

Zusammenfassung.

1) Die Oxydation der Ameisensäure mit H_2O_2 wird durch Ferro-Ionen induziert, während Ferri-Ionen unwirksam sind. Im System $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sind beide Ionenarten bei genügender Ansäuerung des Milieus ohne Einfluß.

2) Dagegen ist das dreiwertige Eisen, wenn es im heterogenen System als Orthoferrihydroxyd vorhanden ist, nicht nur wirksam, sondern den Fe^{2+} -Ionen sogar überlegen, da hier eine wahre Katalyse vorliegt. In seiner Eigenschaft als Red-Ox-Katalysator, dessen OH-Wirkgruppen reaktionsfähige Wasserstoffe enthalten, vermittelt das amorphe EisenIII-hydroxyd die Oxydation beliebig großer Mengen Ameisensäure und Essigsäure mit H_2O_2 .

3) Aus demselben Grunde zeigen auch hydrolysierte EisenIII-salzlösungen positives Verhalten, da ihre Moleküle mit OH-Gruppen behaftet sind (basische Salze). Dreiwertiges, in Lösung befindliches Eisen ist nicht identisch mit Ferri-Ionen.

4) Ferro-Ionen induzieren die Oxydation der H_3PO_3 mit H_2O_2 . Orthoferrihydroxyd ist in diesem Fall infolge „Blockierung“ seiner aktiven Wasserstoffe bzw. Adsorption oder Komplexbildung unwirksam. Aus diesem Grunde ist H_3PO_3 auch ein Hemmungskörper und verhindert den H_2O_2 -Zerfall sowie die Oxydation der HCOOH mit H_2O_2 . Auch H_3PO_4 wirkt stark hemmend.

5) Zweiwertiges Eisen im heterogenen System (in Form von Ferroferrit) ist einer H_2O_2 -Lösung gegenüber sowie im System $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ von geringer oder praktisch ohne Wirkung.

168. Georg Schroeter: Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen¹⁾. Über 1.2- und 1.3-Dioxy-tetralin (mit Kurt Erzberger²⁾ und Lina Passavant³⁾).

[Aus d. Institut für Vet.-Chem. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. April 1938.)

Oggleich Tetrahydronaphthalin schon lange bekannt war, ehe es nach Ausarbeitung des katalytischen Hydrierungsverfahrens von Naphthalin¹⁾ technisch dargestellt wurde, hatte man bis dahin keine reinen Substitutionsprodukte aus diesem, jetzt Tetralin genannten, aromatischen Kohlenwasserstoff gewinnen können. Das hatte u. a. seinen Grund in der Veränderlichkeit des Tetralins; man muß für Substitutionsreaktionen den Kohlenwasserstoff, besonders wenn er in nicht vollgefüllten und nicht sehr gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden ist, einer Reinigung unterwerfen. Dafür ist, wie wir schon vor längerer Zeit mitgeteilt haben, Schütteln mit etwas Bisulfitleösung besonders geeignet⁴⁾. Mit reinem Tetralin und bei Einhaltung bestimmter, von den üblichen meist etwas abweichenden Reaktionsbedingungen (s. l. c.), ist es aber gelungen, eine „Zwischenprodukte-Chemie“ auch auf diesem Gebiet anzubahnen und zum größten Teil durchzuführen. —

¹⁾ Frühere Mitteilungen s. G. Schroeter, A. **426**, 1—160 [1921] u. a. O.

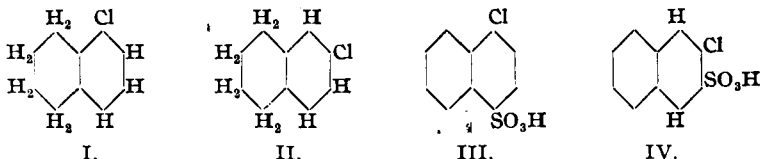
²⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1926.

³⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1927.

⁴⁾ B. **57**, 1997 [1924]. Was bei dieser meist stark exothermischen Einwirkung von Bisulfite auf älteres, verunreinigtes Tetralin vor sich geht, ist zwar in Patenten (s. z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 568338) und in der Inaug.-Dissertat. von Gustav Stier (Berlin 1928) dargelegt; wir werden aber auch hierüber in Kürze in den Zeitschriften berichten.

Indessen sind in unseren Veröffentlichungen hierüber noch Lücken geblieben, die seither auch von anderer Seite nicht oder nur spärlich ausgefüllt worden sind. Daher werden Mitteilungen über weitere von uns in dieser Richtung eingeschlagene Wege und erhaltene Resultate vielleicht erwünscht sein. Im folgenden berichten wir über einige zweiwertige Phenole, nämlich ein „Brenzcatechin“ und das „Resorcin“ der Tetralinreihe.

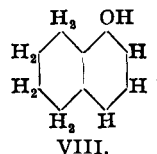
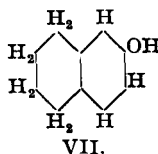
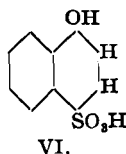
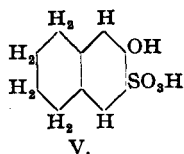
Wird Tetralin bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluß und Zugabe von Eisen mit Chlor behandelt, so entsteht ein Gemisch von Monochlortetralinen — aus rd. 30% 1-Chlor-tetralin (I) und 70% 2-Chlor-tetralin (II) zusammengesetzt — und in geringerer Menge höher chlorierte Produkte. Die Trennung der Monochlortetraline gelingt durch Behandlung mit Schwefelsäure, welche zunächst nur 1-Chlor-tetralin angreift, die Identifizierung durch Vergleich mit Präparaten von 1- und 2-Chlor-tetralin, die aus 1- bzw. 2-Tetralyl-amin über die Diazverbindungen nach der Sandmeyer'schen Methode hergestellt wurden.



Bei vollständiger Sulfurierung der beiden Chlortetraline entstehen nur zwei, leicht voneinander trennbare Sulfonsäuren, nämlich 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) (III) und 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) (IV), deren Verhalten wir näher untersucht haben.

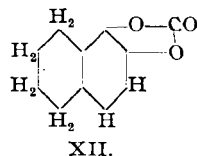
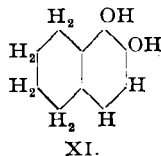
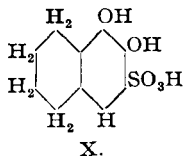
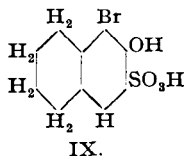
Dabei wurde auch die Eignung dieser Sulfonsäuren zur katalytischen Fettspaltung geprüft, wobei wir z. Tl. unerwartete Ergebnisse erhielten: Während 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) ein schlechter Fettspalter ist, wurde mit 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) vollkommene und schnelle katalytische Verseifung der Fette erhalten, letzteres aber nur, wenn man die aus Salzsäure mit zwei Mol. Wasser krystallisierende Säure verwendete. Aus Benzol krystallisiert nämlich die 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) mit nur einem Mol. Wasser, und diese Säure verseifte bei gleichen Reaktionsbedingungen nur etwa ein Drittel soviel Fett als die Säure mit zwei Mol. Wasser. Es ist schwer, für diese Erscheinung eine Erklärung zu geben, denn bei der Fettspaltung wird dauernd Wasserdampf durch das erwärmte Gemisch geleitet; es wäre zu erwarten, daß dabei die Sulfonsäure mit 1 Mol. Wasser in solche mit 2 Mol. Wasser übergeht und damit die Spaltwirkung die gleiche wird. Da dies nicht der Fall ist, kann u. E. nur angenommen werden, daß die katalytische Kettenreaktion alsbald mit primärer Bindung der Sulfonsäure durch ein Fettmolekül beginnt, und daß in dieser Bindungsform die Sulfonsäure an sich vom Wasser nicht verändert, sondern nach erfolgter Fettspaltung an ein zweites zu spaltendes Fettmolekül unverändert übertragen wird; daraus ergäbe sich auch ein Einblick in den Mechanismus der katalytischen Fettspaltung.

Die beiden Chlortetralinsulfonsäuren werden durch Erhitzen mit 3-*n*-Natronlauge in Kupferautoklaven glatt zu 2.3- bzw. 1.4-Tetralolsulfonsäuren (V u. VI) hydrolysiert:



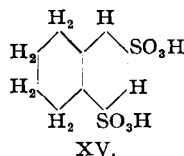
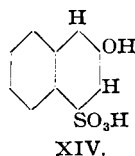
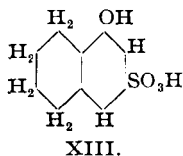
Durch Kochen mit Salzsäure geben diese Tetralolsulfonsäuren reines Tetralol-(2) (VII) bzw. Tetralol-(1) (VIII), ein Verfahren, das vor den früher⁵⁾ zur Darstellung dieser Tetralole angegebenen z. Tl. Vorzüge hat.

