

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Presidency-College,  
Calcutta

## Studien über Dehydrogenierung, I

Von Surash Chandra Sengupta<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 30. Mai 1938)

Die Methode der Dehydrogenierung mit Selen hat sich in den letzten Jahren für die Aufklärung der Konstitution komplizierter Naturprodukte sehr bewährt, besonders dann, wenn Abbaureaktionen nicht zum Ziele führten. Indessen wird der Erfolg der Reaktion durch den Eintritt von Nebenreaktionen kompliziert, als da sind: a) die gleichzeitige Abspaltung oder Wanderung von Atomgruppen, b) die Erweiterung der ursprünglich vorhandenen Ringsysteme und die Bildung neuer Ringe, c) die Aufspaltung der ursprünglichen Ringe zu einfacheren aromatischen Ringen.

Um das Verhalten von kompliziert gebauten Naturprodukten bei der Dehydrogenierung richtig beurteilen zu können, ist es von größter Bedeutung, einen allgemeinen Einblick in den Verlauf der Dehydrogenierungs-Reaktionen zu bekommen. Es wurde daher eine Anzahl von Untersuchungen durchgeführt, um Licht in das Verhalten einer Reihe von synthetischen mehrkernigen Verbindungen zu bringen. Zwei Gruppen von hydroaromatischen Substanzen wurden zu diesem Zweck der Dehydrogenierung mit Selen unterworfen: 1. carbocyclische Verbindungen, die eine gem. Dialkylgruppe enthalten und 2. Spirokohlenwasserstoffe mit Cyclopentan- und Cyclohexanringen.

In der vorliegenden Veröffentlichung wird die Synthese von 2,2-Dimethyl-, 2,2,7-Trimethyl- und 2,2-Diäthyltetralin

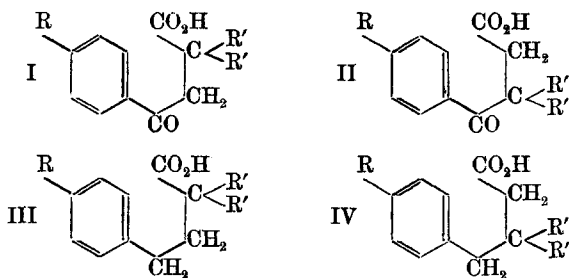
---

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von B. Rassow, Leipzig.

und ihr Verhalten bei der Dehydrogenierung mit Selen beschrieben.

Diese Tetraline erhält man sehr glatt auf folgendem Wege: Man kondensiert aromatische Kohlenwasserstoffe mit *as.* Diäthylbernsteinsäureanhydriden durch wasserfreies Aluminiumchlorid. Die dabei entstehenden Ketosäuren werden mit Zink und Salzsäure zu  $\gamma$ -Arylbuttersäuren reduziert; der Ringschluß erfolgt glatt durch 85%ige Schwefelsäure, und die Cyclomonoketone werden schließlich nach Clemmensen zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen reduziert.

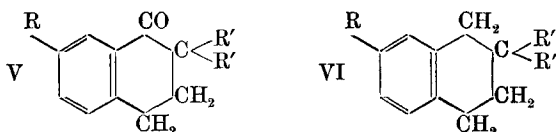
Das Anhydrid der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure liefert mit Benzol und  $\text{AlCl}_3$  eine Ketosäure, die als  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (Formel I;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Methyl}$ ) identifiziert wurde; nach Clemmensen erhielt man hieraus  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure (III;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Methyl}$ ); da deren Äthylester mit Oxalsäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat nicht reagiert, ist festgestellt, daß die  $\gamma$ -Arylbuttersäure die gem. Dimethylgruppe in  $\alpha, \alpha$ -Stellung und dementsprechend die Ketosäure die Formel I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Methyl}$ ) hat.



Dementsprechend besitzt die Ketosäure aus *as.* Dimethylbernsteinsäureanhydrid und Toluol die Formel der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(*p*-toluyl)-propionsäure (I;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Methyl}$ ) und die Säure aus Benzol und *as.* Diäthylbernsteinsäureanhydrid ist  $\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (I;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Äthyl}$ ). Die erstere liefert, nach Clemmensen reduziert,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(*p*-tolyl)-buttersäure (III;  $\text{R} = \text{R}' = \text{Methyl}$ ), die zweite  $\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure (III;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Äthyl}$ ).

