

**397. Julius v. Braun: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen,
X.: Oxydativer Abbau von Tetralin und substituierten Tetralinen zu
Phthalonsäuren und Phthalsäuren.**

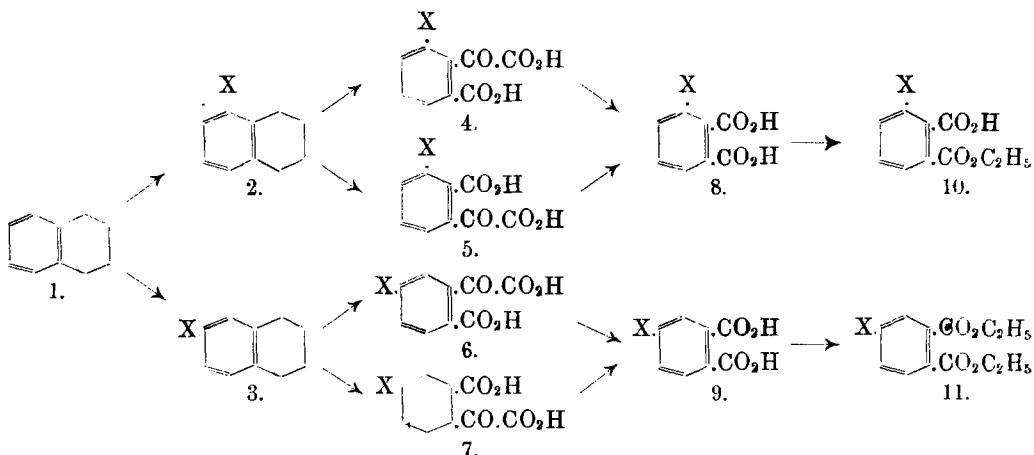
(Mitbearbeitet von O. Braunsdorf, P. Engelbertz, E. Hahn,
G. Hahn, O. Hainbach, W. Kredel und K. Larbig.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

Naphthalin läßt sich bekanntlich mit alkalischem Permanganat zu Phthalonsäure oxydieren¹⁾, aber die Oxydation verläuft erstens nicht einheitlich und liefert eine gewisse Menge Phthalsäure, von der abgetrennt werden muß, und sie verlangt zweitens, was viel unangenehmer ist, das Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen. Viel günstiger liegen, wie wir fanden, die Verhältnisse beim Tetrahydro-naphthalin; denn man kann daraus bei Anwendung eines ganz kleinen Flüssigkeitsvolums in praktisch quantitativer Ausbeute zur Phthalonsäure gelangen.

Dieser Befund legte uns die Frage nahe, wie sich wohl die mannigfachen, im aromatischen Kern substituierten Tetraline bei der alkalischen Permanganat-Oxydation verhalten würden. Im allgemeinen war ja zu erwarten, daß sowohl ein α - als auch ein β -Tetralin-Derivat (2 und 3) ein Gemisch von zwei isomeren Phthalonsäuren (4 und 5, 6 und 7) ergeben würde, über deren Trennungsmöglichkeit sich im voraus nichts sagen ließ:



Unsere mit einer Reihe von Tetralin-Abkömmlingen ausgeführten Oxydationsversuche ergaben, daß unter geeigneten Bedingungen der Abbau in der Tat im wesentlichen auf der Phthalonsäure-Stufe stehen bleibt und daß die zwei theoretisch zu erwartenden Ketoäuren stets nebeneinander entstehen. Ihre Trennung erwies sich kaum durchführbar, wenn der Substituent die β -Stellung einnimmt, läßt sich aber leichter bei Gegenwart eines α -Substituenten erzwingen; denn einmal entstehen hier, wie wir besonders exakt beim α -Nitro-tetralin ermittelten konnten, von den zwei Isomeren die der Formel 4 entsprechenden Verbindungen bemerkenswerter Weise in

¹⁾ Tscherniac, D.R.P. 79 693 und 86 914; Grache und Trümpy, B. 31, 369 [1899].

überwiegender, z. T. sogar weit überwiegender Menge und lassen sich durch Krystallisation absondern, und zweitens hat man die Möglichkeit, die Isomeren (4 und 5) dank der Tatsache zu trennen, daß die Verbindungen 4 beim Esterifizieren mit Alkohol und Salzsäure neutrale, die Verbindungen 5 dagegen in Soda lösliche saure Ester bilden.

Wie die Phthalonsäure selber, werden auch alle substituierten Phthalonsäuren durch Permanganat in saurer Lösung mit meistens titrimetrischer Genauigkeit zu den entsprechenden Phthalsäuren oxydiert; und da die Isomeren 4 und 5 natürlich dasselbe Endprodukt liefern, so bietet sich ein einfacher Weg, um von einem α - oder β -substituierten Tetralin in zwei schnell hintereinander ausführbaren Operationen zu einer so einheitlichen und reinen α - oder β -substituierten Phthalsäure zu gelangen, wie sie von einem substituierten Naphthalin aus entweder gar nicht völlig rein oder nur mit großer Mühe gefaßt werden kann. Man kann aber die Vereinfachung noch weiter treiben und die Gewinnung substituierter Phthalsäuren zu einer besonders leichten präparativen Aufgabe gestalten. Bekanntlich entstehen bei vielen Substitutionsreaktionen des Tetralins, insbesondere bei der Nitrierung, Chlorierung und Bromierung die α - und β -Verbindungen nebeneinander. Oxydiert man dieses (α , β)-Gemisch in zwei Stufen, so erhält man über ein Gemisch von vier Phthalonsäuren hinweg ein Gemisch der zwei möglichen Phthalsäuren 8 und 9, die sich durch einmalige Behandlung mit Alkohol und Salzsäure, dank der bei der einen Phthalsäure zu Tage tretenden sterischen Hinderung, in den soda-umlöslichen neutralen Ester 11 und die soda-lösliche Estersäure 10 überführen und so voneinander trennen lassen.