Wird Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) mit Brom behandelt, so entsteht 1-Brom-tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) (IX). Letztere gibt mit 3-n. Natronlauge im Kupferautoklaven schon bei 140° 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure-(3) (X), und diese schließlich bei Kochen mit Salzsäure 1.2-Dioxy-tetralin (XI), also das eine der beiden möglichen Brenzcatechine der Tetralinreihe.



Als Brenzcatechin-Analogon erweist sich dieses zweiwertige Phenol durch seine leichte Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung, durch seine Grünfärbung mit Eisenchlorid, Bildung eines Mono- und Dimethyläthers und eines cyclischen Carbonates (XII).

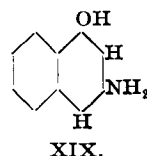
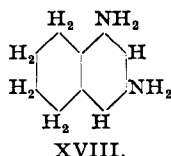
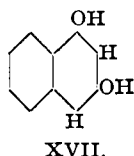
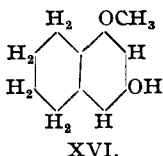
Schwieriger erschien es zunächst, zu 1.3-Dioxy-tetralin zu gelangen, denn die zur Darstellung des Resorcins selber führenden Methoden der Alkalischmelze von Sulfonsäuren versagten hier. Zwar erhält man durch Sulfieren des bei vorsichtiger Nitrierung von Tetralin entstehenden Gemisches von 1- und 2-Nitro-tetralin ein Gemisch von 1-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(3) und 2-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(4), und daraus 1.3- und 2.4-Tetralylaminsulfonsäuren und weiter 1.3- und 2.4-Tetralolsulfonsäure (XIII und XIV). Aber die Alkalischmelze dieser Phenolsulfonsäuren ergab Abspaltung der Sulfogruppen als Schwefelsäure und die einfachen Tetralole bzw. deren Dehydrierungs- und Oxydationsprodukte. — Auch die Tetralin-2.4-(=1.3)-disulfonsäure (XV), welche unschwer durch weitere Sulfierung von Tetralin-sulfonsäure-(2) gewinnbar ist, lieferte bei der Alkalischmelze unter Abspaltung der 2-ständigen Sulfogruppe als Schwefelsäure nur Tetralol-(1) bzw. Naphthol-(1)⁶⁾.



⁵⁾ A. 426, 119 u. 157 [1921].

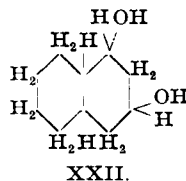
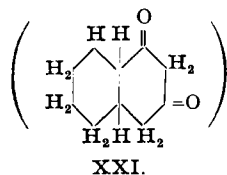
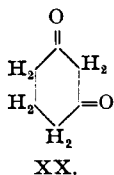
⁶⁾ Es sei hier daran erinnert, daß sich die *m*-Naphthol- und Naphthylamin-sulfonsäuren und die *m*-Naphthalinsulfonsäure bei der Alkalischmelze auch anomal verhalten (partielle Ringspaltung, vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 79028, 81281, 81333).

Wir gingen daher zur Erreichung unseres Zieles zu Umwandlungen des schon in früheren Mitteilungen beschriebenen 3-Amino-tetralols-(1)⁷⁾ bzw. dessen Methyläther über. Das Diazoniumsulfat dieses 3-Amino-tetralol-(1)-methyläthers liefert beim Verkochen 1-Methoxy-tetralol-(3) (XVI), also einen Monomethyläther des Resorcins der Tetralinreihe, dieses Resorcin selber (XVII) aber wurde aus 3-Amino-tetralol-(1)-chlorhydrat durch Erhitzen mit Wasser auf 220° erhalten.



Nachdem wir so das 1,3-Dioxy-tetralin (Tetraloresorcin) kennengelernt hatten, suchten wir nach einem kürzeren, zu seiner Gewinnung in größerem Maßstabe geeigneten Wege, der durch die ziemlich günstig verlaufene Hydrolyse des Salzes des 3-Amino-tetralols-(1) schon angezeigt war. *m*-Phenylendiaminsalze geben zwar nach der Literatur⁸⁾ durch Erhitzen mit Salzsäure Resorcin in nur 30-proz. Ausbeute; es zeigte sich aber, daß bei Tetralylen-diamin-(1) (XVIII) diese Umwandlung fast quantitativ gestaltet werden kann (94 % d. Th.). Wenn man Temperatur und Zeit herabsetzt, kann als Zwischenprodukt dieser Hydrolyse des Tetralylen-diamins-(1,3) 1-Amino-tetralol-(3) (XIX) festgehalten werden, das damit auch einfacher als bisher gewinnbar ist⁹⁾. Denn bei energischer Nitrierung des Tetralins entsteht, wie früher angegeben¹⁰⁾, ein Eutektikum von 1,2- und 1,3-Dinitro-tetralin, das durch Krystallisation aus konz. Schwefelsäure zerlegt oder zu den entsprechenden, in Form der Chlorhydrate leicht trennbaren Diaminen reduziert wird; das Tetralylen-diamin-(1) ist also aus Tetralin bequem zu erhalten und somit auch das Tetralin-diol-(1,3) (Tetraloresorcin).

Äther und Ester des Tetraloresorcins (XVII) lassen sich in normaler Weise bereiten, und voraussichtlich ist der Kreis der darstellbaren weiteren Umwandlungsprodukte in Analogie zum Resorcin ein großer. Mit Phthalsäure-anhydrid haben wir freilich ein dem Fluorescin analoges Kondensationsprodukt aus Tetraloresorcin bisher nicht erhalten können. Auch die Erwartung, daß — der Umwandlung des Resorcins in Dihydroresorcin (XX) entsprechend — aus dem Tetraloresorcin Tetralodihydroresorcin (Dekaladion-(1,3) (XXI) gewinnbar sein würde, hat sich bisher nicht erfüllen lassen.



⁷⁾ A. 426, 157 [1921].

⁸⁾ B. 30, 2568 [1897].

⁹⁾ A. 426, 141 [1921].

¹⁰⁾ A. 426, 43ff. [1921].

— Wahrscheinlich sind die diesen letzteren Versuchen sich entgegenstellenden Schwierigkeiten dadurch bedingt, daß bei dem Übergange des Tetraloresorcins in das Dekaladion (XXI) die Ebene der 10 C-Atome der Ringe an den *gem.*-C-Atomen gewinkelt werden muß, dieser Effekt aber erst bei relativ energischer Einwirkung der Reduktionsmittel erreicht wird, bei der die Reduktion über das Primärprodukt herausführt. Bei milder katalytischer Reduktion nämlich blieb ein Teil des Tetraloresorcins unangegriffen, bei energischerer Einwirkung wurde ein Teil zu Tetralin, ein Teil zu Dekalonen und β -Dekalol, und ein kleiner Teil zu Dekala-diol-(1.3) (XXII) reduziert. Die 3 letzten Körper können durch weitere Reduktion des Dekaladions-(1.3) (XXI) entstanden sein, das Tetralin aber durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus einem Oktahydronaphthalin-diol-(1.3). Da das Tetraloresorcinn, wie oben dargestellt, aus Tetralin bequem erhältlich ist, sollten diese Versuche unter Variation der Reduktionskatalysatoren usw. erneut aufgenommen werden; denn das hypothetische Dekala-dion-(1.3) (XXI) würde voraussichtlich sehr reaktionsfähig sein und zur Bereicherung der Chemie des Dekalins beitragen können.

Beschreibung der Versuche.

