

8. 2,3-Dimethoxy- $\alpha$ -phenoxy- $\alpha$ -cyan- $\alpha'$ -phenyl-aceton (XI).

Man fügt zu einer Lösung von 1 g Natrium in 10 g absol. Alkohol ein Gemisch von 4.8 g [Dimethoxy-phenoxy]-essigsäure-äthylester und 2.3 g Benzylcyanid und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbt sich bald rotbraun und trübt sich dann durch Ausscheidung eines weißen Krystallbreis, der sich schließlich in Krusten absetzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit viel Wasser, äthert aus und säuert die dunkel rotbraune, wäßrige Lösung mit verd. Essigsäure an. Es entsteht eine starke, milchige Trübung, die sich bald zu einem dunkelgelben Öl zusammenballt, das nach einigem Stehen erstarrt. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Krystalle, die bei 107° unt. Zers. schmelzen.

Nach der Analyse liegt ein Monohydrat des gesuchten Nitrils vor: 0.6318 g Subst. gaben bei 78° und 22 mm 0.0344 g H<sub>2</sub>O ab. — 0.1107 g Subst.: 0.2663 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Subst.: 0.2898 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 0.1889 g Subst.: 7.32 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, 1 H<sub>2</sub>O. Ber. C 65.65, H 5.80, N 4.25, H<sub>2</sub>O 5.47.  
Gef. „ 65.61, 65.54, „ 6.09, 5.99, „ 4.47, „ 5.44.

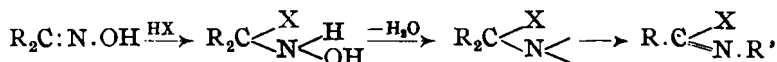
Bonn, Chem. Institut, im April 1930.

**196. G. Schroeter: Oxim-Umlagerungen in der Tetralon-Reihe**  
(bearbeitet mit A. Gluschke, S. Götzky, J. Huang<sup>1)</sup>, G. Ir-  
misch<sup>2)</sup>, E. Laves<sup>3)</sup> O. Schrader<sup>4)</sup>, G. Stier.)

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1930.)

Die bekannten Atom-Wanderungen bei Oxim-Derivaten hat G. Schroeter<sup>5)</sup> auf die Umlagerungs-Tendenz intermediär gebildeter „Lücken-Moleküle“ mit einwertigem Stickstoff zurückgeführt, entsprechend dem Schema:



indem als seinerzeit neues Beweismaterial für diese Hypothese die Umwandlungen von Keton-diaziden R<sub>2</sub>C(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> herangezogen wurden, welche letzteren beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff ebenfalls solche Lücken-Moleküle bilden, worauf Atom-Wanderungen der gleichen Art wie bei den Oxim-Umlagerungen folgen — nur, daß die dabei zunächst entstehenden Carbonsäure-imid-azide

<sup>1)</sup> Inauguraldissertat., Berlin 1929.

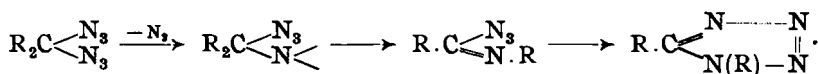
<sup>2)</sup> Inauguraldissertat., Berlin 1930.

<sup>3)</sup> Inauguraldissertat., Berlin 1927.

<sup>4)</sup> Die Dissertat. des Hrn. O. Schrader, der sich auch an der literarischen und theoretischen Durcharbeitung dieses Gebietes besonders lebhaft beteiligt hat, ist erst im Erscheinen begriffen.

<sup>5)</sup> B. 42, 2336, 3356 [1909], 44, 1201 [1911]. — Daß und wie die obige Hypothese mit der Lehre von der Stereochemie der Oxime vereinbar ist, habe ich l. c. S. 1208 ausgeführt.

sich in l. c. dargelegter Weise zu Tetrazolen kondensieren, entsprechend dem Schema:



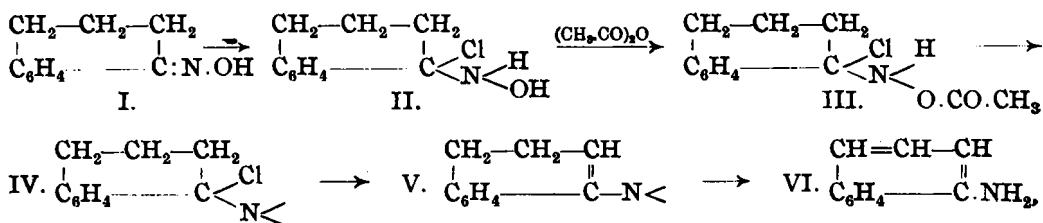
Die Keton-diazide sind seinerzeit nicht abgetrennt worden, sondern in der gleichen Lösung, in welcher die Umsetzung der Ketochloride mit den Azidsalzen ( $N_3Ag$ ,  $N_3Na$ ) erfolgte, wurde durch Erwärmen auch die Stickstoff-Abspaltung usw. herbeigeführt. Nach Versuchen, die Dr. S. Götzky im hiesigen Institut ausgeführt hat, gelingt es aber leicht, z. B. aus Benzophenonchlorid mit Silberazid in Äther bei guter Ausbeute das Benzophenon-diazid ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>C( $N_3$ )<sub>2</sub> als sehr krystallisations-fähigen (Schmp. 42°), in kleiner Menge sogar destillierbaren Körper zu isolieren und mit dieser reinen Substanz die Umwandlung in Diphenyl-tetrazol nach obigem Schema durchzuführen, worüber Hr. Dr. Götzky an anderer Stelle berichten wird.

Alle bisher bekannt gewordenen Oxim-Umlagerungen lassen sich u. E. durch die Lücken-molekül-Hypothese zwanglos erklären. Bei den Oximen des 5-Tetralons und seiner Substitutionsprodukte, sowie des Okthracenons, der Oktanthrenone, Tetanthrenone usw., zusammengefaßt unter dem Sammelnamen „ $\alpha$ -Tetralone“, nehmen indessen die Oxim-Umlagerungen je nach der Struktur der Oxim-Abkömmlinge und je nach Wahl der Reagenzien verschiedenen Verlauf. In den Inauguraldisertationen meiner Schüler (l. c., l. c.) finden sich hierüber bereits mehr oder weniger ausführliche Darlegungen. Da diese Forschungen für die Weiterentwicklung der Oxim-umlagerungs-Hypothesen nicht ohne Bedeutung sind und auch praktisch beachtliche Ergebnisse haben, halten wir es für zweckmäßig, sie aus dem Zusammenhange unserer umfangreichen, größtenteils in den Zeitschriften noch nicht veröffentlichten Tetralon-Arbeiten herauszuheben, an dieser Stelle mitzuteilen und bei der Gelegenheit die Probleme der Oxim-Umlagerung nochmals zu beleuchten.

### I. „ $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung“ der $\alpha$ -Tetralone.

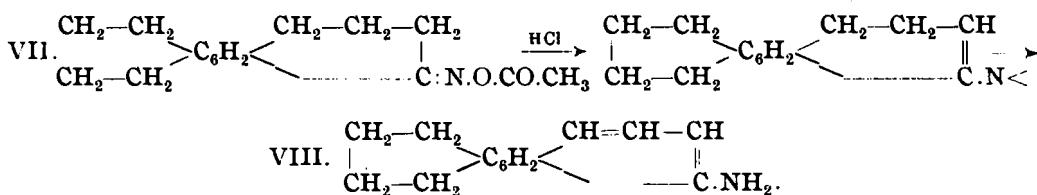
Behandelt man 5-Tetralon-oxim oder dessen Acetyl-ester mit HCl in Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Lösung, so wird es in  $\alpha$ -Naphthylamin umgelagert; ebenso erhält man aus den Oximen oder Oxim-acetaten des 1- oder 3-Nitro-5-tetralons 1- oder 3-Nitro-5-naphthylamin, aus Chlor-5-tetralonen Chlor- $\alpha$ -naphthylamine, aus Methoxy-5-tetralonen Methoxy- $\alpha$ -naphthylamine, aus 1-Oktanthrenon 1-Tetanthrenylamin, aus 9-Nitro-1-oktanthrenon 9-Nitro-1-tetanthrenylamin usw.

Die Lücken-molekül-Hypothese erklärt diese Vorgänge am Beispiel des 5-Tetralon-oxims (I) durch folgende Reihe von Umwandlungs-Phasen:



d. h. das HCl-Addukt des Tetralon-oxims (II, s. a. w. u. Kap. III) bzw. Tetralon-oxim-acetates (III) verliert durch Dissoziations-Schwingungen Essigsäure unter Bildung des „Lücken-Moleküls“ (IV), dessen Chlor sich weiter mit einem H-Atom der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe als HCl abspaltet unter Bildung des Lücken-Moleküls (V), dessen Valenz-ausgleichungs-Bestreben nicht zu einer C-Wanderung, sondern zu H-Wanderungen führt, indem sich ein hydro-aromatischer Ring in ein rein aromatisches Ringsystem, nämlich  $\alpha$ -Naphthylamin, umlagert (VI).

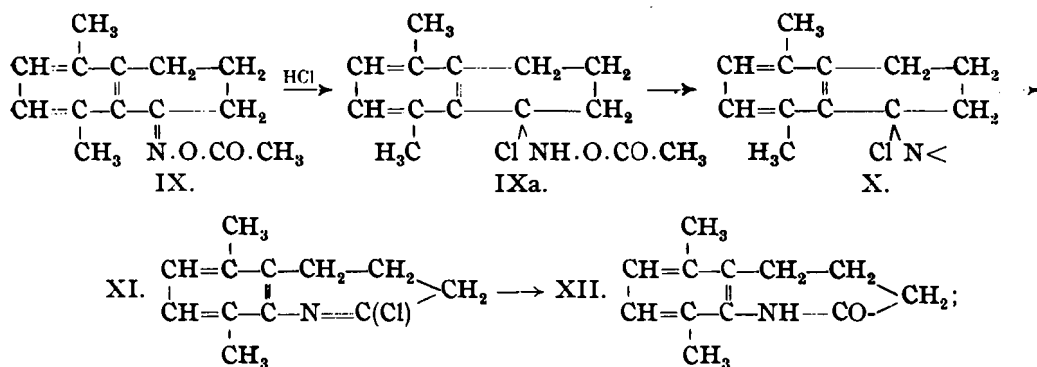
In abgekürzter Form sei dieser Vorgang noch an einem zweiten Beispiel, nämlich der Umwandlung des 1-Oktanthrenon-oxim-acetates (VII) in 1-Tetanthrenylamin (VIII), erläutert:



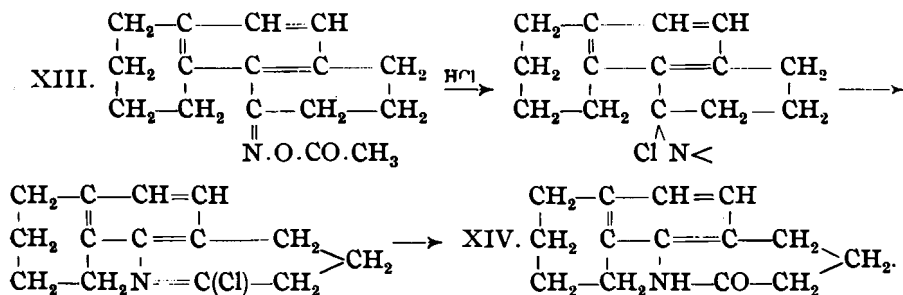
Diese Umlagerungsmethode gibt ein Mittel zur Ortsbestimmung der Substituenten in substituierten 5-Tetralonen an Hand, da die entstehenden  $\alpha$ -Naphthylamin-Derivate meist bekannt oder in bekannte Naphthylamin-Derivate leicht überführbar sind (s. den Versuchs-Teil), und ist auch für die Umwandlung höher hydrierter Ringsysteme in niedriger hydrierte (z. B. Oktanthren- in Tetanthren-Derivate) von Wert.