Mit Hilfe der vorstehenden Überlegungen konnten wir eine längere Reihe von substituierten Gliedern der Phthalonsäure- und Phthalsäure-Reihe fassen, die in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben werden mögen. Von ihnen, insbesondere von den bis jetzt in der organischen Chemie ihrer Schwerzugänglichkeit wegen sehr stielmütterlich behandelten Phthalsäuren, leiten sich zahlreiche Scharren von Abkömmlingen ab (Hydrinden-, Anthracinon-, Phenol-phthalein-, Fluorescein-, Rhodamin- usw. Verbindungen), von denen wir nur einige wenige Glieder hier kurz streifen wollen; im übrigen sei auf die Frankfurter Dissertationen der an zweiter Stelle genannten Verfasser aus den Jahren 1921—1923 verwiesen, aus denen erst bei späterer Gelegenheit ein weiterer Auszug mitgeteilt werden soll.

Beschreibung der Versuche.

I. Phthalonsäure (4, X = H)²⁾.

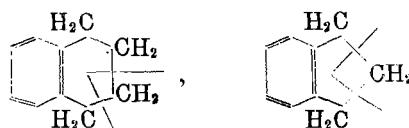
Ganz außerordentlich bequem kommt man zur Phthalonsäure, wenn man Tetralin mit Wasser, dessen Menge in weiten Grenzen variieren kann, versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt und unter energischem Rühren die berechnete Menge feingepulverten Kaliumpermanganats in dem Maße, als es verbraucht wird (etwa 100 g in der Stunde), portionsweise einträgt. Man saugt die Flüssigkeit, in welcher in der Regel nur kleine Spuren des unverbrauchten Kohlenwasserstoffs enthalten sind, vom Braunstein ab, setzt ganz wenig mehr Schwefelsäure zu, als zur Bindung des Kaliums nötig ist, dampft ein und schüttelt den Rückstand mehrere Male mit Äther durch. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine farblose Masse, die

²⁾ Bearbeitet von O. Braunsdorf.

nach dem Trocknen im Exsiccator sofort den beinahe richtigen Schmp. 135—140° zeigt und fast analysenreine Phthalonsäure darstellt. Die Ausbeute beträgt, wie wir bei einer Reihe von Versuchen fanden, 90—93 %, während aus Naphthalin (l. c.) 62—73 %, gewonnen werden.

Läßt man Tetralin zu einer auf 90—95° erwärmten Permanganat-Lösung zutropfen, so geht die Oxydation fast immer zu weit, und man bekommt eine stark mit Phthalsäure verunreinigte Phthalonsäure. Zu ganz reiner Phthalsäure gelangt man sehr schnell vom Tetralin aus³⁾, wenn man wie vorhin alkalisch oxydiert, vom Braunstein absaugt, mit Schwefelsäure so stark ansäuerst, daß noch nach Zusatz der für 1 At. Sauerstoff berechneten Menge Permanganat schwach saure Reaktion bestehen bleibt, und nun wiederum in kleinen Portionen die erwähnte Menge Permanganat in feingepulverter Form zufügt. Es findet jedesmal fast momentane Entfärbung unter Kohlensäure-Entwicklung statt, und zum Schluß ist der Gefäßinhalt von abgeschiedener Phthalsäure erfüllt; sie erweist sich nach dem Erkalten und Absaugen völlig rein.

Es ist bemerkenswert, wie sehr sich das niedere Ringhomologe des Teiralins, das Hydrinden, vom Tetralin bei der Oxydation unterscheidet. Es liefert mit Permanganat ein Produkt, das im wesentlichen aus Phthalsäure besteht, einerlei, ob bei etwas höherer oder tieferer Temperatur, in Gegenwart von mehr oder weniger Wasser oxydiert wird; es hat demnach den Anschein, als bestünde das primäre Moment der Oxydation in der Herausspaltung eines zum Benzolkern β-ständigen Kohlenstoffatoms aus der Polymethylen-Kette:



II. Nitroverbindungen⁴⁾.

Oxydiert man β-Nitro-tetralin (3, X = NO₂) in der vorhin beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers eine feste, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Krystallmasse, die sehr annähernd die Zusammensetzung C₉H₅O₇N einer Nitrophthalonsäure besitzt, aber einen ganz unscharfen Schmelzpunkt zeigt und die es uns nicht möglich war, in Einzelindividuen zu trennen. Bei saurer Oxydation mit Permanganat wird unter CO₂-Entwicklung recht scharf die 1 At. Sauerstoff entsprechende Menge verbraucht, und es resultiert die wohlbekannte β-Nitro-phthalsäure (9, X = NO₂) vom Schmp. 160°.

Bei der Oxydation des α-Nitro-tetralins (2, X = NO₂) erwies es sich auf Grund zahlreicher Versuche als sehr zweckmäßig, das Permanganat in 10% Überschuß zu verwenden, der Flüssigkeit eine ganz geringe Menge Soda zuzusetzen und am Schluß zum Ansäuern Salzsäure statt Schwefelsäure zu verwenden. Man erhält unter diesen Bedingungen nach dem Abdampfen des Äthers einen 94% d. Th. entsprechenden Rückstand, welcher hauptsächlich die 2-Nitro-6-carboxy-phenylglyoxylsäure (4, X = NO₂), in kleinerer Menge die 3-Nitro-2-carboxy-phenylgly-

³⁾ eine Beobachtung, die für die in folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche wichtig war.

⁴⁾ Bearbeitet von E. Hahn und G. Hahn.

oxylsäure (5, X = NO₂) und in noch untergeordneter Menge die α -Nitro-phthalsäure (8, X = NO₂) enthält.

