

139. G. Schroeter: Umwandlungen des 5-Tetralons (I.).

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

(Eingegangen am 9. Februar 1925.)

Die von mir aufgefundenen Verfahren, α -Keto-tetrahydronaphthalin, α - oder 5-Tetralon genannt, aus Tetralin durch gelinde Oxydation oder aus α -Naphthol durch gelinde Reduktion zu erzeugen¹⁾, haben diesen Körper der technischen Darstellung zugänglich gemacht, und mehrere Forscher haben sich seitdem mit Umwandlungen dieses technischen 5-Tetralons beschäftigt²⁾. Selbstverständlich ist die Verallgemeinerung der oben erwähnten Darstellungsmethoden und die Umformung der so erhaltenen Tetralone in meinem Institut nach verschiedenen Richtungen schon seit längerer Zeit durchforscht worden, und es war beabsichtigt, das ganze Gebiet dieser Untersuchungen, die noch weiter fortgesetzt werden, in einer zusammenfassenden Abhandlung niederzulegen.

Ich sehe mich nun aber veranlaßt, durch einige der oben erwähnten Veröffentlichungen von anderer Seite, die teilweise von unseren Resultaten erheblich abweichen, über einen kleinen Teil der in Inaugural-Dissertationen meiner Schüler schon veröffentlichten³⁾ Ergebnisse an dieser Stelle kurz zu berichten.

Meine zahlreichen, weit zurückreichenden Untersuchungen⁴⁾ über die Kondensation aromatischer Aldehyde und α -Ketone mit Halogen-essigestern zu *ar.*-Hydracrylsäuren, β -Alkyl-zimtsäuren, Alkalinen usw. hatten durch die Schaffung der Tetralon-Chemie neue Anregung erhalten: 5-Tetralon und seine Derivate sind der Umsetzung mit Halogenfettsäureestern mit gleicher Leichtigkeit zugänglich, wie die vielen anderen, in dieser Richtung untersuchten aromatischen Aldehyde und α -Ketone mit offener Seitenkette. 5-Tetralon (VI) selber liefert mit Brom-essigester und Zink in Benzol-Lösung glatt 5-Tetralol-5-essigester (I). Die entsprechende Säure spaltet schon beim Stehen im Exsiccator, der Ester beim Behandeln mit Ameisensäure oder mit P_2O_5 in Benzol-Lösung Wasser ab, man erhält aber nicht eine einheitliche olefinische Säure, sondern ein Gemisch, das sich unschwer in 5-Tetraleyen-essigsäure (II) und Δ^5 -Dihydronaphthyl-5-essigsäure (III) zerlegen läßt. v. Braun und seine Schüler, welche diese Reaktion auch ausführten⁵⁾, aber nur einen olefinischen Ester in 50-proz. Ausbeute erhielten, haben nur eine ungesättigte Säure vom Schmp. 100° gewonnen und diese als „Dihydronaphthyl-essigsäure“ bezeichnet. Wahrscheinlich haben diese Autoren keine reine Säure, sondern ein Gemisch von den Säuren II und III in Händen gehabt, von denen die erstere bei 90–92°, die letztere bei 106° schmilzt, während Gemische beider

¹⁾ A. 426, 88 [1922]; D. R. P. 352720, 346948.

²⁾ B. 55, 3394, 3672, 3679 u. a. m., 57, 1288, 58, 151 u. a. m.

³⁾ B. 55, 3394, 3672, 3679 [1922], 57, 1288 [1924], 58, 151 [1925] u. a. m.

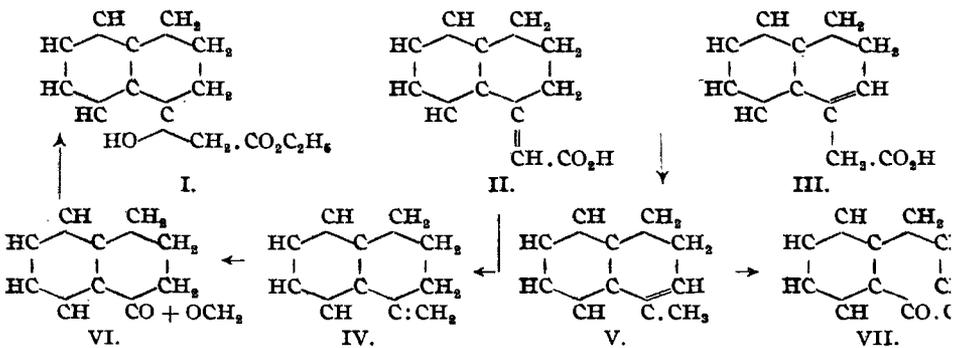
⁴⁾ F. Zadek, Inaug.-Dissertat., Univ. Berlin 1922; Joach. Hoffmann, Inaug.-Dissertat., Univ. Berlin 1923.

