

14. Hans Beyer und Henda Schulte: Über die Friedel-Craftssche Reaktion der Lactone, III. Mittel.*): Neuartige Dehydrierungen durch Aluminiumchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 1. Dezember 1940.)

Während die Umsetzung des δ -Chlor- γ -valerolactons mit Aluminiumchlorid in Benzol bzw. Toluol in kurzer Zeit unter Aufspaltung des Lactonringes und teilweiser Reduktion sowie intermolekularen Ringschlüssen zu verschiedenen aromatisch substituierten Säuren¹⁾ geführt hatte, war bei der Friedel-Craftsschen Reaktion der α -acylierten δ -Chlor- γ -valerolactone in Benzol, denen wir uns jetzt zuwandten, die Bildung von phenylierten Ketonen zu erwarten, da mit der Aufspaltung des Lactonringes die Abspaltung von Kohlendioxyd aus den neu entstandenen β -Ketosäuren eintreten mußte. Obgleich dieser Vorgang z. Tl. stattfindet, hat die nähere Untersuchung der einzelnen Reaktionsprodukte doch wesentlich andere neuartige Dehydrierungsvorgänge in den Vordergrund treten lassen.

Da wir anfangs bei Verwendung des α -Acetyl- δ -chlor- γ -valerolactons in Benzol mit $AlCl_3$ ein schwer trennbares, stark halogenhaltiges Flüssigkeitsgemisch erhielten, lenkten wir unser Augenmerk zunächst auf die $AlCl_3$ -Reaktion des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons, $C_{12}H_{11}O_3Cl$, da hier eher kristallisierte Stoffe zu erwarten waren. Die Ausbeute an diesem Lacton, das nach dem Verfahren von A. Haller²⁾ aus dem Kondensationsprodukt von Epichlorhydrin und Natriumbenzoylessigster durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure dargestellt wurde, ließ sich von 40% auf 60% steigern, indem man das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 40—50° erwärmte und das Rohprodukt statt aus Alkohol aus Aceton-Äther umlöst, wodurch sofort ein reines Produkt vom Schmp. 105—106° erhalten wurde. Es gab ein gut kristallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 159°.

Bei der Friedel-Craftsschen Reaktion des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons mit 1.5 Mol. Aluminiumchlorid in Benzol tritt unter Erwärmung auf 40—45° sofort eine lebhaft HCl-Entwicklung ein. Das Gemisch mußte bis zur Beendigung der Reaktion eine Woche unter dauerndem elektrischen Rühren auf 80—90° erhitzt werden. Innerhalb dieser Zeit wurden noch weitere 0.5 Mol. $AlCl_3$ hinzugefügt, so daß im ganzen 2 Mol. $AlCl_3$ auf 1 Mol. Lacton zur Anwendung kamen. Arbeitet man unter den früher beim δ -Chlor- γ -valerolacton angeführten Bedingungen, so erhält man ein Flüssigkeitsgemisch, das nach Behandlung mit Sodalösung durch fraktionierte Destillation von den beigemengten halogenhaltigen Zwischenprodukten nicht zu trennen war. Offenbar wird das γ - bzw. δ -Chlor-Atom in den intermediär auftretenden halogenierten Ketonen nur sehr langsam gegen Phenyl ausgetauscht. Erst unter den oben angegebenen Bedingungen wurde ein fast halogenfreies Öl erhalten. Nachdem die sauren Bestandteile mit verdünnter Natronlauge herausgelöst waren, ließen sich durch fraktionierte Destillation des Öls im Hochvakuum zwei neue Stoffe isolieren, und zwar das 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, $C_{17}H_{16}O$, und das (γ - δ -Diphenyl-*n*-

*) Vergl. H. Schulte, Dissertat. Berlin 1940 (D 11); II. Mittel.: H. Beyer, B. 70, 1482 [1937]. Da der eine Autor (H. B.) seit Anfang des Krieges im Felde steht, konnten die Untersuchungen nicht im gewünschten Sinne zum Abschluß gebracht werden.