Zur Trennung erwies es sich am besten, mit wenig Äther zu zerreiben und scharf abzusaugen. Der 60% d.Th. betragende rein weiße Rückstand schmilzt bei 173° und erweist sich als die nahezu einheitliche Säure 4 (X = NO₂), die z.B. in dieser Form zur Gewinnung der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Isatin-carbonsäure Verwendung finden kann. Will man sie vollends reinigen, so schlägt man den Weg über das Bariumsalz ein, wie er auch zur Aufarbeitung der im ätherischen Filtrat bleibenden etwas ölichen Masse benutzt wird. Man löst sie zu diesem Zweck in der 6-fachen Menge Wasser, setzt überschüssiges Bariumcarbonat und etwas Tierkohle zu, kocht auf, filtriert heiß, zieht den Rückstand noch ein- oder zweimal mit derselben Menge Wasser aus und lässt einen Tag stehen, wobei in einer etwas über 6% entsprechenden Menge das charakteristische Bariumsalz der Säure 4 (X = NO₂) sich abscheidet. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, in wenig Wasser aufgeschlämmt, bis zur Kongo-Reaktion in der Siedehitze mit Schwefelsäure versetzt, heiß filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich in einer 15% d.Th. entsprechenden Menge die Säure 5 (X = NO₂) aus; das Filtrat wird lauwarm mit Pottasche neutralisiert und scheidet nach 3—4-tägigem Stehen das Natriumsalz der α -Nitro-phthalsäure 8 (X = NO₂) ab, aus dem sich mit Schwefelsäure in 9—10% Ausbeute die Nitro-phthalsäure selber völlig rein (Schmp. 219° in zugeschmolzenem Röhrchen) isolieren ließ.

Die vollkommen reine, aus dem Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure gewonnene 2-Nitro-6-carboxy-phenyl-glyoxylsäure (4, X = NO₂) schmilzt bei 185°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, kaum in Petroläther. Sie enthält nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (ber. 3.63, gef. 3.49%), das erst im Vakuum bei 100° abgegeben wird.

0.1365 g Sbst. (trocken): 0.2251 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 6.08 ccm N (18°, 760 mm).



Das vorhin erwähnte Bariumsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich und enthält 5 Mol. H₂O.

0.1263 g Sbst.: 0.0635 g Ba SO₄ — 0.0961 g Sbst.: 0.0183 g H₂O (bei 100° und 17 mm).
 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_7\text{N Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 29.57, H₂O 19.39. Gef. Ba 29.59, H₂O 19.04.

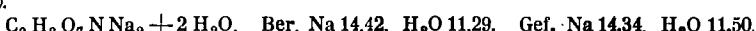
Ebenfalls schwer löslich ist das Ammoniumsalz, das 8 Mol. H₂O enthält.

0.1296 g Sbst.: 11.6 ccm N (23°, 761 mm).



Das mit 2 Mol. H₂O krystallisierende Natriumsalz ist hingegen in Wasser leicht löslich.

0.1240 g Sbst.: 0.0549 g Na₂SO₄. — 0.0678 g Sbst.: 0.0078 g H₂O (bei 100° und 17 mm).



Der Diäthylester bildet sich quantitativ bei der üblichen Veresterung mit Salzsäure und Alkohol, ist fest und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 65—66°.

0.1835 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 4.06 ccm N (17°, 755 mm).
 $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$. Ber. C 52.75, H 4.44, N 4.75. Gef. C 52.97, H 4.74, N 4.85.

Durch Reduktion geht die Säure in die in der folgenden Abhandlung beschriebene Isatin-carbonsäure über, mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung wird sie mit titrimetrischer Genauigkeit zur α -Nitro-phthalsäure oxydiert.

Die isomere 3-Nitro-2-carboxy-phenylglyoxylsäure (5, $X = NO_2$) ist gleichfalls in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O .

0.1126 g Sbst.: 0.1733 g CO_2 , 0.0273 g H_2O . — 0.1362 g Sbst.: 0.0096 g H_2O (bei $C_9H_6O_7N + H_2O$). Ber. C 42.02, H 2.74, H_2O 7.07. Gef. C 41.99, H 2.71, H_2O 7.05.

Sie schmilzt bei 191° (Mischprobe mit 4 ($X = NO_2$) bei 140 — 150°), wird in ganz gleicher Weise zur α -Nitro-phthalsäure oxydiert, ergibt aber, wenn man sie mit Ferrohydroxyd behandelt, filtriert, eindampft und ansäuert, keine Spur von Isatin-carbonsäure; man kann mit Äther nur in kleiner Menge einen braunen, ölichen Stoff, vielleicht die entsprechende Aminosäure, entziehen.

Oxydiert man das bei der Mononitrierung von Tetralin entstehende unter 21 mm bei 176 — 192° siedende Gemisch von α - und β -Nitro-tetralin mit Permanganat unter Zusatz von ganz wenig Soda mit einer auf 10 At. O berechneten Menge, filtriert vom Braunstein, säuert mit Schwefelsäure an und oxydiert (wie bei der Phthalonsäure) weiter mit einer 1 At. O entsprechenden Menge $KMnO_4$, dampft ein und zieht mit Äther aus, so erhält man nach dem Abdampfen des Äthers in einer Ausbeute von fast 70 % d. Th. eine unscharf schmelzende feste Masse, die nach dem Verestern mit Alkohol und Salzsäure zu ungefähr gleichen Teilen einen neutralen Ester und eine soda-lösliche Estersäure liefert.

Der neutrale Ester siedet unter 17 mm konstant bei 213° , erstarrt schnell in Eis und zeigt den Schmp. 35° des bereits bekannten 4-Nitro-phthalsäure-diäthylesters.

0.1461 g Sbst.: 0.2924 g CO_2 , 0.0651 g H_2O .
 $C_{12}H_{18}O_6N$. Ber. C 53.93, H 4.86. Gef. C 53.86, H 4.92.

Die Estersäure schmilzt, wie das bekannte Derivat der 3-Nitro-phthalsäure, nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 111° .