I) 1.2-Dioxy-tetralin.

a) Monochlor-tetraline: Während im Sonnenlicht oder dem Licht von Ultraviolettlampen und bei Gegenwart von Wasser Tetralin nur im hydrocyclischen Ringteil chloriert wird, findet bei Lichtabschluß und bei Gegenwart von Eisen nur aromatische Chlorierung statt:

In 3960 g reines Tetralin (30 Mol) wurden in einem 3-tubulierten Stutzen unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser bei Zusatz von 25 g Blumendraht und Eisenfeilspänen 2130 g Chlor innerhalb von etwa 20 Stdn. eingeleitet. Der abgespaltene Chlorwasserstoff, dessen letzten Reste durch Luftdurchleiten ausgetrieben wurden, betrug 1095 g. Das Chlorierungsprodukt wurde mit etwas Kalk verrührt, filtriert und unter 15 mm fraktioniert. Der Vorlauf, bis 116°, betrug 580 g und enthielt neben unverändertem Tetralin 15% Monochlor-tetraline, der Hauptlauf, 3410 g, von 120—124° übergehend, bestand aus 1- und 2-Chlor-tetralin, die dritte Fraktion, 370 g, von 146—150° übergehend, bestand aus Dichlor-tetralinen, darunter 1.4-Dichlor-tetralin, während der viscose Rückstand (450 g) höher chlorierte Tetraline enthielt. Es waren demnach 12.5% Tetralin unangegriffen geblieben und eine äquivalente Menge höher chlorierter Produkte entstanden; die Ausbeute an Monochlor-tetralin betrug 70%. Bei nochmaligem Fraktionieren geht das Gemisch der Monochlor-tetraline bei 122—124° unter 15 mm über, es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom spezif. Gew. 1.133, in Alkohol, Äther, Benzol, Tetralin und dergl. leicht, in Wasser kaum löslich, gibt beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung kein Chlorsilber, das Chlor ist also aromatisch gebunden.

b) Trennung von 1- und 2-Chlor-tetralin: 166.5 g des Gemisches der Monochlor-tetraline wurden mit 60 g konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 12 Stdn. geschüttelt. Nach 1—2-stdg. Stehenlassen schied sich die Emulsion in 2 Schichten, die obere Schicht war 2-Chlor-tetralin, die untere Schicht bestand aus 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) und Schwefelsäure, aus der sich nach weiterem Stehenlassen die Sulfonsäure krystallinisch abschied. Sie wurde auf Glasfilternutsche abgesaugt und bildete

nach Umkrystallisieren aus Salzsäure farblose, derbe Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser (1). Aus Benzol im Verhältnis 1:5 umkrystallisiert, enthielt die Sulfonsäure nur 1 Mol. Krystallwasser (2):

1) 0.3534 g brauchen 12.6 ccm n_{10} -NaOH. — 2) 0.4077 g brauchen 15.35 ccm n_{10} -NaOH.

Ber. f. $C_{10}H_{11}ClSO_3 + 2H_2O$ (282.5), f. $C_{10}H_{11}ClSO_3 + H_2O$ (264.5) 14.16 % NaOH, 15.12 % NaOH, gef. 1) 14.26, 2) 15.06.

70 g reines Magnesiumsalz der 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) ($C_{10}H_{10}ClSO_3$)₂Mg + 2H₂O (s. w. u.) wurden mit 40 g 72-proz. Schwefelsäure verrührt, im Ölbad erhitzt und überhitzter Wasserdampf von 200° durchgeleitet; die Abspaltung des 1-Chlor-tetralins begann alsbald, aber erst nach einigen Stunden war der letzte Rest von Öl übergetrieben. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Sdp.₁₂ 118—119°, d_4^{14} : 1.1372; Refraktion und Dispersion (Prisma IIc, t = 13°) ergaben¹¹⁾:

$$n_a = 1.56029 \quad n_D = 1.56509 \quad n_\beta = 1.57729 \quad n_\gamma = 1.58789.$$

$C_{10}H_{11}Cl\frac{1}{3}$.	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber.	47.14	47.45	1.02	1.65
Gef.	47.36	47.69	1.18	1.90
EM	+0.22	+0.24	+0.16	+0.25
EΣ	+0.11	+0.13	+16%	+16%

Zum Vergleich wurde aus Tetralyl-amin-(1) durch die Sandmeyersche Reaktion 1-Chlor-tetralin hergestellt; dieses Präparat zeigte gleichfalls Sdp.₁₂ 118°, d_4^{15} : 1.183, auch die Bestimmung der Refraktion und Dispersion ergab nur wenig differierende Werte (Prisma 2c, t = 12.8°):

$$n_a = 1.55953 \quad n_D = 1.56423 \quad n_\beta = 1.57649 \quad n_\gamma = 1.58712$$

$C_{10}H_{11}Cl\frac{1}{3}$.	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber.	47.14	47.45	1.02	1.65
Gef.	47.28	47.61	1.17	1.90
EM	+0.14	+0.16	+0.15	+0.25
EΣ	+0.08	+0.10	+15%	+15%

Das von der Schwefelsäure unter den eingehaltenen Bedingungen nicht angegriffene 2-Chlor-tetralin (s. o.) wurde gewaschen, über CaCl₂ getrocknet (108 g) und im Birektifikator destilliert, Sdp.₁₂ 118.5°, d_4^{15} : 1.1301. Refraktions- und Dispersionsbestimmung gab folgende Werte (Prisma 2c, t = 25.8°):

$$n_a = 1.55166 \quad n_D = 1.55662 \quad n_\beta = 1.57014$$

$C_{10}H_{11}Cl\frac{1}{3}$.	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber.	47.14	47.45	1.02
Gef.	47.07	47.42	1.29
EM	-0.07	-0.03	+0.27
EΣ	-0.04	-0.02	+26%

Das zum Vergleich aus Tetralyl-amin-(2) nach Sandmeyer hergestellte 2-Chlor-tetralin hatte Sdp.₁₂ 118—119°, $d_4^{15.5}$: 1.301; die Bestimmung der Dispersion und Refraktion differierte etwas von dem aus Tetralin unmittelbar gewonnenen Präparat (Prisma IIc, t = 25.4°):

Gef. $n_a = 1.55388 \quad n_D = 1.55882 \quad n_\beta = 1.57079.$

¹¹⁾ Hr. v. Auwers (Marburg) fand fast genau die gleichen Werte; wir danken ihm bestens für seine Mitteilungen.

c) Vollständige Sulfurierung des Monochlor-tetralin-Gemisches und Trennung der Chlor-tetralin-sulfonsäuren: 166.5 g Monochlor-tetralin-Gemisch wurden mit 180 g 6% freies SO_3 enthaltender Schwefelsäure unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. versetzt, wobei Selbsterwärmung bis 60° eintrat. Das nun in Wasser klar lösliche Gemisch wurde im Scheidetrichter mit 90 g Eis geschüttelt; bei 80° im Wärmeschrank trat Scheidung ein, es setzten sich allmählich 170 g 80-proz. Schwefelsäure ab, aus der sich bei weiterem Stehenlassen noch etwas Sulfonsäure krystallinisch abschied. Das abgetrennte Gemisch der Sulfonsäuren erstarrte beim Abkühlen und konnte unmittelbar mit Benzol (1) oder nach Überführung in Magnesiumsalze (2) getrennt werden:

1) 30 g Sulfonsäuregemisch wurden mit 150 ccm Benzol bei $60\text{--}70^\circ$ 3 Stdn. digeriert, der ungelöst gebliebene Teil abgesaugt und mit Benzol gewaschen (20.5 g); dies war 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3), Schmp. $127\text{--}128^\circ$. Aus der Benzollösung wurden durch Abkühlen und Einengen 6.5 g 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) Schmp. $80\text{--}81^\circ$, gewonnen (s. o.).

2) 200 g des rohen Gemisches der Chlor-tetralin-sulfonsäuren wurden in 2 l Wasser heiß gelöst und die siedende Lösung mit Magnesiumoxyd neutralisiert; dabei fiel der größte Teil der 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) als Magnesiumsalz aus und wurde von der Mutterlauge heiß abgenutscht und gewaschen. Die Mutterlauge schied beim Abkühlen das Magnesiumsalz der 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) in Blättern ab. Die hiervon abgesaugte Mutterlauge gab beim Einengen auf die Hälfte eine weitere Krystallausscheidung, die aber noch Magnesiumsalz der 1.4-Säure enthielt und daher nochmals mit der 10-fachen Menge heißen Wassers behandelt und so zerlegt werden mußte. Der letzte Rest von etwa 12 g Magnesiumsalz der 2.3-Säure war von Magnesiumsulfat (aus der in der Rohsäure enthaltenen Schwefelsäure stammend) nur schwierig zu trennen und wurde daher nur analytisch ermittelt. Es wurden erhalten

81 g Magnesiumsalz der 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4)
 $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClSO}_3)_2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$,

198 g (+ 12 g) Magnesiumsalz der 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3)
 $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClSO}_3)_2\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$,

woraus sich ergibt, daß das Monochlor-tetralin-Gemisch aus rund 30% 1-Chlor-tetralin und 70% 2-Chlor-tetralin besteht.