1) Vergl. Habilitationsschrift H. Beyer, Berlin 1938.

2) Bull. Soc. chim. France [3] 31, 367 [1904]; Beilstein, Bd. XVII, S. 497.

butyl)-phenyl-keton, $C_{23}H_{22}O$. Der Vorlauf bestand aus einem Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe von riechstoffartigem Charakter, das z. Tl. wenig Cl-haltig war, und aus dem sich bisher trotz aller nur möglichen Trennungsverfahren kein reiner Kohlenwasserstoff isolieren ließ.

Das 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin oder (*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-keton bildet ein viscoses gelbes Öl vom Sdp._{0.5} 182—183°. Die Ausbeute beträgt 13—15%, bezogen auf das angewandte Lacton. Mit Semicarbazid-hydrochlorid liefert es ein gut kristallisiertes Semicarbazon vom Schmp. 171°. In einer amerikanischen Patentschrift³⁾ wird die Bildung eines Tetrahydronaphthyl-phenyl-ketons aus Tetrahydronaphthyl-benzoesäure durch CO_2 -Abspaltung beschrieben. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein *ar*-Derivat des Tetralins, das mit dem von W. Scharwin⁴⁾ bei der $AlCl_3$ -Synthese des Tetralins mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff erhaltenen *ar*- β -Benzoyl-tetralin identisch ist, denn bei der Darstellung der Tetrahydronaphthyl-benzoesäure wird auf die Friedel-Craftssche Reaktion des Tetralins mit Phthalsäureanhydrid verwiesen. Hierbei erfolgt die Kondensation am aromatischen Ring des Tetralins, und zwar in β -Stellung unter Bildung der 2-(*ar*- β -Tetraloyl)-benzoesäure⁵⁾. Die entsprechende 2-(*ar*- α -Tetraloyl)-benzoesäure⁶⁾ wurde erst viel später bei der Umsetzung der Grignard-Verbindung des *ar*- α -Bromtetralins mit Phthalsäureanhydrid erhalten.

Die katalytische Hydrierung des (*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-ketons mit Platindioxyd als Katalysator bewirkte die Aufnahme von 2 H-Atomen und führte zu dem (*ac*-1-Tetralyl)-phenylcarbinol, $C_{17}H_{18}O$, vom Schmp. 103°.

Für die Konstitutionsaufklärung des (1-Tetralyl)-phenyl-ketons war seine Reduktion mit Zinkamalgam zu dem noch nicht bekannten 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, $C_{17}H_{18}$, von entscheidender Bedeutung. Letzteres konnte nämlich auch auf anderem Wege aus dem früher von dem einen von uns dargestellten 4-Benzyl-tetralon-(1)⁷⁾ durch Clemmensen-Reduktion gewonnen werden. Das so auf zweifache Weise dargestellte 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin bildet ein farbloses, blauviolett fluoreszierendes Öl vom Sdp._{0.8} 145—146° bzw. Sdp.₁₃ 186—187° und besitzt einen charakteristischen Geruch. Das in der Literatur erwähnte Tetrahydro- α -benzyl-naphthalin⁸⁾ vom Sdp.₁₃ 193°, über dessen Konstitution jedoch keine näheren Angaben gemacht werden, ist wohl als ein isomeres, am aromatischen Ring des Tetralins substituiertes Benzylderivat anzusprechen. Seine Darstellung erfolgte durch katalytische Hydrierung des α -Benzyl-naphthalins. Da andererseits aus dem β -Methyl-naphthalin unter den gleichen Bedingungen *ar*- β -Methyl-tetralin⁹⁾ entsteht, ist anzunehmen, daß auch beim α -Benzyl-naphthalin der nicht substituierte Ring unter Bildung des *ar*- α -Benzyl-tetralins hydriert wird. Dieses kann daher mit unserem *ac*-1-Benzyl-tetralin nicht identisch sein.