⁵⁾ B. 37, 1900 [1904], 40, 1593 [1907]; O. Buchholz, Inaug.-Dissertat., Bonn 1911; Th. Wachendorff, Inaug.-Dissertat., Bonn 1910; R. C. King, Inaug.-Dissertat., Bonn 1910; A. Gluschke, Inaug.-Dissertat., Berlin 1917; A. Garn, Inaug.-Dissertat., Berlin 1922 u. a. m.

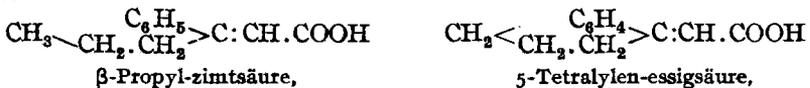
⁶⁾ B. 55, 3672 [1922].

Säuren nach Reinigung gegen 100° schmelzen. Wird die α, β -olefinische Tetralylen-essigsäure (II) mit Alkohol und Salzsäure verestert, so wandelt sie sich in β, γ -olefinische Dihydronaphthyl-essigsäure (III) um; die Umkehrung dieser Olefinbindungs-Verschiebung ist bisher noch nicht gelungen. In kleinen Mengen haben wir eine noch höher schmelzende Säure (Schmp. 163–164°) erhalten, die vielleicht ein „Allo-isomeres“ der Tetralylen-essigsäure sein kann, aber noch nicht näher untersucht wurde.

Die überraschendste Eigenschaft der beiden hauptsächlich erhaltenen Olefinsäuren (II und III) ist, daß sie schon bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure quantitativ CO_2 verlieren, wobei die 5-Tetralylen-essigsäure reines 5-Tetralylen-methen (IV), die Δ^5 -Dihydronaphthyl-essigsäure reines 5-Methyl- Δ^5 -dihydronaphthalin (V) liefert. Tetralylen-methen (IV) gibt durch Ozon-Spaltung glatt 5-Tetralon (VI) neben Formaldehyd, Methyl-dihydronaphthalin weniger glatt ein Aldehydketon: *o*-Acetylhydrozimtaldehyd (VII). Damit ist die Struktur dieser beiden Kohlenwasserstoffe und damit auch die Struktur der beiden Olefinsäuren bewiesen; sie wurde dann noch durch die Resultate der spektroskopischen Untersuchung erhärtet (s. Versuche).



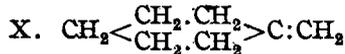
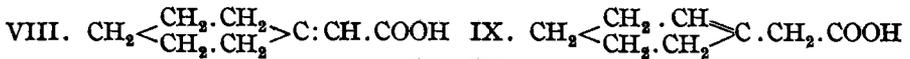
Die so leicht erfolgende CO_2 -Abspaltung der beiden Olefinsäuren, die an das Verhalten von β -Ketonsäuren erinnert, war deshalb überraschend, weil die zahlreichen β -Alkyl-zimtsäuren, die ich dargestellt habe, und die strukturell der Tetralylen-essigsäure an die Seite gestellt werden können, z. B.:



durchaus beständige, meist unzersetzt destillierbare Körper sind; und ebenso überraschend ist die gleich leichte Spaltbarkeit der β, γ -olefinischen Dihydronaphthyl-essigsäure; denn es ist meines Wissens bisher kein Fall beobachtet worden, in welchem eine β, γ -Olefinsäure ohne Umlagerung leicht CO_2 abspaltet. Freilich hat Wallach⁶⁾ bei Cyclohexylen-essigsäure (VIII) und Δ^1 -Tetrahydrophenyl-essigsäure (IX) durch trockne Destillation CO_2 -Abspaltung erzielt, aber dieses Verfahren ist weit gewaltsamer als das unsrige, und Wallach erhielt aus beiden isomeren Säuren das nämliche semicyclische Cyclohexylen-methen (X), sodaß wohl bei der Tetrahydro-

⁶⁾ A. 365, 255 [1909].

phenyl-essigsäure vor der CO_2 -Abspaltung eine Umlagerung in Cyclohexy-
liden-essigsäure anzunehmen ist⁷⁾.