Das Magnesiumsalz der 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser 1:40 löslich und krystallisiert daraus in derben Blättchen mit $2\text{H}_2\text{O}$:

0.4098 g verloren bei 130° 0.0274 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$ (551). Ber. H_2O 6.53. Gef. H_2O 6.64.

Das Barium- und Bleisalz sind noch schwerer löslich (1:140), das Silbersalz krystallisiert beim Versetzen der freien Säure mit wäßriger Silbernitratlösung in Nadeln mit 1 Mol. Wasser und ist in kaltem Wasser schwer löslich, bei Sulfonsäuren ein seltener Fall.

0.4600 g verloren bei 125° 0.0234 g H_2O . — 0.2810 g gaben 0.0853 g Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClSO}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ (371.5). Ber. H_2O 4.85, Ag 30.42 (wasserfrei). Gef. H_2O 5.09, Ag 30.32.

Leichter löslich ist das Natriumsalz, aus dem Magnesiumsalz mit Natriumcarbonat gewonnen, es löst sich in heißem Wasser 1:5 und

scheidet sich beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen mit 2 Mol. Wasser aus:

1.7944 g verloren bei 130° 0.2226 g H₂O. — 0.1858 g gaben 0.0486 g SO₄Na₂.
C₁₀H₁₀ClSO₃Na + 2H₂O (304.5). Ber. H₂O 11.84, Na 8.56 (wasserfrei). Gef. H₂O 12.40, Na 8.47.

Die Salze der 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) sind durchweg in Wasser leichter löslich als die der 1.4-Säure, besonders auch das Silbersalz (charakteristischer Unterschied der beiden Säuren). Barium- und Bleisalz sind zwar ziemlich schwer auch in heißem Wasser löslich, aber doch auch erheblich leichter (Pb-Salz 1:40) als die entsprechenden Salze der 1.4-Säure. Das Magnesiumsalz ist in heißem Wasser 1:5.5 löslich und krystallisiert mit 7 Mol. H₂O.

0.6878 g verloren bei 130° 0.1294 g H₂O. — 0.1940 g gaben 0.0424 g Mg₃P₂O₇.
C₂₀H₂₀Cl₂S₂O₆Mg + 7H₂O (641). Ber. H₂O 19.63, Mg 4.66 (wasserfrei). Gef. H₂O 18.96, Mg 4.77.

Natriumsalz, aus dem Magnesiumsalz mit Natriumcarbonat gewonnen, ist mit heißem Wasser 1:3 löslich, krystallisiert mit 2 Mol. Wasser:

0.2473 g verloren bei 130° 0.029 g H₂O.

C₁₀H₁₀ClSO₃Na + 2H₂O (304.5). Ber. H₂O 11.84. Gef. H₂O 11.73.

Die freie 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) wurde zum Vergleich mit der aus dem Sulfonsäuregemisch direkt abgetrennten Sulfonsäure (s. o.) aus dem Ba-Salz mit Schwefelsäure usw. gewonnen, sie krystallisierte aus konz. Salzsäure in Blättchen mit 2 Mol. Wasser, Schmp. 130—131°, unlöslich in Benzol, besser in Chloroform:

0.3180 g brauchen 11.2 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₀H₁₁ClSO₃ + 2H₂O (282.5). Ber. NaOH 14.16. Gef. NaOH 14.09.

Das aus dem Na-Salz mit Phosphorpentachlorid gewonnene ölige Chlorid der 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) ergibt bei Digerieren mit 14-proz. Ammoniak das Amid, Schmp. 193—194° (aus 40-proz. Essigsäure).

d) Fettspaltungen mit Chlor-tetralin-sulfonsäuren: Diese Spaltungen wurden z. Tl. mit einem sog. „Reaktiv“, einer Mischung von wenig Wasser mit den Sulfonsäuren und Ölsäure im Verhältnis 1:3, ausgeführt, mit demselben, teilweise sogar besseren Erfolg aber auch mit den reinen, ölsäurefreien Sulfonsäuren:

1) 100 g geschmolzener Rindertalg wurden nach kurzem Durchleiten von Wasserdampf von 100° mit 5 g „Reaktiv“ versetzt, welches 1.6 g 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3), C₁₀H₁₀Cl.SO₃H + 2H₂O, enthielt, und 4 Stdn. mit Wasserdampf behandelt. Das abgetrennte Fett zeigte nach dieser Zeit die Säurezahl S. Z. = 8, war also nur geringfügig gespalten worden.

2) 100 g Rindertalg wurden wie oben mit 5 g „Reaktiv“ versetzt, das 1.6 g 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) mit 2 Mol Wasser, C₁₀H₁₀Cl.SO₃H + 2H₂O, enthielt, und 8 Stdn. mit Wasserdampf behandelt. Das abgetrennte Fett zeigte die Säurezahl S. Z. = 162, war also zu 87% gespalten worden.

3) 100 g Rindertalg wurden mit 1 g 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4), C₁₀H₁₀Cl.SO₃H + 2H₂O, und 12 g Wasser versetzt und unter Rühren 5 Stdn. am Rückflußkühler auf 100—105° erhitzt; die Spaltung des Fettes erwies sich als nahezu 100-prozentig. Man darf aber den Wasserzusatz nicht wesentlich steigern.

4) 100 g Rindertalg wurden mit 5 g „Reaktiv“ versetzt, welches 1.6 g 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) mit einem Mol. Wasser, C₁₀H₁₀Cl.SO₃H + H₂O, enthielt, und mit Wasserdampf behandelt wie unter 2). Die Säurezahl betrug S. Z. = 62, es waren also nur 30% des Fettes gespalten worden.

5) 100 g Olivenöl wurden mit 5 g „Reaktiv“ versetzt, welches 1.6 g 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4), $C_{10}H_{10}Cl.SO_3H + 2H_2O$, enthielt, und mit Wasserdampf behandelt wie unter 2). Die Säurezahl betrug S.Z. = 168; es waren also rund 90% des Fettes gespalten worden.

e) Umwandlung von 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3) in Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) und Tetralol-(2): 152 g Na-Salz der 2-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(3), $ClC_{10}H_{10}.SO_3Na + 2H_2O$, (500 MM) wurden mit 550 ccm Wasser und 80 g festem Ätznatron sowie 3 g feinen Kupferspänen im Kupferautoklaven 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Eine dann entnommene Probe ergab quantitative Abspaltung des Chloratoms. Das ausgeschiedene Salz der Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) wurde abgesaugt (rund 50 g), die Mutterlauge mit Salzsäure neutralisiert und eingengt; beim Erkalten schieden sich weitere 73 g Natriumsalz der Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) aus. Gesamtausbeute 98% d. Th. Zur Reinigung wird aus 1:10 unter Zusatz von Tierkohle oder aus Salzsäure umkrystallisiert.

0.1842 g gaben 0.0524 g SO_4Na_2 .

$C_{10}H_{10}ClSO_3Na$. Ber. Na 9.20. Gef. Na 9.21.

Mit Eisenchlorid gaben die Salze der so gewonnenen Tetralol-sulfonsäure Blaufärbung. Zur Identifizierung mit dem aus Tetralol-(2) durch Sulfurieren gewonnenen Salz wurde es durch Behandeln mit Salpetersäure in der l. c. angegebenen Weise in 1.3-Dinitro-tetralol-(2), Schmp. 141° , übergeführt¹²⁾.

Zur Umwandlung in Tetralol-(2) wurden 12.5 g Natriumsalz der Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) und 125 g 30-proz. Salzsäure etwa 9 Stdn. unter Rückfluß und Rühren gekocht, das Tetralol schied sich an der Oberfläche ab, wurde mit Benzol aufgenommen, gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und fraktioniert. Sdp.₁₇ $154-155^\circ$, Schmp. $61.5-62.5^\circ$, Ausb. 90% reines Tetralol-(2)¹³⁾.

f) Umwandlung von 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4) in Tetralol-(1)-sulfonsäure-(4) und Tetralol-(1): 76 g Natriumsalz der 1-Chlor-tetralin-sulfonsäure-(4), $ClC_{10}H_{10}.SO_3Na + 2H_2O$, (250 MM) wurden mit 270 ccm Wasser, 40 g NaOH und etwas Kupferspänen im Kupferautoklaven 4 Stdn. auf 210° erhitzt, wonach alles Chlor abgespalten war. Die mit Salzsäure neutralisierte und filtrierte Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, eingengt und ergab so 62 g Natriumsalz der Tetralol-(1)-sulfonsäure-(4), $HO.C_{10}H_{10}.SO_3Na + H_2O$; das Salz ist in Wasser leicht löslich, die konz. Lösung ergibt mit Bariumchlorid das Bariumsalz $(HO.C_{10}H_{10}.SO_3)_2Ba + 3H_2O$, das in heißem Wasser 1:4 löslich ist:

0.5424 g Na-Salz verloren bei 130° 0.0347 g H_2O . — 0.3790 g gaben 0.1095 g SO_4Na_2 . $C_{10}H_{11}O_4SNa + H_2O$. Ber. H_2O 6.7, Na 9.2 (wasserfrei). Gef. H_2O 6.38, Na 9.36.