## II. Lactam-Umlagerungen *o*-substituierter $\alpha$ -Tetralon-oxime.

Ausnahmen aber von der „ $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung“ der Tetralon-oxime bzw. -oxim-acetate mit HCl bieten die Oxime derjenigen  $\alpha$ -Tetralone, welche in *ortho*-Stellung zur Ketongruppe substituiert sind, wie 1,4-Dimethyl-5-tetralon, 4-Oktanthrenon usw.; hier tritt an Stelle der Naphthylamin-Umlagerung die „Beckmann-Umlagerung“, man erhält z. B. aus 1,4-Dimethyl-tetralon-oxim-acetat [2,5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactam oder aus 4-Oktanthrenon 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-lactam auf Grund der Lücken-molekül-Hypothese nach folgendem Schema:

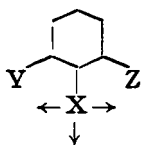


d. h. das HCl-Addukt von Dimethyl-tetralon-oxim-acetat (IX und IXa) zerfällt in Essigsäure und das Lücken-Molekül (X), das nicht die  $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung, sondern Beckmann-Umlagerung in [2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactimidchlorid (XI) und weiter Hydrolyse in  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactam (XII) erleidet. Als zweites Beispiel möge hier noch das Schema der Umlagerung des 4-Oktanthrenon-oxim-acetates (XIII) in 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-lactam (XIV) folgen:



Gleichermaßen verhält sich auch 10-Methoxy-4-oktanthrenon-oxim-acetat.

Die Erklärung für das abweichende Verhalten bei dieser letzteren Gruppe von Tetralonen sehen wir in folgenden Betrachtungen: G. Schroeter und S. Götzky<sup>6)</sup> haben vor einiger Zeit gezeigt, daß Okthracen-sulfonsäure in schwefelsaurer Lösung in Oktanthren-sulfonsäure umgelagert wird, daß andererseits Okthracen-sulfonate durch Erwärmen für sich glatt in Okthracen, SO<sub>2</sub> und Sulfate gespalten werden. Diese Beobachtungen wurden l. c. mit den Ergebnissen O. Jacobsens bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethyl-benzol in Vergleich gesetzt, sowie allgemein mit der Beeinflussung aromatischer Substituenten durch Di-*ortho*-substitution. Es wurde in diesem Zusammenhange mitgeteilt, daß 1.4-Dimethyl-5-tetralon durch Kochen mit HBr- oder HJ-Säure zu  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-phenyl]-*n*-buttersäure aufgespalten, 1-Methyl-4-isopropyl-5-tetralon dagegen bei gleicher Behandlung in Isopropylhaloid und 1-Methyl-5-tetralon zerlegt wird. Zur Erklärung der Gesamtheit dieser Erscheinungen wurde die Hypothese aufgestellt, daß di-*ortho*-substituierte aromatische Substituenten X starke Schwingungen ausführen, die in eine transversale und eine longitudinale Komponente zerlegt gedacht werden können: die longitudinale Schwingung tendiert zur Abspaltung des Substituenten X, die transversale zur Verdrängung einer benachbarten Substituentengruppe (Y oder Z); welche Art dieser beiden Schwingungsstöße den Gang der Reaktion endgültig beeinflusst, hängt, wie l. c. darge-



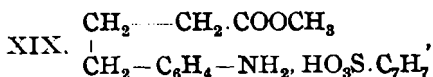
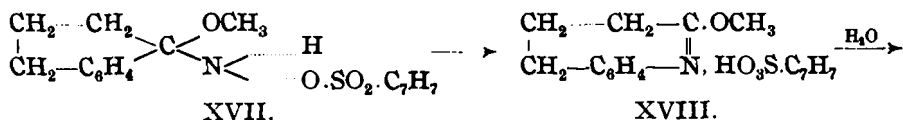
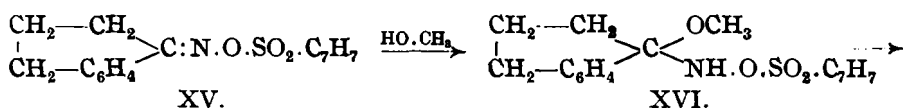
gelegt, von der Natur der Substituenten oder Reagenzien ab. Das Verhalten z. B. des 1.4-Dimethyl-5-tetralons gegen Mineralsäuren (s. o.) zeigt, daß hier die longitudinale Schwingungskomponente zur Ablösung der Ketogruppe vom aromatischen Kern führt. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Keton-oxim-Umlagerungen in di-*ortho*-substituierten aromatischen Ketonen

<sup>6)</sup> B. 60, 2036 [1927].

ergibt, daß auch hier die longitudinalen Schwingungskomponenten eine Lockerung der Ketogruppe vom aromatischen Kern bewirken müssen, daher wird die C-Wanderung, d. h. die Beckmann-Umlagerung, die bevorzugte sein (z. B. X in XI) und die „ $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung“ wird nicht zustande kommen, was zu erklären war.

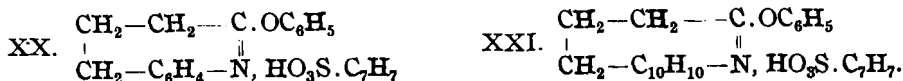
### III. Amino-säure-Umlagerung der $\alpha$ -Tetralon-oxim-arylsulfon-säure-ester.

Behandelt man schließlich statt der Acetate die Arylsulfonate der  $\alpha$ -Tetralon-oxime in gleicher oder noch milderer Weise — z. B. durch Erwärmen in Alkohol-Lösung ohne weiteren Zusatz —, so vollzieht sich auch dort, wo bei den Oxim-acetaten die „ $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung“ eintrat, nicht diese, sondern die „Beckmann-Umlagerung“, und es bilden sich aus den Arylsulfonaten der entsprechenden Oxime mit Methyl- oder Äthylalkohol die arylsulfonsauren Salze der  $\gamma$ -[*o*-Amino-aryl]-buttersäure-ester, wie [o-Amino-phenyl]-buttersäure-methylester, [4-Methoxy-2-amino-phenyl]-buttersäure-ester, 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-ester 3-Amino-tetralin-4- oder -2-buttersäure-ester usw. Am Beispiel des 5-Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonsäure-esters (XV) läßt sich der Vorgang mit Hilfe der Lücken-molekül-Hypothese durch folgendes Schema erläutern:

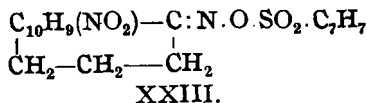
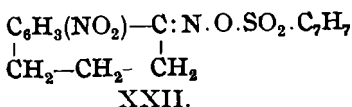


d. h. das Methanol-Addukt des 5-Tetralon-oxim-toluolsulfonats (XVI) lagert sich nach Dissoziation zum Lücken-Molekül (XVII) zum toluol-sulfonsauren Salz des cyclischen Lactim-methyläthers (XVIII) um, das durch Hydrolyse zum Salz des  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-buttersäure-methylesters (XIX) gespalten wird, das man als Endprodukt erhält.

Beim Erwärmen der Oxim-toluolsulfonate mit Phenol gelingt es, die toluol-sulfonsauren Salze der cyclischen Lactim-phenyläther (z. B. XX und XXI) zu isolieren.



Ausnahmen wiederum von dieser Regel bieten elektronegativ substituierte Oxim-arylsulfonate, z. B. die Toluol-sulfonate der Nitro-tetralon-oxime (XXI) und Nitro-oktanthrenon-oxime (XXII); diese



Oxim-ester erleiden unter den gleichen Bedingungen nicht die „Beckmann-Umlagerung“, sondern bleiben unverändert, während die Acetate auch dieser Nitro-tetralon-oxime der „ $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung“ unterliegen (s. Kap. I).

Die Frage nach der Ursache dafür, daß bei Tetralon-oxim-acetaten die intermediär gebildeten Lücken-Moleküle (z. B. Formel IV), die  $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerungen (falls nicht *ortho*-Substitution ablenkend wirkt, s. Kap. II), bei den Tetralon-oxim-arylsulfonaten aber die gleichen Lücken-Moleküle (z. B. Formel XVII) die Beckmann-Umlagerung erleiden, wird durch die Formelbilder dahin beantwortet, daß die Stärke der Säuren (Essigsäure bzw. Arylsulfonsäure), welche in den intermediär entstehenden  $\beta$ -Hydroxylamin-Derivaten (III und XVI) mit den Resten  $R_2C < \begin{smallmatrix} X \\ N \end{smallmatrix}$  verbunden sind, und durch deren Dissoziations-Schwingungen die Lücken-Moleküle entstehen, eine sehr stark differierende ist. Auf diesen Einfluß haben schon Kuhara und Todo<sup>7)</sup> das Augenmerk gelenkt, indem sie betreffs der Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt haben, daß die Umlagerung von Benzophenon-oxim mit Acetylchlorid, Chlor-acetylchlorid, Benzol-sulfochlorid nach 10 Min. langer Einwirkung rd. 0 : 60 : 100% Benzanilid ergibt, entsprechend dem Verhältnis der elektrolytischen Dissoziationskonstanten von Essigsäure : Chlor-essigsäure : Benzol-sulfonsäure.

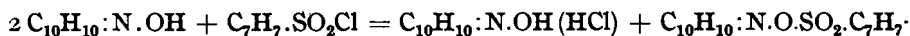
Man kann annehmen, daß die Schwingungen, welche die Molekular-dissoziation der Acyl-oxim-Addukte ( $\beta$ -Hydroxylamin-Derivate II oder XVI) bewirken, die Essigsäure weit aus dem Bereiche der verbleibenden Lücken-Moleküle herausführen; die Säure wird demgemäß auf die intramolekulare Atom-Verschiebung in den Lücken-Molekülen keinen Einfluß mehr haben, diese werden daher nur den im Lücken-Molekül für sich herrschenden Valenz-ausgleichs-Kräften folgen. Die stark saure Arylsulfonsäure wird sich dagegen aus dem Molekül-Verbande der  $\beta$ -Hydroxyl-amine nicht so weit entfernen (vergl. Formel XVII) und daher noch einen bestimmenden Einfluß auf die Atom-Verschiebung im Lücken-Molekül dahin ausüben, daß ein möglichst stark basisches Umlagerungsprodukt entsteht, welches sie bei den Rückschwingungen salzartig bindet. Damit erklärt sich auch die oben dargelegte Indifferenz elektronegativ substituierter Oxim-arylsulfonate: da bei Nitro-substitution des aromatischen Ringteils ein genügend basisches Umlagerungsprodukt nicht entstehen kann, bleibt das ganze Molekülgefüge schließlich unverändert.