Für die Lockerung der CO_2 -Bindung in der Tetralylen- und Dihydro-
naphthyl-essigsäure müssen also besondere Gründe vorliegen, die in den
eigentümlichen Verhältnissen der partiell hydrierten polycyclischen aro-
matischen Kerne begründet sind, die ja in vielen Naturprodukten eine Rolle
spielen und immer wieder zu neuen Untersuchungen anlocken. Der Tetralin-
Kern allein vermag eine Lockerung der Carboxylgruppe nicht hervor-
zurufen; denn die aus Tetralylen- oder aus Dihydronaphthyl-essigsäure
durch H_2 -Anlagerung leicht entstehende Tetralyl-5-essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$.
 $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist durchaus beständig; die weitere Häufung von olefinischen
und aromatischen Bindungen in den obigen Säuren muß also die CO_2 -Locke-
rung bewirken.

v. Auwers⁸⁾ hat im Januar-Heft dieser „Berichte“ eine Arbeit ver-
öffentlicht, in welcher er die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid
auf α -Tetralon untersucht und angibt, daß der tertiäre Alkohol 5-Methyl-
5-tetralol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$, mit verschiedenen wasser-entziehenden
Mitteln, auch mit Ameisensäure, ein nicht trennbares Gemisch von Kohlen-
wasserstoffen: insbesondere 5-Tetralylen-methen und Methyl-5-dihydro-
naphthalin bilde. Nach unseren Versuchen⁹⁾ kann ich diese Angaben nicht voll-
kommen bestätigen: beim Digeriren des Methyl-tetralols mit einem Überschuß
von technischer Ameisensäure in der Wärme, ein Verfahren, das zur Dehy-
drierung tertiärer Alkohole in meinem Institut schon seit vielen Jahren mit
Erfolg angewendet wird, erhält man nur einen Kohlenwasserstoff in quan-
titativer Ausbeute und reinsten Form, der sich identisch mit dem aus Dihydro-
naphthyl-essigsäure gewonnenen 5-Methyl- Δ^5 -dihydro-naphthalin
erwies und kein Tetralylen-methen enthielt. Ob diese Abweichung unserer
Resultate von den v.-Auwersschen daher rührt, daß wir mit Ameisensäure
erwärmt haben, und dadurch etwa zunächst entstandene Teile von Tetra-
lylen-methen in Methyl-dihydronaphthalin umgelagert worden sind, steht dahin.

Erwähnt sei schließlich noch, daß nach Versuchen von Hrn. cand. chem.
Buß α -Brom-propionsäureester und α -Brom-*n*-buttersäureester
sich mit 5-Tetralon ebenso, wenn auch mit abnehmender Geschwindigkeit
kondensieren lassen wie α -Brom-essigester, daß aber die entstehenden Oxy-
säuren sich bei der H_2O - und CO_2 -Abspaltung etwas anders verhalten als
die 5-Tetralol-essigsäure¹⁰⁾. Hierüber sowie über Umwandlungen der Hydr-

⁷⁾ Andere Abspaltungen von CO_2 bei Destillation von β , γ -Olefinensäuren, die auch
nur unter Umlagerung verlaufen, vergl. z. B. Bl. [3] 35, 587 [1906].

⁸⁾ B. 58, 151, 154 [1925].

⁹⁾ Joachim Hoffmann, 'Dissertat., Berlin 1923.

¹⁰⁾ Mit wachsender Größe der Alkylgruppe wächst die Haft-Energie der CO_2 -Gruppe:
Dihydronaphthyl-propionsäure spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure noch
reichlich, Dihydronaphthyl-buttersäure erheblich langsamer CO_2 ab. Dagegen

liefert die 2-Methoxy-5-tetralol-5-essigsäure, $\text{CH}_3\text{O} [2] \text{C}_{10}\text{H}_9 [5] < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$,
durch Wasserabspaltung wieder 2 isomere Olefinensäuren (Schmp. 75—76° und 182—183°),
die sehr leicht CO_2 abspalten und methoxylerte Kohlenwasserstoffe geben (nach Ver-
suchen von Hrn. Dr. med. vet. Görtz, Inaug.-Dissertat., Berlin 1924).

acrylsäuren der Tetralin-Reihe in die medizinisch wichtigen Alkamine usw. wird an anderer Stelle berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit F. Zadek und Joachim Hoffmann.)