Das (γ,δ -Diphenyl-*n*-butyl)-phenyl-keton wurde aus den bei 220—230°/0.4 mm übergehenden Anteilen des Rohöles isoliert. Es bildet

³⁾ Amer. Pat. 1936091 (C. 1934 I, 3521).

⁴⁾ B. 35, 2513 [1902].

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 346673 (C. 1922 II, 1080).

⁶⁾ L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2333 [1937].

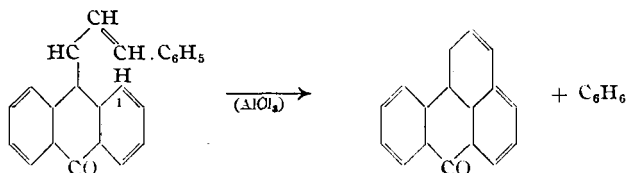
⁷⁾ H. Beyer, B. 70, 1109 [1937].

⁸⁾ G. Hugel, Congr. Graissage, Compt. rend. 1931, 146.

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 346673 (C. 1922 II, 1080).

γ -Chlor-Atom durch die Phenylgruppe unter Bildung des (γ - δ -Diphenyl-*n*-butyl)-phenyl-ketons ersetzt.

Neben dieser erwarteten Reaktion vermag das AlCl_3 nun teilweise aus der intermediär anzunehmenden α -Benzoyl- δ -phenyl- γ -chlor-valeriansäure einen intramolekularen Ringschluß auszulösen, wodurch zunächst ein zweites instabiles Zwischenprodukt entsteht. Dieses isomerisiert sich jedoch bald unter Abspaltung von Toluol zur 1-Oxy-naphthoesäure-(2), indem wohl zunächst eine Wanderung des einen H-Atoms zur Ketogruppe unter Bildung einer in 3,4-Stellung dihydrierten 1-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) erfolgt und in zweiter Phase dann unter Abspaltung von Toluol das Dihydroderivat zum aromatischen Ring dehydriert wird. Für diese eigenartige Dehydrierungsreaktion scheint bisher nur ein Analogiefall in der Literatur vorzuliegen, nämlich der Ringschluß des Cinnamylidenanthrons zum Benzanthron¹³⁾ mittels AlCl_3 , der vermutlich in der Weise verläuft, daß das in der 1-Stelle befindliche H-Atom wandert und zusammen mit dem Phenylrest als Benzol austritt.



Ganz andersartig verläuft dagegen die Bildung des zweiten Naphthalinderivates, des (*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-ketons. Sie läßt sich nur so erklären, daß zunächst ein Teil der als erstes Zwischenprodukt auftretenden α -Benzoyl- δ -phenyl- γ -chlor-*n*-valeriansäure zur α -Benzoyl- δ -phenyl-*n*-valeriansäure reduziert wird. Der dazu erforderliche Wasserstoff entstammt bisher unbekanntem Dehydrierungsvorgängen. Derartige Reduktionen wurden bereits früher in den ersten beiden Mitteilungen beobachtet, doch ließ sich diesmal die α -Benzoyl- δ -phenyl-*n*-valeriansäure nicht fassen, da sie sofort Kohlendioxyd abspaltet und dabei gleichzeitig mittels Aluminiumchlorids ein intramolekularer Ringschluß zum 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin stattfindet. Während bisher bei den sogenannten Schollischen Reaktionen stets nur Ringschlüsse durch Dehydrierung von aromatisch gebundenen H-Atomen eintraten, haben wir hier offenbar erstmalig den Fall, daß ein aromatisch- und ein aliphatisch gebundenes Wasserstoffatom der Seitenkette durch katalytische Wirkung von AlCl_3 unter Ringbildung austreten. Man kann diese neuartige und interessante Dehydrierungsreaktion einmal so erklären, daß das durch die benachbarte CO- und CO_2H -Gruppe aktivierte H^* -Atom zum Ringschluß mit dem aromatisch gebundenen H-Atom besonders befähigt ist. Die Abspaltung von CO_2 müßte dann anschließend erfolgen. Andererseits ist es aber auch denkbar, daß das H-Atom der Carboxylgruppe im Augenblick der Abspaltung von Kohlendioxyd überaus beweglich ist und somit leicht mit dem am Kern sitzenden H-Atom als H_2 unter Ringschluß austritt. Die Entscheidung darüber, welche der beiden Möglichkeiten in der Tat stattfindet, kann erst durch spätere Modellversuche gefällt werden.

