

114. Heinz Dannenberg und Siegm. Läufer: Über eine Variante der Synthese des 2-Methyl-3.4-benzphenanthrens nach Hewett

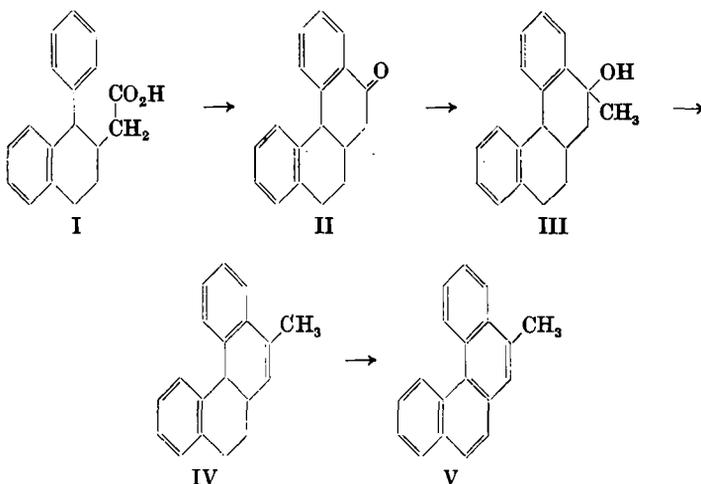
[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 15. März 1954)

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tetralon-(1)-essigsäure-(2) entsteht als Hauptprodukt ein Lacton (VII), dessen Hydrierung eine 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (I) ergibt. Sowohl diese Säure als auch ihr Ringschluß-Keton (II), welches sich in 2-Methyl-3.4-benzphenanthren umwandeln läßt, sind nicht identisch mit den von Hewett auf anderem Wege dargestellten Verbindungen sondern mit diesen stereoisomer. Die beschriebene, vom Tetralon-(1) ausgehende, Synthese des 2-Methyl-3.4-benzphenanthrens ist kürzer als die von Hewett beschriebene Synthese, die Benzophenon als Ausgangsmaterial verwendet.

Die Konstitution der Nebenprodukte, die bei der Umsetzung der Tetralon-essigsäure mit Phenylmagnesiumbromid entstehen, wurde aufgeklärt.

Für den krebserzeugend wirksamen Kohlenwasserstoff 2-Methyl-3.4-benzphenanthren (V) sind bereits mehrere Synthesen beschrieben worden^{1,2}). Die erste Synthese dieser Verbindung führte Hewett¹⁾ aus, wobei, vom Benzophenon ausgehend, in 8 Reaktionsschritten die 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (I) dargestellt wurde, die dann entsprechend den Formeln I–V in 2-Methyl-3.4-benzphenanthren umgewandelt wurde.



Im Rahmen von Arbeiten zur Synthese höher kondensierter Kohlenwasserstoffe interessierte uns das in dieser Reaktionsfolge als Zwischenprodukt auftretende 2-Oxo-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (II), und wir

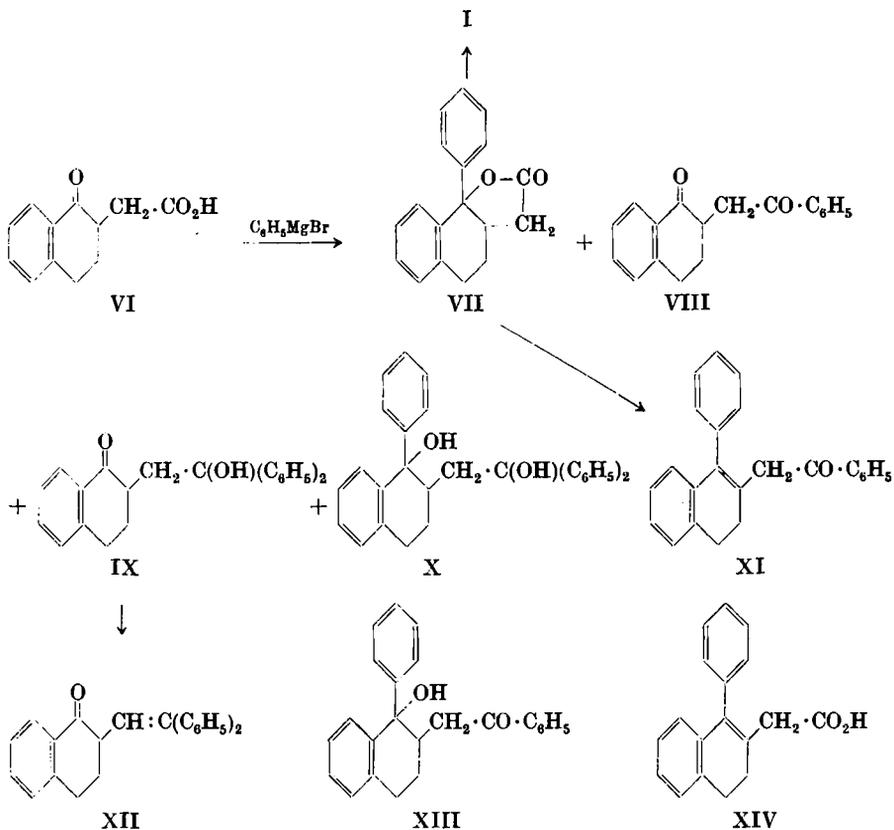
¹⁾ C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] 1936, 596.

²⁾ C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] 1938, 1286; 1940, 293; M. S. Newman u. L. M. Joshel, J. Amer. chem. Soc. 62, 972 [1940]; S. M. Mukherji u. P. N. Rao, Nature [London] 168, 1041 [1951].

bemühten uns daher, einen kürzeren Weg für die Synthese dieses Ketons bzw. der Säure I zu finden. Als günstiger Weg für die Darstellung der Säure I erschien uns die Hydrierung des 1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lactons (VII), das bei der Umsetzung von Tetralon-(1)-essigsäure-(2) (VI) mit Phenylmagnesiumbromid entsteht.

I. Umsetzung der Tetralon-(1)-essigsäure-(2) mit Phenylmagnesiumbromid

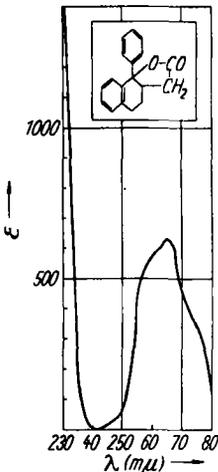
Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Tetralon-(1)-essigsäure-(2) (VI) (zur Darstellung s. u.) bildet sich als Umsetzungsprodukt der Grignard-Verbindung mit der Ketogruppe der Tetralonessigsäure das 1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lacton (VII). Daneben entsteht aber noch durch primäre Reaktion der Carboxygruppe der Tetralonessigsäure die Verbindung VIII, die zum Teil mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid gleich weiterreagiert unter Bildung von IX und X. Im



Gegensatz zur Verbindung VIII wird das Lacton VII von überschüssiger Grignard-Verbindung unter den Bedingungen dieser Reaktion nicht angegriffen.