I. Umwandlung von 5-Tetralon in 5-Tetralol-5-essigester.

73 g reines 5-Tetralon (aus dem rohen Tetralon durch Schütteln mit alkalischer Hydrosulfitlösung und Fraktionieren gewonnen, Schmp. +7°) wurden mit 350 ccm reinem, trockenem Benzol und 37 g geraspelttem, entfettetem Zink erwärmt; die Reaktion setzt bei etwa 60° ein und vollendet sich dann nahezu von selbst innerhalb 30 Min. unter Auflösung der berechneten Menge Zink, jedoch wird zum Schluß noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Ohne die sich teilweise ausscheidende Bromzinkverbindung zu isolieren, wird das Gemisch mit 400 ccm verd. Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Benzol unter Minderdruck abdestilliert: Ausbeute 113 g Roh-Ester. Unter 0.3 mm destilliert der Ester größtenteils bei 145—150°. 6 g destillierter Ester wurden mit 20 ccm Alkohol und 4 ccm 40-proz. Kalilauge 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur, dann 20 Min bei 60° digeriert, nach Verdünnen mit Wasser die alkalische Lösung ausgeäthert und angesäuert; die durch wiederholtes Umfällen gereinigte Oxysäure bildet ein hellgelbes Öl, das erst in Kältemischung erstarrt und der Formel $C_{10}H_{10}(OH).CH_2.COOH$ entspricht:

0.1336 g Sbst. verbrauchten 6.36 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 206. Gef. Mol.-Gew. 210.

Die neutrale Lösung gibt mit Silbernitrat ein weißes Ag-Salz:

0.384 g Sbst.: 0.1728 g AgCl. — $C_{12}H_{14}O_3Ag$. Ber. Ag 34.5. Gef. Ag 34.39.

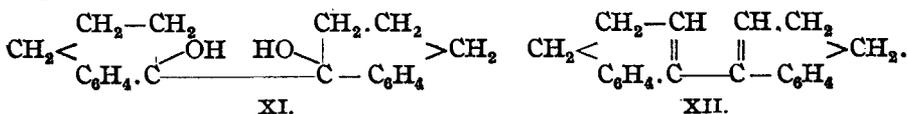
Das Pb-Salz der Säure ist gleichfalls schwer löslich.

Das Hydrazid $C_{10}H_{10}(OH).CH_2.CO.NH.NH_2$, Schmp. 97—99°, aus dem Ester durch längeres Erwärmen mit alkohol. Hydrazinhydrat-Lösung, Waschen mit Äther und Krystallisieren aus Benzol oder Essigester gewonnen:

0.2150 g Sbst.: 0.515 g CO_2 , 0.1456 g H_2O . — 0.2204 g Sbst.: 25 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 65.4, H 7.27, N 12.71. Gef. C 65.35, H 7.53, N 13.05.

Wird die Tetralon-Bromessigester-Kondensation mit Magnesium statt mit Zink ausgeführt, so verläuft sie weit weniger glatt¹¹⁾, und es entsteht in beträchtlicher Menge ein Nebenprodukt, nämlich Tetralin-pinakon (XI), Schmp. 189—190°, eine Substanz, die schon beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig 2 Mol. Wasser abspaltet und in 5.5'-Bis-dihydronaphthyl (XII), Schmp. 139—140°, übergeht; das Bisdihydronaphthyl



liefert als konjugiertes Di-olefin mit Brom ein 1.4-Dibromid $C_{10}H_{18}Br_2$, Schmp. 100° (unt. Zers.). Dieses Tetralin-pinakon bzw. sein Wasserabspaltungsprodukt, das Bisdihydronaphthyl haben wir noch bei mannigfachen anderen Umwandlungen des 5-Tetralons erhalten: es entsteht auch aus

¹¹⁾ im Gegensatz zu den vielen anderen von mir beobachteten *ar*-Hydracrylsäure-ester-Kondensationen, bei denen meist das Zink durch Magnesium gleichwertig ersetzt werden kann, zuweilen ersetzt werden muß.

Tetralon und Mg in Benzol bei Gegenwart von wenig Brom-essigester oder auch von Bromäthyl, es entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Tetralon mit Natrium und feuchtem Äther oder Alkohol, es entsteht schließlich bei der Einwirkung von Natrium auf die Äther-Lösung von Tetralon im CO_2 -Strom neben einer Tetralon-carbonsäure.

Analysen des Tetralin-pinakons. Bestimmung der Hydroxylgruppen nach von uns modifizierter Zerewitinoffscher Methode¹³⁾ mittels $\text{CH}_3\text{-MgBr}$:

0.2022 g Sbst. (in Amyläther): 32 ccm CH_4 (19°, 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}(\text{OH})_2$. Ber. OH 11.57. Gef. OH 11.56.

0.23 g Sbst.: 0.6904 g CO_2 , 0.1510 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 81.63, H 7.48. Gef. C 81.86, H 7.40.