Das Auftreten der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe im Vorlauf läßt sich vorerst nur so deuten, daß der bei der eben erwähnten Dehydrierung

¹³⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 488606 (C. 1930 II, 470).

frei werdende bzw. aus andern unbekanntem Dehydrierungsvorgängen stammende Wasserstoff z. Tl. in den Zwischenprodukten eine Spaltung der Kohlenstoffkette bewirkt unter Bildung von phenylierten Kohlenwasserstoffen. Interessant wäre die Feststellung, ob vorher teilweise eine Reduktion der Ketogruppe im Sinne der Clemmensen-Reduktion erfolgt, und in welcher Weise die Spaltprodukte unter der Wirkung des AlCl_3 dann weiter verändert werden. Darüber läßt sich jedoch zur Zeit keine Aussage machen, da bisher kein reiner Kohlenwasserstoff aus dem Flüssigkeitsgemisch isoliert werden konnte. Auf Grund der von C. D. Nenitzescu und Mitarbeitern¹⁴⁾ beobachteten Veränderungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch AlCl_3 wären hierbei ferner Isomerisierungs-, Polymerisierungs- und Cyclisierungsvorgänge in Betracht zu ziehen.

Die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten der Friedel-Craftsschen Synthese aus α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolacton zeigen, daß hierbei intramolekulare Ringschlüsse, die zu Derivaten der Naphthalinreihe führen, bevorzugt erfolgen. Während bei der AlCl_3 -Reaktion des δ -Chlor- γ -valerolactons in Benzol z. Tl. eine Anthracen-dibuttersäure-(9.10) entstand, konnte jetzt keine entsprechende Anthracen-diketo-Verbindung beobachtet werden. Demnach tritt bei der intermediär angenommenen α -Benzoyl- γ -chlor- δ -phenyl-*n*-valeriansäure die Neigung zur intermolekularen HCl-Abspaltung völlig zurück zugunsten intramolekularer HCl-Abspaltung.

Um die obige eigenartige Dehydrierung durch einen analogen Vorgang zu erhärten, haben wir uns bemüht, aus dem bei der AlCl_3 -Reaktion des α -Acetyl- δ -chlor- γ -valerolactons¹⁵⁾ in Benzol erhaltenen Öl, das erwartete 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin zu gewinnen. In Anbetracht des Krieges mußten diese Untersuchungen jedoch zurückgestellt werden; es gelang uns lediglich das dem (γ , δ -Diphenyl-*n*-butyl)-phenyl-keton entsprechende (γ , δ -Diphenyl-*n*-butyl)-methyl-keton, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$, als dickes gelbes Öl vom Sdp._{0,4} 172° rein darzustellen. Wir hoffen darüber später einmal berichten zu können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons.

48 g Benzoylessigester ($\frac{1}{4}$ Mol) wurden bei 5° mit einer Lösung von 5.75 g Natrium ($\frac{1}{4}$ Grammatom) in 100 ccm absol. Alkohol versetzt und dann 23.2 g Epichlorhydrin ($\frac{1}{4}$ Mol) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung auf 30—40° ein. Man ließ über Nacht stehen und erhitzte nun 1 Stde. auf 45—50°, wobei sich das Reaktionsgemisch in eine weiße kristalline Masse verwandelte. (Zuweilen erfolgte die Abscheidung des Na-Salzes auch schon früher.) Nach 2- bis 3-tägigem Stehenlassen wurde das Na-Salz abgesaugt, mehrfach mit Äther nachgewaschen, getrocknet, in etwa 450 ccm Wasser gelöst und die Lösung in der Kälte tropfenweise mit 2-*n*. HCl versetzt (kongosauer). Die zuerst ausgefallenen Öltröpfen wurden beim Anreiben kristallin. Das Lacton wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

¹⁴⁾ Vergl. C. D. Nenitzescu, *Angew. Chem.* **52**, 235 [1939].