In diesem Zusammenhange ist noch bemerkenswert, daß zwischen Oxim-acetaten und Oxim-arylsulfonaten ein weiterer Unterschied insofern besteht als die ersteren durch Alkali augenblicklich wieder zu Oximen verseift, die letzteren dagegen — falls nicht Umlagerung eintritt — häufig nur sehr träge und unvollständig gespalten werden (z. B. 5-Tetralon- und 2-Methoxy-5-tetralon-oxim-arylsulfonate).

Für den Gang der Oxim-Umlagerungen ist auch folgende, bei Herstellung der Oxim-arylsulfonate gemachte Beobachtung von theoretischem Interesse: Wird ein Oxim, wie 5-Tetralon-oxim, in indifferenter Lösung (z. B. Aceton) mit Toluol-sulfochlorid einige Zeit erwärmt, so fällt ein krystalliner Niederschlag, der sich als HCl-Addukt des Tetralon-oxims erweist, während

<sup>7)</sup> Mem. College Science Engin., Kyoto 2, 387 [1910]; C. 1911, I 1513.

die Lösung die äquivalente Menge Tetralon-oxim-toluolsulfonat enthält, entsprechend der Bildungsleichung:



Solche HCl-Addukte von Oximen sind wiederholt bei der Einwirkung von Säure-chloriden auf Oxime von uns<sup>8)</sup> und anderen<sup>9)</sup> beobachtet worden; Henrich und Ruppenthal u. a. fassen diese Körper, denen auch die genannten Forscher eine wesentliche Rolle bei den Oxim-Umlagerungen zuschreiben, als „Oximsalze“ auf. Uns scheint diese Auffassung durch die obige Beobachtung widerlegt zu sein; denn die freien Oxime, die den Charakter schwacher Säuren haben, wie aus der Bildung von Salzen mit Ätzalkalien hervorgeht, müßten, wenn man den Oxim-Derivaten überhaupt amphotere, also auch basische Eigenschaften zuschreibt, schwächer basisch sein als ihre Ester, in denen die saure OH-Gruppe durch die Veresterung abgesättigt ist; die Ester also, und nicht die freien Oxime, müßten nach der Salz-Auffassung bei der Konkurrenz um das eine Mol. entstehender HCl dieses aufnehmen. Da das Gegenteil der Fall ist, können die HCl-Addukte der Oxime nicht als Salze der normalen Oxime<sup>10)</sup> betrachtet werden, sondern entsprechen unimolekular formuliert der Formel  $\text{R}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}:\text{OH} \end{smallmatrix}$ , und man wird den Oximen auch die Fähigkeit zur Bildung ähnlicher Addukte mit anderen Molekülen, wie Alkoholen (vgl. Formel XVI), zutrauen dürfen, auf welcher Annahme die vorhergehenden und die nachfolgenden Betrachtungen z. T. beruhen.

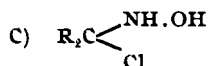
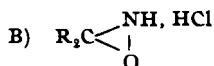
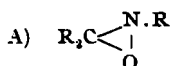
#### IV. Die Lücken-molekül-Hypothese bei anderweitigen Oxim-Umlagerungen.

An Hand des gegebenen Materials vermag die Lücken-molekül-Hypothese auch manche neueren, bei der Umlagerung insbesondere der Oxim-arylsulfonate erhaltenen Resultate, wie die von Kuhara<sup>11)</sup> und von Neber<sup>12)</sup> und Mitarbeitern befriedigend zu erklären. Der von letzterem Forscher beobachtete Zerfall des Dibenzylketoxim-benzolsulfonates beim Erwärmen in Alkohol zu Phenyl-essigester und benzol-sulfonsaurem Benzylamin z. B. ist ein naher Analogie-Fall zur Spaltung des Tetralon-

<sup>8)</sup> B. 44, 1204 [1911].

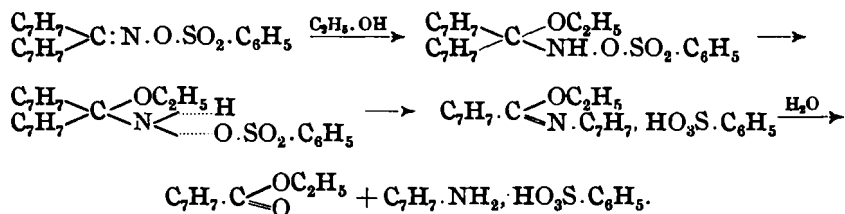
<sup>9)</sup> B. 44, 1533 [1911].

<sup>10)</sup> Auch Oxim-O-alkyläther geben, soviel man weiß, keine faßbaren HCl-Addukte, wohl aber die Oxim-N-alkyläther A), die bekanntlich aus manchen Oximen mit Natriumalkoholaten und Jodalkylen als Hauptprodukte entstehen (vergl. z. B. hierzu

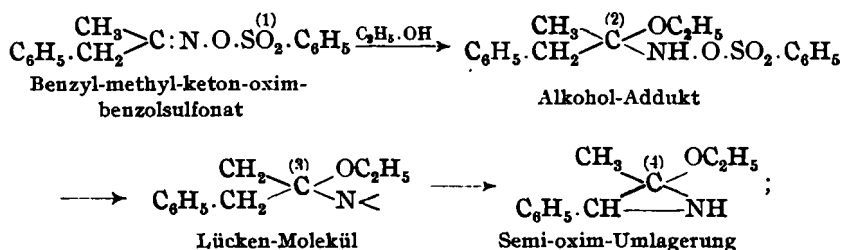


die Ausführungen von Goldschmidt, B. 23, 2176 [1890]). Vielleicht ist daher auch den Oxim-Chlorhydraten die Formel B zu geben, wodurch die relative Beständigkeit dieser HCl-Addukte begreiflicher würde; man könnte von den so formulierten HCl-Addukten aber wohl Umlagerungsfähigkeit in die obige Adduktform C erwarten, die, sobald sie entstanden ist, in  $\text{H}_2\text{O}$  und das Lücken-Molekül zerfällt und dann die Atom-Wanderung erleidet. <sup>11)</sup> l. c. u. a. O. <sup>12)</sup> A. 449, 109 [1926], 467, 52 [1928] u. a. O.

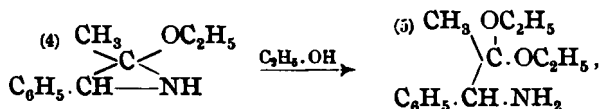
oxim-toluolsulfonates zum toluol-sulfonsauren Salz des  $\gamma$ -[o-Amino-phenyl]-buttersäure-esters (Formel XV—XIX) und ist u. E. folgenderart zu formulieren:



Die von Neber und Mitarbeitern beobachtete Umlagerung der Oxim-arylsulfonate in Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholaten findet vom Stand der Lücken-molekül-Hypothese gleichfalls ihre Erklärung: da nämlich das Alkali hier die vom  $\beta$ -Hydroxylamino-Derivat dissoziierte Arylsulfonsäure durch Neutralisation unwirksam macht, ist die in Kap. III (s. o.) erörterte Einwirkung der letzteren auf die Umlagerung des Lücken-Moleküls aufgehoben, dessen Atom-Verschiebungen sich infolgedessen dahin abändern, daß nicht eine Abwanderung des Kohlenwasserstoff-Restes, wie bei gewöhnlichen Beckmannschen Umlagerungen, sondern nur eine „Semi-oxim-Umlagerung“ erfolgt, z. B.:



das zunächst entstehende cyclische Imid (4) mit 3-gliedrigem Ring wird infolge vorhandener „Ringspannung“ alkoholytisch zum  $\alpha$ -Amino-acetal (5) aufgespalten:



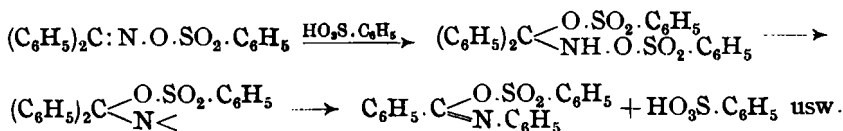
welches Neber und Friedolsheim<sup>13)</sup> erhalten haben. Die Bezeichnung „Semi-oxim-Umlagerung“ für Umlagerungen dieser Art würde sich an die Bezeichnung der halben Benzidin-Umlagerung als „Semidin-Umlagerung“ anlehnen.

Was schließlich die Beobachtung von Kuhara<sup>14)</sup> über die „freiwillige“ Umlagerung von Benzophenon-oxim-benzolsulfonat beim Aufbewahren oder Erwärmen anlangt, so dürfte diese katalytisch durch Spuren von Benzol-sulfonsäure oder Benzol-sulfochlorid und Wasser im Sinne der

<sup>13)</sup> A. 449, 116ff. [1926].<sup>14)</sup> Mem. College Science Kyoto 1, 105 [1914].



Lücken-molekül-Hypothese zu erklären sein<sup>15)</sup>, entsprechend folgendem Schema:



Wenngleich, oberflächlich betrachtet, die Gesamtheit der Oxim-Umlagerungen ein buntscheckiges, unübersichtliches Bild bietet, dergestalt, daß über die Beeinflussung der Atom-Wanderungen sowohl durch die Natur der Reagenzien als auch durch die Natur der wandernden Atome und Atomgruppen zurzeit nur in eng begrenzten Gebieten Vorausassungen gemacht werden können, erscheint uns doch die Lücken-molekül-Hypothese in der obigen Form wie ein Ariadne-Faden, der durch dieses Labyrinth führt, dessen Durchforschung freilich auch heute noch nicht vollkommen ist.

Die  $\gamma$ -[*o*-Amino-aryl]-buttersäuren, welche aus den durchweg leicht zugänglich gewordenen  $\alpha$ -Tetralonen nach den in Kap. II und III (s. o.) angegebenen Reaktionen mühelos gewonnen werden können, haben insgesamt die Eigenschaft, in  $\epsilon$ -Lactame überzugehen. v. Braun<sup>16)</sup> hat das einfachste Glied dieser Reihe, Benzo- $\epsilon$ -lactam, schon vor längerer Zeit auf einem etwas mühseligen Wege synthetisch herzustellen vermocht, aber anscheinend nur geringe Mengen der einschlägigen Substanzen in Händen gehabt, da er (l. c. S. 1845) die Meinung äußert, daß die freie  $\gamma$ -[*o*-Aminophenyl]-*n*-buttersäure,  $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ , wegen zu großer Neigung zur Lactam-Bildung schwer zu gewinnen sein würde. Das ist nicht der Fall: Aus den Ester-Salzen, die, wie gesagt, in besonders guter Ausbeute unmittelbar beim Erwärmen der  $\alpha$ -Tetralon-oxim-toluolsulfonate mit Methanol anfallen, erhält man durchweg glatt die freien Amino-säuren beim Verseifen mit Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure; erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt gehen die [o-Amino-aryl]-buttersäuren in  $\epsilon$ -Lactame über. Wir haben so eine Reihe von *o*-Amino-säuren und aromatischen

$\epsilon$ -Lactamen, Ring-Homologen der Hydro-carbostyryle  $Ar \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ NH-CO \end{array}$ ,  $Ar \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ \backslash NH \dots CO \end{array} CH_2$  hergestellt, deren Zahl sich beliebig vermehren lassen wird, über deren weitere Umwandlungen wir aber erst später berichten wollen.

