktion das Gleiche zu erwarten war) als Ausgangsmaterial für die Synthese scheinbar aus. Wir wählten daher an ihrer Stelle die beiden aminierten Tetraline (II. und IX.), von denen die  $\alpha$ -Verbindung schon lange als eine aus  $\alpha$ -Naphthylamin leicht zugängliche Base bekannt war, während die  $\beta$ -Verbindung erst kürzlich durch die grundlegende Tetralin-Arbeit Schroeters<sup>1)</sup> zugänglich geworden ist. Beide Amine lassen einen Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppen durch Cyan zu und in beiden Nitrilen (III. und X.) sind die Cyankomplexe reduzierbar; aber die Umsetzungen verlaufen mit schlechter Ausbeute, so daß im Endresultat der Weg von II. bis VI. und von IX. bis XIV. ein äußerst mühsamer ist.

Diese Schwierigkeit ließ sich in ganz unerwarteter Weise mildern. Als wir, gewisse Zweifel bezüglich der nur ganz knapp mitgeteilten Resultate Bambergers hegend, seine Versuche wiederholten, stellten wir fest, daß er das Opfer eines Irrtums geworden ist; nicht der substituierte, sondern der nicht substituierte Ring wird in (I.) reduziert, und man gelangt so leicht zum absolut reinen *ar.*- $\alpha$ -Aminomethyl-tetralin<sup>1)</sup> (IV.); den gleichen Weg schlägt

<sup>1)</sup> A. 426, 1 [1922].

<sup>1)</sup> Ganz in Einklang mit diesem Resultat steht auch die von Pschorr und Karo, B. 39, 3140 [1905], festgestellte Tatsache, daß das *N*-Methyl-dihydro- $\beta$ -naphthindol (XVI.), das als cyclisch umgeformtes Homologes (XVII.) von (I.) aufgefaßt werden kann, im nicht substituierten Kern Wasserstoff aufnimmt. Wenn beim  $\alpha$ -Naphthonitril, wie Bamberger angegeben hat und wie wir bestätigt fanden, durch Reduktion ausschließlich die alicyclische Base (XVIII.) entsteht, so wird der Grund dafür der sein, daß eine Kern-Doppelbindung und die  $\text{C} \equiv \text{N}$ -Bindung konjugiert zu einander stehen, primär daher vielleicht die Verbindung (XIX.) entsteht und der bereits angegriffene Kern leicht weiter Wasserstoff aufnimmt.



auch die Reduktion der  $\beta$ -Base (VIII.) ein mit der Einschränkung allerdings, daß dabei spurenweise auch die isomere Hydrobase entsteht — und damit wurden nun die beiden Amine (IV. und XI.) und weiterhin die beiden Tetralin-Aldehyde bequemer zugänglich; und wenn auch ihre Gewinnung mit Rücksicht auf die Zahl der Zwischenoperationen nicht ganz einfach ist, so erscheint es doch möglich, sie in einer zum eingehenden Studium ihrer Umsetzungen erforderlichen Menge zu fassen.

In geruchskemischer Beziehung ist bemerkenswert, daß der  $\alpha$ -Aldehyd fast geruchlos ist, während der  $\beta$ -Aldehyd einen recht intensiven, an Pfefferminz erinnernden Geruch zeigt. Es tritt hier also eine sehr deutliche Verschiedenheit gegenüber dem nach bitteren Mandeln riechenden  $\beta$ -Hydrinden-aldehyd<sup>1)</sup> zu, und es ist nur zu bedauern, daß auch der Vergleich mit dem  $\alpha$ -Hydrinden-aldehyd einstweilen nicht möglich ist: für dessen Synthese gibt es zunächst kein Mittel, da die Herausarbeitung des bei der Nitrierung des Hydrindens neben dem  $\beta$ -Nitro-hydrinden mit entstehenden  $\alpha$ -Nitro-hydrindens<sup>2)</sup> in reiner Form, wie uns wiederholte Versuche zeigten, kaum zu bewältigende Schwierigkeiten bietet.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche dienten uns auf der einen Seite die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin unschwer zu gewinnenden zwei Naphthonitrile, auf der anderen das durch Reduktion des  $\alpha$ -Naphthylamins leicht zu fassende *ar.*- $\alpha$ -Tetrahydro-naphthylamin und das nach Schroeter (l. c.) darzustellende *ar.*- $\beta$ -Tetrahydro-naphthylamin. Für die Überlassung einer größeren Menge dieser letzteren Base sind wir den Tetralin-Werken in Rodleben zu großem Danke verbunden.

