

Analysen und Molekulargewichte: Die C- und H-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium A. BERNHARDT (Max-Planck-Institut, Mülheim-Ruhr) durchgeführt. Cl- und S-Bestimmungen haben wir durch Verbrennung in der Wurzschmitt-Bombe ausgeführt. — Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Die *Raman-Spektren* der in Aceton gelösten Produkte wurden mit der Einrichtung der Firma HILGER & WATTS aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Hg e-Linie (4358 Å) angeregt; als Filterflüssigkeit diente eine gesättigte NaNO₂-Lösung.

Zur Identifizierung der OH-Valenzfrequenzen wurde zwecks Ausschaltung der im gleichen Gebiet vorhandenen Quecksilberlinien ein Filterhäutchen auf die Küvette aufgebracht. Die Filterlösung wurde bereitet durch Auflösen von einigen mg „Astra Blau“ (BAYER, Leverkusen) in einer Lösung von 5 g Kollodiumwolle in 50 ccm Essigsäure-äthylester und 30 ccm Butanol. In diese Lösung wurde die Raman-Küvette kurz getaucht. Durch Verdunsten des Lösungsmittels schied sich nach etwa 5 Min. Trocknung an der Luft an der Küvette ein fest sitzendes, durchsichtiges Filterhäutchen ab. Das Häutchen wurde mit einer Klinge vom planparallelen Austrittsfenster entfernt, so daß nur das Erregerlicht, nicht aber das Raman-Licht ausgefiltert wurde¹³⁾. Der Farbstoff muß bei der Belichtung nach etwa 1–2 Stdn. erneuert werden. — Diese Anordnung hatte sich bei Probeaufnahmen am Wasser bewährt. Unsere Aufnahmebedingungen reichten aber nicht aus, wie schon oben angegeben, um die OH-Frequenzen unserer Produkte sichtbar zu machen.

¹³⁾ Vgl. F. FEHÉR, *Angew. Chem.* **61**, 334 [1949].

EMIL BUCHTA und HELMUT BAYER¹⁾

Über eine Darstellung des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen
(Eingegangen am 7. November 1957)

β-Phenäthyl-malonsäure-diäthylester wird partiell verseift und die rohe Malonestersäure über das Säurechlorid mit Zinntetrachlorid zum Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester cyclisiert.

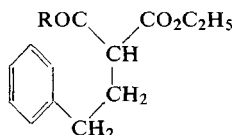
Der Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (II) hat in der synthetischen organischen Chemie eine gewisse Bedeutung erlangt²⁾. Man gewinnt ihn durch Kondensation von α-Tetralon mit Oxalsäure-diäthylester und spaltet aus dem gebildeten Glyoxylsäureester Kohlenoxyd ab³⁾.

¹⁾ Aus der Dissertat. H. BAYER, Univ. Erlangen 1952.

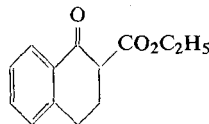
²⁾ Vgl. z. B. H. BERGS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 1285 [1930]; H. DANNENBERG und S. LÄUFER, *Chem. Ber.* **87**, 733 [1954].

³⁾ W. HÜCKEL und E. GOTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1285 [1924].

Wir berichten über ein neues Darstellungsverfahren für II. Der Gedanke war, die durch Halbverseifung von β -Phenäthyl-malonsäure-diäthylester (Ia) resultierende Malonestersäure Ib über das Säurechlorid Ic in II überzuführen. Das Gelingen dieser Reaktionsfolge war keineswegs sicher, da die Verbindungen Ib und Ic — wenn überhaupt darstellbar — nicht allzu beständig sein würden. Durch vorsichtiges Arbeiten war es möglich, den Ester in guter Ausbeute zu erhalten. Er wurde charakterisiert durch sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und durch das mit Hydrazinhydrat gebildete Pyrazolonderivat.



Ia: R = OC₂H₅; Ib: R = OH; Ic: R = Cl



II

Bei der Aufarbeitung von II isolierten wir als Nebenprodukt in geringer Menge die rohe Tetralon-(1)-carbonsäure-(2), welche mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin unter Decarboxylierung das α -Tetralon-2,4-dinitro-phenylhydrazon gab.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

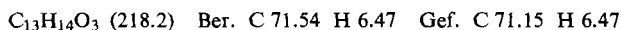
β -Phenäthyl-malonsäure-monoäthylester (Ib), roh: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr ließ man zu einer Lösung von 30 g Ia in 100 ccm absol. Äthanol unter Rühren 6,8 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm absol. Äthanol innerhalb einer Stde. zutropfen. Anschließend wurde noch 4 Stdn. gerührt, das Äthanol i. Vak. bei einer Badtemperatur nicht über 20–30° abdestilliert und die letzten Reste des Lösungsmittels bei 0,5 Torr entfernt. Das zurückgebliebene dicke ölige Kaliumsalz konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde mit Wasser und etwas verd. Natriumcarbonatlösung über-gossen, wobei es bis auf einen geringen Rest in Lösung ging. Aus dieser Lösung wurde mit halbkonz. Salzsäure ein Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen und mit Na₂SO₄ getrocknet wurde. Beim Verdampfen des Äthers, zuletzt i. Vak., blieben 20 g Ib als helles, dickes Öl zurück. Da beim Destillieren im Siedebereich 135–145° bei 1,6–1,7 Torr Decarboxylierung eintrat, wurde die rohe Substanz weiterverarbeitet.

Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (II): In einen 250-ccm-Rundkolben wurden 50 ccm absol. Äther, 9,5 ccm frisch destilliertes Thionylchlorid und 10 Tropfen reines Pyridin gegeben. Innerhalb von 5 Min. fügte man die Lösung von 18,5 g Ib in 20 ccm absol. Äther unter Umschwenken tropfenweise zu, verschloß den Kolben mit einem Ätzkalirohr und ließ 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Dann erwärmte man noch 20 Min. im Wasserbad von 30 bis 40° und destillierte anschließend den Äther i. Vak. ab. Man setzte 2 ccm Benzol zu, destillierte dies i. Vak. ab und wiederholte diese Operation noch einmal. Zuletzt gab man den Kolben noch 20 Min. an die Ölpumpe bei 1,5 Torr und einer Badtemperatur von 30–40°, wobei das schwach gelblich gefärbte ölige Säurechlorid Ic (etwa 20 g) zurückblieb. Wegen seiner Unbeständigkeit wurde es nicht destilliert, sondern roh weiterverarbeitet. Es wurde mit 200 ccm trockenem thiophenfreiem Benzol in einen 500-ccm-Schliffkolben gespült und dieser in einer Kältemischung so lange gekühlt, bis das Benzol zu erstarren begann. Alsdann wurde die Lösung von 21,5 g wasserfreiem SnCl₄ in 40 ccm thiophenfreiem Benzol unter Umschütteln

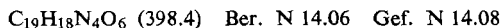
4) R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. **85**, 826 [1952].

auf einmal zugegeben und der Kolben gut verschlossen. Nach 14stdg. Aufbewahren bei 0° wurde das z. T. kristallisierte Benzol zum Schmelzen gebracht und der braungelbe Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gegossen, in dem sich 200 g gestoßenes Eis und 100 ccm konz. Salzsäure befanden. Durch kräftiges Schütteln brachte man alle festen Bestandteile in Lösung, entfernte die wäßr. Phase und schüttelte die Benzolschicht fünfmal mit Wasser aus, bis das Wasser neutral war. Beim anschließenden mehrmaligen Ausschütteln mit wenig Natriumcarbonatlösung wurden eine organische Schicht a) und eine wäßr. Schicht b) erhalten, die getrennt aufgearbeitet wurden.

a) wurde im Scheidetrichter mit Wasser neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei 30–40° i. Vak. entfernt. Bei der anschließenden Destillation erhielt man zwischen 139–141° bei 0.8 Torr bei wenig Vor- und Nachlauf ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen erstarrte. Ausb. 12.4 g (50 % bzw. 72.5 % d. Th., bezogen auf Ia bzw. Ib). Tief violettblaue FeCl₃-Reaktion.



2.4-Dinitro-phenylhydrazon von II: Orangerote Kristalle aus einem Äthanol/Butylacetat-Gemisch unter Zusatz einiger Tropfen Wasser; Schmp. 180°.



α-Tetralon-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Der Natriumcarbonatauszug b) wurde in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet und dann mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, wobei ein Öl ausfiel, das in den Äther ging. Die wäßr. Schicht wurde abgetrennt und die Ätherlösung so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ destillierte man das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von 10–20° i. Vak. ab. Es blieben 2 g eines hellbraunen Öls zurück, das in Natriumcarbonatlösung löslich war und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt werden konnte; es handelte sich um die Tetralon-(1)-carbonsäure-(2). Beim Versetzen einiger Tropfen des Öls in 1 ccm Äthanol mit einer *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung und leichtem Erwärmen schieden sich nach wenigen Min. dunkelrote feine Kristalle ab. Man saugte ab, löste sie in heißem Dioxan, filtrierte und versetzte noch heiß mit einigen Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit etwas Methanol gewaschen und 2 Stdn. bei 100° i. Vak. getrocknet. Dunkelrote kleine Kristalle vom Schmp. 252–254° (Kupferblock) [Lit.⁴): 250 bis 251.5° (Zers.); keine Schmp.-Erniedrigung mit einem Präparat anderer Herkunft.



1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-[naphtho-1'.2':3.4-pyrazolon-(5)]: 2.18 g II wurden in 3 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1 g *Hydrazinhydrat* versetzt und kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht war die Lösung zu einem Kristallbrei erstarrt, der abgesaugt, mit 1 ccm eiskaltem Äthanol kurz nachgewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 1.35 g (73 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus 20 ccm absol. Äthanol umkristallisiert und 1 Stde. bei 80°/0.4 Torr getrocknet. Schmp. 215–217° unter Gasentwicklung. Eine stark verd. Lösung der Substanz in Methanol färbte sich bei Zusatz eines Tropfens FeCl₃ intensiv rotbraun.