## Beschreibung der Versuche.

### I. $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung der $\alpha$ -Tetralon-oxime.

A)  $\alpha$ -Naphthylamin aus 5-Tetralon-oxim: 8 g 5-Tetralon-oxim werden in 50 ccm Eisessig und 6 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und unter Durchleiten von HCl-Gas 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; der dann entstandene Niederschlag (5 g) wird abgesaugt und aus Salzsäure umkrystallisiert; er erweist sich als  $\alpha$ -Naphthylamin-Chlorhydrat,  $C_{10}H_7(\alpha)NH_2.HCl$ : 0.1972 g Sbst.: 0.1574 g AgCl. Ber. Cl 19.78, gef. Cl 19.75. Das aus dem Salz erhaltene Amin ist nach Geruch, Schmp. 50° und sonstigen Eigenschaften  $\alpha$ -Naphthylamin.

<sup>15)</sup> vergl. auch G. Stieglitz, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2056 [1916].

<sup>16)</sup> B. 40, 1834 [1907].

Ein Teil des Amins befindet sich als Acet- $\alpha$ -naphthalid in der essigsauren Mutterlauge; erhöht man den Essigsäure-anhydrid-Zusatz bei der Umlagerung, so wird  $\alpha$ -Acetnaphthalid das Hauptprodukt: 1 g 5-Tetralon-oxim-acetat,  $C_{10}H_{10}(5):N.O.CO.CH_3$ , Schmp. 148°, in 10 ccm Eisessig und 2.5 ccm Essigsäure-anhydrid wurde in der Kälte mit HCl gesättigt und die Mischung im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 90–95° erwärmt, die klare Lösung mit Wasser versetzt, der Niederschlag (0.6 g, Schmp. 157–159°, aus 60-proz. Alkohol) erweist sich als Acet- $\alpha$ -naphthalid. In der salzsauren Mutterlauge befindet sich noch etwas  $\alpha$ -Naphthylamin, das gleichfalls in Acetnaphthalid übergeführt wird (0.1 g, Ausbeute insgesamt 70% d. Th.).

B) 1.5- und 3.5-Nitro-naphthylamin aus 1- und 3-Nitro-5-tetralon: Durch Nitrieren der Lösung von 5-Tetralon in Schwefelsäure mit nahezu wasser-freier Nitriersäure bei Eis-Kochsalz-Kühlung wird quantitativ ein Gemisch von Nitro-tetralonen erhalten, das durch Krystallisation aus Alkohol und schließlich aus Ligroin<sup>17)</sup> in zwei isomere Nitro-tetralone im Verhältnis 93:7% zerlegt wurde. Die Struktur dieser Nitrokörper als 3-Nitro-5-tetralon, Schmp. 106°, und 1-Nitro-5-tetralon, Schmp. 102.5°, ließ sich u. a. durch  $\alpha$ -Naphthylamin-Umlagerung der entsprechenden Oxime,  $NO_2.C_{10}H_9:N.OH$ , Schmp. 150° bzw. 170°, oder Oxim-acetate,  $NO_2.C_{10}H_9:N.O.CO.CH_3$ , Schmp. 115° und 115° (Misch-Schmp. 80–90°), erbringen:

$\alpha$ ) 4.56 g 3-Nitro-5-tetralon-oxim-acetat, Schmp. 115°, in 60 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäure-anhydrid werden mit HCl gesättigt und etwa 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Krystall-Ausscheidung (2.1 g) von gelbgrüner Farbe war 3(7)-Nitro-5(1)-naphthylamin-Chlorhydrat, aus dem durch Digerieren mit Natriumacetat das noch nicht bekannte 3(7)-Nitro-5(1)-naphthylamin,  $NO_2.C_{10}H_8.NH_2$ , rote Nadeln, Schmp. 133–134° (aus Eisessig), abgeschieden wurde.

0.0872 g Sbst. braucht.  $TiCl_3$ , entspr. 0.1551 g Fe.

Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$  24.47%  $NO_2$ , gef. 24.31%.

Die Substituenten-Stellung dieses neuen Nitro-naphthylamins wurde durch Umwandlung in das bekannte<sup>18)</sup> 3.5(1.7)-Naphthylendiamin,  $C_{10}H_8(NH_2)_2$ , Schmp. 117°, Diacetylverbindung, Schmp. 213°, bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure erwiesen, womit auch die Struktur des Ausgangsproduktes als 3-Nitro-5-tetralon bewiesen ist.

$\beta$ ) 4.25 g 1-Nitro-5-tetralon-oxim-acetat, Schmp. 115°, in 16 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäure-anhydrid werden mit HCl gesättigt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die ausgeschiedenen gelbweißen Nadeln (1.9 g) von 1.5-Nitro-naphthylamin-Chlorhydrat wurden abgesaugt und lieferten mit Natriumacetat das schon bekannte<sup>19)</sup> 1.5-Nitro-naphthylamin, Schmp. 120° (aus Eisessig).

0.1170 g Sbst. braucht.  $TiCl_3$ , entspr. 0.2071 g Fe.

Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_2$  24.47%  $NO_2$ , gef. 24.1%.

Das aus diesem Nitro-amin mit  $TiCl_3$  und Salzsäure hergestellte 1.5-Naphthylendiamin-Chlorhydrat, farblose, flimmernde Blättchen, ergab

<sup>17)</sup> Inauguraldissertat. E. Laves, Berlin, S. 35.

<sup>18)</sup> B. 25, 2083 [1892].

<sup>19)</sup> A. 169, 87, 183, 229.

das bekannte 1.5-Naphthylendiamin,  $C_{10}H_8(NH_2)_2$ , Schmp. 188—189° (aus Alkohol). Die eisessig-salzsaurer Mutterlauge des bei der Umlagerung erhaltenen Nitro-naphthylamin-Hydrochlorids wurde mit Wasser versetzt und aus der halbfesten Ausscheidung durch Krystallisation aus Alkohol 1-Nitro-5-acetamino-naphthalin,  $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , Schmp. 218°, erhalten, so daß auch hier teilweise Acetylierung des zunächst gebildeten Nitro-amins stattgefunden hatte. Die Substituenten-Stellung des 1.5-Nitro-tetralons ist durch diese Umwandlungen also gleichfalls bewiesen.

C) 2-Chlor- und 3-Chlor-5-naphthylamin aus 2-Chlor- und 3-Chlor-5-tetralon-oxim: 2-Chlor-tetralin,  $C_{10}H_{11}Cl$ , aus Tetralin mit Chlor und Eisen neben 1-Chlor-tetralin erhalten, gibt bei Oxydation mit Chromsäure in der Kälte ein Gemisch von Chlor-tetralonen, das teils durch Ausfrieren, teils durch fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Oxime oder Oxim-acetate getrennt werden kann in 2-Chlor-5-tetralon,  $Cl \cdot C_{10}H_9O$ , Schmp. 30—31° (viel), und 3-Chlor-5-tetralon,  $Cl \cdot C_{10}H_9O$ , Schmp. 96—97° (wenig). Zur Ermittlung der Substituenten-Stellung wurde auch hier die „ $\alpha$  Naphthylamin-Umlagerung“ herangezogen:

$\alpha$ ) 3 g 2-Chlor-5-tetralon-oxim,  $Cl \cdot C_{10}H_9 \cdot N \cdot OH$ , Schmp. 145°, oder die entsprechende Menge Oxim-acetat,  $Cl \cdot C_{10}H_9 \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , Schmp. 85—87°, wurden in 20 ccm Eisessig und 4 ccm Essigsäure-anhydrid mit HCl-Gas gesättigt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene Krystall-Niederschlag, aus verd. Salzsäure (1:40) umkrystallisiert, bildet lange Nadeln von 2(6)-Chlor-5(1)-naphthylamin-Chlorhydrat,  $Cl \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

0.3434 g Subst. braucht. 15.8 ccm  $n/_{10}$ -NaOH.

Ber. für  $C_{10}H_8ClN$ , HCl 17 % HCl, gef. 16.8 %.

Das aus dem Chlorhydrat abgeschiedene, noch nicht bekannte 2(6)-Chlor-5(1)-naphthylamin, Schmp. 63—64° (aus Benzin), wurde zur Identifizierung in das entsprechende Dichlor-naphthalin umgewandelt: 0.75 g Chlor-naphthylamin-Chlorhydrat wurden diazotiert und nach der Sandmeyerschen Methode mit Kupferchlorür behandelt, das entstandene Dichlor-naphthalin wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus Petroläther in farblosen, langen Nadeln, Schmp. 49°, erhalten (Ausbeute 0.2 g), die sich zufolge ihren Eigenschaften als 2.5(1.6)-Dichlor-naphthalin<sup>20)</sup> erwiesen, womit sich die gleiche Substituenten-Stellung auch für das neue 2.5-Chlor-naphthylamin und für das als Ausgangsmaterial dienende 2.5-Chlor-tetralon, Schmp. 30—31°, ergibt.

$\beta$ ) 2.5 g 3-Chlor-5-tetralon-oxim-acetat,  $Cl \cdot C_{10}H_9 \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , Schmp. 101—102° (Oxim, Schmp. 120°; Keton, Schmp. 97°), wurden in 10 ccm Eisessig und 1 ccm Essigsäure-anhydrid mit HCl gesättigt, erwärmt, die ausgeschiedenen Krystalle (1 g) in Salzsäure gelöst, mit Soda gefällt und das so erhaltene Amin, Schmp. 46° (aus Äther-Petroläther), als 3.5(1.7)-Chlor-naphthylamin<sup>21)</sup> erkannt und durch Analyse des Chlorhydrates bestätigt.

0.100 g Subst. braucht. 4.75 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{10}H_8ClN$ , HCl 17 % HCl, gef. 17.3 %.

<sup>20)</sup> A. 275, 256 [1893] u. a. O.

<sup>21)</sup> A. 247, 375 [1888]; das Chlor-naphthylamin ist l. c. nicht in festem Zustande erhalten worden.