Das Lacton VII wird bei der Aufarbeitung zur Hauptmenge zusammen mit nicht umgesetzter Tetralon-essigsäure in der Säure-Fraktion gefunden, während sich die Verbindungen VIII, IX und X in der Neutralfraktion befinden. Diese letzteren Verbindungen können durch Kristallisation und durch Chromatographie an Aluminiumoxyd voneinander getrennt werden.

Die Konstitution des Lactons VII ergibt sich vor allem aus den UV- und UR-Spektren. Das Verhalten bei der Aufarbeitung und die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_2$ wären auch mit der Struktur der entsprechenden ungesättigten

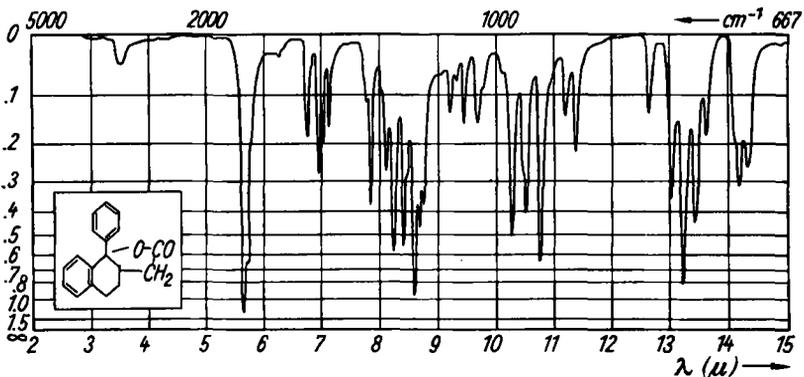


Abbild. 1. 1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lacton(VII) (in Äthanol)

Säure XIV zu vereinbaren. Das UV-Spektrum (Abbild. 1) zeigt eindeutig, daß das chromophore System nur von isolierten Benzolsystemen gebildet wird (Lacton VII) und nicht von einem α,α -Diphenyl-äthylen-System (Säure XIV). Das UR-Spektrum (Abbild. 2) weist zudem eine für γ -Lactone charakteristische CO-Valenzschwingungsbande bei $5,65 \mu$ (1770 cm^{-1}) auf.

Das, wie bereits erwähnt, als Nebenprodukt erhaltene ω -[Tetralon-(1)-yl-(2)]-acetophenon (VIII) ist das primäre Umsetzungsprodukt des Phenylmagnesiumbromids mit der Carboxygruppe der Tetralonessigsäure. Bei der Chromatographie der Neutralfraktion an Aluminiumoxyd läßt sich diese Verbindung im Anschluß an Diphenyl (Nebenprodukt der Umsetzung von Brombenzol mit Magnesium) mit Benzin eluieren; sie hat die gleiche Zusammen-

setzung wie das Lacton VII. Das UV-Spektrum der Verbindung VIII ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}}$ 247 und $287 \mu\text{m}$, $\epsilon = 27100$ und 2600) entspricht der Addition der Absorp-



Abbild. 2. 1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lacton (VII) (fest in KBr)

tionskurven von α -Tetralon und Acetophenon. Das UR-Spektrum (Abb. 3, fest in KBr) zeigt dementsprechend eine sehr intensive CO-Valenzschwingungsbande bei 5.94μ (1684 cm^{-1}).

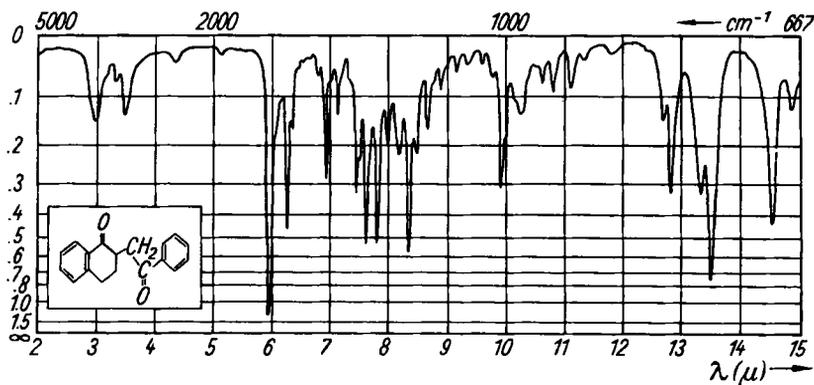


Abb. 3. ω -[Tetralon-(1)-yl-(2)]-acetophenon (VIII) (fest in KBr)

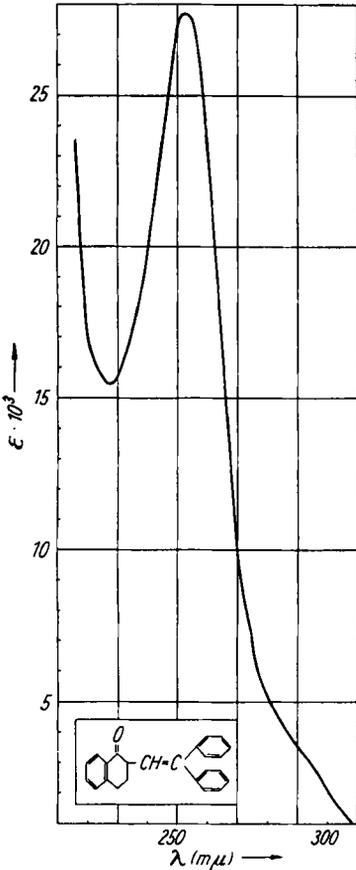
Durch weitere Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid im Verlauf der Reaktion entsteht aus der Verbindung VIII das α -Oxy- α,α -diphenyl- β -[tetralon-(1)-yl-(2)]-äthan IX vom Schmp. $168\text{--}170^\circ$. Es kann von den anderen Neutralverbindungen auf Grund seiner schwereren Löslichkeit in Aceton abgetrennt werden. Ist diese Trennung nicht vollkommen, so findet man IX bei der Chromatographie der Neutralanteile in der Benzol-Fraktion. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf VIII kann zu zwei verschiedenen Verbindungen $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ führen, je nachdem ob die Ketogruppe der Acetophenon-Gruppierung (zu IX) oder der Tetralon-Gruppierung (zu XIII) in Reaktion tritt. IX kann nur aus VIII entstehen, XIII dagegen sowohl aus VIII als auch aus dem Lacton VII. Eine Entscheidung sollte sich daher treffen lassen, wenn man die weitere Umsetzung des Lactons VII mit Phenylmagnesiumbromid untersucht.