¹⁵⁾ W. Traube u. E. Lehmann, *B.* **32**, 720 [1899], **34**, 1980 [1901]; vergl. auch H. Leuchs, *B.* **44**, 1511 [1911].

Ausbeute an trockenem Rohprodukt: 38—40 g, Schmp. 95—98°. Nach dem Umlösen aus 50 ccm siedendem Aceton schieden sich aus der heiß filtrierten Lösung feine weiße Nadeln ab, die sich durch Zugabe von etwa 200 ccm Äther anreicherten. Man erhielt so 25—28 g Lacton vom Schmp. 105—106°. Aus der Mutterlauge konnten nach mehrtägigem Stehenlassen weitere 8—9 g reines Lacton gewonnen werden.

p-Nitrophenylhydrazon: 0.72 g α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolacton ($\frac{3}{1000}$ Mol) und 0.47 g *p*-Nitrophenylhydrazin wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der fast zur Trockne eingedampften Lösung fiel das *p*-Nitrophenylhydrazon in Form gelber Krystalle aus. Ausb. 1 g. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmelzt es bei 159°. Es ist leicht löslich in heißen Alkoholen, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, aus letzterem bildet es hellgelbe 4-seitige Blättchen. In Wasser ist es unlöslich. Am besten läßt es sich aus wäßrigem Alkohol in Form hellgelber Nadeln und Lanzetten umkrystallisieren.

$C_{18}H_{16}O_4N_3Cl$ (373.5). Ber. C 57.83, H 4.28, N 11.25.
Gef. „ 57.89, „ 4.26 (M.), „ 11.23 (M.).

Die Friedel-Craftssche Reaktion des α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolactons in Benzol.

48 g α -Benzoyl- δ -chlor- γ -valerolacton ($\frac{2}{10}$ Mol) wurden in 500 ccm trockenem Benzol gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 40 g gepulvertem, sublimiertem Aluminiumchlorid ($\frac{3}{10}$ Mol) versetzt, wobei sofort Erwärmung auf 30—40° eintrat. Dann erwärmte man das Reaktionsgemisch allmählich auf 80—90° und hielt es 1 Woche unter fortgesetztem Rühren bei dieser Temperatur. Am 3. Tage ließ die lebhaft entwickelte HCl-Entwicklung nach, setzte jedoch nach Hinzufügen von weiteren 13.3 g Aluminiumchlorid ($\frac{1}{10}$ Mol) erneut ein und war nach 4 Tagen praktisch beendet. Die dunkelbraune z. Tl. harzige Lösung wurde in ein Gemisch von 500 ccm Eiswasser und 150 ccm konz. Salzsäure gegossen, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht noch 2-mal mit je 150 ccm Äther durchgeschüttelt. Die Benzol- und Ätherauszüge wurden vereinigt und gut getrocknet. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel hinterblieb ein dunkelbraunes Öl (etwa 65 g) das in 300 ccm Äther aufgenommen und mit 150 ccm 2-*n*.Natronlauge geschüttelt wurde. Die alkalische Lösung ätherte man noch einmal aus. Die vereinten ätherischen Lösungen wurden getrocknet und der Äther vertrieben. Das restliche rotbraune Öl (40—42 g) war bei mehreren Ansätzen nicht völlig halogenfrei.