Die hieraus zu ziehende Folgerung, daß das entsprechende Chlor-tetralon gleichfalls die Substituenten in 3,5-Stellung trägt, wurde noch folgender Art bestätigt: das oben unter B $\alpha$ ) seiner Struktur nach festgelegte 3,5-Nitro-tetralon wird zu 3,5-Amino-tetralon, Schmp. 140<sup>0</sup>, reduziert und dieses nach der Sandmeyerschen Methode in 3-Chlor-5-tetralon umgewandelt, das den gleichen Schmp. 97<sup>0</sup> und Misch-Schmp. zeigt, wie das Produkt der Oxidation von 2-Chlor-tetralin (s. o.).

Wiederholt wurde aus Chlor-tetralon-Gemischen, die vielleicht aus nicht ganz reinem 2-Chlor-tetralin stammten, ein drittes Chlor-tetralon, Schmp. 65—67<sup>0</sup> (Oxim, Schmp. 121<sup>0</sup>; Oxim-acetat, Schmp. 133—134<sup>0</sup>) erhalten; letzteres Oxim-acetat gab bei der Umlagerung mit Eisessig, Essigsäure-anhydrid und HCl ein Chlor-naphthylamin, Schmp. 71—71.5<sup>0</sup> (aus Petroläther), dessen Struktur bisher noch unaufgeklärt blieb.

D) 2(6)-Methoxy-5(1)-naphthylamin aus 2-Methoxy-5-tetralon-oxim: Bei der Oxidation von 2-Methoxy-tetralin mit Chromsäure<sup>22)</sup> entsteht in guter Ausbeute nur ein Methoxy-tetralon, Schmp. 80<sup>0</sup> (aus Ligroin), dessen Substituenten-Stellung u. a. gleichfalls durch Umlagerung des Oxims, Schmp. 139—140<sup>0</sup>, bzw. Oxim-acetats, Schmp. 92<sup>0</sup>, zu 2(6)-Methoxy-5(1)-naphthylamin bzw. dessen Acetat bewiesen wurde: 1 g 2-Methoxy-5-tetralon-oxim-acetat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , in 10 ccm Eisessig und 2.5 ccm Essigsäure-anhydrid wurde mit HCl gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 95—98<sup>0</sup> erwärmt, dann die klare Lösung im Vakuum eingeengt und mit Wasser versetzt; der Niederschlag nach Entfernung des Wassers wird bei Behandlung mit Petroläther fest und ergibt durch Krystallisation aus Ligroin reines 2(6)-Methoxy-5(1)-acetamino-naphthalin,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Schmp. 140—141<sup>0</sup>, identisch mit dem literatur-bekannten<sup>23)</sup> Präparat (Ausbeute rd. 0.3 g).

Die Base, 2-Methoxy-5-naphthylamin, wird als Chlorhydrat bei Anwendung von Essigsäure-anhydrid und niedriger Umlagerungs-Temperatur erhalten.

E) 1-Tetanthrenylamin aus 1-Oktanthrenon-oxim: 21.5 g 1-Oktanthrenon-oxim<sup>24)</sup> in 83 ccm Eisessig und 15 ccm Essigsäure-anhydrid werden 4—5 Std. bei 45<sup>0</sup> mit trockenem HCl behandelt, die nach Erkalten und mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt (12 g). Da sich zeigte, daß dieser Körper eine durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in Chlorammonium und ein Keton zerlegbare Beimengung enthält und andererseits das salzsaure Amino-tetanthren in verd. Salzsäure nur wenig löslich ist, wurde das Rohprodukt mit 50 ccm  $n/2$ -Salzsäure erwärmt, abgesaugt und mit Äther gewaschen; aus dem Waschäther wurde ein Keton, Schmp. 104—105<sup>0</sup>, von noch nicht näher ermittelter Struktur, aus der Salzsäure mit Natronlauge etwas 1-Tetanthrenylamin (s. u.) erhalten. Der Hauptteil (8.5 g) war ungelöst geblieben und nunmehr reines 1-Tetanthrenylamin-Chlorhydrat.

0.1536 g Sbst. braucht. 6.53 ccm  $n/10$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}$ , HCl 15.2% HCl, gef. 15.06.

Die ursprüngliche Essigsäure-Mutterlauge ergab beim Aufarbeiten, neben rückgebildetem 1-Oktanthrenon, Nebenprodukte, die beim Behandeln mit wäßriger Lauge oder Salzsäure Ammoniak abspalteten und ein weiteres stickstoff-freies Keton, Schmp. 99—101<sup>0</sup> (aus Alkohol), ergaben, dessen Struktur gleichfalls noch aufzuklären bleibt.

<sup>22)</sup> Inauguraldissertat. Ad. Görtz, Berlin, Tierärztl. Hochschule. 1924, S. 17.

<sup>23)</sup> B. 89, 3026 [1906].

<sup>24)</sup> B. 57, 2029 [1924].

Das als Hauptprodukt der Umlagerung entstandene Amin-Chlorhydrat ist in Wasser und Salzsäure schwer löslich, läßt sich aber aus heißer konz. Salzsäure umkrystallisieren; in Alkohol ist es leichter löslich, und diese Lösung läßt auf Zusatz von verd. Schwefelsäure das wohlkrystallisierte 1-Tetanthrenylamin-Sulfat fallen.

0.1372 g Sbst. braucht. 4.25 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $(C_{14}H_{13}N)_2, SO_4H_2$  19.92 %  $SO_4H_2$ , gef. 19.87 %.

Aus dem Chlorhydrat oder Sulfat erhält man das freie 1-Tetanthrenylamin,  $C_{14}H_{13}.NH_2$ , Schmp. 112–113° (aus verd. Alkohol oder Petroläther).

0.1372 g Sbst.: 0.4288 g  $CO_2$ , 0.0960 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{13}N$ . Ber. C 85.28, H 7.61. Gef. C 85.10, H 7.83.

1-Acetamino-tetanthren,  $C_{14}H_{13}.NH.CO.CH_3$ , Schmp. 183.5° (aus verd. Alkohol), wurde aus dem Chlorhydrat mit Natriumacetat-Lösung und Essigsäure-anhydrid hergestellt.

Das Tetanthrenylamin-Sulfat kann in schwefelsaurer Methanol-Lösung diazotiert werden und gibt beim Kochen Stickstoff und das entsprechende Phenol, das aber bequemer und mit besserer Ausbeute aus dem Amin durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure bei höherer Temperatur erhalten wird: 3.4 g 1-Tetanthrenylamin werden mit 40 ccm 1-proz. Salzsäure im Einschmelzrohr 4 Stdn. auf 210° erhitzt; danach wurden 0.9 g reines Tetanthrenylamin wiedergewonnen und aus dem Äther-Auszug durch Fällen der Lösung in Natronlauge mit  $CO_2$  2 g 1-Tetanthrenol,  $C_{14}H_{13}.OH$ , Schmp. 125–126° (silberglänzende Blättchen aus verd. Alkohol), erhalten.

4.850 mg Sbst.: 15.085 mg  $CO_2$ , 2.995 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O$ . Ber. C 84.84, H 7.07. Gef. C 84.82, H 6.91.

1-Methoxy-tetanthren,  $C_{14}H_{13}.OCH_3$ , Schmp. 49–50°, Sdp.<sub>15</sub> 212° (Pikrat: rote Krystalle, Schmp. 149–150°) aus 1-Tetanthrenol mit Alkali und Dimethylsulfat gewonnen, konnte mit Schwefel zu 1-Methoxy-phenanthren dehydriert werden: 1 g 1-Methoxy-tetanthren und 0.3 g Schwefel auf 210° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich (gef. 0.298 g  $H_2S$ , ber. 0.301 g), die Schmelze wird in Äther gelöst, filtriert und der Äther-Rückstand wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert; er ergab 0.6 g 1-Methoxy-phenanthren, Schmp. 104° (Pikrat, Schmp. 150°) und erwies sich damit als identisch mit dem synthetisch<sup>25)</sup>, sowie aus 1-Phenanthren-sulfonsäure durch Alkali-Schmelze usw.<sup>26)</sup> erhaltenen, bekannten Produkt. Damit ist die Substituenten-Stellung in 1-Tetanthrenylamin und 1-Tetanthrenol außer Frage gestellt.

F. 9-Nitro-1-tetanthrenylamin aus 9-Nitro-1-oktanthrenon-oxim: 9-Nitro-1-oktanthrenon,  $NO_2.C_{14}H_{15}.O$ , Schmp. 165°, wird in glatter Reaktion durch Nitrieren von 1-Oktanthrenon (vergl. oben unter B, Bildung der Nitro-tetralone) erhalten; Oxim, Schmp. 195–196°, Oxim-acetat, Schmp. 172–173°. 1 g 9-Nitro-1-oktanthrenon-oxim-acetat,  $NO_2.C_{14}H_{15}.N.O.CO.CH_3$ , in 13 ccm Eisessig und 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid werden mehrere Stunden unter Durchleiten von scharf getrocknetem HCl auf 50–60° erwärmt, dann das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Chloroform, das unverändertes Oxim-acetat leicht löst, behandelt. Das rückständige Nitro-amin-Chlorhydrat wird schon

<sup>25)</sup> B. 33, 170 [1900].

<sup>26)</sup> C. 1929, II 1793.

durch Wasser hydrolysiert zu 9-Nitro-1-tetanthrenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{12} \cdot \text{NH}_2$ , carminrote Nadeln, Schmp.  $176^\circ$  (aus Alkohol).

0.3376 g Subst. braucht.  $\text{TiCl}_3$ , entspr. 0.4640 g Fe; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  19.00%  $\text{NO}_2$ , gef. 18.86%.

Durch Lösen des Nitro-amins in Eisessig und Fällen mit rauchender Salzsäure wird reines 9-Nitro-1-tetanthrenylamin-Chlorhydrat, Zers.-Pkt.  $224-227^\circ$ , erhalten.

0.1102 g Subst. braucht. 4.18 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$  13.1% HCl, gef. 12.5% HCl.

## II. Umlagerung ortho-substituierter $\alpha$ -Tetralon-oxime.

A.  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactam aus 1.4-Dimethyl-5-tetralon-oxim-acetat: 1.4-Dimethyl-5-tetralon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{:O}$ , Schmp.  $23-34^\circ$  (aus Petroläther), durch Ringkondensation von  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-phenyl]-*n*-buttersäure-chlorid gewonnen, gibt das Oxim, Schmp.  $143-144^\circ$  (aus Alkohol) und dieses mit Essigsäure-anhydrid das Oxim-acetat, Schmp.  $60-61.5^\circ$ . 1 g 1.4-Dimethyl-5-tetralon-oxim-acetat,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{:N.O.CO.CH}_3$ , in 5 ccm Eisessig und 0.5 ccm Essigsäure-anhydrid mit HCl gesättigt, wurde im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf  $95-98^\circ$  erwärmt; die klare Lösung gab auf Wasser-Zusatz ein bald erstarrendes Öl, durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle-Zusatz erhielt man daraus farblose, glänzende Blättchen (0.6 g), Schmp.  $158-160^\circ$ . Dieser Körper ist  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactam,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \xrightarrow{[1]} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \xleftarrow{[6]} \text{NH}-\text{CO} \end{array} \text{CH}_2$ , denn durch Kochen mit konz. Salzsäure wird er quantitativ zum Chlorhydrat der Aminosäure aufgespalten, aus dessen Lösung in Wasser mit Natriumacetat die  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure, Schmp.  $124-124.5^\circ$  (aus 80-proz. Methylalkohol) erhalten wurde.