0.1153 g Sbst.: 0.2215 g CO_2 , 0.0422 g H_2O .
 $C_{10}H_9O_6N$. Ber. C 50.21, H 3.77. Gef. C 50.04, H 4.10.

Aus beiden Esterverbindungen werden die zwei Nitro-phthalsäuren mit Leichtigkeit in der bereits bekannten Weise⁵⁾ in absolut reiner Form in Freiheit gesetzt, und wir neigen zur Annahme, daß der hier beschriebene Weg wohl einfacher als die bisher bekannten (Oxydation des α -Nitronaphthalins und Nitrierung der Phthalsäure) ist, um schnell zu den ganz reinen Mononitroderivaten der Phthalsäure zu gelangen.

III. Chlorverbindungen⁶⁾.

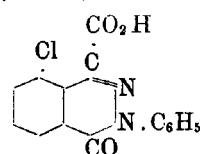
α -Chlor-tetralin (2, $X = Cl$) wird aus dem leicht zugänglichen α - α -Tetralylamin nach Sandmeyer in einer allerdings sehr unbefriedigenden Ausbeute (rd. 20 %) erhalten und stellt eine farblose unter 12 mm bei 115 — 116° siedende Flüssigkeit dar.

0.1350 g Sbst.: 0.0902 g AgCl.
 $C_{10}H_{11}Cl$. Ber. Cl 16.91. Gef. Cl 16.95.

5) Miller, A. 208, 223 [1881].

6) Bearbeitet von K. Larbig und W. Kredel.

Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man einen festen, leicht in Äther gehenden sauren Stoff, den wir aber im Gegensatz zum Oxydationsprodukt des α -Nitro-tetralins weder durch Behandlung mit Lösungsmitteln noch mit Hilfe der Salze in Einzelindividuen zerlegen konnten. Esterifiziert man mit Salzsäure und Alkohol, so gehen fast $\frac{2}{3}$ in einen neutralen Ester, rd. $\frac{1}{3}$ in eine Estersäure über. Die letztere, eine zähe, dickölige Masse, liefert beim Verseifen ein halbfestes Produkt, aus dem durch sorgfältige Behandlung mit eiskaltem Äther die unten beschriebene α -Chlor-phthalsäure (8, X = Cl) in kleiner Menge isoliert werden konnte. In dem Filtrat, das sicher noch neben der Keto-säure 5 (X = Cl) die α -Chlor-phthalsäure enthielt, konnten wir wenigstens die Gegenwart der ersteren mit Phenyl-hydrazin nachweisen. Das Kondensationsprodukt bildet sich, wie bei der Phthalonsäure, unter doppeltem Wasseraustritt beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit wäßrigem salzaurem Phenyl-hydrazin, ist rein gelb gefärbt und schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 155° .



0.1560 g Sbst.: 0.3411 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 0.0498 g AgCl.
C₁₅H₉O₃N₂Cl. Ber. C 59.90, H 5.02, Cl 11.80. Gef. C 59.51, H 3.24, Cl 11.73.

Und ebenso verfahren wir bezüglich der isomeren Säure 4 (X = Cl). Der fast analysenreine, unter 13 mm der Hauptmenge nach bei $195-197^\circ$ siedende Diäthylester wurde mit Salzsäure verseift, die Flüssigkeit eingedampft und der zähe, sehr wenig krystallisationsfreudige Rückstand mit Phenyl-hydrazin kondensiert. Das gelbe Kondensationsprodukt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 215° .

0.0873 g Sbst.: 0.1917 g CO₂, 0.0220 g H₂O.
C₁₅H₉O₃N₂Cl. Ber. C 59.90, H 3.02. Gef. C 59.90, H 2.82.

β -Chlor-tetralin (3, X = Cl), das sich zweifellos entsprechend der α -Verbindung aus β -Tetralyamin wird gewinnen lassen, haben wir in Anbetracht der vorstehenden Resultate nicht für sich noch in den Kreis der Untersuchung gezogen, um so genauer aber das Gemisch von α - und β -Chlortetralin auf das Verhalten bei der Oxydation geprüft.

Man erhält dieses Gemisch sehr leicht, wenn man in Tetralin bei Gegenwart von etwas Jod und einer Temperatur von etwa $+10^\circ$ Chlor bis zur richtigen Gewichtszunahme einleitet. Beim Fraktionieren geht unter 17 mm bei 110° unverändertes Tetralin, bei fast $115-135^\circ$ in fast 50% Ausbeute nahezu reines Monochlor-tetralin über und es bleibt ein chlorreicherer Rückstand⁷⁾. Durch nochmalige Krystallisation kann das analysen-

⁷⁾ In diesem ist in kleiner Menge das *ar.*-1,2,3,4-Tetrachlor-tetralin enthalten, das sehr reichlich durch erschöpfende Chlorierung von Tetralin bei 150° in diffusem Tageslicht gewonnen werden kann und sich fest abscheidet. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 172° und siedet ohne Zersetzung unter 26 mm bei 180° .

0.3027 g Sbst.: 0.4960 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.2290 g AgCl.
C₁₀H₈Cl₄. Ber. C 44.47, H 2.99, Cl 52.54. Gef. C 41.70, H 3.24, Cl 52.15.

In siedendem Schwefelkohlenstoff wird es durch 2 At. Brom glatt substituiert und liefert ein acyclisches (nach Analogie mit dem Tetralin vermutlich α , β -disubstituiertes) Dibromid, das bei 142° schmilzt und mit Natriumäthylat ziemlich quantitativ das 1,2,3,4-Tetrachlor-naphthalin vom Schmp. 198° liefert.

0.1612 g Sbst.: 0.2658 g CO₂, 0.0236 g H₂O.
C₁₀H₄Cl₄. Ber. C 45.15, H 1.52. Gef. C 44.99, H 1.64.

reine Gemisch der zwei Chlor-tetraline als farblose, stark lichtbrechende, in den Grenzen 117—130° siedende Flüssigkeit gefaßt werden.

