

Ausgangs- material 2,815 g Gehalt 38,14 % OCH ₃	I. Ausscheidung aus warmem Methylalkohol II. » » » III. » » » IV. » » »	Gewicht g	OCH ₃ %
			37,81 — 38,14 —
		Summe	2,740

Wenn man die spez. Drehung und den Methoxylgehalt als Kriterien der Reinheit und der chemischen Individualität gelten läßt, so erscheinen die Beweise für die chemische Individualität des Methylotannins durch das in dieser Arbeit Mitgeteilte bedeutend verstärkt.

Dies vorausgesetzt, ist es durch die glänzenden Ausbeuten an Methylotannin so ziemlich erwiesen, daß die Norverbindung des Methylotannins mindestens rund 90% des chinesischen Tannins ausmacht.

32. Karl Fleischer und Ewald Retze: Zur Darstellung der Benzol-pentacarbonsäure.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

Die Benzol-pentacarbonsäure gehört zu den schwerer zugänglichen Polycarbonsäuren des Benzols. Schon Baeyer¹⁾ berichtet über vergebliche Versuche, diese Säure aus Mellit- bzw. Hydromellitsäure darzustellen; später finden sich von Friedel und Craft's²⁾, sowie von Verneuil³⁾ einige, allerdings recht unzulängliche Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der Pentacarbonsäure. L. Wolff⁴⁾ hat sie als erster in etwas größerer Menge dargestellt und genau beschrieben. Der von ihm eingeschlagene Weg zur Gewinnung der Verbindung bediente sich des Acetessigesters als Ausgangsmaterials und führte über so zahlreiche Reaktionsstufen, daß er als Darstellungsmethode nicht in Frage kam. Eine solche ist in der Folgezeit von Freund und Fleischer⁵⁾ in Gemeinschaft mit E. Gofferjé gegeben worden.

¹⁾ A. Suppl. 7, 8 [1870]; A. 166, 341 [1873].

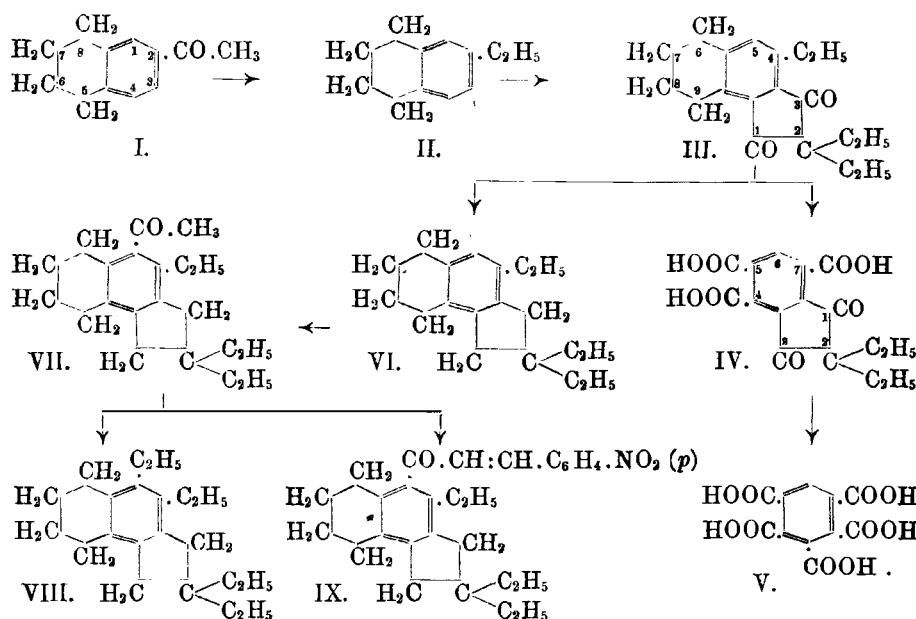
²⁾ A. ch. [6] 1, 473 [1884]. ³⁾ Bl. [3] 11, 123.

⁴⁾ A. 322, 387 [1902].

⁵⁾ A. 411, 1 [1918]; vergl. auch Fleischer und Siefert. B. 53, 1200 [1920]; A. 422, 283 [1921].

Der Umstand, daß das Tetrahydro-naphthalin (Tetralin) ein leicht zugängliches Material geworden ist, veranlaßte uns, die Frage zu prüfen, ob dasselbe nicht an Stelle des früher¹⁾ angewandten *p*-Xylols als Ausgangsmaterial für eine Synthese der Benzol-pentacarbonsäure Verwendung finden könne. Es hat sich gezeigt, daß dieser billigere Weg in der Tat zu einer nach Ausbeute und Reinheit des entstehenden Materials befriedigenden Darstellungsmethode der Benzol-pentacarbonsäure führt.