0.2510 g Subst. braucht. 12.2 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  Molgew. 207, gef. 206.

B. 4-Amino-tetralin-3-*n*-buttersäure-lactam aus 4-Oktanthrenon-oxim-acetat: 4-Oktanthrenon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{:O}$ , Schmp.  $39-40^\circ$ , entsteht (wenig) neben 1-Oktanthrenon (viel) aus Oktanthren mit Chromsäure<sup>27)</sup> und ist aus den Mutterlaugen des letzteren durch Fraktionierung der krystallinischen Keton-Phosphorsäure-Verbindungen und anschließend der Oxime in reinem Zustande zu gewinnen. Oxim, Schmp.  $167-169^\circ$ , Oxim-acetat, Schmp.  $49-50^\circ$ . 0.5 g 4-Oktanthrenon-oxim-acetat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{:N.O.CO.CH}_3$ , in 2 ccm Eisessig und 0.25 ccm Essigsäure-anhydrid wurde mehrere Stunden bei  $45^\circ$  mit trockenem HCl behandelt, nach einigem Stehen hatten sich 0.15 g Krystalle abgeschieden, die etwas chlorhaltig waren (Lactimid-chlorid?), bei Digerieren mit warmem Wasser Salzsäure abgaben, dann chlorfrei sind und bei  $156-158^\circ$  schmelzen. Dieser in Säuren und Laugen kaum lösliche Körper erwies sich durch gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit dem Produkt, das aus der w. u. beschriebenen 4-Amino-tetralin-3-buttersäure (s. Kap. IIIG.) durch Lactamisieren erhalten

<sup>27)</sup> B. 57, 2029 [1924].

wurde und ist demnach 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-lactam,  $C_{10}H_{10} \begin{smallmatrix} [3]CH_2-CH_2 \\ [4]NH-CO \end{smallmatrix} > CH_2$ ; aus der essigsauren Mutterlauge wurde unverändertes 4-Oktanthrenon-oxim isoliert.

C. 2-Methoxy-4-amino-tetralin-3-butyrolactam aus 10-Methoxy-4-oktanthrenon-oxim-acetat: 10-Methoxy-4-oktanthrenon,  $CH_3O \cdot C_{14}H_{15} \cdot O$ , Schmp.  $58^\circ$  wird glatt durch Ringkondensation aus 2,3-Tetralol-buttersäure (s. Kap. IIID) bzw. deren Methyläther erhalten. Oxim, Schmp.  $144^\circ$ , Oxim-acetat, Schmp.  $132^\circ$ . 1 g 10-Methoxy-4-oktanthrenon-oxim-acetat,  $CH_3O \cdot C_{14}H_{15} : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  in 9 ccm Eisessig und 1 ccm Essigsäure-anhydrid wurde unter Durchleiten von HCl-Gas mehrere Stunden auf  $50^\circ$  erwärmt, dann der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit viel Äther digeriert und filtriert; beim Verdunsten des Äthers krystallisieren wohlausgebildete Nadeln von in kaltem Äther schwer löslichem 2-Methoxy-4-amino-tetralin-3-butyrolactam,  $CH_3O [2] \cdot C_{10}H_9 \begin{smallmatrix} [3]CH_2-CH_2 \\ [4]NH-CO \end{smallmatrix} > CH_2$ , Schmp.  $170-171^\circ$  (aus Alkohol). Das Lactam löst sich in heißer konz. Salzsäure, beim Kochen der Lösung aber scheidet sich in voluminösen Nadeln das Chlorhydrat der 2-Methoxy-4-amino-tetralin-3-buttersäure, Schmp.  $210^\circ$  unt. Zers., aus.

0.097 g Subst. braucht. 6.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH u. gab. 0.0473 g AgCl.

$C_{18}H_{21}O_3N$ , HCl. Ber. NaOH 27.05, Cl 11.85. Gef. NaOH 26.8, Cl 12.06.

Aus der Lösung des Chlorhydrates in angesäuertem Wasser fällt mit Natriumacetat die freie 2-Methoxy-4-amino-tetralin-3-buttersäure,  $CH_3O (2) \cdot C_{10}H_9 (4) (NH_2) (3) \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$ , Schmp.  $145-146^\circ$  (aus Alkohol).

0.2046 g Subst. braucht. 7.72 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{18}H_{21}NO_3$  15.2 % NaOH, gef. 15.1 %.

Wenige Grade über dem Schmelzpunkt spaltet die Säure Wasser ab und gibt wieder das obige Methoxy-amino-tetralin-butyrolactam, Schmp.  $170$  bis  $171^\circ$ .

### III. Umlagerung der $\alpha$ -Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonate in $\gamma$ -[*o*-Amino-aryl]-*n*-buttersäuren.

A.  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure-ester aus 5-Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 16.1 g 5-Tetralon-oxim,  $C_{10}H_{10} : N \cdot OH$  (100 MM.) in 60 ccm Aceton wurden mit 9.5 g *p*-Toluol-sulfochlorid (50 MM.) 30 Min. gekocht; der sich ausscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Essig-ester gewaschen. Die Krystalle, Schmp.  $169-170^\circ$  unt. Zers., erwiesen sich als HCl-Addukt des Tetralon-oxims,  $C_{10}H_{10} : N \cdot OH$ , HCl (Ausbeute 7.5 g).

0.2065 g braucht. beim Digerieren mit Lauge 10.4 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{10}H_{12}NOCl$  18.66 % HCl, gef. 18.38 %.

Durch Methanol wird das HCl-Addukt nicht zerlegt, wohl aber beim Erwärmen der alkohol. Lösung mit Wasser in HCl und reines Tetralon-oxim, Schmp.  $104^\circ$ , gespalten. Das HCl-Addukt bildet sich andererseits auch aus Tetralon-oxim und HCl: als in die Lösung von 1.61 g Oxim in 5 ccm Chloroform trocknes HCl eingeleitet wurde, fielen 1.7 g Tetralon-oxim-Chlorhydrat, Zers.-Pkt.  $167^\circ$ , aus.

Aus der obigen Aceton-Mutterlauge wurden durch Einengen und Versetzen mit Methanol 11.5 g 5-Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat,  $C_{10}H_{10}N.O.SO_2.C_7H_7$ , Schmp.  $98^{\circ}$  (aus Essigester), erhalten. Setzt man der Lösung von je 1 Mol. Tetralon-oxim und Toluol-sulfochlorid in Aceton 1 Mol. KOH hinzu, so wird das Oxim-toluolsulfonat in rd. 90% der Theorie erhalten.

5 g 5-Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat in 150 ccm Methanol wurden im zugeschmolzenen Rohr 90 Min. im kochenden Wasserbade erwärmt; die klare, bräunliche Lösung unter schwach vermindertem Druck eingedampft, hinterließ als Rückstand 6 g toluol-sulfonsaures Salz des  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure-methylesters,  $C_7H_7.SO_3H.H_2N.(2)C_6H_4(1).[CH_2]_3.COOCCH_3$ , Schmp.  $141-142^{\circ}$  (aus Essigester oder Benzol).

0.3350 g Stbst. (in Alkohol) braucht. 9.27 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{11}H_{18}NO_4.HO_3S.C_7H_7$ , 47.1%  $HO_3S.C_7H_7$ , gef. 47.6%.

Beim Kochen mit Methanol unter Atmosphärendruck wird das Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat kaum verändert, bei längerem Kochen mit Äthylalkohol tritt Umwandlung unter starker Färbung auf; besser arbeitet man auch hier im geschlossenen Rohr, ohne jedoch die Ausbeuten wie bei Methanol zu erreichen: 10 g Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat in 300 ccm Äthylalkohol wurden im geschlossenen Volhard-Rohr 30 Min. auf  $90-100^{\circ}$  erwärmt; nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hinterblieb ein violettblauer Rückstand, der, aus 25 ccm Essigester umkrystallisiert, 3.5 g (30% d. Th.) *p*-toluol-sulfonsauren  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure-äthylester, Schmp.  $115-116^{\circ}$ , ergab.

0.3421 g Stbst. braucht. 9.1 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{12}H_{17}O_2N.HO_3S.C_7H_7$ , 45.4%  $HO_3S.C_7H_7$ , gef. 45.7%.

Während also beim Erwärmen mit Fettalkoholen Salze der  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure-ester entstehen, bildet sich beim Erwärmen mit Phenol das Salz des cyclischen Lactim-phenyläthers, was wohl z. T. daran liegt, daß man hier Feuchtigkeit besser ausschließen kann. 6.3 g Tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat, in 32 g frisch destilliertem Phenol gelöst, wurden im  $N_2$ -Strom 1 Stde. auf  $95^{\circ}$  erwärmt; auf Zusatz von 100 ccm trockenem Äther fielen 2.5 g toluol-sulfonsaurer [*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactim-phenyläther, 
$$\begin{array}{c} C_6H_4 \text{ ————— } N, HO_3S.C_7H_7 \\ | \qquad \qquad \qquad || \\ CH_2.CH_2.CH_2.C.OC_6H_5 \end{array}$$
, Schmp.  $172^{\circ}$  (aus Alkohol).

0.2369 g Stbst. braucht. 5.8 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{16}H_{18}NO.HO_3S.C_7H_7$ , 42.05%  $HO_3S.C_7H_7$ , gef. 42.10%.

Beim Kochen mit Wasser spaltet sich das Salz in Toluol-*p*-sulfonsäure, [*o*-Amino-phenyl]-butyrolactam und Phenol, das mit Wasser abdestilliert und als Tribrom-phenol titriert wurde.

0.3119 g Stbst. gaben Phenol, entspr. 45 ccm  $n_{10}$ -Brom; ber. für  $C_7H_7.SO_3H.C_{10}H_{10}N.OC_6H_5$ , 22.7%  $OC_6H_5$ , gef. 22.4%.

Aus dem rückständigen Wasser krystallisiert [*o*-Amino-phenyl]-butyrolactam, Schmp.  $140^{\circ}$  (s. w. u.). Durch Zerlegung des toluol-sulfonsauren Salzes in Benzol-Lösung mit  $NH_3$  fällt toluol-sulfonsaures Ammonium, als *p*-Toluol-sulfochlorid, Schmp.  $69^{\circ}$ , identifiziert, und aus der Benzol-Lösung krystallisiert bei Einengen der freie  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-butyrolactim-phenyläther Schmp.  $71-72^{\circ}$  (glänzende Blättchen aus Petroläther).



Die aus den toluol-*p*-sulfonsauren Salzen mit Soda oder Natriumacetat in Freiheit gesetzten [*o*-Amino-phenyl]-buttersäure-ester sind Öle, die bei der Destillation und auch bei längerem Stehen z. T. in [*o*-Amino-phenyl]-butyrolactam übergehen. Konz. Salzsäure löst die toluol-sulfonsauren Salze der Ester; nach kurzem Stehen krystallisiert das Chlorhydrat der  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure aus, Schmp. 200° unt. Zers.,

0.2235 g Stbst. braucht. 21.3 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{10}H_{14}O_2NCl$  37.2 % NaOH (2 Mol.), gef. 38.0 %.

und beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisiert das toluol-sulfonsaure Salz der  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure, Schmp. 177—178°.