Analyse des 5,5'-Bis-dihydronaphthyls. 0.1626 g Sbst.: 0.5544 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}$. Ber. C 93, H 7. Gef. C 92.98, H 6.92.

Analyse des 6,7'-Dibrom-5,5'-bistetralylens. 0.2262 g Sbst.: 0.2026 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2$. Ber. Br 38.27. Gef. Br 38.11.

2. 5-Tetralylen-essigsäure (II) und Δ^5 -Dihydronaphthyl-5-essigsäure (III).

Die ölige 5-Tetralol-5-essigsäure erstarrt bei mehrtägigem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator zu Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 85—98° schmelzen und der Titration zufolge ein Wasserabspaltungsprodukt der Tetralol-essigsäure sind. Das gleiche Säuregemisch wird folgender Art erhalten: a) Die unmittelbar aus Tetralon, Brom-essigester usw. (s. o.) gewonnene Benzol-Lösung des 5-Tetralol-essigesters wird, nach Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium, mit P_2O_5 versetzt und auf dem Wasserbade 30 Min. erwärmt, filtriert und fraktioniert. Nach zweimaligem Fraktionieren wurde so aus 50 g Tetralon 60 g farbloses Öl, Sdp.₁₄ 168—174°, d_4^{20} 1.08 erhalten, welches aus olefinischen Estern der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$ bestand:

0.182 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 77.74, H 7.46. Gef. C 77.61, H 7.47.

b) Roher, von Benzol befreiter 5-Tetralol-essigester wurde im doppelten Gewicht technischer Ameisensäure gelöst; während mehrstündigen Stehens trennt sich die zunächst klare Lösung in zwei Schichten. Nach Neutralisieren der Ameisensäure wurde der Olefinester in Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert, wobei ein gleiches Estergemisch wie oben erhalten wurde. Das durch Verseifen entstehende Gemisch der Säuren schmolz bei 85—100°.

Trennung der Säuren: a) 8 g Säuregemisch werden mit 240 ccm Wasser aufgekocht, das Ungelöste heiß abfiltriert und wiederholt mit reinem Wasser aufgekocht. Aus den ersten Extrakten scheidet sich eine reine Säure, Schmp. 105—106°, aus den nächsten Fraktionen niedriger schmelzende Säure aus, die nochmals der obigen Trennung mit Wasser unterworfen, auch die Säure, Schmp. 106°, ergab, während die verschiedenen schwerer löslichen Fraktionen aus viel Wasser eine gleichfalls wohlkrystallisierte Säure, Schmp. 90—92°, lieferten. Bei mehreren solcher Fraktionierungen blieb schließlich eine kleine Menge einer noch schwerer löslichen Säure übrig;

¹³⁾ B. 40, 2023 [1907].

Schmp. 163—164°, die der Titration zufolge gleichfalls die Formel $C_{12}H_{12}O_2$ besaß.

0.1844 g Subst. verbrauchten 9.8 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 188. Gef. Mol.-Gew. 188.4.

Diese Methode ergibt zwar sehr reine Säuren, ist aber langwierig und mit Verlusten verknüpft, weil bei dem oftmaligen Kochen mit Wasser die Säuren teilweise schon CO_2 abspalten (s. weiter unten) und flüchtige Kohlenwasserstoffe geben.

b) 23 g Säuregemisch wurden mit der zur Neutralisation unzureichenden Lösung von 7 g Natriumbicarbonat erwärmt, das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat gibt beim Ansäuern eine Carbonsäure, Schmp. ca. 100°, in heißem Petroläther ist sie zum größten Teil leicht löslich und gibt beim Erkalten Krystalle, Schmp. 105—106°. Die in Bicarbonat nicht gelöste, also schwächere Säure, Schmp. ca. 90°, wurde mit warmem Petroläther, in dem sie ebenso wie in Wasser schwerer löslich ist als die andere Säure, gewaschen, aus viel Petroläther umkrystallisiert und zeigte dann Schmp. 90—92°; von beiden Säuren wurden rund je 11 g erhalten. Beim Erhitzen spaltet die Säure, Schmp. 105—106°, bei 152—155°, die Säure, Schmp. 90—92°, schon bei 140° CO_2 ab. Beide Säuren gaben gleiche Titerwerte.

I. 0.167 g Subst. verbrauchten 8.95 ccm n_{10} -NaOH. II. 0.119 g Subst. verbrauchten 6.34 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 188. Gef. Mol.-Gew. I. 187.3, II. 187.7.