0.1397 g Sbst.: 0.1195 g Ag Cl. — C₁₀H₁₁Cl. Ber. Cl 21.28. Gef. Cl 21.16.

Die erst alkalische, dann saure Oxydation mit Permanganat liefert mit einer Endausbeute von fast 70% eine Krystallmasse, von der annähernd 2/3 zu einem neutralen, der Rest zu einem sauren Ester esterifiziert wurde. Der erstere stellt eine farblose unter 16 mm bei 173—174° siedende Flüssigkeit dar.

0.1867 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 0.0721 g Ag Cl
C₁₂H₁₃O₄Cl. Ber. C 56.14, H 5.11, Cl 13.82. Gef. C 56.10, H 5.08, Cl 13.66.

Er liefert beim Verseifen mit Alkali, Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit Äther die völlig einheitliche 4-Chlor-phthalsäure (9, X = Cl).

0.1850 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 0.0836 g Ag Cl
C₈H₅O₄Cl. Ber. C 47.89, H 2.51, Cl 17.68. Gef. C 47.68, H 2.52, Cl 17.95.

Wir fanden für sie einen nicht unwesentlich höheren Schmp. (157°), als er bisher bei Präparaten festgestellt worden ist (148—150°), die aus Chlor-toluylsäure, Chlor-β-naphthol, Sulfo-phthalsäure und Chlor-hydriden gewonnen worden waren.

Der saure Ester ist fest und läßt sich aus Wasser gut krystallisiert in Form derber, bei 118—119° schmelzender Prismen erhalten.

0.1363 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 0.0636 g Ag Cl
C₁₀H₉O₄Cl. Ber. C 52.52, H 3.92, Cl 15.51. Gef. C 52.53, H 4.16, Cl 15.72.

Beim Verseifen liefert er die ganz reine 3-Chlor-phthalsäure (8, X = Cl).

0.1480 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 0.0885 g Ag Cl
C₈H₅O₄Cl. Ber. C 47.89, H 2.51, Cl 17.68. Gef. C 47.74, H 2.57, Cl 17.42.

Auch für diese fanden wir einen höheren Schmp. (186—187°), als er bisher an aus 6-Chlor-o-toluylsäure und 1.5-Dichlor-naphthalin dargestellten Präparaten festgestellt worden war (179—184°).

Das bis jetzt in der Literatur, wie es scheint, noch nicht beschriebene I mid der Säure wurde aus dem Anhydrid (vom Schmp. 123°) und Harnstoff durch Zusammenschmelzen bei 170°, Ausziehen der fest gewordenen Masse mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig gewonnen, Schmp. 233°.

0.1322 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0291 g H₂O.
C₈H₄O₂NCl. Ber. C 52.90, H 2.20. Gef. C 52.77, H 2.46.

Das 3-Chlor-phthalsäure-chlorid, aus dem Anhydrid und Phosphor-pentachlorid durch Erhitzen erst auf 150°, dann auf 250°, ist flüssig und siedet unter 16 mm bei 169—171°.

0.1355 g Sbst.: 0.2432 g Ag Cl.
C₈H₃O₂Cl₃. Ber. Cl 44.8. Gef. Cl 44.4.

IV. Bromverbindungen⁸⁾.

Die Verhältnisse bei den Bromderivaten des Tetralins liegen ganz ähnlich wie bei den Chlorderivaten. Das schon von Smith⁹⁾ aus α-Tetralylamin erhaltene α-Brom-tetralin (2, X = Br) liefert mit 70% Ausbeute ein Gemisch der zwei Keto-säuren 4 und 5 (X = Br) nebst etwas 3-Brom-phthalsäure (8, X = Br), aus dem die letztere zum Teil durch Be-

⁸⁾ Bearbeitet von W. Kredel. ⁹⁾ Soc. 85, 728 [1904]

handeln mit Äther isoliert werden kann. Der ganz unscharf (80—140°) schmelzende Rest wird beim Verseifen zu etwa 60% in den neutralen Ester von 4 ($X = Br$) verwandelt, der unter 13 mm bei 202—206° siedet.

0.2698 g Sbst.: 0.4686 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .

$C_{13}H_{13}O_5Br$. Ber. C 47.42, H 3.98. Gef. C 47.38, H 4.08.

Dieser liefert beim Verseifen die wenig krystallisationsfreudige Ketsäure; zu 40% entsteht beim Verestern eine ölige Estersäure, die nach dem Verseifen im wesentlichen wohl aus 5 ($X = Br$) besteht, aus der wir aber mit Äther noch 3-Brom-phthalsäure herauslösen konnten, ohne daß es uns bisher möglich war, die Säure 5 ($X = Br$) scharf schmelzend und analysenrein zu fassen.

Wird Tetralin unter ähnlichen Bedingungen, wie für die Chlorierung angegeben, bromiert, so erhält man beim Fraktionieren unter 17 mm bis 135° einen aus Tetralin bestehenden Vorlauf, bei 140—160° die Hauptfraktion und einen bromreicherem Rückstand. Die Hauptfraktion (65% d. Th.) destilliert bei nochmaliger Fraktionierung im wesentlichen bei 142—150°.

0.1691 g Sbst.: 0.0635 g Br^{10} .

$C_{10}H_{11}Br$. Ber. Br 37.91. Gef. Br 37.55.

Sie besteht, wie aus Folgendem hervorgeht, zu rund 75% aus β- und zu 25% aus α-Brom-tetralin, während die Chlorierung, wie aus dem Vorgehenden folgt, die β- und α-Verbindung im Verhältnis 66:34, und die Nitrierung im Verhältnis 50:50 liefert.