0.4704 g Ba-Salz verloren bei 130° 0.0400 g H_2O . — 0.3046 g gaben 0.1220 g SO_4Ba . $C_{20}H_{22}O_8S_2Ba + 3H_2O$. Ber. H_2O 8.37, Ba 23.18 (wasserfrei). Gef. H_2O 8.50, Ba 23.35.

Mit Salpetersäure gibt das Na-Salz die bekannte 2-Nitro-tetralol-(1)-sulfonsäure-(4)¹⁴⁾, womit auch die Stellung der Sulfogruppe bewiesen ist.

Zur Umwandlung in Tetralol-(1) wurden 12.5 g Natriumsalz der Tetralol-(1)-sulfonsäure-(4) mit 125 ccm 30-proz. Salzsäure 6 Stdn. gekocht; es wurden 7.1 g Tetralol-(1), $C_{10}H_{11}.OH$, Sdp.₁₄ 147° , Schmp. $68-69^\circ$, erhalten¹⁵⁾.

¹²⁾ A. 426, 122, 142 [1921].

¹³⁾ A. 426, 120 [1921].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 113, 967 [1918]; A. 426, 155 [1921].

¹⁵⁾ A. 426, 152 [1921].

g) Umwandlung von Tetralol-(2)-sulfonsäure-(3) in 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure-(3): 50 g Natriumsalz der Tetralol-(2)-sulfonsäure -(3) (200 MM), in 430 ccm Wasser suspendiert, wurden unter Rühren und Kühlen mit der Lösung von 32 g Brom in 170 ccm konz. Salzsäure tropfenweise versetzt. — Statt freien Broms kann auch zur besseren Bromausnutzung eine Lösung von 41.2 g Bromnatrium und 30 g bromsaurem Natrium zu der salzsauren Lösung des Tetralolnatriumsulfonates gegeben werden. Die Entfärbung des Broms trat alsbald ein und das Na-Salz ging in Lösung. Gegen Ende der Bromierung begann sich Na-Salz der Bromtetralolsulfonsäure auszuschcheiden, dessen Menge sich nach Neutralisation der sauren Lösung mit Soda und Zusatz gesättigter Kochsalzlösung auf 73 g vermehrte. Das Rohsalz enthält aber infolge partieller Überbromierung meist etwas 1.3-Dibrom-tetralol, welches mit Äther herausgewaschen wird. Im übrigen gleicht dieses Salz dem schon früher aus 1-Brom-tetralol-(2) bzw. aus Tetralol-(2)¹⁶⁾ gewonnenen; eine Probe wurde zur Identifizierung mit Salpetersäure in das 1-Brom-3-nitro-tetralol-(2), Schmp. 129⁰, übergeführt (s. i. c., S. 129).

38 g Na-Salz der 1-Brom-tetralol-(2)-sulfonsäure-(3), $\text{BrC}_{10}\text{H}_9(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, (100 MM) wurden mit 110 ccm 15-proz. Natronlauge und etwas Kupferwolle im Kupferautoklaven bei 140⁰ 4 Stdn. hydrolysiert; eine Probe ergab dann fast vollständige Abspaltung des Broms. Nach vorsichtigem Ansäuern der dunklen Lösung mit konz. Salzsäure und Zusatz gesättigter Kochsalzlösung wurden 26.3 g Natriumsalz der 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure-(3), $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten; das rötlich gefärbte Salz wurde aus Wasser (1:3) oder aus Alkohol umkrystallisiert. Mit Eisenchlorid gibt es grüne Färbung, die mit Natriumacetat in Tiefblau umschlägt:

0.3503 g verloren bei 130⁰ 0.0226 g H_2O . — 0.1656 g gaben 0.0446 g SO_4Na_2 . $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$ (284). Ber. H_2O 6.3, Na 8.64 (wasserfrei). Gef. H_2O 6.4, Na 8.72.

Wird die Hydrolyse der 1-Brom-tetralol-(2)-sulfonsäure bei höherer Temperatur und mit mehr Lauge vorgenommen, so tritt teilweise Verharzung und Abspaltung der Sulfonsäuregruppe als Schwefelsäure auf; durch Acetylierung des Reaktionsproduktes konnte dann 1.2-Diacetoxy-tetralin, Schmp. 96—97⁰, isoliert werden (s. w. u.).

Wird das Natriumsalz der 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure mit Dimethylsulfat behandelt, so erhält man ein Gemisch von 1.2-Dimethoxy- und Oxy-methoxy-tetralinsulfonat:

11.4 g Na-Salz der 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure (40 MM) in 50 ccm Wasser wurden unter Luftabschluß und Rühren allmählich mit 11 g Dimethylsulfat und 10 ccm 35-proz. Natronlauge versetzt, wobei die Temperatur spontan auf 40⁰ stieg und bis 60⁰ gesteigert wurde. Beim Erkalten, Einengen und auf Zusatz von Kochsalzlösung wurden 12.8 g Salz erhalten; durch Extraktion mit absol. Alkohol wurden 1.3 g Salz erhalten, welches mit Eisenchlorid tiefe Blaufärbung gab und sich als 1-Methoxy-2-oxy-tetralin-sulfonat erwies (s. w. u.). Die Hauptmenge, 9 g, war in kaltem Alkohol schwer lösliches Natriumsalz der 1.2-Dimethoxy-tetralin-sulfonsäure-(3), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{10}\text{H}_8\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz, aus heißem Wasser

¹⁶⁾ A. 426, 125, 126 [1921].

(1:4) umkrystallisiert, bildet farblose Blättchen und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.3614 g verloren bei 130° 0.0192 g H₂O. — 0.1442 g gaben 0.2592 g CO₂ u. 0.0698 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃SNa + H₂O (312). Ber. H₂O 5.76, C 48.98, H 5.10 (wasserfrei).

Gef. „ 5.31, „ 49.03, „ 5.41.

Die 1.2-Dimethoxy-tetralin-sulfonsäure-(3) wird durch Erhitzen mit Lauge zur Sulfonsäure des Monomethyläthers verseift, was zu der Annahme berechtigt, daß dieser Körper das Salz der 1-Methoxy-2-oxy-tetralin-sulfonsäure-(3), CH₃O.C₁₀H₁₀(OH).SO₃Na, ist: 12.5 g Na-Salz der 2.3-Dimethoxy-tetralin-sulfonsäure-(3) (40 MM) wurden mit 140 ccm 20-proz. Natronlauge im Autoklaven 2—3 Stdn. auf 200—210° erhitzt; aus der dann mit Salzsäure neutralisierten Mischung krystallisierten 10 g Na-Salz der 1-Methoxy-2-oxy-tetralin-sulfonsäure-(3), CH₃O.(OH)C₁₀H₉.SO₃Na + H₂O; farblose Nadeln nach Umkrystallisieren aus Wasser (1:5) mit Tierkohle:

0.4282 g verloren bei 140° 0.0254 g H₂O. — 0.1806 g gaben 0.3131 g CO₂ u. 0.0756 g H₂O. — 0.2957 g gaben 0.0748 g SO₄Na₂.

C₁₁H₁₃O₆SNa + H₂O (298). Ber. H₂O 6.16, C 47.14, H 4.64 (wasserfrei), Na 8.12.

Gef. „ 5.93, „ 47.29, „ 4.69, „ 8.18.

Mit Eisenchlorid gibt dieses Salz wie das aus Dioxy-tetralin-sulfonsäure durch unvollkommenes Methylieren gewonnene (s. o.) tiefe Blaufärbung, die mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acetylverbindung zeigt diese Färbung nicht mehr.

h) 1.2-Dioxy-tetralin aus 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure-(3): 14.2 g Natriumsalz der 1.2-Dioxy-tetralin-sulfonsäure-(3) (50 MM) wurden mit 140 ccm 30-proz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei etwas Verharzung bemerkbar war; nach dieser Zeit war die SO₃H-Gruppe fast vollständig als Schwefelsäure abgespalten. Das ausgeschiedene 1.2-Dioxy-tetralin wurde mit Benzol aufgenommen, getrocknet und fraktioniert, Sdp.₁₂ 158—160°. Es erstarrt krystallinisch, bildet nach Umkrystallisieren aus Wasser oder besser Lignoln lange dünne Nadeln, Schmp. 69—70°, färbt sich in alkalischer Lösung schnell dunkel (braun → grün → blau), gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer (nicht aber in wäßriger) Lösung Grünfärbung, die mit Natriumacetat in Tintenblau umschlägt:

0.1650 g gaben 0.4422 g CO₂ u. 0.1080 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ (164). Ber. C 73.17, H 7.31. Gef. C 73.09, H 7.34.