Die niedriger schmelzende Säure erweist sich als die 5-Tetralylen-essigsäure, die höher schmelzende als Δ^5 -Dihydronaphthyl-essigsäure, für die höchstschmelzende (Schmp. 163—164°, s. o.), nicht näher untersuchte Säure bleibt daher nur noch die Formel einer *trans*-Tetralylen-essigsäure übrig.

3. Umwandlung der 5-Tetralylen-essigsäure in Δ^5 -Dihydronaphthyl-essigsäure.

a) 1.2 g Tetralylen-essigsäure, Schmp. 90—92°, in 10 ccm Alkohol gelöst, wurden 4 Stdn. mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe bestrahlt. Der nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibende Rückstand ergab nach Umkrystallisieren aus Wasser eine Säure, Schmp. 103—104°, die mit Dihydronaphthyl-essigsäure keine Schmelzpunktsdepression gab, also war die Tetralylen- in die Dihydronaphthyl-essigsäure umgewandelt. Da dieser Versuch aber nur einmal ausgeführt wurde, sei er mit Vorbehalt wiedergegeben.

b) 7 g Tetralylen-essigsäure werden mit 40 ccm Alkohol und 2 g konz. Schwefelsäure verestert. Nach Abtrennen von etwas noch unveresteter Säure wurden durch Fraktionieren 5.2 g farbloser Ester, Sdp.₁₄ 172°, d_4^{20} 1.083, erhalten, der durch Verseifen mit alkohol. Lauge eine Säure, Schmp. 106°, also Dihydronaphthyl-essigsäure liefert. Wird die Dihydronaphthyl-essigsäure in gleicher Weise wie oben verestert, so erhält man den nämlichen Ester, Sdp.₁₆ 176°, d_4^{20} 1.0828. Der wahre Ester der 5-Tetralylen-essigsäure wurde aus dem Ag-Salz hergestellt: 10 g Tetralylen-essigsäure wurden in das schwerlösliche, weiße Silbersalz umgewandelt, dieses in Äther suspendiert und mit Jodäthyl erwärmt; der Ätherextrakt gab 6.5 g Ester, Sdp._{0.5} 145°, d_4^{20} 1.078, beim Verseifen gibt dieser Ester wieder die Tetralylen-essigsäure, Schmp. 90—92°, zurück. Von beiden Estern wurde Refraktion und Dispersion bestimmt:

Dihydronaphthyl-essigsäure-äthylester, d_4^{20} 1.0828, $C_{14}H_{18}O \cdot O^{\prime} \overline{C}_4$, Mol. 216, t^{20} , Prisma 2 c.

Gef.	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
	63.30	63.80	65.11

Der aus Tetralylen-essigsäure durch umlagernde Veresterung gewonnene Ester, d_4^{20} 1.083, gab fast die gleichen Zahlen $M_\alpha = 63.41$, $M_D = 63.91$, $M_{\beta-\alpha} = 65.23$.

Berechnet man den theoretischen Wert so, daß die von v. Auwers¹³⁾ für Δ^5 -Dihydronaphthalin ermittelten Refraktionswerte zugrunde gelegt und zu diesen die theoretischen Werte für $CH_2 \cdot COOC_2H_5 - H$, also $C_4H_8O \cdot O^{\prime} \overline{C}_4$ addiert werden, so erhält man für Δ^5 -Dihydronaphthyl-essigester folgende Zahlen:

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber.	63.20	63.85	1.80,

die mit den gefundenen Werten in genügender Übereinstimmung stehen, also die chemisch bewiesene Formel weiter stützen.

Tetralylen-essigester, d_4^{20} 1.078, $C_{14}H_{18}O \cdot O^{\prime} \overline{C}_4$, Mol. 216, t^{20} , Prisma 2 c.

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
gef.	63.80	64.31	1.91

Berechnet man den theoretischen Wert hier so, daß die von v. Auwers (l. c.) für Tetralin ermittelten Refraktionswerte zugrunde gelegt und zu diesen die theoretischen Werte für $CH \cdot COOC_2H_5 - 2H + \overline{C}_4$, also $C_4H_8O \cdot O^{\prime} \overline{C}_4$ addiert werden, so erhält man für Tetralylen-essigester folgende Zahlen:

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber.	62.57	63.62	1.458,

denen gegenüber die gefundenen Zahlen eine erhebliche Exaltation aufweisen, entsprechend der bekannten stark exaltierenden Wirkung der in der Tetralylen-essigsäure vorhandenen „semicyclischen“ Doppelbindung, so daß auch hier der chemische Strukturnachweis mit den refraktometrischen Ergebnissen in Übereinstimmung steht.