Das durch Reduktion nach Clemmensen aus dem 2-Acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin²⁾ (I) leicht darstellbare 2-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin³⁾ (II) lieferte bei der Kon-densati-on mit Diäthyl-malonylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine bei 39° schmelzende Substanz von der Zu-sammensetzung C₁₆H₂₂O₂.



Da in dem Kohlenwasserstoff (II) nur ein Paar *ortho*-ständiger, bei der Friedel-Craftschen Synthese in Reaktion tretender, aromatischer Wasserstoffatome vorhanden ist, so kann dem entstehenden Kondensationsprodukt nur die Formel III eines 2.2.4-

¹⁾ A. 414, 5 [1918].

²⁾ Scharwin, B. 35, 2511 [1902]; Hesse, B. 53, 1645 [1920].

³⁾ Fleischer und Eckert, B. 53, 1259 [1920].

Triäthyl-[tetrahydronaphth- α , β -indan-1.3-dions] zu kommen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme lieferte die Verbindung bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr Benzol-pentacarbonsäure (V). Mit dieser Reaktionsfolge ist ein Weg gekennzeichnet, der zur Darstellung kleinerer Mengen der Benzol-pentacarbonsäure brauchbar erscheint.

Gelegentlich der Anwendung milderer Oxydationsbedingungen wurde eine Säure vom Schmp. 249° gefaßt, deren Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_8$ auf das Vorliegen der 2.2-Diäthyl-indan-1.3-dion-4.5.7-tricarbonsäure (IV) hinweist. Ihre Isolierung wirft ein Licht auf den Reaktionsmechanismus, der sich beim Abbau des cyclischen Diketons (III) zur Benzol-pentacarbonsäure abspielt; zunächst werden der hydrierte Ring und die Äthylgruppe von dem Oxydationsmittel angegriffen, worauf erst der Abbau des Indandion-Ringes erfolgt¹⁾.

Das Indandion (III) ist noch durch einige Umsetzungen charakterisiert worden. Durch Einwirkung von amalgamiertem Zink und Salzsäure ging es in das bei 203—205° (19 mm) siedende 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α , β -hydrinden] (VI) über. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde das letzte aromatische Wasserstoffatom 5 des Kohlenwasserstoffs durch die Acetylgruppe ersetzt. Das 2.2.4-Triäthyl-5-acetyl-[tetrahydronaphth- α , β -hydrinden] (VII) (Schmp. 66°) lieferte, einerseits mit *p*-Nitrobenzaldehyd kondensiert, die gut krystallisierende Verbindung (IX), und ließ sich andererseits durch Reduktion in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp.₂₀ 220—222° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{32}$, das 2.2.4.5-Tetraäthyl-[tetrahydronaphth- α , β -hydrinden] (VIII) überführen.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von 2-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (II) mit Diäthyl-malonylchlorid.

Beim portionsweisen Eintragen von 40 g Aluminiumchlorid zu einer Lösung von 20 g 2-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin²⁾ und 25 g Diäthyl-malonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff trat sofort lebhafte Reaktion unter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Braunfärbung ein. Nach erfolgtem Eintragen

¹⁾ vergl. A. 411, 16 [1916]; 414, 16 [1918]; 422, 237, 283 [1921].

²⁾ B. 53, 1259 [1920]. Eine eingehendere Arbeitsvorschrift wird demnächst in anderem Zusammenhange gegeben werden.

wurde $\frac{1}{2}$ Stde. in heißes Wasser eingestellt und hierauf das Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt. Nach 2-stündigem Durchblasen von Wasserdampf verblieb ein gelbes Öl als Destillationsrückstand, das in Äther gelöst und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei 12 mm Druck fraktioniert destilliert.

I. 100—195° (5 g); II. 195—210° (17 g; Hauptmenge 205—210°).

Beim Abkühlen in einer Kältemischung und Anreiben erstarnte Fraktion II. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol, Absaugen und Umkristallisieren aus eiskaltem Alkohol wurde das 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α, β -indan-1.3-dion] (III) in weißen Krystallen vom Schmp. 39° erhalten. In konz. Schwefelsäure löste sich die Substanz mit hellgelber Farbe.

0.2158 g Sbst.: 0.6342 g CO₂, 0.1672 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.1013 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 80,24, H 8,51.

Gef. » 80,15, 80,58, » 8,67, 8,90.