#### *ar.*- $\alpha$ -Tetralylmethyl-amin (IV.).

Das *ar.*- $\alpha$ -Tetralylcyanid (III.) ist bereits vor Jahren von Bamberger in Gemeinschaft mit Bordt<sup>3)</sup> aus diazotiertem *ar.*- $\alpha$ -Tetrahydro-naphthylamin gewonnen worden, aber seine Angaben über die Verbindung selber und die aus ihr durch Verseifung entstehende Säure haben sich bei einer Nachprüfung als nicht ganz richtig erwiesen. Man verfährt zur Darstellung des Nitrils

<sup>1)</sup> Gattermann, A. 347, 347 [1906].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, Z. Arkuszewski und Z. Köhler, B. 51. 282 [1918].

<sup>3)</sup> B. 22, 625 [1889].

am besten so, daß man  $\alpha$ -Amino-tetralin (40 g) mit 60 g konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, auf  $-5^{\circ}$  unter lebhaftem Umrühren abkühlt und zu dem Brei des sehr feinkrystallinischen Chlorhydrats eine gut vorgekühlte Lösung von 20 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser zusetzt; man läßt dann die Flüssigkeit im Laufe von 15 Min. unter Turbinieren aus einem eisgekühlten Trichter zu einer warmen Lösung von 88 g Kupfervitriol, 140 g Cyankalium und 500 ccm Wasser fließen, erwärmt weitere 15 Min. auf dem Wasserbade, treibt das Nitril mit Wasserdampf über, entzieht alkalilösliches Phenol mit Lauge und destilliert im Vakuum. Das Nitril geht nach einem minimalen, aus Tetralin bestehenden Verlauf unter 15 mm völlig konstant bei  $153^{\circ}$  als zähe Flüssigkeit über, die nur schwach riecht und beim Abkühlen sehr schnell zu einer schwach gelblichen Krystallmasse vom Schmp.  $48^{\circ}$  erstarrt. Die Ausbeute beträgt 22% und sinkt ganz bedeutend, wenn die Umsetzung mit Kupfersalz in der Kälte, aber durch längere Einwirkung, herbeigeführt wird.

0.1121 g Sbst.: 9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{11}H_{11}N$ . Ber. N 8.92. Gef. N 9.10.

Bamberger beschreibt sein Nitril als eine unter 121 mm bei  $277-279^{\circ}$  siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit. Daß sein Produkt nicht absolut rein sein konnte, ergibt sich daraus, daß die von ihm daraus durch Verseifung gewonnene Säure den Schmp.  $123^{\circ}$  zeigte. Im Gegensatz hierzu fanden wir, daß die Verseifung des ganz reinen krystallisierten Nitrils, die am besten durch 2-stündiges Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $120^{\circ}$  durchgeführt wird, die Säure als ein viel höher, nämlich bei  $150^{\circ}$  siedendes Produkt liefert. Genau dieselbe Säure erhält man, wenn man unter Umgehung des Nitrils, aus (I.) über (IV.) den Aldehyd (VI.) darstellt und diesen oxydiert.

0.0995 g Sbst.: 0.2730 g  $CO_2$ , 0.0614 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}O_2$ . Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. » 74.85, » 6.91.

Bei der Reduktion des Nitrils mit Natrium und Alkohol wird der größte Teil bis zum Tetralin abgebaut; der etwa  $\frac{1}{3}$  betragende basische Teil siedet unter 11 mm bei  $149-152^{\circ}$ , stellt ein farbloses, basisch riechendes Öl dar, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und erweist sich als analysenreines *ar.*- $\alpha$ -Tetralylmethy-l-amin.

0.3032 g Sbst.: 0.9088 g  $CO_2$ , 0.2550 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{15}N$ . Ber. C 81.93, H 9.38.

Gef. » 81.77, » 9.41.