4. 5-Tetralyl-essigester, $C_{10}H_{11}-5-CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

6.1 g des Gemisches von 5-Tetralylen- und 5-Dihydronaphthyl-essigester wurden in 40 g frisch bereitetem Tetralin-Katalysator-Gemisch im Rühr-Autoklaven unter ca. 10 Atmosphären H_2 -Druck bei 150° reduziert, die Wasserstoff-Aufnahme ist bei dieser Temperatur in kurzer Zeit beendet. Durch Fraktionieren wurden 5 g gesättigter Ester, Sdp._{1.8} $160-164^\circ$, d_4^{20} 1.0595, erhalten, dessen Verseifungszahl den theoretischen Wert ergab:

2.165 g Sbst. verbrauchten 9.9 ccm *n*-KOH.

$C_{14}H_{18}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 218.3. Gef. Mol.-Gew. 218.7.

Dennoch ist der hydrierte Ester nicht ganz rein, sondern enthält noch geringe Mengen olefinischen Esters, wie sowohl die Refraktionszahlen (gef. $M_\alpha = 62.97$, $M_D = 63.42$, $M_{\beta-\alpha} = 1.454$; ber. aus den v. Auwersschen Tetralin-Werten: 62.64—63.04—1.400) als auch das chemische Verhalten zeigten: Beim Verseifen des Esters erhält man die freie 5-Tetralyl-essigsäure als viscoses Öl.

0.3776 g Sbst. verbrauchten 19.7 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 190.2. Gef. Mol.-Gew. 191.6.

Diese nicht ganz reine Säure spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure noch etwas CO_2 ab (1.08 g gaben 0.02 g CO_2); wird die Säure aber in ihr in Wasser schwer, in Essigsäure leicht lösliches, schön grünes Cu-Salz

¹³⁾ B. 46, 2988 [1913].

verwandelt und hieraus die Säure regeneriert, so siedet sie unzersetzt unter 13 mm bei 192° und gibt auch bei langem Kochen mit verdünnter oder stärkerer Schwefelsäure kein CO₂ ab.

Analyse des Cu-Salzes. 0.1704 g Sbst.: 0.0304 g CuO.
C₂₁H₂₈O₂Cu. Ber. Cu 14.38. Gef. Cu 14.26.

5. 5-Tetralylen-methen (IV).

10 g 5-Tetralylen-essigsäure werden mit 200 ccm verd. Schwefelsäure gekocht, wobei der sich bildende Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf unter Aufrechterhaltung der Schwefelsäure-Konzentration abgetrieben und die abgespaltene Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen wurde; es wurden erhalten: 9.1 g Bariumcarbonat (Theorie 10.4 g) und 6.5 g Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₄ 103°, d_4^{20} 0.9836, farbloses, leichtbewegliches Öl.

0.1770 g Sbst.: 0.5938 g CO₂, 0.1354 g H₂O.
C₁₁H₁₂. Ber. C 91.6, H 8.4. Gef. C 91.52, H 8.56.

	M _α	M _D	M _{β-α}
Gef.	48.16	48.62	1.65
Aus Tetralin-Werten + C + $\frac{1}{2}$			
ber.	46.67	47.06	1.253

Die semicyclische Olefin-Bindung bewirkt also auch bei Tetralylen-methen die bekannte starke Exaltation der Refraktion.

Ozon-Spaltung: 1.5 g Tetralylen-methen wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und während 1 Stde. 10 l 5-proz. ozonisierter Sauerstoff unter Kühlung durch die Lösung geleitet. Das Chloroform hinterläßt 1.87 g eines glasigen Ozonids, das mit Wasser verkocht 1.4 g 5-Tetralon ergab; mit Semicarbazid-Acetat wurden daraus 1.8 g Tetralon-semicarbazon, C₁₀H₁₀:N.NH.CO.NH₂, Schmp. 216° (unkorr.), erhalten. Der neben Tetralon entstandene Formaldehyd war nur durch den Geruch wahrnehmbar.

6. 5-Methyl-Δ⁵-dihydronaphthalin (V).

a) 10 g Δ⁵-Dihydronaphthyl-essigsäure wurden mit verd. Schwefelsäure verkocht wie oben, unter quantitativer Abspaltung von CO₂ wurden 6.6 g farbloser Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₄ 107°, d_4^{20} 0.9901, erhalten.