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht 1.2-Diacetoxy-tetralin, C₁₀H₁₀(OCOCH₃)₂, Schmp. 96—97° (nach Destillieren unter verm. Druck und Kryst. aus Alkohol):

0.2266 g gaben 0.5651 g CO₂ u. 0.1358 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₄ (248). Ber. C 67.74, H 6.45. Gef. C 68.0, H 6.7.

Durch Verseifung mit 2-n. Schwefelsäure gibt das Diacetylprodukt glatt wieder 1.2-Dioxy-tetralin. — Durch Behandeln mit Phosgen entsteht cycl. Carbonat des 1.2-Dioxy-tetralins: 4.9 g Dioxy-tetralin (30 MM) werden im Stickstoffstrom mit 25 ccm Wasser und 2.8 g Ätznatron verrührt, gekühlt und tropfenweise mit 18 g 30-proz. Toluol-Phosgen-Lösung versetzt, das Carbonat scheidet sich farblos aus, Ausbeute nach Verjagen des Toluols 5.2 g farblose, biegsame Nadeln, Schmp. 124—125° (aus Alkohol):

0.2380 g gaben 0.6038 g CO₂ u. 0.1158 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃ (190). Ber. C 69.47, H 5.26. Gef. C 69.20, H 5.44.

1.2-Dimethoxy-tetralin: 5.6 g 1.2-Dioxy-tetralin (35 MM) werden im Stickstoffstrom mit 10 ccm 30-proz. Natronlauge und 8 g Dimethylsulfat verrührt, wobei die Temperatur spontan bis 70° steigt. Das ausgeschiedene Öl wird in Benzol aufgenommen und zur Entfernung offenbar auch hier (s. unter g) z. Tl. entstandenen Monomethyläthers mit 2-n. Lauge mehrfach ausgeschüttelt, über SO_4Na_2 getrocknet und fraktioniert, Sdp.₁₂ 137—138°; das 1.2-Dimethoxy-tetralin ist ein angenehm riechendes, in Eiskälte nicht erstarrendes Öl. Ausb. 3.8 g:

0.2186 g gaben 0.5249 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192). Ber. OCH_3 32.29. Gef. OCH_3 31.67.

II) 1.3-Dioxy-tetralin.

a) Tetralol-(1)-sulfonsäure-(3) und deren Alkalischesmelze: 22.7 g 1-Amino-tetralin-sulfonsäure-(3)¹⁷⁾ (100 MM) wurden in 50 ccm 2-n. Natronlauge gelöst, mit 7.5 g Natriumnitrit und bei starker Kühlung und Rühren mit 120 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Diazid der 1-Amino-tetralin-sulfonsäure-(3) krystallinisch ausschied, das mit etwas kaltem Wasser und Alkohol gewaschen wurde, Ausb. 22 g. Das Diazid wurde im Schmelzpunktröhrchen bei 170° braun und war bei 210° verkohlt, ohne zu schmelzen.

23.8 g Diazid, $+\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{SO}_3^-$ (100 MM), wurden sofort nach der Darstellung in 300 ccm Wasser suspendiert und bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung gekocht (2200 ccm N_2 erhalten), die braunfarbige Lösung mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft, wobei 20 g Na-Salz der Tetralol-(1)-sulfonsäure-(3) in nicht ganz reinem Zustande erhalten wurden. — Das Diazid der Tetralyl-(1)-sulfonsäure-(3) zersetzt sich beim Aufbewahren:

1) 0.1758 g frisch dargestelltes Diazid gaben beim Verkochen mit Wasser 17.9 ccm N_2 (15°, 750 mm). 2) 0.4312 g mehrere Wochen aufbewahrtes Diazid gaben 2.8 ccm N_2 (17°, 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (238). Ber. N 11.76. Gef. N 1) 11.70, 2) 0.75.

Im Falle 2) zeigte der Verkochungsrückstand starken Stickstoffgehalt. Aber auch Proben mit quantitativer Stickstoffabspaltung gaben bei der Titration der Verkochungsrückstände für eine Tetralolsulfonsäure zu niedrige Werte:

- 1) 0.4162 g Diazid, sofort nach Darstellung verkocht, brauchten 15.3 ccm n_{10} -Lauge.
- 2) 0.2270 g Diazid, nach 3 Tagen verkocht, brauchten 3.4 ccm n_{10} -Lauge.
- 3) 0.4312 g Diazid, nach 8 Wochen verkocht, brauchten 2.8 ccm n_{10} -Lauge.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (238). Ber. NaOH 16.80. Gef. NaOH 1) 14.7, 2) 5.99, 3) 2.59.

Daraus geht hervor, daß bei der langsamen und z. Tl. auch bei der schnellen Zersetzung des Diazids der 1-Amino-tetralin-sulfonsäure-(3) die Acidität der SO_3H -Gruppe mehr oder weniger verschwindet, vermutlich sulfon- oder sulfon-artig gebunden wird.

Wenn man das Diazid der Aminosulfonsäure nicht isoliert (s. o.), sondern die diazotierte Mischung direkt verkocht, mit Natronlauge neutralisiert, eindampft, den Abdampfrückstand durch Auskochen mit Alkohol vom mit-

¹⁷⁾ vergl. A. 426, 139 [1921].

entstandenen Natriumsulfat trennt und das so erhaltene Na-Salz analysiert, ergeben sich Werte, die besser auf die Formel $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ stimmen:

0.1684 g gaben 0.0432 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{SNa}$ (250). Ber. Na 9.2. Gef. Na 8.31.

5 g eines so gewonnenen Na-Salzes der Tetralol-(1)-sulfonsäure-(3), $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, (20 MM) wurden im Silbertiegel in 24 g geschmolzenes Ätzkali bei 280—290° unter Rühren eingetragen und 10 Min. auf 320° erhitzt; aus der Schmelze konnten 1.2 g α -Naphthol, Schmp. 94—96° (aus Benzin umkryst.), isoliert werden; die Mutterlauge gab starke SO_4 -Reaktion, also war die 3-ständige Sulfongruppe abgespalten und außerdem Dehydrierung eingetreten.

b) Tetralol-(2)-sulfonsäure-(4) und deren Alkalischemelze: Glatter als 1.3-Säure war die Tetralol-(2)-sulfonsäure-(4) aus Tetralylamid-(2)-sulfonsäure-(4)¹⁸⁾ gewinnbar: 76 g Tetralylamin-(2)-sulfonsäure-(4), $\text{NH}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ($\frac{1}{3}$ Mol), in 170 ccm 2-n. Natronlauge gelöst, wurden mit 24 g Natriumnitrit und unter Kühlung und Rühren mit 340 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt; das entstehende Diazid der Tetralylamin-(2)-sulfonsäure-(4), $+\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{SO}_3^-$, setzte sich als eigelber krystallinischer Niederschlag ab, Ausb. 90 g, in Wasser schwer löslich, läßt sich im Gegensatz zu dem 1.3-Isomeren auch längere Zeit unverändert aufbewahren:

0.2380 g gaben beim Verkochen mit Wasser 23.5 ccm Stickstoff (17°, 773 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SN}_2$ (238). Ber. N 11.76. Gef. N 11.66.

Die Titration der verkochten Lösung mit Lauge ergab den theoretischen Wert für die Gleichung: $+\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HOC}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$ (ber. u. gef. 10 ccm $n/_{10}$ -Lauge).

Aus 23.8 g Diazid wurden nach Verkochen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge, Eindampfen und Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol 23 g reines Natriumsalz der Tetralol-(2)-sulfonsäure-(4) gewonnen (92% d. Th.), das der Alkalischemelze unterworfen wurde.

