

Das Sulfat und Chlorhydrat sind gegen Kochen ihrer wäßrigen Lösungen beständig. Wird das Chlorhydrat für sich allein höher erhitzt, so beginnt bei 160° eine Zersetzung, die gegen 200° lebhaft wird. Hierbei entsteht kein Mercaptan, sondern als Hauptprodukte bilden sich Methylrhodanid und Ammoniumchlorid, daneben stechend riechende flüchtige Stoffe unter Bräunung der Rückstände.

254. G. Schroeter: Über *o*-[Tetrahydro-naphthoyl-2]-benzoesäure und deren Reduktions- und Kondensationsprodukte.

{Aus dem Chem. Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.}

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Willstätter und Waldschmidt »Über hydrierte Phenyl-naphthyl-methan-carbonsäuren«¹⁾ veranlaßt mich zur Mitteilung eines Teiles meiner Tetralin-Arbeiten, die in systematischer Reihenfolge an anderer Stelle²⁾ beabsichtigt war.

Von demselben Gedankengange aus, den Willstätter und Waldschmidt eingangs ihrer Abhandlung entwickeln, versuchte auch ich im Jahre 1917 in Gemeinschaft mit Dr. C. Prigge zu bicyclischen perhydrierten Produkten der Formel $C_{17}H_{29}.COOH$ zu gelangen, die physiologisch und technisch wichtige, der Stearinsäure ähnliche Eigenschaften haben konnten. Da es sich aber darum handelte, im Großen anwendbare Methoden zu finden, so habe ich dieses Thema nur so lange verfolgt, als die Resultate den Anforderungen, welche im Kriege an die Technik hätten gestellt werden können, zu entsprechen schienen.

Ausgangsmaterial war das Tetralin (Naphthalin-tetrahydrid); die Kondensation des letzteren mit Phthalsäure-anhydrid mittels Aluminiumchlorids war a priori in ihrem Erfolg zweifelhaft. Denn wir hatten schon damals festgestellt, daß Tetralin durch Aluminiumchlorid in geringen Mengen und bei niedriger Temperatur weitgehend verändert wird³⁾; nur in starker Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln, die im Großen nicht durchführbar ist, hatte man bei einigen Tetralin-Aluminiumchlorid-Kondensationen Erfolg

¹⁾ B. 54, 1420 [1921].

²⁾ Vergl. die im nächsten Heft der Annalen d. Chemie erscheinenden ersten Abhandlungen über hydrierte Naphthaline.

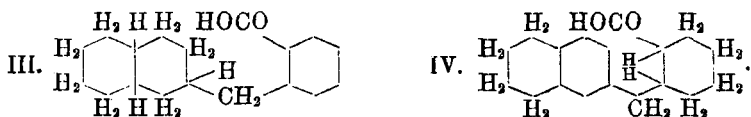
³⁾ Vergl. Referat über meinen Vortrag in Nauheim, Umwandlung von Tetralin in Octrazen und Octantren, Ch. Z. 1920, 758, 885.

gehabt¹⁾. Zu unserer Überraschung ließ sich aber die Kondensation von Tetralin mit Phthalsäure-anhydrid bei relativ geringer Benzol-Konzentration und bei erhöhter Temperatur mittels AlCl_3 glatt bewirken, und es entstand dabei *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure (I.),



während Naphthalin bei ähnlicher Kondensation als Hauptprodukt *o*-[Naphthoyl-1]-benzoesäure liefert²⁾.

Daß diese Säure unmittelbar in einer Weise, die im Großen durchführbar war, katalytisch reduzierbar sein würde, war uns nach einigen Vorversuchen nicht wahrscheinlich. Wir reduzierten daher die Ketonsäure mit Zink (amalgamiert) und roher Salzsäure³⁾ zu [Tetra-yl-2-benzyl]-*o*-carbonsäure (II.). Der ölige Methylester dieser Säure wurde ohne Verdünnungsmittel mit einem Nickel-haltigen Katalysator unter H_2 -Druck auf 180—200° erhitzt und nahm auf diese Weise 3 Mol. Wasserstoff auf, indem er den Ester einer hydrierten Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ lieferte, von der es nicht sicher steht, ob sie [De-kalyl-2-benzyl]-*o*-carbonsäure (III.) (wahrscheinliche Formel) oder *o*-[Tetra-yl-2-methyl]-*cyclo*-hexan-carbonsäure (IV.) ist.



Da es uns damals nicht gelang, die Perhydrierung des [Tetra-yl-benzyl]-*o*-carbonsäureesters in einer Operation durchzuführen, so haben wir, infolge anderer dringlicher Arbeiten, an diesem Punkte die Arbeit zurückgestellt, und seither ist dieser Teil auch nicht weitergeführt worden.