0.1489 g Sbst.: 0.4992 g CO₂, 0.1138 g H₂O.
C₁₁H₁₂. Ber. C 91.6, H 8.4. Gef. C 91.46, H 8.55.

t ²⁰	M _α	M _D	M _{β-α}
gef.	47.79	48.20	1.56

Aus den Werten von Δ⁵-Dihydronaphthalin + CH₃

ber.	47.77	48.20	1.56
------	-------	-------	------

Diese letzteren Zahlen erweisen also refraktometrisch des 5-Methyl-Δ⁵-dihydronaphthalin als ein eigentliches Homologes des Δ⁵-Dihydronaphthalins.

b) 7 g 5-Methyl-5-tetralol, C₁₀H₁₀(5.5)(OH)(CH₃), Schmp. 89°, wurden mit 50 ccm technischer Ameisensäure auf dem Wasserbade digeriert, der tertiäre Alkohol löst sich, alsbald aber trennt sich die Lösung in 2 Schichten, die Ameisensäure wird neutralisiert, der entstandene Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert, Sdp.₁₄ 107°, d_4^{20} 0.9904; Ausbeute 6.2 g.

t ²⁰	M _α	M _D	M _{β-α}
gef.	47.77	48.20	1.56

Die nach a und b gewonnenen Kohlenwasserstoffe sind also identisch.

Ozon-Spaltung: Beide Kohlenwasserstoffe wurden der Spaltung unterworfen: 0.9 g Kohlenwasserstoff, in 25 ccm Chloroform gelöst, wurden 3 Stdn. mit 5-proz. Ozon (10 l Gas pro Stunde) behandelt. Bei üblicher Aufarbeitung wurden 0.2 g Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen, dem unflüchtigen, sirupösen Rückstand saure, nicht näher untersuchte Bestandteile mit Bicarbonat entzogen; der dann verbleibende zähe Sirup wurde in Alkohol mit Überschuß von Semicarbazid-Acetat gekocht und so 0.3 g eines Di-semicarbazons, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$, Schmp. 232° (aus Alkohol, uncorr.) erhalten:

0.0944 g Sbst.: 28.33 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_8$. Ber. N 28.94. Gef. N 20.26.

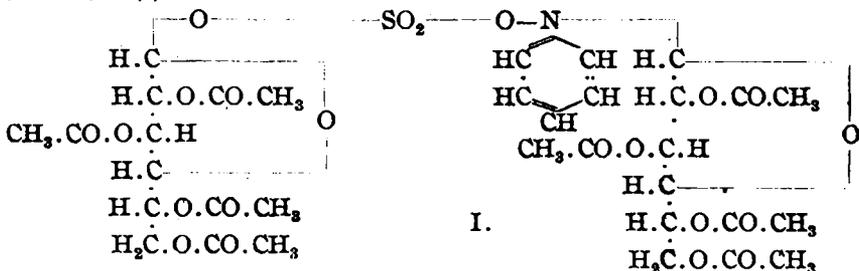
140. Heinz Ohle und Walter Bourjau: Über Schwefelsäure-Verbindungen der Zucker (I.).

[Aus dem I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1925.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Verbindung vom Schmp. 143° beschrieben, die bei der Umsetzung von Aceto-bromglucose mit Silbersulfat in Pyridin entsteht. Obgleich seinerzeit gut übereinstimmende Analysenzahlen erhalten worden waren, blieb die Konstitution dieser Substanz ungewiß. Ein Bis-[tetraacetyl-*d*-glucosido]-*r*-schwefelsäureester lag jedenfalls nicht vor. Wir haben nunmehr die Versuche zur Konstitutions-Aufklärung dieser Substanz wieder aufgenommen und können im wesentlichen die damals gemachten Beobachtungen bestätigen. Arbeitet man mit ganz reiner Aceto-bromglucose, so tritt die damals bemerkte Rotfärbung nicht ein. Es zeigte sich jedoch, im Gegensatz zu der früheren Mitteilung, daß die Substanz stickstoff-haltig war, was damals übersehen wurde infolge des geringen Stickstoff-Gehaltes (1.67%) und der festen Bindung desselben in Form einer Pyridiniumbase. Erst als wir mit relativ großen Substanzmengen den Stickstoff-Nachweis wiederholten, erhielten wir ein deutlich positives Resultat.

Auf Grund der analytischen Befunde und der Molekulargewichts-Bestimmungen liegt in diesem Körper das Salz der Tetraacetyl-*d*-glucosido-*r*-schwefelsäure mit Tetraacetyl-*d*-glucosido-*r*-pyridinium-hydroxyd (I) vor.



¹⁾ Heinz Ohle, Bio. Z. 181, 607 [1922].