Diese Reaktion³⁾ führt aber nicht zu dem Carbinol XIII, sondern zu dem Wasserabspaltungsprodukt ω -[1-Phenyl-3,4-dihydro-naphthyl-(2)]-acetophenon (XI) vom Schmp. $122.5\text{--}123^\circ$. Wir untersuchten nun, zu welchem Produkt die Abspaltung von Wasser bei dem aus der ursprünglichen Grignard-Reaktion erhaltenen Stoff vom Schmp. $168\text{--}170^\circ$ führt. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Kaliumhydrogensulfat auf 220° konnte als einziges kristallisiertes Produkt in sehr schlechter Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 153° isoliert werden, die jedoch nicht völlig rein erhalten werden konnte, und von der aus Substanzmangel keine Analyse durchgeführt werden konnte. Daß es sich bei dieser Verbindung aber um das Wasserabspaltungsprodukt und nicht um verunreinigtes Ausgangsmaterial handelt, geht aus ihrem UV-Spektrum (Abb. 4) hervor, und dieses erlaubt im Vergleich mit dem UV-Spektrum der

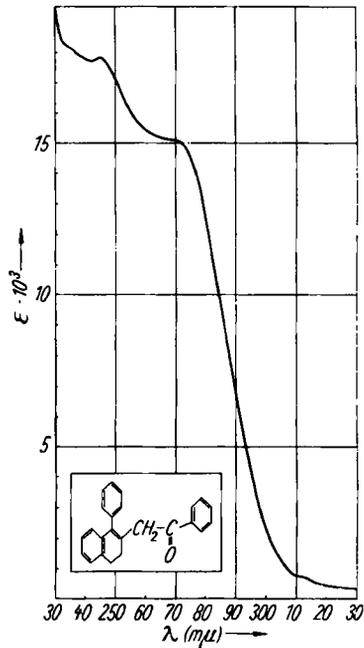
³⁾ Diese Reaktion gelang nur, wenn eine Lösung des Lactons VII in Tetrahydrofuran zu einer siedenden ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid zugegeben wurde. Wurde unter den Bedingungen der Grignard-Reaktion mit Tetralonessigsäure gearbeitet, so konnte bei der Aufarbeitung nur unumgesetztes Lacton VII zurückgewonnen werden.

Verbindung XI (Abbild. 5) auch die Entscheidung, daß im Wasserabspaltungsprodukt vom Schmp. 153° das α,α -Diphenyl- β -[tetralon-(1)-yl-(2)] (XII) vorliegt, woraus sich ergibt, daß dem Stoff vom Schmp. 168–170° die Konstitution IX zukommt.

Die Verbindung XII enthält als chromophore Systeme die Tetralon-Gruppierung⁴⁾ und die *asymm.*-Diphenyl-äthylen-Gruppierung⁵⁾, die beide weitgehend isoliert voneinander sind. Das UV-Spektrum von XII (Abbild. 4) entspricht der Addition der Absorptionskurven der beiden chromophoren Systeme. Die Verbindung XI hat ähnliche, aber nicht identische chromophore Systeme, und zwar die Acetophenon-Gruppierung⁶⁾ und die 1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthalin-Gruppierung⁷⁾, die auch wieder weitgehend von-



Abbild. 4. α,α -Diphenyl- β -[tetralon-(1)-yl-(2)]-äthylen (XII) (in Äthanol)



Abbild. 5. ω -[1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthyl-(2)]-acetophenon (XI) (in Äthanol)

einander getrennt sind. Das UV-Spektrum von XI (Abbild. 5) zeigt dementsprechend zwei Maxima bei 245 $m\mu$ und 270 $m\mu$; die Intensitäten in diesen Maxima sind aber infolge Überlagerung höher als bei den Grundkörpern.

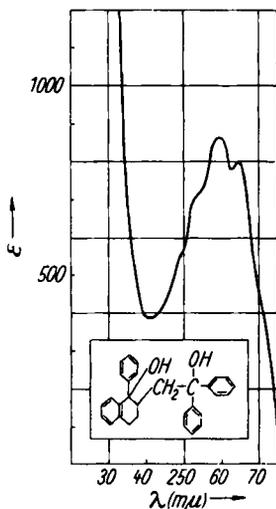
⁴⁾ Tetralon: $\lambda_{\max}^{\text{Alk}}$ 248 und 293 $m\mu$, $\epsilon = 12200$ bzw. 1800.

⁵⁾ 1.1-Diphenyl-propylen-(1): λ_{\max} 250 $m\mu$, $\epsilon = 12300$; P. Ramart-Lucas u. M. J. Hoch, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1376 [1935].

⁶⁾ Acetophenon: $\lambda_{\max}^{\text{Alk}}$ 241 und 277 $m\mu$, $\epsilon = 13200$ bzw. 1000.

⁷⁾ 1-[*o*-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin: $\lambda_{\max}^{\text{Alk}}$ 263–268 $m\mu$, $\epsilon = 8900$. R. A. Friedel u. M. Orchin, „Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds“ (J. Wiley & Sons, Inc. New York; Chapman and Hall, Ltd., London).

Die Einwirkung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf IX führt schließlich zum α -Oxy- α - α -diphenyl- β -[1-oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthan⁸⁾ (X), das bei der Chromatographie der Neutralanteile erst mit Benzol-Aceton eluiert werden kann. Entsprechend seiner Konstitution läßt das UV-Spektrum (Abbild. 6) nur isolierte Benzolkerne erkennen und das UR-Spektrum zeigt eine intensive OH-Valenzschwingung bei 3.00μ (3219 cm^{-1}), aber keine CO-Valenzschwingung mehr.



Abbild. 6. α -Oxy- α - α -diphenyl- β -[1-oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthan (X) (in Äthanol)

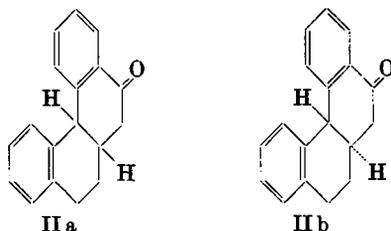
tions VII, aber die Ausbeuten sind besser reproduzierbar. Sinkt das Mol.-Verh. der Reaktionspartner unter 1:3,5, so verschlechtert sich die Ausbeute an VII. Auch bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel für die Tetralon-essigsäure sinkt die Ausbeute stark, da das zunächst entstehende Brom-Mg-Salz der Tetralon-essigsäure in Äther unlöslich ist, wodurch die weitere Umsetzung wahrscheinlich erschwert wird, während dieses Salz in einer Mischung von Äther und Tetrahydrofuran oder auch in einer solchen von Äther, Tetrahydrofuran und Benzol löslich ist. Auch die Umsetzung einer Suspension des Lithiumsalzes der Tetralonessigsäure in Äther (dargestellt durch Einwirkung von Phenyllithium auf Tetralonessigsäure in Äther im Mol.-Verh. 1:1) mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (Mol.-Verh. 1:2,5) oder die Reaktion von Tetralonessigsäure (in Tetrahydrofuran) mit Phenyl-lithium (ätherische Lösung) im Mol.-Verh. 1:2 und 1:3 ergaben keine Verbesserung. Im letzteren Falle war die Ausbeute an Lacton VII immer noch wesentlich niedriger als bei der Grignard-Reaktion im gleichen Mol.-Verhältnis; die Nebenprodukte traten mengenmäßig aber bereits so stark hervor, daß eine Steigerung der Mol.-Verhältnisse auf 1:4 keinen Erfolg versprach.