Reduziert man das  $\alpha$ -Naphthomethyl-amin (I.), das man nach A. W. Hofmanns Angaben<sup>1)</sup> unschwer aus  $\alpha$ -Naphthonitril durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff und Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure gewinnen kann, so zeigt sich, daß im Gegensatz zu Bamberger und Lodter<sup>2)</sup> bei Anwendung von Natrium und Äthylalkohol, nicht wie die beiden Autoren angeben, *al.*- $\alpha$ -Tetraalylmethyl-amin gebildet wird, sondern daß — wenigstens bei Anwendung von 8 Atomen Natrium — der allergrößte Teil des Naphthomethyl-amins unangegriffen bleibt; es mag sein, daß Bamberger und Lodter durch einen noch viel größeren Natrium-Überschuß (genauere Arbeitsbedingungen geben sie leider nicht an) eine Wasserstoff-Anlagerung doch erzwungen haben; dann haben sie aber sicher nicht das alicyclische, sondern das aromatische Tetraalylmethyl-amin gefaßt: denn dieses entsteht mit Leichtigkeit, wenn man an Stelle von Äthylalkohol Amylalkohol verwendet. Arbeitet man in der gewöhnlichen Weise und verwendet 8 Atome Natrium, so kann man mit fast 90% Ausbeute eine Base fassen, die genau die Zusammensetzung und den Siedepunkt des oben beschriebenen Amins besitzt und deren Identität wir durch sorgfältigen Vergleich einer Reihe von Derivaten sicherstellten.

Das Chlorhydrat, welches genau so, wie die im folgenden beschriebenen Verbindungen aus Basen der einen und anderen Darstellungsart gewonnen wurde, krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Nadeln vom Schmp. 253°

0.1199 g Sbst.: 0.2934 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O. — 0.1962 g Sbst.: 0.1119 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 66.81, H 8.16, Cl 17.94.

Gef. » 66.76, » 8.38, » 17.89.

Das Pikrat scheidet sich aus Alkohol in goldgelben Prismen vom Schmp. 242° ab.

Die Acetylverbindung ist fest, in Alkohol heiß leicht löslich und schmilzt bei 125°.

0.1579 g Sbst.: 0.4437 g CO<sub>2</sub>, 0.1203 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 76.80, H 8.43.

Gef. » 76.66, » 8.53.

Die Benzoylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, der sie auch kalt ziemlich leicht löst, bei 144°.

0.1507 g Sbst.: 0.4492 g CO<sub>2</sub>, 0.0977 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 81.46, H 7.22.

Gef. » 81.32, » 7.26.

Der Phenyl-harnstoff und der Phenyl-sulfoharnstoff eignen sich wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol besonders gut zum Nachweis der Base; der erstere schmilzt bei 199°, der letztere bei 153°.

<sup>1)</sup> B. 1. 101 [1868].

<sup>2)</sup> B. 20. 1708 [1887].

Die im Vergleich dazu aus *al.-α-Tetralylmethyl-amin*<sup>1)</sup> dargestellten Derivate zeigen durchweg niedrigere Schmelzpunkte: Chlorhydrat: 230°, Pikrat: 169–170°, Phenyl-harnstoff: 126°, Benzoylverbindung: 125°.

0.1486 g Sbst.: 0.4427 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 81.46, H 7.22.

Gef. » 81.22, » 7.40.

Für die Gewinnung des *ar.-α-Tetralylmethyl-amins* ist, wie aus Vorstehendem ersichtlich, der Weg über das *α-Naphthomethylamin* der bequemste.

### *ar.-β-Tetralylmethyl-amin* (XI.).

Der Ersatz der Aminogruppe im *ar.-β-Tetralylamin* durch Cyan, der genau in derselben Weise wie in der *α-Reihe* vorgenommen wurde, läßt sich mit einer weit besseren Ausbeute bewerkstelligen. Wir erhielten bei einigen Versuchen bis zu 60% der Theorie, im allgemeinen — allerdings nur bei Ansätzen von höchstens 10 g — etwa 45%, also rund das Doppelte, wie in der *α-Reihe*. Dem steht leider die Tatsache gegenüber, daß das Ausgangsamin, so sehr viel leichter zugänglich gegen früher es auch neuerdings geworden ist, doch noch mit viel mehr Mühe als das *α-Amin* zu fassen ist.

Das *ar.-β-Tetralylcyanid* siedet unter 11 mm bei 151 bis 152° als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, erstarrt in Eis vollständig und schmilzt bei 20–21°.

0.2835 g Sbst.: 23.1 ccm N (21°, 738 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. N 8.92. Gef. N 8.96.