Das bei alkalischer und dann saurer Oxydation des Brom-tetralin-Gemisches mit 75% Ausbeute leicht zu fassende feste Gemisch der Säuren 8 und 9 ($X = Br$) wird esterifiziert und dabei zu $\frac{3}{4}$ in einen neutralen, zu $\frac{1}{4}$ in einen sauren Ester verwandelt. Der neutrale Ester siedet unter 16 mm bei 190—191°.

0.2038 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0787 g H_2O . — 0.2145 g Sbst.: 0.1326 g Ag Br.

$C_{12}H_{12}O_4Br$. Ber. C 47.84, H 4.32, Br 26.55. Gef. C 47.63, H 4.32, Br 26.37.

Er liefert beim Verseifen die sofort reine 4-Brom-phthalsäure vom Schmp. 171—172°.

0.2302 g Sbst.: 0.3286 g CO_2 , 0.0484 g H_2O . — 0.2228 g Sbst.: 0.1700 g Ag Br.

$C_8H_5O_4Br$. Ber. C 39.18, H 2.04, Br 32.62. Gef. C 38.94, H 2.35, Br 32.47.

Der saure Ester ist fest und krystallisiert aus Äther-Petroläther in warzenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 127—128°.

0.1220 g Sbst.: 0.1965 g CO_2 , 0.0403 g H_2O . — 0.2074 g Sbst.: 0.1421 g Ag Br.

$C_{10}H_9O_4Br$. Ber. C 43.96, H 3.30, Br 29.30. Gef. C 43.94, H 3.69, Br 29.16.

Beim Verseifen liefert er die 3-Brom-phthalsäure, die in Wasser schwerer löslich als die 4-Brom-säure ist und für die wir wiederum einen weit höheren Schmp. (188°) fanden, als er bisher (178°) sich in der Literatur findet.

0.1284 g Sbst.: 0.1842 g CO_2 , 0.0272 g H_2O . — 0.2426 g Sbst.: 0.1845 g Ag Br.

$C_8H_5O_4Br$. Ber. C 39.18, H 2.04, Br 32.62. Gef. C 39.14, H 2.37, Br 32.36.

V. Sulfamidverbindungen¹¹⁾.

Die α- und β-Tetralin-sulfonsäure, ihre Chloride und Amide sind dank den Untersuchungen Schroeters¹²⁾ leicht darzustellen. Von den Amiden ließ die α-Verbindung, ganz wie dies in der Nitro-Reihe der Fall war, die Isolierung der Keto-säure 4 ($X = H_2N \cdot SO_2$) zu. Man kann sie fassen, wenn

¹⁰⁾ nach Dennstedt.

¹¹⁾ Bearbeitet von P. Engelbertz und O. Hainbach. ¹²⁾ A. 426, 1 [1922].

man das Amid alkalisch mit einer auf 10 At. O berechneten Menge Permanganat oxydiert, das Braunstein-Filtrat mit wenig mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure ansäuert, zum Brei eindampft, erschöpfend ausäthert und den Äther stark konzentriert. Es scheidet sich in einer rund 40% d. Th. betragenden Ausbeute eine farblose, in Alkohol und Wasser ziemlich leicht lösliche Krystallmasse ab, die bei 261° schmilzt, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schimmernde Blättchen vom Schmp. 181° bildet und bei diesem Schmelzpunkt wieder in die Substanz vom Schmp. 261° übergeht. Der niedriger schmelzende Körper ist die Säure 4 ($X = H_2N \cdot SO_2$).

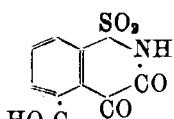
0.1564 g Sbst.: 0.2246 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

$C_9H_7O_7NS$. Ber. C 39.55, H 2.56. Gef. C 39.17, H 2.84.

Das höher schmelzende Produkt ist ihr Anhydrid.

0.1493 g Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0301 g H_2O .

$C_9H_5O_6NS$. Ber. C 42.35, H 1.96. Gef. C 42.01, H 2.25.



Ihm kommt zweifellos die nebenstehende Konstitution zu, analog dem Anhydrid der weiter unten beschriebenen Saccharin-carbonsäure.

Aus der Säure und dem Anhydrid entsteht mit Phenyl-hydrazin dasselbe nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 244° schmelzende Phenyl-hydrazone. Daß die Keto-säure tatsächlich die Konstitution 4 ($X = H_2N \cdot SO_2$) besitzt, folgt aus der glatten Bildung des Diäthylesters, der fest ist und nach dem Umkrystallisieren aus Äther nach geringem vorhergehendem Sintern bei 107—108° schmilzt.

0.1738 g Sbst.: 0.3003 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$C_{13}H_{15}O_7NS$. Ber. C 47.42, H 4.56, S 9.73. Gef. C 47.12, II 4.38, S 9.58.

Unterwirft man die Phthalonsäure 4 ($X = H_2N \cdot SO_2$) der sauren Oxydation oder oxydiert man das α -Tetralin-sulfamid direkt in zwei Phasen, so erhält man glatt die schon bekannte¹³⁾ α -Sulfamid-phthalsäure, von der sich der größere Teil in Form des bekannten schwerlöslichen Kaliumsalzes¹⁴⁾ abscheidet. Die Sulfamid-phthalsäure selbst zeigte den richtigen Schmp. 165°, bei dem sie unter Wasserabspaltung in Saccharin-carbonsäure übergeht.

β -Tetralin-sulfamid liefert, wie zu erwarten war, bei alkalischer Oxydation ein unscharf schmelzendes Gemenge von offenbar zwei isomeren Verbindungen. Durch nachfolgende saure Oxydation, die sehr glatt unter Kohlensäure-Entwicklung stattfindet, Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne und Ausziehen mit Äther resultiert in sehr guter Ausbeute die auch vom β -Naphthalin-sulfamid aus zugängliche β -Sulfamid-phthalsäure (9, $X = H_2N \cdot SO_2$) vom Schmp. 198—200°.

0.1104 g Sbst.: 0.1597 g CO_2 , 0.0280 g H_2O .