Bemerkenswert ist, daß in allen Versuchen bei der Aufarbeitung nicht umgesetzte Tetralonessigsäure gefunden wird. Alle unter diesen Bedingungen eintretenden Reaktionen können sich also in ihren Geschwindigkeiten nicht sehr stark voneinander unterscheiden.

⁸⁾ Bei einem Ansatz wurde an Stelle der Verbindung X ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$) vom Schmp. 182.5 bis 184° eine Verbindung vom Schmp. 104 – 106° isoliert, die der Analyse nach 1 Mol. H_2O enthält: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (438.5) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.09 H 7.35.

II. Überführung des Lactons VII in 2-Methyl-3.4-benzphenanthren

Hydrierung des Lactons VII mit Palladium(II)-oxyd in Eisessig unter Erwärmen führt quantitativ zur 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure (2) (I), deren Säurechlorid bei der Cyclisierung mit Zinntetrachlorid in Benzol das 2-Oxo-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (II) liefert. Die von uns erhaltenen Verbindungen I und II sind nicht identisch mit den von Hewett¹⁾ dargestellten Verbindungen, sondern mit diesen stereoisomer im Sinne der Formeln IIa und b für das Keton II (vergl. Schmelzpp. in Tafel 1).



Eine Zuordnung von *cis*- und *trans*-Form kann vorerst nicht getroffen werden. Bei allen von uns durchgeführten Hydrierungen des Lactons VII wurde stets nur eine der beiden möglichen stereoisomeren Säuren I gefunden.

Tafel 1.

	Säure I	Keton II	Oxim von II
Schmelzpp. der Verbindungen von Hewett ¹⁾	138–139°	152–153°	191–192°
Schmelzpp. unserer Verbindungen	140–140.5°	107°	199–200.5°

Entsprechend ihrer Konstitution hat unsere Säure I im UV eine Absorptionsbande mit Maximum bei 262.5 m μ ($\epsilon = 605$), das Keton II dagegen analog dem α -Tetralon⁴⁾ Maxima der Absorption bei 250 und 294 m μ ($\epsilon = 11200$ bzw. 2150). Die UR-Spektren von I und II (fest, in KBr) weisen CO-Valenzschwingungsbanden der Carboxygruppe bei 5.90 μ (1697 cm⁻¹) bzw. der Carbonylgruppe bei 5.99 μ (1670 cm⁻¹) auf, ferner die den verschiedenen Benzolsubstitutionstypen entsprechenden γ -Schwingungen.

Die Umsetzung unseres Ketons II mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu einem Gemisch von 2-Methyl-2-oxy-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (III) und 2-Methyl-4a.9.10.10a-tetrahydro-3.4-benzphenanthren (IV), die durch Chromatographie an Aluminiumoxyd voneinander getrennt werden können. Das Carbinol III spaltet unter diesen Bedingungen Wasser ab und geht dabei z. Tl. in IV über. Die Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs IV sowie des Carbinols III mit Platinkohle bei 280–300° führt schließlich zum 2-Methyl-3.4-benzphenanthren (V), das außer durch sein Pikrat auch noch durch sein Trinitrobenzolat charakterisiert wurde.

Die Hauptabsorptionsbande des Kohlenwasserstoffs IV liegt ähnlich wie beim 1.2-Dihydro-naphthalin⁹⁾ um 265 m μ (Doppelmaximum 265 und 270 m μ , $\epsilon = 7650$ bzw. 7400

⁹⁾ 1.2-Dihydro-naphthalin: $\lambda_{\max}^{\text{Hexan}}$ 262 und 296 m μ , $\epsilon = 10200$ bzw. 480. R. A. Morton u. A. J. A. de Gouveia, J. chem. Soc. [London] 1934, 916.

in Äthanol). Das UV-Spektrum¹⁰⁾ und das UR-Spektrum¹¹⁾ des 2-Methyl-3,4-benzphenanthrens stimmen mit den in der Literatur angegebenen Spektren überein. Das UR-Spektrum (fest, in KBr) zeigt alle zu erwartenden γ -Schwingungsbanden¹²⁾: bei $13.45\ \mu$ ($744\ \text{cm}^{-1}$) für den Substitutionstyp 1.2, bei $12.32\ \mu$ ($812\ \text{cm}^{-1}$) für den Typ 1.2.3.4 und bei $11.34\ \mu$ ($882\ \text{cm}^{-1}$) für den Typ 1.2.3.4.5.

III. Zur Darstellung der Tetralon-(1)-essigsäure-(2)

Die Darstellung dieser Säure erfolgte auf dem in der Literatur angegebenen Wege aus dem nach der Methode von W. Treibs¹³⁾ leicht zugänglichen α -Tetralon: \rightarrow Tetralon-(1)-glyoxylsäureester-(2) \rightarrow Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)¹⁴⁾ \rightarrow Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigester-(2) \rightarrow Tetralon-(1)-essigsäure-(2)¹⁵⁾. Die nach den angegebenen Vorschriften durchgeführten Reaktionen liefern zum Teil unbefriedigende Ausbeuten; es wurden daher sämtliche Reaktionsschritte durchgearbeitet, und durch Änderung der Versuchsbedingungen oder der Methoden konnte bei allen Reaktionen eine Erhöhung der Ausbeute erreicht werden.

Die Einzelheiten sind aus dem Versuchsteil zu ersehen, die wichtigsten Punkte seien aber kurz hervorgehoben:

1. Die Ausbeute bei der thermischen Zersetzung von Tetralon-glyoxylsäureester zu Tetralon-carbonester läßt sich durch Zusatz von Glaspulver¹⁶⁾ auf 67% steigern.

Für den Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2) ergibt sich aus den UR-Spektren (s. Versuchsteil), daß er sowohl in reiner flüssiger Form als auch in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung teils in der Keto-Form und teils in der Enol-Form vorliegt. Ein Teil der Enol-Form ist chelatisiert. Der kristallisierte Ester soll dagegen in der reinen Enol-Form vorliegen (Bromtitration¹⁴⁾).

2. Der Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigester-(2) läßt sich entgegen den Angaben der Literatur¹⁵⁾ unzersetzt destillieren.