Die in der üblichen Weise mit Natrium und Äthylalkohol ausgeführte Reduktion liefert das vollkommen einheitliche *ar.-β-Tetralylmethyl-amin* (XI.) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 146–148° mit etwas über 30% Ausbeute.

0.0999 g Sbst.: 0.2994 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.93, H 9.38.

Gef. » 81.76, » 9.78.

Das Chlorhydrat, das auch in kaltem Alkohol nicht unbeträchtlich löslich ist, schmilzt bei 248°.

0.1035 g Sbst.: 0.2519 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 66.81, H 8.16.

Gef. » 66.40, » 8.38.

Das Pikrat wird gleichfalls von kaltem Alkohol in bedeutender Menge gelöst und schmilzt bei 215°.

<sup>1)</sup> Das aus *α-Naphthonitril* mit Natrium und Alkohol gewonnen wurde.

Die Benzoylverbindung stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 165° dar und siedet unter 10 mm unzersetzt bei 260—265°.

0.0930 g Sbst.: 0.2768 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O N. Ber. C 81.46, H 7.22.

Gef. » 81.20, » 7.22.

Schwerer löslich in Alkohol und zur Charakteristik geeigneter ist das *p*-Nitro-benzoylderivat, das bei 170° schmilzt, während der Phenylsulfonharnstoff (Schmp. 130°) im Gegensatz zum Isomeren der  $\alpha$ -Reihe sich leicht auch in der Kälte in Alkohol löst.

Reduziert man das bei 59° schmelzende  $\beta$ -Naphthomethylamin (VIII.), das Bamberger in Gemeinschaft mit Boekmann<sup>1)</sup> dargestellt, aber im Gegensatz zum  $\alpha$ -Isomeren auf sein Verhalten gegen Natrium und Alkohol nicht untersucht hat, in derselben Weise wie das  $\alpha$ -Naphthomethylamin, so gewinnt man mit fast 90% Ausbeute ein Amin, das genau den Siedepunkt des *ar.*- $\beta$ -Tetralylmethylamins zeigt, dieselbe Zusammensetzung besitzt:

0.0976 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.93, H 9.38,

Gef. » 81.61, » 9.61,

auch Derivate von derselben Löslichkeit und demselben Aussehen liefert, in deren Schmelzpunkten jedoch, die überdies nicht völlig scharf sind (z. B. Chlorhydrat: 245°, Pikrat: 209—210°, *p*-Nitrobenzoylverbindung: 166—168°, Benzoylverbindung: 123—124°) ganz sicher kleine Abweichungen zeigt. Es ist denkbar, daß im  $\beta$ -substituierten Naphthomethylamin parallel zur Reduktion des nicht amino-methylierten Kerns auch eine Reduktion des substituierten Kerns einhergeht. Sie kann aber nur eine minimale sein und stört in der Tat die weiteren, zum Aldehyd führenden Reaktionen nicht. Der daraus gewonnene Tetralin- $\beta$ -aldehyd zeigte keine Verschiedenheit von dem aus  $\beta$ -Tetralylcyanid dargestellten, so daß auch hier der bequemere, vom  $\beta$ -Naphthomethylamin ausgehende Weg benutzt werden kann.

#### *ar.*-Tetralin- $\alpha$ -aldehyd (VI.).

Wenn man das *ar.*- $\alpha$ -Tetralylmethylamin in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man das *ar.*- $\alpha$ -Tetralylcarbinol als gelbliches Öl, das nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, einen

<sup>1)</sup> B. 20, 1117 [1887].



kleinen Vorlauf voraussendend und einen kleinen Nachlauf hinterlassend, der Hauptmenge nach (über 80% der Theorie) in sehr engen Grenzen (154—155° unter 12 mm) destilliert. Obwohl der Siedepunkt auch bei mehrmaligem weiteren Fraktionieren sich nicht änderte und der Alkohol allem Anschein nach in einheitlicher Weise gebildet wurde, war es nicht möglich, völlig scharf stimmende Analysenwerte für die Verbindung zu erhalten. Wir nehmen an, daß die Schwerverbrennlichkeit der Substanz, die sich auch deutlich bei der isomeren  $\beta$ -Verbindung zeigt, die Schuld daran trägt.