$C_8H_7O_6NS$. Ber. C 39.16, H 2.87. Gef. C 39.45, II 2.85.

Mit Alkohol und Salzsäure läßt sie sich leicht in den neutralen Diäthylester überführen, der aus Äther in feinen Nadelchen herauskommt. Sie erweichen über 80° und zersetzen sich ganz bei 90°.

0.1772 g Sbst.: 0.3096 g CO_2 , 0.0827 g H_2O .

$C_{12}H_{15}O_6NS$. Ber. C 47.81, H 5.02. Gef. C 47.65, H 5.22.

VI. Methylsulfonverbindungen¹⁵⁾.

Bei dem glatten Verlauf der Oxydation von Thioäthern zu Sulfonverbindungen mit Hilfe von Permanganat konnte man erwarten, daß geschwe-

¹³⁾ Beilstein (III. Aufl.) 2, 1824; Zincke, A. 416, 65 [1918], 427, 221 [1922].

¹⁴⁾ das sich nach Zincke von der Saccharin-carbonsäure ableitet.

¹⁵⁾ Bearbeitet von P. Engelbertz und O. Hainbach.

felte Äther der Tetralin-Reihe sich durch Oxydation in Phthalonsäuren und Phthalsäuren mit dem Sulfonkomplex würden überführen lassen. Wir haben, um das Versuchsmaterial im Gebiete der Tetrahydronaphthalin-Abkömmlinge zu variieren, unsere Untersuchung auch nach dieser Richtung ausgedehnt und konnten in der Tat, ausgehend von den Methyläthern $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ des α - und β -Tetralylthiols, den gewünschten Oxydationsvorgang glatt durchführen.

Reines β -Tetralylthiol — erhalten auf dem üblichen Weg aus β -Tetralin-sulfochlorid — hat Schroeter inzwischen bereits beschrieben¹⁶⁾. Wir fanden den von ihm angegebenen Siedepunkt und konnten die Verbindung weiterhin durch die Benzoylverbindung und das Disulfid charakterisieren. Die erstere schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98° .

0.1602 g Sbst.: 0.4459 g CO_2 , 0.0843 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$. Ber. C 76.12, H 5.97. Gef. C 75.91, H 5.89.

Das Disulfid schmilzt bei 66° .

0.1969 g Sbst.: 0.2829 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{S}_2$. Ber. S 19.63. Gef. S 19.70.

Der mit Alkali und Jodmethyl in der üblichen Weise gewonnene Methyläther siedet unter 10 mm bei 158 — 159° und stellt ein farbloses und fast geruchloses Öl dar.

0.1197 g Sbst.: 0.3268 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. C 74.16, H 7.78. Gef. C 74.23, H 7.54.

Das aus dem Chlorid der α -Tetralin-sulfinsäure in der üblichen Weise darstellbare α -Tetralylthiol besitzt auch nur schwachen Geruch und siedet unter 11 mm bei 141 — 143° .

0.1284 g Sbst.: 0.3436 g CO_2 , 0.0794 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$. Ber. C 73.09, H 7.37. Gef. C 73.00, H 6.92.

Sein mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat glatt zu gewinnender Methyläther zeigt unter 12 mm den Sdp. 158 — 160° .

0.1232 g Sbst.: 0.3358 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$. Ber. C 74.16, H 7.78. Gef. C 74.36, H 7.48.

Oxydiert man den β -Methyläther mit einer auf 12 At. Sauerstoff berechneten Menge Permanganat, macht sauer, dampft ein, extrahiert mit Äther und äthert ab, so erhält man das Gemisch der zwei Keto-säuren als dickes, kaum krystallisierendes Öl. Läßt man aber der alkalischen Oxydation die saure folgen, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung eine feste, schön aus Äther krystallisierende Substanz, die sich als die 4-Methylsulfon-phthalsäure ($9, \text{X} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$) erweist.

0.1573 g Sbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0437 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 44.26, H 3.28. Gef. C 43.96, H 3.11.

Sie schmilzt bei 191° unter Wasserabspaltung und Bildung des Anhydrids, das sich im Vakuum oberhalb von 200° unzersetzt verflüchtigt und nach dem Umlösen aus Benzol bei 183 — 184° schmilzt.

0.1557 g Sbst.: 0.2788 g CO_2 , 0.0391 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 47.79, H 2.65. Gef. C 47.43, H 2.81.

Beim Einleiten von Ammoniak in auf 200 — 210° erhitztes Anhydrid wird quantitativ das Imid gebildet, das nach dem Umkristallisieren aus

¹⁶⁾ A. 426, 117 [1922].

Eisessig bei 263° schmilzt und ein in Wasser sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet.

0.1596 g Sbst.: 0.2817 g CO_2 , 0.0431 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 48.00, H 3.11. Gef. C 48.14, H 3.02.

Der Diäthylester der β -Methylsulfo-phthalsäure ist flüssig und siedet unter 11 mm um 250° .

0.1676 g Sbst.: 0.3182 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 52.00, H 5.33. Gef. C 51.78, H 4.94.

Setzt man das Anhydrid bei 80° mit Benzol und Aluminiumchlorid um, so erhält man eine anscheinend einheitliche oder fast einheitliche Säure, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, die um 230° schmilzt (ber. C 59.18, H 3.97; gef. C 59.18, H 4.02) und bei 4-stdg. Erwärmen auf 100° mit 5% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure glatt in das schon von Gattermann¹⁷⁾ aus 2-Anthrachinonmercaptan gewonnenen 2-Methylsulfo-anthrachinon übergeht.