Die Destillation des Öls im Hochvakuum ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I: Sdp._{0.4} 100—110° (Metallbad 150—210°). Man erhielt 11—12 g eines farblosen, dünnflüssigen Öls von charakteristischem Geruch, das schwach chlorhaltig war. Auch bei nachfolgender Destillation im Vakuum ging es völlig uneinheitlich innerhalb mehrerer Grade über, ohne daß ein scharfer Siedepunkt beobachtet werden konnte. (Hauptmenge bei 122 bis 134°/14 mm.) Desgleichen lag der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck in einem zwischen 240° u. 261°; die Destillate waren schwach halogenhaltig. Die Analysenwerte der einzelnen Teilfraktionen ergaben 90.5—91% C, 7.2—7.5% H, 1.0—1.2% Cl und Mol.-Gew. 154 (kryoskopisch in Benzol). Trotz vielfachen Bemühens gelang es der einen von uns (H. Sch.) nicht, einen reinen Kohlenwasserstoff aus dem Gemisch zu isolieren. Vielleicht müßte man

das Gemisch nochmals der Friedel-Craftsschen Reaktion in Benzol unterwerfen, um durch Entfernung des Halogen zu einheitlichen Kohlenwasserstoffen zu kommen.

Fraktion II: Sdp._{0.4} 180—205° (Badtemp. 220—250°). Die Hauptmenge eines dicken gelben Öls ging bei 185—190° über. Gesamtmenge: 11—12 g. Die Wiederholung der Destillation lieferte 6—7 g 1-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin bzw. (*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-ke-ton vom Sdp._{0.4} 178—179° (Badtemp. 200—205°).

Fraktion III: Sdp._{0.4} 220—230° (Badtemp. 250—310°). Man erhielt ein stark viscoses, rotbraunes Öl, das bereits während der Destillation größtenteils erstarrte. Gesamtmenge: 8—10 g. Durch Aufnehmen der Fraktion in wenig eiskaltem Alkohol ließ sich die feste Substanz von der öligen trennen. Ausbeute an (γ,δ -Diphenyl-*n*-butyl)-phenyl-ke-ton: 4.5—6 g.

Durch Ansäuern der obenerwähnten alkalischen Lösung konnte als Fraktion IV 1-Oxy-naphthoesäure-(2) isoliert werden. Ausb. 4—5 g reine Säure.

(*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-ke-ton.

Das Keton bildet ein viscoses, hellgelbes Öl. Zur Analyse wurde es über sein Semicarbazon gereinigt und erneut im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.5} 182—183°. Es ist mit den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar, dagegen nicht mit Wasser. Im ultravioletten Licht zeigt es lebhaft blauviolette Fluoreszenz.

$C_{17}H_{16}O$ (236). Ber. C 86.44, H 6.78. Gef. C 85.86, H 6.89 (M.).

Semicarbazon: 4.1 g Keton und 2.2 g Semicarbazid-hydrochlorid wurden in wäßrigem Alkohol gelöst und mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft. (Reaktionsdauer 5 Stdn.) Das zurückgebliebene Öl krystallisierte beim Anreiben. Ausb. 3.1 g. Beim Umlösen aus Alkohol (1:25) erhielt man rechteckige Blättchen. Das Semicarbazon sintert bei 168° und schmilzt klar bei 171°.

$C_{18}H_{18}ON_3$ (293). Ber. C 73.72, H 6.48, N 14.33.
Gef. „ 73.74, „ 6.41 (M.), „ 14.26 (M.).

Spaltung des Semicarbazons: 3 g Semicarbazon in 10 ccm Eisessig wurden mit 75 ccm 30-proz. Salzsäure 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Wasser nahm man das ausgeschiedene Öl in Äther auf und destillierte es im Hochvakuum. Sdp._{0.5} 182° (Badtemp. 220°).

Katalytische Hydrierung des Ketons.

(*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-carbinol.