Bei einem zweiten Ansatz wurden 46 g des Kohlenwasserstoffs und 58 g des Säurechlorids mittels 120 g Aluminiumchlorid in entsprechender Schwefelkohlenstoff-Verdünnung kondensiert. Während der Umsetzung wurde der Kolbeninhalt kräftig durchgeschüttelt und nachher noch 1 Stde. in heißes Wasser eingesenkt. Die Ausbeute war wesentlich höher: 65 g festes Rohprodukt = 80% der Theorie¹⁾.

Oxydativer Abbau des 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydro-naphth- α, β -indan-1.3-dions] (III).

A. 2.2-Diäthyl-indan-1.3-dion-4.5.7-ticarbon-säure (IV).

2 g des Indandions wurden mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und 3 ccm Wasser 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 125—150° erhitzt. Nach dem Öffnen und Einengen schieden sich aus dem Rohrinhalt, einer hellgrünen, klaren Flüssigkeit, weiße Krystalle ab; sie schmolzen nach dem Umlösen aus konz. Salpetersäure unter kurzem, vorherigem Erweichen bei 249° unter Zersetzung.

0.1476 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₈. Ber. C 57,47, H 4,22.

Gef. » 57,24, » 3,99.

¹⁾ Beim Kochen des Indandions mit konz. Kalilauge trat wohl Aufspaltung ein, doch war das entstehende, halbfeste, saure Produkt nicht krystallinisch zu erhalten.

B. Benzol-pentacarbonsäure (V).

2 g des Indandions wurden mit 5 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 21 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt. Die Temperatur wurde meist auf 180° gehalten, zum Schluß bis 200° gesteigert. Aus dem Rohrinhalt, einer klaren, gelben Flüssigkeit, schieden sich, durch Anreiben beschleunigt, weiße, sechseitige Blättchen ab; sie wurden nach Abkühlen der salpetersauren Flüssigkeit auf Ton gebracht (1.7 g). Nach nochmaligen Umkrystallisieren aus Salpetersäure schmolz die Substanz bei 232—233° unter Zersetzung. Sie wurde durch das eigentümliche Verhalten ihres Calciumsalzes¹⁾, sowie durch Analyse und sonstige Eigenschaften als Benzol-pentacarbonsäure charakterisiert.

0.1284 g Sbst.: 0.2084 g CO₂, 0.0245 g H₂O.
 $C_{11}H_6O_{10}$. Ber. C 44.30, H 2.03.
 Gef. » 44.28, » 2.14.

Reduktion des 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α, β -indan-1.3-dions] (III).

57 g des Indandions (0.2 Mol.) und 450 g amalgamiertes Zink²⁾ wurden mit Salzsäure (spez. Gew. 1.19) überschichtet und 4 Tage lang, bis zur Lösung des Zinks gekocht. Von Zeit zu Zeit wurden neue Mengen von Salzsäure hinzugefügt, von der im ganzen 21 verbraucht wurden. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren desselben in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert.

Bei 13 mm Druck gingen von 175—195° 40 g eines hellgelben Öles über³⁾, das, der fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen, bei 16 mm in zwei Anteilen aufgefangen wurde.

I. 185—195° (1 g); II. 195—205° (38 g).

Fraktion II wurde bei 21 mm nochmals über Natrium destilliert.

II a. 200—205° (5 g); II b. 205—208° (33 g; Hauptmenge bei 208°).

Fraktion II a stellte ein wasserklares Öl dar, das, noch zweimal destilliert, bei 19 mm Druck von 203—205° siedete, und dessen Analyse auf das Vorliegen des 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α, β -hydridindens] (VI) hinwies.

0.1254 g Sbst.: 0.4085 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 0.6246 g CO₂, 0.1947 g H₂O.

$C_{19}H_{28}$. Ber. C 88.99, H 11.01.
 Gef. » 88.84, 88.80, » 11.02, 11.35.

¹⁾ A. 322, 388 [1902].

²⁾ B. 46, 1837 [1913].

³⁾ Als Destillationsrückstand verblieb nur eine geringe Menge eines dunkelbraunen Harzes.

Molekularrefraktion:

$$d_4^{20} = 0.9673, \quad n_D^{20} = 1.5352.$$

$C_{19}H_{28}\overline{O}_3$. Ber. M 81.94. Gef. M 82.29 (Lorenz-Lorentz).

Kondensation von 2.2.4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α, β -hydrinden] (VI) mit Acetylchlorid.