3. Die beschriebene¹⁵⁾ wäßrig-alkalische Verseifung des Tetralon-carbonsäureester-essigesters zu Tetralon-(1)-essigsäure-(2), sowie auch die methanolisch- oder äthanolisch-alkalische Verseifung ergeben stets in schlechter Ausbeute ein Reaktionsprodukt, das sich nur schwierig und unter großen Verlusten reinigen läßt. Gute Ausbeuten (78.5% d.Th.) werden dagegen durch 7stdg. Verseifung mit Eisessig-Salzsäure erhalten. Wird diese saure Verseifung nach 1 Stde. schon abgebrochen, so ergibt die Aufarbeitung Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigsäure-(2), die auch bei unvollständiger alkalischer Verseifung erhalten wird. Alkalische Verseifung dieser Estersäure in Methanol liefert die Tetralon-(1)-essigsäure-(2).

Herrn Professor Dr. A. Butenandt danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. U. Schiedt sind wir zu Dank verpflichtet für die Diskussion der UR-Spektren. Fräulein Dipl.-Phys. G. Fahrner und Herrn Dipl.-Chem. W. Wenzel danken wir für die Aufnahme der UR- bzw. UV-Spektren.

¹⁰⁾ Literatur s. Fußnote 7).

¹¹⁾ S. F. D. Orr u. H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1950, 218.

¹²⁾ H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

¹³⁾ W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring u. H. Röder, Chem. Ber. 86, 616 [1953].

¹⁴⁾ W. Hüchel u. E. Goth, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1288 [1924].

¹⁵⁾ H. Berge, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1285 [1930].

¹⁶⁾ W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. 62, 824 [1940].

Beschreibung der Versuche

Die UR-Spektren¹⁷⁾ wurden mit dem selbstregistrierenden UR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21, die UV-Spektren mit dem Beckman-Spektrophotometer DU aufgenommen. Die Analysen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach (Oberfranken) durchgeführt. Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert.

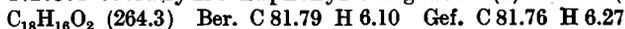
1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lacton (VII): Zu einer Grignard-Lösung aus 5.7 g (3.8 ccm) Brombenzol und 0.89 g Magnesium in Äther ließ man sehr schnell eine Lösung von 1.87 g Tetralon-(1)-essigsäure-(2) (VI) in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen (Mol.-Verh. 1:4). Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann in Eiswasser gegossen, mit verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$, dann mit $2n\text{NaOH}$ ausgeschüttelt.

Es wurden gefunden: 0.64 g Neutralanteile in der äther. Lösung nach dem Abdampfen des Äthers, die teilweise kristallisierten.

Die Sodalösung und die Natronlauge-Lösung wurden angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers:

0.18 g saure Anteile im Natronlauge-Auszug, diese rochen stark nach Naphthol und wurden verworfen;

1.74 g saure Anteile im Soda-Auszug, welche beim Anspritzen mit Aceton sehr gut kristallisierten. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Aceton 0.62 g wohl ausgebildete, farblose Würfel vom Schmp. $180.5-181^\circ$ (25.6% d.Th.): 1-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2)-lacton (VII).

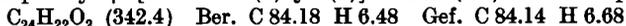


Die Mutterlaugen dieser Fraktion enthielten nicht umgesetzte Tetralonessigsäure.

UR-Spektrum (fest in KBr, Abbild. 2): $\lambda_{\nu(\text{Lact.})} = 5.65 \mu$ (1770 cm^{-1})

UV-Spektrum (Abbild. 1): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}} = 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 630$).

Die oben erwähnten krist. Anteile der Neutralfraktion ergaben nach Verreiben mit Aceton, Abfiltrieren des Kristallisats und Umlösen aus Methanol oder Aceton/Methanol α -Oxy- α , α -diphenyl- β -[tetralon-(1)-yl-(2)]-äthan (IX) vom Schmp. $168-170^\circ$.



UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{OH})} 2.90 \mu$ (3448 cm^{-1}), $\lambda_{\nu(\text{CO})} 5.99 \mu$ (1669 cm^{-1}), $\lambda_{\nu} 13.42 \mu$ (745 cm^{-1}) und Dublett 14.29μ (700 cm^{-1}) bzw. 14.15μ (692 cm^{-1}).

Wasserabspaltung: 65 mg dieses Stoffes wurden mit 700 mg KHSO_4 1 Stde. auf 220° erhitzt. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und ergab nach dem Abdampfen des Äthers 60.5 mg eines dunkelbraunen Öles, das, in Benzin mit wenig Kohlenstofftetrachlorid gelöst, an Aluminiumoxyd (Woelm neutral) chromatographiert wurde. Es wurden mit je 4 ccm Lösungsmittel eluiert:

1	Benzin	5.9 mg	Öl
2	"	6.1 mg	"
3	"	4.6 mg	"
4	"	2.0 mg	"
5	Benzin/Tetra 10:1	2.5 mg	"
6	Tetra	1.9 mg	Kristallisat
7	Benzin/Benzol 1:1	1.6 mg	"
8	Benzol	2.7 mg	Öl.

Nach 4 Tagen waren in Frakt. 6 und 7 einige kleine Kriställchen. Der krist. Stoff schmolz bei 153° (XII); wegen Substanzmangel konnte keine Analyse angefertigt werden.

UV-Spektrum (Abbild. 4): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}}$ 253 m μ ($\epsilon = 27600$) und
290 m μ ($\epsilon = 3500$)

¹⁷⁾ Zur Technik der Aufnahme von UR-Spektren in festem Zustand, gepreßt in KBr, vergl.: U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; U. Schiedt, Z. Naturforsch. 8b, 66 [1953].

Chromatographie der Neutralanteile: Die nicht kristallisierenden, von mehreren Reaktionen gesammelten Nebenprodukte aus der Grignard-Reaktion (9.42 g, nach Abtrennung von IX durch Kristallisation, s. o.) wurden flüssig auf eine mit Benzin eingeschlammte Säule von Aluminiumoxyd gegeben. Es wurden zonenweise (je 100–150 cm) eluiert:

1	Benzin	...	1.076 g	Kristallinat	8	Benzol	0.632 g	Öl
2	"	...	1.036 g	"	9	"	...	0.379 g	"
3	"	...	0.223 g	"	10	Benzol/Aceton 1:1		0.138 g	"
4	"	...	1.516 g	"	11	Benzol/Aceton 1:1		1.070 g	Kristallinat
5	Benzin/Tetra	10:1	0.379 g	Öl	12	Aceton	0.259 g	Öl
6	Benzin/Benzol	3:1	0.282 g	"	13	Methanol	...	1.265 g	"
7	Benzol	...	0.081 g	"	14	"	...	0.101 g	"

Aus Frakt. 1 und 2 kristallisierte ein Stoff aus mit dem Schmp. 70°, der sich als Diphenyl erwies (umgelöst aus Methanol).