Die alkalische Oxydation von α -Tetralyl-methyläther (mit 12 At. O) liefert in Hinsicht auf die Isolierbarkeit der als Hauptprodukt entstehenden Phthalonsäure 4 ($\text{X} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$) dasselbe günstige Resultat, wie beim α -Nitro- und α -Sulfamido-tetralin. Man erhält bei der üblichen Aufarbeitung als Äther-Rückstand mit fast 80% Ausbeute eine halb feste, halb ölige Masse von saurem Charakter, die durch das Bariumsalz gereinigt werden kann. Dieses ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisiert in glänzenden, 3 H_2O enthaltenden Blättchen und liefert bei der Umsetzung mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation die freie Phthalonsäure in farblosen, körnigen Krystallen, die sich bei 250° zu zersetzen beginnen.

0.1463 g Sbst.: 0.2349 g CO_2 , 0.0415 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}$. Ber. C 44.10, H 2.96. Gef. C 43.80, H 3.17.

Entsprechend der Stellung des Carboxyls liefert die Säure einen Diäthylester, der unter 12 mm bei 230° als sehr zähes Öl destilliert.

0.1542 g Sbst.: 0.2902 g CO_2 , 0.0735 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$. Ber. C 51.19, H 4.91. Gef. C 51.33, H 5.33.

Auffallenderweise verläuft die Weiteroxydation von 4 ($\text{X} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$) wenig glatt, und das letzte Drittel des Permanganats wird nur äußerst schwer verbraucht. Aus dem Reaktionsprodukt kann die in Äther ziemlich schwer lösliche Phthalsäure 8 ($\text{X} = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2$) rein, aber in nur mäßiger Ausbeute gewonnen werden:

0.1073 g Sbst.: 0.1736 g CO_2 , 0.0345 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 44.24, H 3.30. Gef. C 44.12, H 3.59.

Sie schmilzt bei 187° unter Bildung des Anhydrids, das unter 11 mm bei etwa 240° unzersetzt destilliert und nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei $182-183^{\circ}$ schmilzt.

0.1238 g Sbst.: 0.2183 g CO_2 , 0.0310 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 47.77, H 2.67. Gef. C 48.10, H 2.80.

Das mit Ammoniak bei 200° sich bildende Imid bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. $264-266^{\circ}$ und liefert, wie die isomere β -Verbindung, ein in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz.

0.1236 g Sbst.: 0.2187 g CO_2 , 0.0340 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 48.19, H 3.14. Gef. C 48.26, H 3.08.

¹⁷⁾ A. 393, 113 [1912].

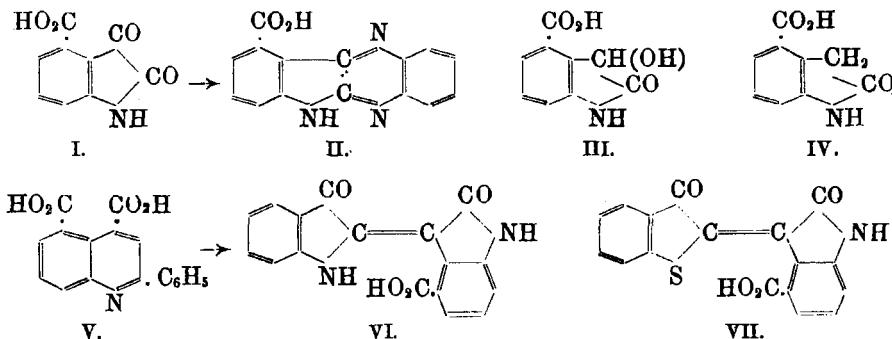
Von den verschiedenen Farbstoffen, die sich von den im Vorhergehenden beschriebenen Phthalsäuren ableiten, haben wir besonders genau die mit Hilfe von *m*-Dimethylamino-phenol erhältlichen Rhodamine untersucht. Ohne hier zunächst auf Einzelheiten einzugehen, möchten wir nur kurz hervorheben, daß die Substitution im Phthalsäure-Rest, auch wenn schwefelhaltige Komplexe eingeführt werden, zwar ohne erheblichen Einfluß auf die Farbnuance ist, daß aber die Waschechtheit vielfach ganz erheblich erhöht wird.

398. Julius v. Braun und Georg Hahn: Isatin-4-carbonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. September 1923.)

Vor fast 30 Jahren beobachtete P. Friedländer gemeinsam mit J. Weisberg¹⁾, daß, wenn man α -Nitro-naphthalin mit Kaliumpermanganat oxydiert, man neben α -Nitro-phthalsäure Säuren von Keton-Charakter erhält, die als solche nicht isoliert, sondern der Reduktion unterworfen wurden. Aus der Reduktionsmasse ließ sich mit Essigester in sehr geringer Menge ein Stoff ausziehen, den Friedländers geübte Hand als ein carboxyliertes Isatin charakterisieren konnte.

In dem Augenblicke, wo die Frage der Darstellung der Nitro-phthalonsäure gelöst war²⁾, war auch die Möglichkeit einer ergiebigen Gewinnung der Isatin-4-carbonsäure (I) gegeben. Wir konnten in der Tat das



neue Isatin-Derivat ohne jede Schwierigkeit fassen und es nach verschiedenen Richtungen charakterisieren. Es schließt sich in bezug auf die Öffnung und Schließung des Lactamringes, Kondensationsfähigkeit der Carbonylgruppen, Verhalten bei der Reduktion usw. vollkommen dem Isatin an, nur daß man bei allen Umsetzungen Abkömmlinge erhält, die dank dem Vorhandensein des Carboxyls alkali-löslich sind. Wenn dieser Umstand auf der einen Seite natürlich die praktische Bedeutung der sich von der Isatin-carbonsäure ableitenden indigoiden Farbstoffe stark vermindert, so dürfte er in theoretischer Beziehung deshalb von Bedeutung sein, weil er die Löslichkeitseigenschaften der Derivate aus der Indophenin- und Pyrrolblau-Reihe stark modifiziert und, wie wir hoffen, ein Mittel geben wird, um tiefer als das bisher der Fall war, in die Natur dieser Isatin-Derivate einzudringen.

¹⁾ B. 28, 1641 [1895].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.