2.3 g (*ac*-1-Tetralyl)-phenyl-ke-ton wurden in 30 ccm gewöhnl. Alkohol aufgenommen und bei Zimmertemperatur in einer Schüttelente unter Zugabe von 104 mg Platindioxyd hydriert. Nach 3 Stdn. fügte man nochmals 102.4 mg PtO_2 hinzu. Die Wasserstoffaufnahme war nach insgesamt 7 Stdn. beendet. Der H_2 -Verbrauch entsprach 2 H-Atomen. Aufnahme bei 24°/751 mm 287 ccm, berechnet 285 ccm. Man trennte vom Platin ab und dampfte die Lösung im Vak. ein. Das zurückgebliebene Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.4} 186—187° (Badtemp. 230°). Das gelbliche, viscoses Öl, das unter der Analysenquarzlampe lebhaft hellblaue

Fluorescenz zeigte, erstarrte nach kurzem Stehenlassen. Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin 101°. Der Stoff bildet zu dichten Büscheln vereinigte fadenförmige Krystalle und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{17}H_{18}O$ (238). Ber. C 85.71, H 7.56, Mol.-Gew. 238.
Gef. „ 85.68, „ 7.70 (M.), „ 234 (nach Rast).

Reduktion des Ketons nach Clemmensen.

ac-1-Benzyl-tetralin.

4 g Keton wurden in 10 ccm Eisessig mit 10 g amalgamiertem Zink unter allmählicher Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Alsdann goß man in Eiswasser und nahm das hellgelbe, fluoreszierende Öl in Äther auf. Bei der Destillation im Hochvakuum ging es bei 145—147°/0.6 mm (Badtemp. 187—210°) über. Die Wiederholung der Destillation ergab Sdp._{0.6} 145—146°. Ausb. 2 g. Der Kohlenwasserstoff bildet ein farbloses, blauviolett fluoreszierendes Öl von charakteristischem Geruch.

$C_{17}H_{18}$ (222). Ber. C 91.89, H 8.11. Gef. C 91.75, H 8.03 (M.).

ac-1-Benzyl-tetralin aus 4-Benzyl-tetralon-(1).

12 g 4-Benzyl-tetralon-(1) wurden in 20 ccm Eisessig mit 20 g Zinkamalgam und 100 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das hierbei sich bildende fluoreszierende Öl nahm man nach Zugabe von Eiswasser in Äther auf und destillierte es im Hochvakuum. Sdp._{0.6} 144—148° (Badtemp. 180—215°). Ausb. 8 g farbloses, blauviolett fluoreszierendes Öl. Die Wiederholung der Destillation zeigte den Sdp._{0.25} 142—143°.

$C_{17}H_{18}$ (222). Ber. C 91.89, H 8.11. Gef. C 92.21, H 7.85 (M.).

(γ,δ -Diphenyl-*n*-butyl)-phenyl-ke-ton.

Das Keton bildet aus Alkohol glänzende derbe, farblose Prismen vom Schmp. 108—109°. Auch aus Ligroin wurde es in Form gut ausgebildeter Prismen erhalten. In Benzol und Chloroform löst es sich sehr leicht, in Äther ist es fast unlöslich.

$C_{23}H_{22}O$ (314). Ber. C 87.90, H 7.01, Mol.-Gew. 314.
Gef. „ 87.68, „ 6.94 (M.), „ 302 (nach Rast).

Semicarbazon: 0.62 g Keton ($\frac{1}{500}$ Mol) und 0.3 g Semicarbazidhydrochlorid löste man in wenig wäßrigem Alkohol und dampfte mehrmals auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Zur Entfernung von unverändertem Keton mußte das Semicarbazon wiederholt aus Benzol umkrystallisiert werden. Es bildet feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 180—181°.