10 g Natriumsalz (40 MM) wurden im Silbertiegel in 20 g geschmolzenes Ätzkali unter Rühren und allmählicher Steigerung der Temperatur von 200° bis 290° eingetragen und 5 Min. bei 290° gehalten. Bei üblicher Aufarbeitung wurden Phenole erhalten, die sich nach Reinigung durch Vakuumdestillation und fraktionierte Krystallisation aus Benzin in β -Naphthol, Schmp. 121°, und Tetralol-(2), Schmp. 60—61°, zerlegen ließen. Also war auch die 4-ständige Sulfongruppe bei Alkalischemelze als Schwefelsäure abgespalten und teilweise eine Dehydrierung des Tetralols-(2) zu Naphthol-(2) eingetreten.

c) Tetralin-disulfonsäure-(1.3) und deren Alkalischemelze: 47 g wasserfreies Natriumsalz der Tetralin-sulfonsäure-(2) wurden in 34 ccm rauchende Schwefelsäure mit 25% SO_3 -Gehalt eingetragen und 10 Stdn. auf 160° erhitzt, dann mit Eis auf 200 ccm verdünnt, mit Baryt neutralisiert, das Filtrat vom Bariumsulfat mit der berechneten Menge Natriumcarbonat gefällt und die Lösung dann zur Trockne verdampft; Ausb. 48 g Natrium-

¹⁸⁾ A. 426, 140 [1921]. Wir bewirkten hier die Reduktion der 2-Nitro-tetralin-sulfonsäure-(4) (aus 2-Nitro-tetralin mit 10% SO_3 -haltiger Schwefelsäure gewonnen) nicht durch katalytisch aktivierten Wasserstoff, sondern mit Ferrosulfat und Ammoniak und erhielten auch so die Tetralylamin-(2)-sulfonsäure-(4) in befriedigender Ausbeute (87% d. Th.).

salz der Tetralin-disulfonsäure-(1.3), $C_{10}H_{10}(SO_3Na_2)_2$, in Wasser sehr leicht löslich:

0.2496 g gaben 0.1034 ccm SO_4Na_2 .

$C_{10}H_{10}O_6S_2Na_2$ (336). Ber. Na 13.69. Gef. Na 13.41.

Zur Prüfung der Einheitlichkeit dieses Salzes wurden 3 g fein gepulvert mit 4.5 g Phosphorpentachlorid vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt; nach Verflüssigung wurde das Gemisch gründlich mit Eiswasser digeriert; es blieben 2.8 g Tetralin-disulfochlorid-(1.3), $C_{10}H_{10}(SO_2Cl)_2$, Schmp. 103—104° (nach Umkryst. aus einem Gemisch von Ameisensäure und Eisessig sowie aus Ligroin), leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, schwer löslich in Petroläther:

0.1284 g gaben 0.1120 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_4S_2Cl_2$ (329). Ber. Cl 21.55. Gef. Cl 21.58.

Da es sich also um ein einheitliches Salz und Chlorid handelt, ist nach den Substitutionsregeln anzunehmen, daß sie der Tetralin-disulfonsäure-(1.3) zugehören.

10.1 g Na-Salz der Tetralin-disulfonsäure-(1.3) wurden in 12.6 g Ätzkali bei 200—220° eingetragen und die Temperatur allmählich auf 240° bis 260° und schließlich 5 Min. auf 280° gesteigert. Bei üblichem Aufarbeiten wurde hier nur α -Naphthol, Schmp. 95—96°, erhalten. — Als bei einer erneuten Schmelze die Temperatur nicht wesentlich über 220° gesteigert wurde, konnte neben α -Naphthol auch Tetralol-(1) gewonnen werden; also ist auch hier eine Sulfonsäure-Gruppe, und zwar die 3-ständige als Schwefelsäure abgespalten worden.

d) 1-Methoxy-tetralol-(3) und 1.3-Dioxy-tetralin aus 1-Methoxy-tetralylamin-(3) und 1-Oxy-tetralylamin-(3): 3.24 g 1.3-Diamino-tetralin (aus 1.3-Dinitro-tetralin mit Zinn und Salzsäure hergestellt¹⁹⁾) in 5 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 1.23 g Oxalsäure in 20 ccm heißem Wasser versetzt, wobei Monoxalat des 1.3-Diamins, $[C_{10}H_{10}(NH_2)_2](COOH)_2$, ausfiel:

0.1160 g gaben 0.0252 g Oxalsäure.

$C_{20}H_{28}N_2, C_2O_4H_2$. Ber. $C_2O_4H_2$ 21.75. Gef. $C_2O_4H_2$ 21.70.

2.3 g des Oxalates wurden mit 15 ccm 2-n. Essigsäure verrieben und unter Kühlen und Rühren vorsichtig mit 1.5 ccm Essigsäureanhydrid digeriert; die ausgeschiedenen Acetylverbindungen wurden in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei 0.15 g 1.3-Diacetamino-tetralin, Schmp. 245° bis 246°, zurückblieben, aus dem Filtrat wurde mit Salzsäure das schwer lösliche Chlorhydrat gewonnen und daraus 1-Amino-3-acetamino-tetralin, $NH_2.C_{10}H_{10}.NH(COCH_3)$, Schmp. 110—111°, gefällt²⁰⁾. — Aus letzterem wurde in der früher angegebenen Weise²⁰⁾ über die Diazoverbindung 1-Oxy-tetralyl-(3)-acetamid, $HO.C_{10}H_{10}.NHCOCH_3$, Schmp. 211°, dargestellt und dieses mit Dimethylsulfat und Alkali in 1-Methoxy-tetralyl-(3)-acetamid, $(CH_3O.C_{10}H_{10}).NHCOCH_3$, Schmp. 187—188°, verwandelt. 2 g dieser Acetylverbindung gaben beim mehrstündigen Kochen mit 40 ccm 25-proz. Schwefelsäure das schwer lösliche Sulfat des 1-Methoxy-tetralyl-

¹⁹⁾ vergl. A. 426, 78, 79 [1921].

²⁰⁾ A. 426, 157 [1921].

amins-(3), $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{NH}_2)_2\text{SO}_4\text{H}_2$, das mit Phenolphthalein und Alkali titriert werden konnte:

0.2490 g brauchten 10.85 ccm n_{10} -NaOH.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{SO}_4\text{H}_2$ (452). Ber. NaOH 17.69. Gef. NaOH 17.43.

Das 1-Methoxy-tetraalamin-(3) selbst schmilzt bei 102—103°.

1.5 g des Sulfates werden in 30 ccm 2-*n*. Schwefelsäure fein verteilt, bei 0° mit 0.35 g Natriumnitrit diazotiert, wobei Lösung eintritt, und die Diazoniumsulfatlösung verkocht. Zur Reinigung wird das entstandene 1-Methoxy-tetraol-(3), $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{OH}$, in kalter 2-*n*. Lauge gelöst und mit CO_2 oder Salzsäure gefällt; Schmp. 85—86°, farblose lange Nadeln (aus Wasser mit Tierkohle). Zur Charakterisierung wurde dieser Monomethyläther mit Dimethylsulfat und Alkali in das weiter unten beschriebene, aus 1.3-Dioxy-tetralin gewonnene 1.3-Dimethoxy-tetralin, Schmp. 38.5—39.5°, umgewandelt.

Das 1.3-Dioxy-tetralin (Tetraloresorcin) wurde aus dem weiter oben und in den früheren Mitteilungen beschriebenen 1-Oxy-tetraalamin-(3)²⁰ folgendermaßen gewonnen: 1 g des Chlorhydrates von 1-Oxy-tetraalamin-(3) wurde im Bombenrohr mit 13 ccm 0.5-*n*. Salzsäure 5 Stdn. auf 220° erhitzt, von kleinen Harzmengen filtriert, die Lösung ausgeäthert, der Ätherrückstand aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert, Schmp. 117—119°, Ausb. 0.3 g, mit dem aus 1.3-Diamino-tetralin unmittelbar (s. u.) durch Hydrolyse gewonnenen Tetraloresorcin durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Da diese Wege zur Gewinnung des Tetraloresorcins und seiner Abkömmlinge langwierig und mit Verlust verbunden sind, wurden zur Darstellung im großen schließlich folgende kürzere Wege eingeschlagen:

e) 3-Amino-tetraol-(1) aus 1.3-Diamino-tetralin durch Hydrolyse: 16.2 g 1.3-Diamino-tetralin (100 MM) wurden mit 120 ccm 2-*n*. Salzsäure und 55 ccm Wasser gelöst und im Autoklaven in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas, das mit Wasser umgeben war, 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich im Becherglas das schwer lösliche Chlorhydrat des 3-Amino-tetraols-(1), $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, ausgeschieden, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde; Ausb. 15 g. Aus dem Chlorhydrat wurde mit Natriumacetat freies 3-Amino-tetraol-(1) ausgeschieden; es zeigte den Schmp. 177° und ist identisch mit dem früher auf anderem, umständlicherem Wege²¹) gewonnenen Sammlungspräparat. — Der Waschäther (s. o.) und die Ausätherung der wäßrigen Mutterlauge ergaben noch 3.6 g 1.3-Dioxy-tetralin (Tetraloresorcin), so daß bei der Gesamthydrolyse eine Ausbeute von rund 95% erzielt wurde. — Durch nochmalige Hydrolyse des Chlorhydrates des 3-Amino-tetraols-(1) mit Wasser bei 250—290° wird auch die 3-Amino-Gruppe durch -OH ersetzt, und es entsteht nur Tetraloresorcin, wobei zur Vermeidung von Harzbildung nicht viel mehr Salzsäure zu verwenden ist, als für die Salzbildung benötigt wird.