Aus Frakt. 3 und 4 kristallisierte ein Stoff mit dem Schmp. 80–84°, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 90.5–91.5° schmolz: ω -[Tetralon-(1)-yl-(2)]-acetophenon (VIII).



UR-Spektrum (fest in KBr s. Abbild. 3): $\lambda_{\nu(\text{CO})} = 5.94 \mu$ (1684 cm^{-1})

UV-Spektrum (in Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 247.5 \mu$ ($\epsilon = 27200$)
 $= 287.5 \mu$ ($\epsilon = 2690$)

Aus Frakt. 11 kristallisierte nach dem Anspritzen mit Äthanol eine Substanz mit dem Schmp. 175–180°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton hatte sie einen Schmp. von 182.5–184°, α -Oxy- α . α -diphenyl- β -[1-oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-äthan (X).



UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(\text{OH})} = 3.00 \mu$ (3219 cm^{-1})

UV-Spektrum (Abbild. 6): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alf.}} = 260 \mu$ ($\epsilon = 863$) und 265μ ($\epsilon = 798$)

ω -[1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthyl-(2)]-acetophenon (XI): 660 mg Lacton der 1-Phenyl-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (VII), in 25 cm absol. Tetrahydrofuran gelöst, wurden rasch zu einer siedenden Grignard-Lösung, bereitet aus 250 mg Magnesium und 2 g Brombenzol, zugegeben. Anschließend wurde noch 3 Stdn. im Sieden gehalten. Dann wurde mit Eis/Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mehrfach mit $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ ausgeschüttelt. Die Aufarbeitung des Soda-Auszuges ergab:

0.02 g saure Anteile = nicht umgesetztes Lacton.

Im Äther-Auszug wurden gefunden:

1.4 g Neutralanteile, die nicht kristallisierten. Sie wurden in 1–2 cm Benzol gelöst und an 5 g Aluminiumoxyd (Woelm neutral) chromatographiert. Es wurden mit je 10 cm Lösungsmittel eluiert:

1	Benzin	0.0 mg
2	"	16.6 mg
3	"	737.2 mg
4	"	189.7 mg
5	"	23.5 mg
6	Benzin/Benzol	2:1	12.0 mg
7	"	" 1:1	9.4 mg
8	"	" 1:1	14.4 mg
9	Benzol	4.3 mg
10	Benzol/Aceton	32.0 mg
11	Aceton	5.6 mg
12	Methanol	6.6 mg
13	"	2.0 mg
14	"	4.5 mg

1057.8 mg.

Da alle diese Fraktionen nicht kristallisierten, wurden die Frakt. 3 und 4 zusammen noch einmal chromatographiert:

1	Benzin/Tetra	10:1	276.7 mg	Kristallinat
2	„	„	296.0 mg	„
3	Benzin	10:7	150.3 mg	„
4	„	„	5.9 mg	Öl
5	„	„	3.9 mg	„

Die Frakt. 1, 2 und 3 kristallisierten und ergaben nach dem Umkristallisieren aus Aceton oder Alkohol ω -[1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthyl-(2)]-acetophenon (XI) vom Schmp. 122.5–123°.

$C_{24}H_{20}O$ (324.4) Ber. C 88.86 H 6.21 Gef. C 88.83 H 6.41

UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(CO)} = 5.97 \mu$ (1678 cm^{-1})

λ (Phenyl Konj. CO) = 6.28 μ (1592 cm^{-1}) und 6.35 μ (1575 cm^{-1})

UV-Spektrum (Abbild. 5): $\lambda_{max}^{Alk.}$ 245 $m\mu$ ($\epsilon = 17800$), 270 $m\mu$ (15080) und 312.5 $m\mu$ (736).

1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (I): 640 mg Lacton der 1-Phenyl-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (VII) wurden in Eisessig gelöst und mit vorhydriertem Palladium(II)oxyd als Katalysator 6 Stdn. hydriert, die letzten 3 Stdn. wurde schwach geheizt. Die Wasserstoffaufnahme entsprach der theoretisch berechneten Menge. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurden 620 mg 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (I) vom Schmp. 140–140.5° erhalten. In der Mutterlauge befand sich weitere Säure. Ausb. an reiner hydrierter Säure 96% d.Theorie.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.18 H 6.81 Gef. C 81.16 H 6.83

UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(COOH)} = 5.90 \mu$ (1697 cm^{-1})

UV-Spektrum: $\lambda_{max}^{Alk.} = 262.5 m\mu$ ($\epsilon = 605$).

2-Oxo-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (II): 540 mg 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-essigsäure-(2) (I) wurden in 20 ccm thiophenfreiem absol. Benzol gelöst und mit 1 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 1½ stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung auf 0° abgekühlt. Dann wurden 2 ccm Zinn(IV)-chlorid in 6 ccm thiophenfreiem Benzol zugegeben und 50 Min. bei 0° stehengelassen. Nun wurde mit Eis/Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 2n NaOH ausgeschüttelt. Als Neutralrückstand wurden nach dem Abdestillieren des Äthers 510 mg eines Öles erhalten, das am nächsten Tage teilweise kristallisiert war (Rohausb. 100% d.Th.).

Zur Reinigung wurde das rohe Reaktionsprodukt an Aluminiumoxyd (Brockmann) in Benzinlösung chromatographiert. Das gesuchte Produkt fand sich in den Benzin/Benzol-Fractionen:

1	Benzin	0.0 mg
2	Benzin/Benzol 1:1	43.3 mg Kristallinat
3	„	196.8 mg „
4	„	231.8 mg „
5	„	30.4 mg „

Frakt. 3 und 4 wurden gemeinsam zweimal aus Aceton unkristallisiert und lieferten 2-Oxo-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (II) vom Schmp. 107°.

$C_{18}H_{16}O$ (248.3) Ber. C 87.07 H 6.50 Gef. C 86.85 H 6.43

UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\nu(CO)} = 5.99 \mu$ (1670 cm^{-1})

UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} 250 $m\mu$ ($\epsilon = 11200$) und 294 $m\mu$ ($\epsilon = 2150$).

Oxim: 280 mg Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in einer kleinen, trockenen Reibschale mit 400 mg wasserfreiem, frisch geschmolzenem Natriumacetat unter Zusatz von einem Tropfen Wasser verrieben. Der entstandene Brei wurde mit einigen Tropfen absol. Alkohols versetzt und das Ganze vom entstandenen Natriumchlorid schnell abgesaugt. Zum Filtrat wurden 102 mg Keton VIII, in wenig absol. Alkohol gelöst, gegeben und die Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach

dem Abdampfen des Alkohols feine, farblose Nadeln vom Schmp. 196.5–200°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 199–200.5°.