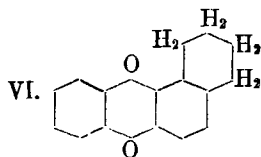
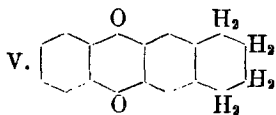
Der Beweis für die Substituentenstellung in der *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure (I.) beruht auf deren anderweitigen Umwandlungen. Die Säure gibt mit Essigsäure-anhydrid in der für γ -Ketonsäuren bekannten Weise ein Acetyl-lacton (XII.), das beim Erhitzen Essigsäure-anhydrid unter Bildung amorpher Substanzen abspaltet. Auch bei verschiedenen anderen wasserabspaltenden Reaktionen neigt die Säure zur Bildung amorpher, nicht einheitlicher Produkte. Nur unter eng-

¹⁾ Vergl. Scharwin, B. 35. 2511 [1902].

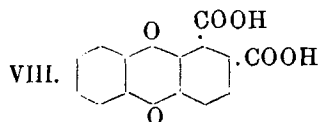
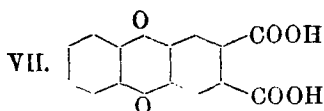
²⁾ Vergl. Willstätter und Waldschmidt, B. 54, 1423 [1921].

³⁾ Vergl. Clemmensen, B. 46, 1837 [1913] u. a. O.

begrenzten Bedingungen gelang es glatt, die Säure innerhalb weniger Minuten in das Gemisch zweier wohlkristallisierter Tetrahydro-naphth-anthrachinone, [Tetral-2.3-anthrachinon] (V.) und [Tetral-1.2-anthrachinon] (VI.), umzuwandeln, deren Trennung von einander

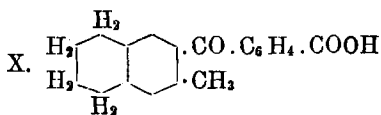
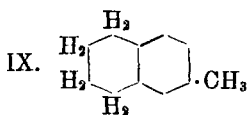


und deren Oxydation zu einerseits Anthrachinou-dicarbonsäure-2.3 (VII.), andererseits Anthrachinon-dicarbonsäure-1.2 (VIII.)

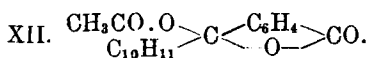
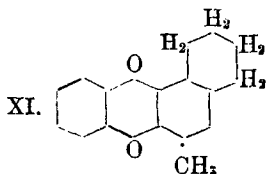


keine Schwierigkeiten macht. Dadurch ist die Struktur der *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure nach Formel I. erwiesen; denn nur eine solche Säure vermag sowohl Tetral-2.3- als auch Tetral-1.2-anthrachinon zu liefern, je nachdem die Orthokondensation von der 2- zur 3-Stellung oder zur 1-Stellung vor sich geht.

Im Besitze dieser Resultate habe ich, in Gemeinschaft mit Dr. Löwenberg, auch das Methyl-2-tetralin, das aus dem β -Methylnaphthalin des Teers in der gleichen einfachen Weise gewonnen wird, wie Tetralin aus Naphthalin, der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid unterworfen. Damit ist ein Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Struktur des Methyl-2-tetralins (IX.) verbunden:



Die aus letzterem mit Phthalsäureanhydrid entstehende *o*-[Methyl-3-tetroyl-2]-benzoesäure (X.) nämlich gibt bei gleicher Kondensation wie die *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure nur ein Anthrachinon, das [Methyl-3-tetral-1.2]-anthrachinon (XI.).



Wenn das Methyl des Methyl-tetralins im hydrierten Kernteil stände, so wäre kein Grund dafür vorhanden, daß die Kondensationen nicht analog denen des Tetralins selber verlaufen und demgemäß (mindestens) zwei isomere Anthrachinone auch aus einem solchen *ac*-Methyl-tetralin entstehen sollten. Da dies eben nicht der Fall ist, muß im Methyl-tetralin das Methyl eine aromatische Stelle besetzen. Der Beweis wird noch durch Oxydation des [Methyl-tetral] anthrachinons zu einer Anthrachinon-tricarbonsäure ergänzt werden.

Beschreibung der Versuche.

o-[Tetroyl-2]-benzoesäure (I).