0.1835 g Stbst. braucht. 10.36 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{10}H_{13}O_2N, C_7H_7 \cdot SO_3H$  22.8 % (2 Mol. NaOH), gef. 22.6 %.

Auch das Sulfat der Amino-säure ist gut krystallisiert.

Aus diesen mineralsauren Salzen der Amino-säure mit Natriumacetat oder noch einfacher aus den toluol-sulfonsauren Salzen der Amino-säure-ester durch Verseifen mit Natronlauge und Fällen mit Essigsäure wird quantitativ die freie  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-*n*-buttersäure  $NH_2 \cdot (2)C_6H_4(1) \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$ , Schmp. 125—126° (glänzende, sechseckige Blättchen aus Wasser oder Benzol) erhalten.

0.2431 g Stbst. braucht. 13.65 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{10}H_{13}NO_2$  22.35 % NaOH, gef. 22.46 %.

Als 0.5 g der Säure 20 Min. auf 150—160° erhitzt und die Schmelze in heißem Wasser gelöst wurde, krystallisierten 0.35 g  $\gamma$ -[*o*-Amino-phenyl]-

NH—CO  
butyrolactam,  $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} > \\ CH_2 \end{matrix} CH_2$ , Schmp. 139—140°, aus, in seinen

Eigenschaften identisch mit dem von v. Braun<sup>28)</sup> synthetisch gewonnenen Körper.

B.  $\gamma$ -[5-Methoxy-2-amino-phenyl]-*n*-buttersäure aus 2-Methoxy-5-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 10 g 2-Methoxy-5-tetralon-oxim (s. Kap. ID) in 40 ccm Aceton wurden mit 5 g *p*-Toluol-sulfochlorid 15 Min. gekocht; beim Abkühlen fielen 6.5 g HCl-Addukt des Methoxy-tetralon-oxims,  $CH_3O \cdot C_{10}H_9 : N.OH, HCl$ , Schmp. 178° (aus Eisessig).

0.0829 g Stbst. braucht. 3.6 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{11}H_{14}NO_2, HCl$  16.1 % HCl, gef. 15.9.

Die Aceton-Mutterlauge gab beim Einengen Krystalle des 2-Methoxy-5-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonats, Schmp. 140° (aus Benzol oder Petroläther). Zur Herstellung größerer Mengen des letzteren Körpers wurden 35 g 2-Methoxy-5-tetralon-oxim in 400 ccm Alkohol verteilt, mit 21 ccm 10-proz. Kalilauge in Lösung gebracht und unter Kühlen mit 38 g *p*-Toluol-sulfochlorid in 190 ccm Aceton allmählich versetzt, worauf Methoxy-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat und Kaliumchlorid ausfielen, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden: Ausbeute 58 g.

5 g Methoxy-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat in 150 ccm Methanol ergaben nach 90 Min. langem Erwärmen im Volhard-Rohr auf 95—98° und Abdestillieren des Methanols einen rosafarbenen Rückstand, der nach Waschen

<sup>28)</sup> B. 40, 1843 [1907].

mit warmem Essigester fast reines toluol-sulfonsaures Salz des  $\gamma$ -[5-Methoxy-2-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-methylesters,  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ ,  $H_2N \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot COOCH_3$ , Schmp. 148.5° (aus Wasser) ist. Ausbeute 4.9 g.

0.2889 g Subst. braucht. 7.4 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{11}H_{15}O_3N$ ,  $HO_3S \cdot C_7H_7$  43.6 %, gef. 44.0 %  $HO_3S \cdot C_7H_7$ .

Das Salz wird mit der 5-fachen Menge 2-*n*. Natronlauge bis zur klaren Lösung erwärmt und mit Essigsäure übersäuert; nach kurzem Stehen krystallisiert die freie  $\gamma$ -[5-Methoxy-2-amino-phenyl]-*n*-buttersäure, Schmp. 128° (aus Wasser), aus.

0.1318 g Subst. braucht. 6.4 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{11}H_{15}O_3N$  19.14 % NaOH, gef. 19.42 %.

6 g [Methoxy-amino-phenyl]-buttersäure werden 20 Min. auf 145–150° erhitzt, die Schmelze mit Sodalösung verrieben, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g [5-Methoxy-2-amino-phenyl]-*n*-buttersäure-lactam,  $CH_3O \cdot C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$  Schmp. 144–146°.

C. [2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure aus 1.4-Dimethyl-5-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 1.4-Dimethyl-5-tetralon-oxim-toluolsulfonat,  $(CH_3)_2C_{10}H_8:N.O.SO_2 \cdot C_7H_7$ , aus dem Na-Salz des 1.4-Dimethyl-5-tetralon-oxims (vergl. Kap. IIA) in Benzol mit Toluol-sulfochlorid gewonnen, wird in 20 ccm Methanol 1 Stde. auf 95–100° erhitzt, das nach Abdestillieren des Methanols hinterbleibende toluol-sulfonsaure Salz mit Natronlauge verseift und mit Essigsäure die freie  $\gamma$ -[2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-*n*-buttersäure gefällt. Diese Säure ist nach Schmp. 124° und Misch-Schmelzpunkt identisch mit der in Kap. IIA beschriebenen Säure und gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das gleiche [2.5-Dimethyl-6-amino-phenyl]-butyrolactam, Schmp. 158–160°.

D. 2-Amino-tetralin-3-buttersäure aus 1-Okthracenon-oxim-*p*-toluolsulfonat: Zu 8 g 1-Okthracenon-oxim<sup>29)</sup> in 80 ccm Aceton und 7.7 g Toluol-sulfochlorid werden 6 ccm 38-proz. Kalilauge getropft: Ausbeute 15.5 g 1-Okthracenon-oxim-*p*-toluolsulfonat, Schmp. 146–147° (aus Essigester). 11 g dieses Sulfonats in 110 ccm Methanol werden im Vollhard-Rohr 1 Stde. auf 95–100° erhitzt, das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Essigester und mit Äther gewaschen. Ausbeute 10.9 g toluol-sulfonsaurer 2-Amino-tetralin-3-buttersäure-methylester,  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ ,  $H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot COOCH_3$ , Schmp. 179–180° (aus Methanol).

0.1396 g Subst. braucht. 3.3 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{15}H_{21}O_3N$ ,  $HO_3S \cdot C_7H_7$  41.0 %  $HO_3S \cdot C_7H_7$ , gef. 41.37 %.

Aus dem Salz durch Digerieren mit Bicarbonat entsteht der freie 2-Amino-tetralin-3-buttersäure-methylester, Schmp. 60–61° (Nadeln aus Petroläther), welcher in Methanol-Lösung in der Kälte mit 2-*n*. Schwefelsäure das Sulfat des Amino-esters, Schmp. 174° unt. Zers., in der Wärme aber das Sulfat der 2-Amino-tetralin-3-buttersäure, Schmp. 167 bis 168° unt. Zers., liefert.

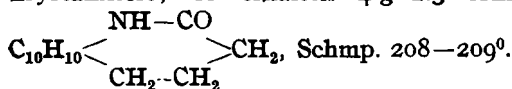
0.0898 g Subst.: 0.0360 g  $SO_4Ba$ . —  $C_{28}H_{38}O_4N_2$ ,  $SO_4H_2$ . Ber.  $SO_4H_2$  17.3 %, gef. 17.0 %.

<sup>29)</sup> B. 57, 2019 [1924].

3.25 g toluol-sulfonsaurer Amino-ester wurden mit 30 ccm 2-n. Natron-lauge 30 Min. erwärmt, beim Abkühlen krystallisiert das Natriumsalz der Säure in perlmutterglänzenden Blättchen aus; es wird abgenutscht, in Wasser gelöst und die freie 2-Amino-tetralin-3-buttersäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOH}$ , Schmp. 106–107° (aus verd. Methanol) mit Essig-säure gefällt (1.6 g).

0.1506 g Subst. braucht. 6.45 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_4$  17.4 % NaOH, gef. 17.0 %.

5 g 2-Amino-tetralin-3-buttersäure werden 10 Min. auf 140° erhitzt, wobei die anfangs geschmolzene Substanz wieder erstarrt; die Schmelze wird mit Soda verrieben, abgesaugt und aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert; so erhalten 4 g 2.3-Amino-tetralin-butyrolactam,



0.5 g 2-Amino-tetralin-3-buttersäure, in 5 ccm Alkohol mit 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, werden mit 0.2 g Natriumnitrit bei 0° versetzt, wobei das Diazoniumsalz auskrystallisiert; es wird durch Zusatz von 10 ccm verd. Schwefelsäure in Lösung gebracht und bis zur Beendigung der  $\text{N}_2$ -Entwicklung gekocht, die Lösung alkalisch gemacht, ausgeäthert und die entstandene 2-Tetralol-3-buttersäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOH}$ , Schmp. 83–84° (aus Wasser), ausgefällt.

0.0832 g Subst. braucht. 3.56 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$  Molgew. 234, gef. 234.4.

Die Oxy-säure liefert bei Destillation unter vermindertem Druck 2.3-Tetralol-butyrolacton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ , Schmp. 113–114° (aus Alkohol oder Benzol).

0.1914 g Subst. braucht. zur Verseif. 8.81 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Molgew. 216, gef. 217.

Durch Erwärmen des Oxim-toluolsulfonats mit Phenol gelangt man zum Lactim-phenyläther: 3 g 1-Okthracenon-oxim-toluolsulfonat werden in 30 g frisch destilliertem Phenol gelöst und im geschlossenen Rohr 1 Stde. auf 100° erwärmt; dann wird das Phenol im Vakuum größtenteils abdestilliert und der Rückstand in 15 ccm Benzol aufgenommen. Nach einigem Stehen, noch mehr auf Äther-Zusatz, krystallisiert toluol-sulfonsaurer 2-Amino-tetralin-3-buttersäurelactim-phenyläther

$$\text{C}_{10}\text{H}_{10} \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5,$$

Schmp. 187–188° (aus Benzol), aus. Ausbeute 2.1 g.

0.3360 g Subst. braucht. 7.27 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}$ ,  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_7$  37.15 %  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_7$ , gef. 37.21.

0.0816 g geben in Benzol mit  $\text{NH}_3$  0.0324 g Ammonium-toluolsulfonat (ber. 0.0328 g), das durch Umwandlung in p-Toluol-sulfochlorid, Schmp. 69°, als solches erwiesen wurde.

Aus der Benzol-Lösung wurde dann der freie Lactim-phenyläther, Schmp. 72–73° (aus Petroläther), gewonnen, der auch aus dem Salz durch

durch Digerieren mit Bicarbonat entsteht und in ätherischer Lösung mit HCl das Chlorhydrat des Lactim-phenyläthers, Schmp. 137—138°, liefert.