Oxydiert man den Alkohol in schwefelsaurer Lösung in der bekannten Weise mit der berechneten Menge Kaliumbichromat, so tritt auf dem Wasserbade bald ein Farbumschlag ein. Man treibt die Oxydationsprodukte mit Wasserdampf über, nimmt mit Äther auf und entzieht den Aldehyd dem Äther durch Ausschütteln mit Bisulfit. Die klare Bisulfit-Lösung scheidet beim Erwärmen mit Soda den gesuchten Aldehyd als farbloses Öl ab, das unter 12 mm bei 131—133° siedet und, wie schon erwähnt, fast gänzlich geruchlos ist.

0.1300 g Sbst.: 0.3922 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 82.46, H 7.55.

Gef. » 82.28, » 7.41.

Die Ausbeute beträgt den dritten Teil des Gewichts des angewandten Alkohols.

Das Semicarbazon des *ar*.- $\alpha$ -Tetralin-aldehyds schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 187°. Mit Kaliumpermanganat läßt sich der Aldehyd glatt zur vorhin beschriebenen *ar*.-Tetralin- $\alpha$ -carbonsäure oxydieren.

#### *ar*.-Tetralin- $\beta$ -aldehyd (XIV.).

Das *ar*.- $\beta$ -Tetralylmethyl-amin gestattet unter genau denselben Bedingungen, wie die  $\alpha$ -Verbindung, eine Überführung in das zugehörige Carbinol (XII.), das unter 14 mm zwischen 148° und 152° siedet, schwach gelblich gefärbt ist und einen starken, angenehmen Geruch besitzt. Die Ausbeute beträgt knapp 70%.

0.2238 g Sbst.: 0.6662 g CO<sub>2</sub>, 0.1672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 81.48, H 8.71.

Gef. » 81.21, » 8.38.

Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd und dessen Isolierung verlaufen genau so, wie dies soeben geschildert wurde und liefern die Verbindung mit etwa 25% Ausbeute als farblose, unter 14 mm einheitlich bei 138° siedende Flüssigkeit, die sich vom

$\alpha$ -Isomeren scharf durch den charakteristischen, an Pfefferminz erinnernden Geruch unterscheidet.

0.1113 g Sbst.: 0.3356 g  $\text{CO}_2$ , 0.0790 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 82.46, H 7.54.

Gef. » 82.26, » 7.94.

Das Oxim zeichnet sich durch geringe Krystallisationstendenz aus; das Semicarbazon dagegen krystallisiert, wie in der  $\alpha$ -Reihe, sehr gut aus Alkohol und schmilzt bei  $219^\circ$ . Mit Kaliumpermanganat geht der Aldehyd glatt in die Tetralin- $\beta$ -carbonsäure (Schmp.  $151^\circ$ ) über.

Behandelt man Tetralin nach dem Gattermannschen Verfahren mit Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffgas, indem man beispielsweise 100 g Tetralin mit 100 g Aluminiumchlorid und 15.2 g frisch dargestelltem Kupferchlorür vermischt und bei einer Temperatur von erst  $20^\circ$ , dann  $35^\circ$  unter Rühren  $\text{CO}$ -Gas und  $\text{HCl}$ -Gas einleitet, so verdickt sich die Flüssigkeit allmählich. Zersetzt man nach 6 Stdn. mit Eiswasser, äthert aus und fraktioniert, so erhält man ein in weiten Grenzen ( $80$ — $250^\circ$  unter 13 mm) siedendes Gemenge, das noch einen bedeutenden, undestillierbaren Rückstand hinterläßt. Der Aldehyd findet sich in der Fraktion  $135$ — $170^\circ$ , die u. a. auch die interessanten, von Schroeter (l. c.) isolierten Kohlenwasserstoffe Octanthren und Octhracen enthält, und kann ihr durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit entzogen werden. Nach dem Freimachen mit Soda zeigt er den richtigen Siedepunkt und wurde durch die Oxydation zur Tetralin- $\beta$ -carbonsäure und durch das bei  $219^\circ$  schmelzende Semicarbazon charakterisiert.

0.1006 g Sbst.: 0.2444 g  $\text{CO}_2$ , 0.0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1322 g Sbst.: 22 ccm N ( $23^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Ber. C 66.28, H 6.92, N 19.48.

Gef. » 66.32, » 6.96, » 19.35.

Die Ausbeute ist eine überaus bescheidene (rd. 2 g aus 100 g Tetralin), und bei der leichten Angreifbarkeit des Tetralins durch Aluminiumchlorid, dürfte es kaum gelingen, sie noch durch Variation der Versuchsbedingungen zu steigern.