24 g des Hydrindens und 8 g Acetylchlorid, gelöst in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch 20 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht. Nach Beendigung der sofort unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung und Dunkelbraunfärbung einsetzenden Reaktion wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. mäßig erwärmt, dann mit Wasser zersetzt und Wasserdampf durchgeblasen. Das zurückbleibende, dunkelgelbe Öl wurde in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Material zunächst bei 14 mm Druck in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage von $170-230^\circ$ (Hauptmenge von $220-230^\circ$) übergetrieben, worauf das schwerflüssige, gelbe Öl (27 g) bei 16 mm Druck einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

I. $170-215^\circ$ (2 g); II. $215-225^\circ$ (5 g); III. $225-230^\circ$ (10 g);
IV. $230-235^\circ$ (7 g); V. über 235° (2 g).

Die Fraktionen II-V erstarrten beim Einstellen in eine Kältemischung und Anreiben krystallinisch.

Aus Alkohol krystallisierte das 2.2.4-Triäthyl-5-acetyl-[tetrahydronaphth- α, β -hydrinden] (VII) in weißen Nadelchen, die bei 63° erweichten und bei 66° schmolzen.

0.0867 g Sbst.: 0.2677 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .
 $C_{21}H_{30}O$. Ber. C 84.50, H 10.14.
 Gef. » 84.21, » 10.26.

Beim Zufügen weniger Tropfen Kalilauge (1:1) zu einer siedend heißen Lösung äquimolekularer Mengen der Acetoverbindung und *p*-Nitrobenzaldehyd fiel nach dem Erkalten und Anreiben ein Niederschlag, der aus Alkohol in wohl ausgebildeten, kanariengelben Nadeln der Verbindung (IX) vom Schmp. 161.5° krystallisierte.

0.1382 g Sbst.: 4.1 ccm N (18° , 760 mm).
 $C_{28}H_{33}O_3N$. Ber. N 3.25. Gef. N 3.41.

Reduktion des 2.2.4-Triäthyl-5-acetyl-[tetrahydronaphth- α, β -hydrinden] (VII).

6 g Substanz wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und 200 ccm Salzsäure (ca. 18-proz.) 6 Stdn. im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Zur Vorreinigung wurde das wieder vom Äther befreite Material zunächst bei 17 mm Druck von $180-220^\circ$ übergetrieben und dann bei 25 mm fraktioniert destilliert.

I. 180—215° (1 g); II. 215—225°; III. 225—230°
(II. und III. zusammen 3 g).

Bei einer nochmaligen Destillation der Fraktionen II und III ging die Hauptmenge des 2.2.4.5-Tetraäthyl-[tetrahydro-naphth- α , β -hydrindens] (VIII) bei 20 mm Druck von 220—222° über¹⁾.

0.1898 g Sbst.: 0.6143 g CO₂, 0.1997 g H₂O.
C₂₁H₃₂. Ber. C 88.66, H 11.34.
Gef. » 88.27, » 11.51.

Molekularrefraktion:

$$d_4^{27} = 0.9647, \quad n_D^{27} = 1.5365.$$

C₂₁H₃₂ | 3. Ber. M 91.18. Gef. M 91.99 (Lorenz-Lorentz).

33. G. Vortmann: Ueber die Einwirkung von Jod auf alkalische Phenol-Lösung.

(Eingegangen am 16. November 1922.)

Vor mehr als 30 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit J. Messinger²⁾ einige Jodverbindungen von Phenolen beschrieben, welche durch Einwirkung von Jod auf alkalische Lösungen der letzteren entstanden waren. Durch verschiedene Umstände waren wir leider verhindert, die neue Reaktion zusammen weiter zu untersuchen, doch habe ich im Laufe der Jahre mit vielen durch meinen Beruf verursachten Unterbrechungen das Verhalten der Phenole und anderer Phenol-Hydroxyle enthaltender Verbindungen in alkalischer Lösung zu Jod weiter verfolgt. Von großer Wichtigkeit schien es mir jedoch zu sein, zunächst das Verhalten des eigentlichen Phenols gegen Jod eingehend zu untersuchen; ich gebe im Folgenden meine bisherigen Resultate bekannt, wobei ich mir vorbehalte, die entstandenen Körper noch weiter zu untersuchen und auch das Verhalten anderer Phenole und Phenol-Hydroxyle enthaltender Verbindungen in meine Untersuchungen einzubeziehen.

Das Verhalten der Phenole in alkalischer Lösung zu Jod wurde von Messinger und mir auch zur maßanalytischen Bestimmung derselben benutzt³⁾.

¹⁾ Die Substanz, ein hellgelbes, klares, sehr viscoses Öl hatte die Tendenz, bei längerem Stehen in der Kälte zu einer weichen, wachsartigen Masse zu ersticken.

²⁾ B. 22, 2312 [1889].

³⁾ B. 23, 2753 [1890].