f) 1.3-Dioxy-tetralin (Tetraloresorcin) aus 1.3-Diamino-tetralin: 11.34 g 1.3-Diamino-tetralin (70 MM) in 84 ccm 2-*n*. Salzsäure und 40 ccm Wasser wurden wie bei e) $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. auf 270—290° im Auto-

²¹) A. 426, 142 [1921].

klaven erhitzt, wobei der Druck bis auf 35 atü stieg; Ausb. 10.8 g Tetraloresorcin, $C_{10}H_{10}[1.3](OH)_2$, Sdp.₁₂ 203°, farblose Krystalle, Schmp. 122° nach Umkrystallisieren aus Wasser (1:25) oder aus Benzol; in kaltem Wasser ist das Tetraloresorcin 1:100 löslich:

0.1536 g gaben 0.4116 g CO_2 u. 0.1028 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_2$ (164). Ber. C 73.17, H 7.32. Gef. C 73.11, H 7.48.

In wäßriger Lösung gibt Tetraloresorcin mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung, die schnell verschwindet, indem sich ein weißer Niederschlag bildet; in alkohol. Lösung gibt Eisenchlorid gelbgrüne Färbung, die bei Wasserzusatz rein grün wird und längere Zeit bestehen bleibt. Lösungen in Laugen nehmen an der Luft sehr bald rote Färbung an.

Mit Essigsäureanhydrid entstand die Diacetylverbindung: 0.5 g 1.3-Dioxy-tetralin wurden mit 0.9 g Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Extrakt fraktioniert; das 1.3-Diacetoxy-tetralin, $C_{10}H_{10}(OCOCH_3)_2$, siedet bei 196°/15 mm, Schmp. 39—40° (aus 50-proz. Alkohol):

0.1042 g gaben 0.0498 g CH_3COOH .

$C_{14}H_{16}O_4$ (248). Ber. CH_3CO 34.67. Gef. CH_3CO 34.54.

Mit Benzoylchlorid und Alkali wurde in üblicher Weise das 1.3-Dibenzoxy-tetralin, $C_{10}H_{10}(OCOC_6H_5)_2$, Schmp. 116—118° (aus Alkohol 1:7), dargestellt.

0.1510 g gaben 0.4166 g CO_2 u. 0.0600 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4$ (318). Ber. C 75.45, H 4.43. Gef. C 75.27, H 4.45.

Mit überschüssigem Dimethylsulfat wurden in üblicher Weise 1.3-Dimethoxy-tetralin, $C_{10}H_{10}(OCH_3)_2$, Sdp.₁₂ 154—156°, Schmp. 38.5—39.5° (aus Ligroin), erhalten.

0.1986 g gaben 0.4838 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{12}H_{16}O_2$ (192). Ber. OCH_3 32.29. Gef. OCH_3 32.19.

g) Katalytische Reduktion des Tetraloresorcins: Reduktion des Tetraloresorcins mit Natriumamalgam nach der von Merling für Umwandlung von Resorcin in Dihydroresorcin empfohlenen Arbeitsweise²²⁾ ergab kein durchsichtiges Resultat; zwar wurden von 1.8 g Tetraloresorcin 210 ccm Wasserstoff aufgenommen, aber es konnten nur ein neutrales, mentholartig riechendes Öl und 0.18 g einer sauren Substanz mit unscharfem Schmelzpunkt (125—140°) isoliert werden, deren Überführung in einheitlich reine Substanz nicht gelang.

Die katalytische Reduktion des Tetraloresorcins in Butanol- oder Dekalinlösung unter Anwendung nickelhaltiger Katalysatormischungen führte zu ziemlich schneller Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff, ergab aber bei Aufarbeitung, daß erhebliche Mengen unangegriffen geblieben, der Rest daher weitgehend reduziert war. Es wurde deshalb schließlich ohne Lösungsmittel weitgehend reduziert:

8.2 g Tetraloresorcin (50 MM) wurden mit 1 g Katalysator aus Nickel-, Kupfer-, Kobaltsalz-Gemisch versetzt und im elektrisch beheizten Druckrohr unter Schütteln bei 15 atü Wasserstoff auf 165° erhitzt; nach mehreren

²²⁾ A. 278, 28 [1893].

Stunden waren 3.3 l Wasserstoff aufgenommen; in der leichtflüssig gewordenen Reduktionsmasse war deutlich Wasser bemerkbar, sie wurde klar filtriert und unter 16 mm fraktioniert:

Frakt. 1) 85—88° 2.1 g, Frakt. 2) 105—123° 4.0 g, Frakt. 3) über 180° 1.9 g.

Frakt. 1) zeigte bei nochmaligem Destillieren Sdp.₁₃ 80—82° und erwies sich als Tetralin, welches zur Identifizierung in Tetralin-sulfonsäure-(2), Chlorid, Schmp. 57°, Amid, Schmp. 136°²³⁾, übergeführt wurde.

Frakt. 2) ging bei erneuter Destillation bei 113—120°/13 mm über, war ziemlich leichtflüssig und hatte mentholartigen Geruch. Bei Behandlung mit Semicarbazid wurden rund 10% eines Semicarbazons, Schmp. 211°, erhalten.

0.002704 g gaben 0.499 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}ON_3$ (209). Ber. N 20.1. Gef. N 20.89.

Durch Salzsäurespaltung wurde daraus ein Keton, Schmp. 18—20°, isoliert, das ein Oxim, Schmp. 162—162.5°, lieferte; es handelt sich also um ein Dekalon, $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich β -Dekalon, das freilich nach den oben gegebenen Daten mit keinem der in der Literatur beschriebenen β -Dekalone scharf identifizierbar ist. — Das aus der Mutterlauge regenerierte Öl wurde mit Phenylcyanat vermischt, unter merkbarer Selbsterwärmung schied sich ein Carbaminsäure-ester, $C_{10}H_{17}O.CONHC_6H_5$, Schmp. 165° (aus Essigester), ab:

0.00502 g gaben 0.01367 g CO_2 u. 0.00385 g H_2O . — 0.00455 g gaben 0.162 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$ (273). Ber. C 74.68, H 8.48, N 5.13. Gef. C 74.52, H 8.62, N 5.20.

Nach den Literaturangaben²⁴⁾ liegt das Phenylurethan des β -Dekalols vor; Ausbeute (auf Dekalol bezogen) rund 20%. — Das aus der Phenylcyanatbehandlung regenerierte Restöl war sehr viscos geworden und zeigte nun den Sdp.₃ 230°; das Produkt hatte also offenbar bei den verschiedenen Behandlungen Kondensationen erfahren, so daß sich über seine ursprüngliche Struktur nichts aussagen läßt.

Aus Frakt. 3) wurde durch Extraktion mit Natronlauge unverändertes Tetraloresorcin (1.1 g) zurückgewonnen; der in Lauge unlösliche Teil wurde nach nochmaliger Destillation in Benzollösung mit Phenylcyanat behandelt und ergab ein Phenylurethan, Schmp. 208—209° (aus Essigester), das den Analysen zufolge der Bis-phenylcarbaminsäure-ester eines Dioxydekalins, $C_{10}H_{16}(OCONHC_6H_5)_2$, wahrscheinlich des Dekalin-diols-(1.3), war:

0.004686 g gaben 0.01209 g CO_2 u. 0.00294 g H_2O . — 0.003217 g gaben 0.199 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{24}H_{28}O_4N_2$ (408). Ber. C 70.55, H 6.91, N 6.86. Gef. C 70.39, H 7.02, N 7.01.

²³⁾ A. 426, 113 [1921].

²⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 140, 590 [1905]; A. 441, 29 ff. [1925].