0.0378 g Subst.: 0.0165 g AgCl.

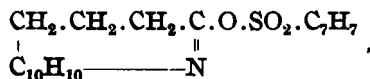
$C_{20}H_{21}NO$ , HCl. Ber. Cl 10.84. Gef. Cl 10.80.

Das toluol-sulfonsaure Salz des Lactim-phenyläthers gibt beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge Toluol-*p*-sulfonsäure, Phenol und 2-Amino-tetralin-3-buttersäure-lactam, Schmp. 208—209° (s. o.).

Diese Reaktion wurde quantitativ durchgeführt: 0.8994 g Sulfonat gaben bei der Destillation mit Wasser Phenol entspr. 0.64 g Tribrom-phenol; ber. für  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ ,  $C_{14}H_{18}N \cdot OC_4H_8$  20.1 %  $OC_4H_8$ , gef. 20.0 %.

Erwärmt man aber den freien Lactim-phenyläther mit Laugen oder Säuren, so entstehen Salze der 2-Amino-tetralin-3-buttersäure, Schmp. 106—107°, infolge hydrolytischer Spaltung des Lactimrings.

Aus der ätherischen Mutterlauge des toluol-sulfonsauren Lactim-phenyläthers (s. o.) schieden sich nach längerem Stehen noch 0.6 g phenol-freier Substanz, Schmp. 132—133° (aus Benzol), aus, die sich als 2.3-Amino-tetralin-buttersäurelactim-toluolsulfonester,



erweist, indem sie bei Erwärmen mit alkohol. Lauge zu Toluol-*p*-sulfonsäure und 2.3-Amino-tetralin-butyrolactam verseift wird.

E. 3-Amino-tetralin-4-buttersäure aus 1-Oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 4 g 1-Oktanthrenon-oxim<sup>30)</sup>, in 30 ccm Alkohol und 1.2 g KOH gelöst, werden unter Schütteln und Kühlen mit 3.5 g *p*-Toluol-sulfo-chlorid versetzt, Ausbeute 6.3 g 1-Oktanthrenon-oxim-*p*-toluol-

sulfonat,  $CH-C_6H_5:N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ , Schmp. 132—133° (aus Essigester).  
 $\parallel$   
 $CH-C_6H_5$

6 g 1-Oktanthrenon-oxim-toluolsulfonat mit 180 ccm Methanol werden 90 Min. im Volhard-Rohr auf 95—100° erwärmt; der fast farblose Methanol-Rückstand, aus 60 ccm Benzol + 120 ccm Essigester umkrystallisiert, ergab 5 g reinen toluol-sulfonsauren 3-Amino-tetralin-4-buttersäure-methylester,  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ ,  $H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot COOCH_3$ , Nadeln, Schmp. 184—185°.

0.2164 g (in Alkohol) braucht. 5.17 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{15}H_{21}O_2N$ ,  $HO_3S \cdot C_7H_7$ , 41.05 %  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ , gef. 41.1.

Durch Versetzen der wäßrigen Lösung des toluol-sulfonsauren Salzes mit Bicarbonat fällt der freie 3-Amino-tetralin-4-buttersäure-ester, Schmp. 39—40° (aus Petroläther), aus dessen Methanol-Lösung mit 2-n. Schwefelsäure in der Kälte das Amino-ester-Sulfat, Schmp. 155—156° unt. Zers., krystallinisch erhalten wird (gef. 16.34 %  $SO_4H_2$ , ber. für  $(C_{15}H_{21}O_2N)_2$ ,  $SO_4H_2$  16.55%). Beim Erwärmen des Ester-Sulfats mit Schwefelsäure aber krystallisiert das Sulfat der 3-Amino-tetralin-4-buttersäure, Schmp. 167—168° unt. Zers.

Die Umlagerung des 1-Oktanthrenon-oxim-toluolsulfonats gelingt ähnlich auch mit alkohol. Salzsäure: 6.6 g Sulfonat wurden mit 50 ccm Alkohol

<sup>30)</sup> B. 57, 2018 [1924].

und 20 ccm rauchend. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; nach Einengen und Abkühlen fielen 2.5 g 3-Amino-tetralin-4-buttersäure-äthylester-Chlorhydrat  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus; in der Mutterlauge befindet sich noch ein Teil als toluol-sulfonsaures Salz, von dem aber nur die Toluol-sulfonsäure isoliert und durch Überführung in das bei  $69^\circ$  schmelzende Chlorid identifiziert wurde. Aus dem Chlorhydrat mit Natriumacetat wurde der freie 3-Amino-tetralin-4-buttersäure-äthylester, Schmp.  $34.5-35.5^\circ$ , erhalten.

0.0572 g Stbst.: 0.1550 g  $\text{CO}_2$ , 0.0462 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 73.2, H 8.8. Gef. C 73.9, H 9.0.

Mit Essigsäure-anhydrid wurde aus diesem Ester 3-Acetamino-tetralin-4-buttersäure-äthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $102^\circ$  (aus Äther), hergestellt.

Durch Verseifen der Ester-Salze der Amino-säure mit 2-n. Natronlauge und Fällen mit Essigsäure wird die freie 3-Amino-tetralin-4-buttersäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOH}$ , Schmp.  $128.5-129.5^\circ$  (aus Wasser), erhalten.

0.0884 g Stbst. braucht. 3.65 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_2$  17.17 % NaOH, gef. 16.53 %.

Die freie Säure liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, deren Ester beim Destillieren 3.4-Amino-tetralin-butyrolactam,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{(4)CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{[3]NH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ ,

Schmp.  $201-202^\circ$  (aus Essigester).

Durch Diazotieren des Ester-Chlorhydrats in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazolösung wurde 3-Tetralol-4-buttersäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COOH}$ , Schmp.  $136-137^\circ$  (aus Wasser oder Ligroin), gewonnen.

0.1580 g Stbst. braucht. 6.7 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — 5.9 mg Stbst.: 14.93 mg  $\text{CO}_2$ , 3.89 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. Molgew. 234, C 71.74, H 7.70. Gef. Molgew. 235, C 71.75, H 7.65.

Bei Destillation im Vakuum wird aus dieser Säure 3.4-Tetralol-butyrolacton,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{O}-\text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$ , Schmp.  $90^\circ$  (aus Alkohol), erhalten.

4.21 mg Stbst.: 12.00 mg  $\text{CO}_2$ , 2.82 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 77.8, H 7.44. Gef. C 77.8, H 7.5.

Das 9-Nitro-1-oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{15} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , Schmp.  $164-165^\circ$  (aus Alkohol oder Essigsäure-anhydrid), aus 9-Nitro-1-oktanthrenon-oxim (Kap. I F) mit alkohol. Kali und *p*-Toluol-sulfochlorid in glatter Reaktion erhalten, erfährt auch bei langem Erwärmen in Alkoholen ebensowenig Umlagerung, wie die Nitro-5-tetralon-oxim-*p*-toluolsulfonate. Reduziert man aber das 9-Nitro-oktanthrenon zum 9-Amino-1-oktanthrenon,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{15} \cdot \text{O}$ , Schmp. 159 bis  $160^\circ$ , acetyliert dieses zu Acetamino-oktanthrenon, Schmp.  $234^\circ$  (aus Alkohol), und führt das Oxim, Schmp.  $253^\circ$  (aus Alkohol), in üblicher Weise in das 9-Acetamino-1-oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{15} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , Schmp.  $215-220^\circ$  (aus Chloroform-Essigester), über, so gelingt hier wieder glatt die Ringspaltung.

F. 1-Acetamino-3-amino-tetralin-4-buttersäure-ester aus 9-Acetamino-1-oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 1.1 g Sulfonat, in 30 ccm Methanol 1 Stde. auf 100° erwärmt, ergab 1.2 g Destillationsrückstand, der durch Auskochen mit Essigester pulvrig wurde und, aus Methanol-Essigester oder aus Wasser umkrystallisiert, reinen toluolsulfonsauren 1-Acetamino-3-amino-tetralin-4-buttersäure-methylester,  $C_7H_7 \cdot SO_3H, (H_2N)(CH_3 \cdot CO \cdot NH)C_{10}H_9 \cdot [CH_2]_3 \cdot COOCH_3$ , Schmp. 188 bis 189°, darstellt.

0.2129 g Sbst. braucht. (in Alkohol) 4.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{17}H_{24}O_3N_2, HO_3S \cdot C_7H_7$ , 36.14 %  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ , gef. 36.50.

Aus der Methanol-Lösung des Salzes wurde mit Natriummethylat *p*-toluol-sulfonsaures Natrium quantitativ ausgefällt und aus dem Filtrat der freie 1-Acetamino-3-amino-tetralin-4-buttersäure-methylester, Schmp. 166–167° (aus Essigester), erhalten.

G. 4-Amino-tetralin-3-buttersäure aus 4-Oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat: 2.2 g 4-Oktanthrenon-oxim, in 30 ccm Alkohol und 0.6 g KOH gelöst und mit 2 g *p*-Toluol-sulfochlorid behandelt, lieferten 3 g 4-Oktanthrenon-oxim-*p*-toluolsulfonat,  $C_{14}H_{16} : N \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ , Schmp. 117–118° (aus Essigester). 2.3 g Sulfonat, in 60 ccm Methanol 1 Stde. im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt, gaben nach Verdunsten des Methanols und Behandeln mit Essigester 1.7 g *p*-toluol-sulfonsauren 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-methylester,  $C_7H_7 \cdot SO_3H, H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot COOCH_3$ , Schmp. 153–154° (aus Essigester).

0.1908 g Sbst. (in Alkohol) braucht. 4.55 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{15}H_{21}O_3N, HO_3S \cdot C_7H_7$ , 41.05 %  $C_7H_7 \cdot SO_3H$ , gef. 41.02.

Aus der Titrationsflüssigkeit wurde der freie 4-Amino-tetralin-3-buttersäure-methylester, Schmp. 37–39° (aus Petroläther), gewonnen. 0.9 g des toluol-sulfonsauren Salzes wurden mit 5 ccm 2-n. Natronlauge gekocht und mit Essigsäure die freie 4-Amino-tetralin-3-buttersäure,  $H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$ , Schmp. 114.5–115.5° (aus Wasser) gefällt.

0.0932 g Sbst. braucht. 4.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{14}H_{19}O_2N$  17.17 % NaOH, gef. 17.17.

Die Amino-säure spaltet bei 145–150° Wasser ab und liefert 4.3-Amino-tetralin-butyrolactam, Schmp. 154–156°, identisch mit dem in Kap. IIB beschriebenen Lactam. 0.4 g 4-Amino-tetralin-3-buttersäure wurden in 2-n. Schwefelsäure gelöst, diazotiert und verkocht, aus der filtrierten Lösung krystallisieren beim Stehen lange Nadeln von 4-Tetralol-3-buttersäure,  $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$ , Schmp. 100–101.5°.

0.0476 g Sbst. braucht. 10.25 ccm  $n_{10}$ -NaOH; ber. für  $C_{14}H_{19}O_3$  17.1 % NaOH, gef. 17.22.