$C_{24}H_{25}ON_3$ (371). Ber. C 77.63, H 6.74 N 11.34.
Gef. „ 77.81, „ 6.88 (M.), „ 11.61 (M.).

p-Nitro-phenylhydrazon: 0.31 g Keton ($\frac{1}{1000}$ Mol) und 0.15 g *p*-Nitro-phenylhydrazin wurden in Alkohol mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft. Das *p*-Nitro-phenylhydrazon bildet aus Alkohol (1:20) glänzende, orangefelbe Nadeln, die bei 137—138° schmelzen.

$C_{29}H_{27}O_2N_3$ (449). Ber. C 77.51, H 6.01 N 9.35.
Gef. „ 77.81, „ 6.28 (M.), „ 9.34 (M.).

Reduktion des Ketons nach Clemmensen.

1.2.5-Triphenyl-*n*-pentan.

3 g Keton in 10 ccm Eisessig wurden mit 8 g Zinkamalgam und 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit gab man je 5 ccm 12-*n*. HCl (im ganzen 15 ccm) hinzu. Alsdann goß man die Lösung in Eiswasser, nahm das abgeschiedene, schwach gefärbte Öl in Äther auf und destillierte im Hochvakuum. Bei 206—207°/0.18 mm (Badtemp. 240—260°) ging ein viscoses, farbloses Öl über, das in der Kälte erstarrte. Ausb. 2.2 g.

Der Kohlenwasserstoff bildet nach dem Umlösen aus Alkohol meißelartige Blättchen vom Schmp. 39—40° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{23}H_{24}$ (300). Ber. C 92.00, H 8.00. Gef. C 91.75, H 8.13 (M.).

1-Oxy-naphthoesäure-(2).

Die in 2-*n*. Natronlauge löslichen Anteile des Rohöls wurden durch 2-*n*. HCl wieder ausgefällt und der amorphe, hellbraune Niederschlag auf Ton abgepreßt. Ausb. an trockenem Rohprodukt: 20—25 g. Man löste erneut in 100 ccm 2-*n*. NaOH, schüttelte mit Tierkohle gut durch und fällte aus dem Filtrat fraktioniert mit je 50 ccm 1-*n*. HCl. Zuerst fielen sehr viel harzige Stoffe aus, dagegen gab der zuletzt gefällte Anteil nach dem Trocknen auf Ton 4—5 g eines fast farblosen Pulvers, das sich als 1-Oxy-naphthoesäure-(2) vom Schmp. 197° erwies. (In der Literatur wird der Schmelzpunkt mit 192° angegeben.)

Daß sich auch in der ersten amorphen Fraktion noch Teile der Säure befinden, war an der charakteristischen blauen Eisenchloridreaktion zu erkennen, jedoch konnte daraus keine reine Säure mehr isoliert werden.

Zur Analyse wurde eine Probe der bei 197° schmelzenden Säure im Hochvakuum sublimiert (150—160°/0.1 mm) und aus Chloroform umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt erhöhte sich auf 198—199°. Auf gleiche Weise wurde eine Probe der bei 191—192° schmelzenden Handelssäure gereinigt, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Während der Sublimation wird z. Tl. CO₂ abgespalten unter Bildung von α -Naphthol, das ebenfalls sublimiert, sich jedoch leicht durch Umlösen aus Chloroform oder 50-proz. Essigsäure, in denen es leicht löslich ist, von der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) abtrennen läßt.

$C_{11}H_8O_3$ (188). Ber. C 70.21, H 4.26. Gef. C 70.24, H 4.37 (M.).

Mittels Diazomethans ließ sich die Säure in ihren Methylester überführen. Tafeln vom Schmp. 78° (wie in der Literatur).

Hydrazid: 1.1 g Ester wurden in 6 ccm Alkohol gelöst, mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt und 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte schieden sich feine, farblose verfilzte Nadeln ab, die aus wäßrigem Alkohol umgelöst wurden. Schmp. 212—213°. Der Stoff ist in Aceton und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Äther und Benzol.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202). Ber. C 65.25, H 4.95, N 13.89.
Gef. „ 65.41, „ 5.06 (M.), „ 14.00 (M.).