In 88 g Tetralin (Überschuß) und 250 g Benzol werden 50 g Phthalsäure-anhydrid gelöst und unter Rühren bei 60—70° (Rückflußkühler) 60 g Aluminiumchlorid portionsweise zugesetzt. Nach 5—6-stündiger Einwirkung, bei der etwa 12 g HCl entwichen, wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Die Carbonsäure scheidet sich größtenteils pulverig ab, ein Teil bleibt in Benzol gelöst und wird diesem durch Sodalösung entzogen. Ausbeute an *o*-Tetroyl-benzoesäure 85 g (91 % der Theorie). Die Säure bildet ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Ammoniumsalz und kann mittels dieses Salzes gereinigt werden. Nach Krystallisation aus Tetrachlor-Kohlenstoff oder Benzol bildet sie farblose Krystallnadelchen, Schmp. 153—155°.

0.4670 g Sbst. brauchten 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{18}H_{16}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 280. Gef. 283.

Acetyl-lacton aus *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure (XII.).

40 g Tetroyl-benzoesäure und 40 g Essigsäure-anhydrid, welches eine Spur Schwefelsäure enthält, werden kurze Zeit erwärmt; beim Erkalten krystallisiert das Acetyl-lacton aus, wird abgesogen, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: farblose Krystallnadeln, Schmp. 135°.

0.1548 g Sbst.: 0.4208 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74.50, H 5.59.

Gef. > 74.14, > 5.45.

o-[Tetroyl-2]-benzoesäure-methylester, $C_{10}H_{11}.CO.C_6H_4.CO_2CH_3$.

a) Das Acetyl-lacton aus der Tetroyl-benzoesäure wird mit Methylalkohol, in den einige Blasen HCl eingeleitet werden, gekocht; b) Tetroyl-benzoesäure wird mit Methylalkohol, welcher 5 % HCl enthält, gekocht. In beiden Fällen krystallisiert der Methylester beim Erkalten aus. Er bildet gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 73—74°.

[Tetralyl-2-benzyl]-*o*-carbonsäure (II.).

28 g Tetroyl-benzoesäure wurden mit 300 ccm 12-proz. Salzsäure und 30 ccm Alkohol nebst 100 g amalgamiertem Zink unter langsamem Durchleiten von HCl-Gas 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Säure geht zunächst in Lösung, allmählich scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Letzterer wird, nach Absaugen und Abtrennen von unverbrauchtem Zink, in Chloroform aufgenommen, die Carbonsäure dieser Lösung mit Sodalösung entzogen, und die Sodalösung mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 22 g; etwa 1 g Substanz bleibt im Chloroform, dies ist wahrscheinlich [Tetralyl-2]-phthalid, $C_{10}H_{11}CH \left\langle \begin{array}{c} O \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{array} \right\rangle CO$. Die [Tetralyl-benzyl]-*o*-carbonsäure schmilzt nach Umkrystallisieren aus der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol bei 126° und bildet farblose Krystalle.

0.4682 g Stbst. brauchten 17.5 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{18}H_{18}O_2$. Mol.-Gew Ber. 266. Gef. 266.

Werden 20 g der Säure mit 100 ccm Methylalkohol, der 5% HCl enthält, 5 Stdn. gekocht, so erhält man 20 g [Tetralyl-benzyl]-*o*-carbonsäure-methylester, $C_{10}H_{11}.CH_2.C_6H_4.CO_2CH_3$, ein farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei $234-235^\circ$ siedet.

[Dekalyl-2-benzyl]-*o*-carbonsäure-methylester,

$C_{16}H_{17}.CH_2.C_6H_4.COOCH_3$.

Erhitzt man [Tetralyl-benzyl]-*o*-carbonsäure-methylester mit einem nickelhaltigen Katalysator unter H_2 -Druck im elektrisch beheizten Mannesmann-Druckrohr unter Schütteln auf $180-200^\circ$, so werden innerhalb einiger Stunden 3 Mol Wasserstoff aufgenommen; man erhielt nach Absaugen vom Katalysator ein zähflüssiges, farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei 222° siedet.

0.1710 g Stbst.: 0.4998 g CO_2 , 0.1328 g H_2O .

$C_{19}H_{26}O_2$. Ber. C 79.72, H 9.09.

Gef. » 79.92, » 8.69.

Durch Verseifung gibt der Ester eine sirupöse, langsam und nur teilweise erstarrende Säure (III.?), die in Alkohol viel leichter löslich ist, als die [Tetralyl-benzyl]-*o*-carbonsäure; ihr Kaliumsalz neigt zur Schaumbildung.

Tetral-2.3- und -1.2-anthrachinon (V. und VI.).

90 g *o*-[Tetroyl-2]-benzoesäure (roh, gepulvert) werden in 120 ccm Schwefelsäure, welche 25% freies SO_3 enthält, innerhalb etwa 5 Minuten unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerungen und unter Rühren eingetragen, und die Mischung dann 7-10 Min. auf dem

Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser, Übersättigen mit Sodalösung und Filtrieren im Filtrat keine erhebliche Fällung von unveränderter Tetroyl-benzoesäure mehr gibt. Dann wird auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abgesogen, mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Ausbeute 65 g, neben ein wenig unveränderter Tetroyl-benzoesäure.