$C_{18}H_{17}ON$ (263.3) Ber. N 5.33 Gef. N 5.38

2-Methyl-4a.9.10.10a-tetrahydro-3.4-benzphenanthren (IV): Eine Lösung von 200 mg 2-Oxo-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (II) in 5 ccm absol. Benzol wurde auf einmal zu einer Grignard-Lösung, die aus 100 mg Magnesium (5facher Überschuß) und 1 ccm Methyljodid in 5 ccm absol. Äther hergestellt war, hinzugegeben. Es wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, dann mit Eis/Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdstillieren des Äthers verblieben 180 mg Öl von gelbbrauner Farbe.

Dieses wurde in der Wärme mit Benzin und sehr wenig Benzol gelöst und nach dem Abkühlen an Aluminiumoxyd (Woelm neutral Akt. 1) chromatographiert. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes lief bereits mit dem aufgetragenen Lösungsmittel durch die Säule:

1	Benzin	132.9 mg	Kristallisat
2	„	5.9 mg	Öl
3	„	0.7 mg	„
4	Benzin/Benzol	3:1	0.5 mg	„
5	„	2:1	1.5 mg	„
6	„	1:1	2.4 mg	„
7	Benzol	5.3 mg	„
8	Benzol/Aceton	4:1	42.3 mg	Kristallisat
9	„	1:1	0.5 mg	Öl

Sowohl Frakt. 1 als auch 8 kristallisierten sehr gut beim Anspritzen mit Aceton.

Frakt. 1 ergab nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton 2-Methyl-4a.9.10.10a-tetrahydro-3.4-benzphenanthren (IV) in farblosen Prismen vom Schmp. 86–87°.

$C_{18}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.53 H 7.53

UR-Spektrum (fest in KBr): $\lambda_{\gamma} = 13.12 \mu$ (763 cm^{-1}), 13.39μ (747 cm^{-1}) und 13.55μ (739 cm^{-1})

UV-Spektrum (in Äthanol): $\lambda_{\text{max}} 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7650$) und $270 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7400$).

Die aus Frakt. 8 erhaltenen Kristalle wurden aus Cyclohexan umkristallisiert; sie wiesen einen Schmp. von 98–101° auf. Beim erneuten Umkristallisieren sank der Schmelzpunkt, was wohl auf teilweiser spontaner Wasserabspaltung des 2-Methyl-2-oxy-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthrens (III), um welchen Stoff es sich hier zweifellos handelte, während des Umkristallisierens beruhte. Der Stoff spaltete beim Chromatographieren über Aluminiumoxyd teilweise Wasser ab zum oben beschriebenen Kohlenwasserstoff XV.

Gesamtausbeute der Reaktion an Kohlenwasserstoff und Carbinol ca. 90% d. Theorie.

2-Methyl-3.4-benzphenanthren (V): Die Mutterlaugen (100 mg) von 2-Methyl-4a.9.10.10a-tetrahydro-3.4-benzphenanthren (IV) und von 2-Methyl-2-oxy-1.2.4a.9.10.10a-hexahydro-3.4-benzphenanthren (III) wurden mit 30 mg Platin-Kohle 50 Min. bei 280–300° unter Kohlendioxyd dehydriert. Als Rohprodukt wurden 82 mg eines dunkelbraunen Öles erhalten, das in ca. 10 ccm Benzin + 5 Tropfen Benzol gelöst und an 2 g Aluminiumoxyd (Woelm neutral Akt. 1) chromatographiert wurde:

1	Benzin	54.9 mg	Öl
2	„	15.2 mg	Kristallisat
3	„	5.6 mg	„
4	„	1.2 mg	Öl
5	Benzin/Benzol	5.5 mg	„

Frakt. 1 und 2 wurden gemeinsam noch einmal chromatographiert:

1	Benzin	9.4 mg	Öl
2	„	40.3 mg	Kristallisat
3	„	6.4 mg	„
4	„	1.0 mg	Öl

Frakt. 2 schmolz nach dem Umlösen aus Aceton bei 68–69°: 2-Methyl-3.4-benzphenanthren (V).

Die nicht kristallisierenden Fraktionen wurden noch einmal dehydriert. Es wurden nach dem Chromatographieren teils kristallisierende, teils nicht kristallisierende Fraktionen erhalten. Aus den nicht kristallisierenden Fraktionen konnten über das Trinitrobenzol oder Pikrat weitere Anteile an krist. Kohlenwasserstoff vom Schmp. 70–70.5° erhalten werden.

Trinitrobenzol: 55 mg des Kohlenwasserstoffs V vom Schmp. 68–69° wurden mit 48.4 mg Trinitrobenzol in Benzol-Lösung zusammengegeben. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin goldgelbe, in Büschel auskristallisierende, feine, glänzende Nadeln, Schmp. 143–145° (145° Kofler-Heizbank). Insgesamt 35.1 mg reines krist. Trinitrobenzol (34% d.Th.).

$C_9H_{14} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (455.4) Ber. C 65.91 H 3.76 N 9.22 Gef. C 66.01 H 3.95 N 9.01

Pikrat: 20.4 mg des Kohlenwasserstoffs V vom Schmp. 68–69°, in ganz wenig Benzol gelöst, und 19.3 mg Pikrinsäure, in ganz wenig Benzol gelöst, wurden zusammengegeben. Es entstand das zinnoberrote Pikrat; verlangter Schmp. 132.5–133.5°, gefunden nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 133–134°. Insgesamt 18.9 mg reines krist. Pikrat (48% d.Th.).

Spaltung des Trinitrobenzols: 28.4 mg Trinitrobenzol vom Schmp. 143 bis 145° wurden an der 80fachen Menge Aluminiumoxyd (Woelm sauer) zerlegt, indem sie in ganz wenig Benzol gelöst auf die Säule aufgetragen wurden. Es wurden mit je 4 cm Lösungsmittel eluiert:

1	Benzin	0.9 mg	Öl
2	"	9.8 mg	Kristallit
3	"	0.1 mg	"
4	"	0.1 mg	"
5	Benzin/Tetra	3:1	0.1 mg	"
6	" "	1:1	0.3 mg	"
7	Tetra	0.7 mg	"
8	"	1.1 mg	"
9	"	}	Trinitrobenzol + Trinitrobenzol.	
10	"			

Frakt. 2 wurde aus Alkohol umkristallisiert und ergab den reinen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 70–70.5°, 2-Methyl-3.4-benzphenanthren (V).

$C_{19}H_{14}$ (242.3) Ber. C 94.17 H 5.83 Gef. C 94.00 H 5.81

UR-Spektrum (fest in KBr): λ_{γ} 13.45 μ (744 cm^{-1}), 12.32 μ (812 cm^{-1}) und 11.34 μ (882 cm^{-1}).

Spaltung des Pikrats: 18.9 mg Pikrat vom Schmp. 133–134° wurden an 1 g Aluminiumoxyd (Woelm sauer) zerlegt. Das Pikrat wurde, in wenig Benzol gelöst, auf die Säule gegeben, und es wurde mit Benzin eluiert. Umlösen des Rückstandes dieses Eluates ergab auch 2-Methyl-3.4-benzphenanthren vom Schmp. 70–70.5°.

Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2): 12.05 g Natrium wurden in 172 ccm absol. Alkohol gelöst, dann wurden 29 ccm absol. Benzol zugegeben und Alkohol und Benzol i. Vak. unter Ausschluß von Feuchtigkeit abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 100° getrocknet. Zum trockenen Äthylat wurde eine Lösung von 48.8 g α -Tetralon und 86 ccm Oxalsäure-diäthylester in 215 ccm absol. Benzol zugegeben. Am anderen Tage wurde die erstarrte Mischung mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert.

Der Ätherauszug wurde mit 2n NaOH mehrfach ausgeschüttelt. Die vereinigten Natronlauge-Auszüge wurden angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde 2 Stdn. über Calciumchlorid getrocknet, dann der Äther, die letzten Reste i. Vak., abdestilliert. Der Rückstand bestand aus 70 g Tetralon-(1)-glyoxylsäureester-(2) (85% d.Th.). Trocken und gut verschlossen war er mehrere Tage haltbar.

Der rohe Glyoxylester wurde in einem geräumigen Claisen-Kolben – der so geneigt war, daß das angesetzte Rohr als Rückflußkühler wirkte – i. Vak. unter Zusatz von 2 g Glaspulver¹⁶⁾ decarboxyliert. Die Operation wurde im Luftbad ausgeführt bei einer Temperatur von 160–180°, sie war nach 30–40 Min. beendet (längere Dauer setzt die Ausbeute herab, wie bei anderen Versuchen festgestellt wurde). Anschließend wurde die

Vak.-Apparatur in Normalstellung gebracht, die Luftbadtemperatur auf 195–210° gehalten und der entstandene Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)] schnell überdestilliert. Dabei ging die Hauptmenge (43 ccm) von 170–182° über. Der Vorlauf ab 150° wurde gemeinsam mit dem Nachlauf noch einmal destilliert, was nun langsam geschah. Die vereinigten Hauptfraktionen wurden rektifiziert: Ausb. 48 g, Sdp.₁₂ 176–180° (67% d. Th., bez. auf eingesetztes α -Tetralon; 77.5% d. Th., bez. auf den rohen Glyoxylsäureester).

In einem anderen Versuch wurde die Decarboxylierung des Glyoxylsäure-esters ohne Zusatz von Glaspulver vorgenommen; die Ausbeute betrug nur 34.8% d. Theorie.

Der reine Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2) ist wasserhell und hält sich ohne Verfärbung; bei längerem Aufbewahren erstarrt er in langen, derben Spießen.

UR-Spektrum (reiner Stoff, ölig zwischen 2 KBr-Scheiben):

$\lambda_{\nu}(\text{COOR}) = 5.76 \mu$ (1739 cm^{-1}); $\lambda_{\nu}(\text{COOR}_{\text{chel}}) = 6.41 \mu$ (1567 cm^{-1})

$\lambda_{\nu}(\text{CO}) = 5.95 \mu$ (1683 cm^{-1}); $\lambda_{\nu}(\text{COOR}_{\text{konj.}}) = 6.10 \mu$ (1640 cm^{-1}) und = 6.20 μ (1614 cm^{-1})

UR-Spektrum (in CCl_4):

$\lambda_{\nu}(\text{COOR}) = 5.76 \mu$ (1739 cm^{-1}); $\lambda_{\nu}(\text{COOR}_{\text{chel}}) = 6.40 \mu$ (1564 cm^{-1})

$\lambda_{\nu}(\text{CO}) = 5.94 \mu$ (1685 cm^{-1}); $\lambda_{\nu}(\text{COOR}_{\text{konj.}}) = 6.1 \mu$ (1640 cm^{-1})

Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigester-(2): Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von H. Bergs¹⁵). Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte die Hauptmenge ohne Zersetzung bei 222°/10 Torr (Luftbadtemperatur 270–275°). Aus 41 g Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2) wurden 41 g Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigester-(2) erhalten (71.5% d. Th., in einem anderen Versuch betrug die Ausb. 79% d. Th.). Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die Destillation portionsweise vorzunehmen.

UR-Spektrum (in CCl_4): $\lambda_{\nu}(\text{COOR})$ 5.80 μ (1726 cm^{-1}), $\nu(\text{CO})$ 5.93 μ (1688 cm^{-1}).

Tetralon-(1)-essigsäure-(2): 38 g des reinen Di-esters (s. vorstehend) wurden mit 250 ccm Eisessig und 130 ccm konz. HCl 7 Stdn. am Rückflüßkühler verseift. Dabei wurden stündlich je 5 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Das Reaktionsgemisch befand sich ständig in lebhaftem Sieden.

Nach dem Erkalten wurden Eisessig und Salzsäure i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und nacheinander mit Hydrogencarbonatlösung, 2 n Na_2CO_3 und 2 n NaOH ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge wurden angesäuert, mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers:

0.33 g Säure im Hydrogencarbonat-Auszug 0.05 g Säure im Natronlauge-Auszug

21.0 g „ „ Soda-Auszug Unverseiftes: 3.08 g

Die sauren Rückstände aus den Hydrogencarbonat- und Sodaauszügen (83.5% d. Th.) wurden fein gepulvert trocken auf eine Nutsche gegeben und einmal mit Benzol gewaschen, dann trocken gesaugt: 20 g Tetralon-(1)-essigsäure-(2), Schmp. 104–109° (in einem Fall 107–109°). Nach dem Umkristallisieren, zuerst aus Aceton, dann aus Methyläthylketon Schmp. 110°; farblose, gut ausgebildete Kristalle.

Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester-essigsäure-(2): 4 g Tetralon-(1)-carbonsäureester-(2)-essigester-(2) (Rohprodukt) wurden durch 1stdg. Kochen mit 60 ccm Eisessig und 30 ccm konz. Salzsäure verseift; dann wurden Eisessig und Salzsäure weitgehend i. Vak. abdestilliert, der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mehrfach mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische wäßr. Lösung ergab beim Ansäuern ein Kristallinat, das getrocknet (0.8 g) und aus Benzol umgelöst einen Schmp. von 130–131° zeigte: Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester-(2)-essigsäure-(2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (276.3) Ber. C 65.25 H 5.84 Äquiv.-Gew. 276.3

Gef. C 65.65 H 5.92 Äquiv.-Gew. 267, 271

Verseifung: 197 mg Estersäure wurden mit 5 ccm 1.5 n methylalkohol. KOH 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach kurzer Zeit ein Salz ausfiel. Die gesamte Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und angesäuert. Die Tetralon-(1)-essigsäure-(2) fiel dabei zuerst ölig aus, kristallisierte aber nach einiger Zeit. Schmp. und Misch-Schmp. 108–109°; nach Umlösen aus verd. Aceton 108–109°.