Zur Trennung der beiden isomeren Anthrachinone werden diese in der etwa 7-fachen Menge Benzol gelöst, die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt und heiß filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 40 % als [Tetral-2.3-anthrachinon] (V.) aus. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des Benzols im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, wobei man 33 % als [Tetral-1.2-anthrachinon] (VI.) erhält. Der in der Extraktionshülse hinterbleibende Rückstand (27 %) wird erneut derselben Trennung mit Benzol und dann Äther unterworfen. Auch durch Krystallisation aus Eisessig läßt sich eine Trennung der Isomeren erzielen.

Das [Tetral-2.3-anthrachinon] bildet gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther, Nitro-benzol, etwas leichter löslich in Chloroform; Schmp. 211°.

0.1598 g Sbst.: 0.4866 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.44, H 5.34.

Gef. > 83.00, > 5.35.

Das [Tetral-2.3-anthrachinon] gibt mit Zinkstaub und Natronlauge sehr schön die Liebermannsche Anthrachinon-Reaktion.

Das aus dem Rückstand der Benzol-Mutterlaugen vom [Tetral-2.3-anthrachinon] durch Extraktion mit Äther erhaltene [Tetral-1.2-anthrachinon] bildet nach Umkrystallisieren aus Eisessig, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, gelbliche Nadeln vom Schmp. 135°.

0.1482 g Sbst.: 0.4476 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.44, H 5.34.

Gef. > 82.32, > 5.73.

In allen organischen Lösungsmitteln ist das [Tetral-1.2-anthrachinon] erheblich leichter löslich, als das [Tetral-2.3-anthrachinon]. Es liefert gleichfalls die Liebermannsche Anthrachinon-Reaktion.

Über die Oxydation des [Tetral-2.3- und -1.2-anthrachinons] zu Anthrachinon-2.3- und zu -1.2-dicarbonensäure, durch welche die Struktur dieser Anthrachinone erwiesen ist, wird nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Aretz am hiesigen Institut an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

o-[Methyl-3-tetroyl-2]-benzoesäure (X).

Technisches β -Methyl-naphthalin wird nach üblicher Vorreinigung in derselben Weise, wie für Naphthalin a. a. O. beschrieben ist, kata-

lytisch reduziert. Die Reduktion verläuft mit der gleichen Geschwindigkeit, wie mit Naphthalin bei 150—170° und ergibt als erste Phase ein Methyl-2-tetralin (IX.) vom Sdp. 220—222° als farblose Flüssigkeit.

In 46 g Methyl-2-tetralin und 140 g Benzol wurden 50 g Phthalsäure-anhydrid gelöst und auf dem Wasserbade (70°) unter Rühren 60 g Aluminiumchlorid allmählich eingetragen. Nach etwa 6-stündigem Digerieren wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Die Ketosäure scheidet sich zum Teil aus, zum Teil bleibt sie im Benzol gelöst. Die Rohsäure ist schmierig; zur Reinigung wird sie nach Umfällen aus alkalischer Lösung in 2-n. Ammoniak gelöst und durch Zusatz von Salmiak als Ammoniumsalz in farblosen Krystallen, welche die Flüssigkeit durchsetzen, abgeschieden. Aus Benzol oder Tetrachlor-Kohlenstoff krystallisiert die freie *o*-[Methyl-3-tetroyl-2]-benzoesäure in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 160°.

0.4584 g Sbst. brauchen 15.7 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_{19}H_{18}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 294. Gef. 293.

[Methyl-3-tetral-1.2]-anthrachinon (XI.)

6 g *o*-[Methyl-3-tetroyl-2]-benzoesäure wurden in 12 ccm rauchende Schwefelsäure mit 25 % freiem SO_2 vorsichtig eingerührt und 10—12 Min. bei 60—70° digeriert, bis eine Probe keine freie Ketonsäure mehr enthielt, dann wurde die Lösung auf Eis gegossen, mit Wasser und Sodalösung der abgesogene Niederschlag gründlich gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so 4 g reines [Methyl-3-tetral-1.2]-anthrachinon in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 119° erhalten.

0.2189 g Sbst.: 0.6508 g CO_2 , 0.1112 g H_2O .

$C_{19}H_{18}O_2$. Ber. C 82.61, H 5.79.

Gef. » 82.93, » 5.81.

Über die Oxydation dieses [Methyl-tetral]-anthrachinons wird a. a. O. berichtet werden.