$\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure und  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(*p*-tolyl)-buttersäure lieferten beim Ringschluß mittels

85%iger Schwefelsäure mit 82 und 85% Ausbeute 1-Keto-2,2-dimethyltetralin (V; R = H, R' = Methyl) und 1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin (V; R = R' = Methyl). Dagegen ergab  $\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure unter den gleichen Bedingungen nur 70% Ausbeute an 1-Keto-2,2-diäthyltetralin (V; R = H, R' = Äthyl); daraus ergibt sich der größere Einfluß der gem. Dimethylgruppe für die Bildung des Sechsrings gegenüber der gem. Diäthylgruppe.



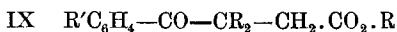
Die Ringketone 1-Keto-2,2-dimethyltetralin und 1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin lieferten weder Semicarbazone noch Phenylhydrazone, wohl aber beim Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Pyridin Oxime. Es macht sich hier die sterische Hinderung bemerkbar, die die gem. Dimethylgruppe auf die benachbarte Ketongruppe ausübt. Aus 1-Keto-2,2-diäthyltetralin war nicht einmal ein Oxim zu gewinnen.

Die drei Tetralone ließen sich nach Clemmensen in guter Ausbeute zu 2,2-Dimethyltetralin (VI; R = H, R' = Methyl), 2,2,7-Trimethyltetralin (VI; R = R' = Methyl) und 2,2-Diäthyltetralin (VI; R = H, R' = Äthyl) reduzieren.

Interessante Beobachtungen wurden bei den Versuchen gemacht, die Konstitution der Ketosäuren  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(p-toluyll)-propionsäure und  $\alpha, \alpha$ -Diäthylbenzoylpropionsäure durch direkte Synthese festzulegen. Der aus as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid hergestellte Halbesther hat zweifelsfrei die Konstitution VII. Das



zugehörige Säurechlorid (VIII) sollte bei der Kondensation mit Benzol und Toluol mittels  $\text{AlCl}_3$   $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\beta$ -benzoylpropionsäureester (IX; R' = H, R = Methyl) und  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\beta$ -(p-toluyll)-propionsäureester liefern. Indessen ergaben die bei der Friedel-Crafts-Synthese entstehenden Ester bei der



Verseifung Säuren, die mit denen von der Formel I aus as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid identisch waren, also die gem. Dialkyle in  $\alpha$ -Stellung besaßen. Da die Konstitution der von der as. Dimethylbernsteinsäure abstammenden Ketosäuren sicher festgestellt ist, liegt es nahe, das auffallende Verhalten des Ester-säurechlorids dadurch zu erklären, daß dieses durch Aluminiumchlorid in das Säureanhydrid übergeführt wird. Dann müßten aber bei der Friedel-Crafts-Reaktion die freien Säuren erhalten werden, während im vorliegenden Falle ebenso wie bei allen andern Reaktionen mit jenem Estersäurechlorid, und mit den Esterchloriden von disubstituierten Bernsteinestern überhaupt, Ketoester als Hauptprodukte entstehen.

Dementsprechend wurde bei der Reaktion zwischen as. Diäthylbernsteinsäureesterchlorid (VIII; R = Äthyl) eine Keton-säure erhalten, die mit der aus dem Anhydrid identisch ist, an Stelle der erwarteten  $\beta, \beta$ -Säure (II; R = H, R' = Äthyl).

Dieser Befund ist sehr merkwürdig, und es kann zur Zeit noch nicht recht erklärt werden, welcher Art die Umgruppierung ist, die die Dialkylbernsteinesterchloride durch Aluminiumchlorid erfahren.

Wie schon oben bemerkt, wurden die drei gem. Dialkyltetraline zum Zwecke der Untersuchung der Dehydrogenierung mittels Selen synthetisch hergestellt. Jene Stoffe enthalten je ein quaternäres Kohlenstoffatom, so daß man bei der Reaktion mit Selen die Bildung von Monoalkylnaphthalinen erwarten mußte.

Erstaunlicherweise entstanden aber aus 2,2-Dimethyl-, 2,2,7-Trimethyl- und 2,2-Diäthyltetralin, wenn man sie in üblicher Weise auf 300—340° in einem Kölbchen mit Luftkühler mit Selen erhitze, keine Monoalkylnaphthaline. Die durch diese Operation erhaltenen Stoffe hatten die gleichen Siedepunkte wie die Ausgangsmaterialien und lieferten keine Spur von Pikraten; ein Beweis für die Abwesenheit von Naphthalinkohlenwasserstoffen.

Dieses unerwartete Ergebnis widersprach den Angaben im Schrifttum, insbesondere auch den Mitteilungen von Ruzicka und Rudolph, sowie von Clemo und Dickenson, die gefunden haben, daß 1,1,6-Dimethyltetralin durch Dehydrogenierung

mittels Schwefel<sup>1)</sup> oder Selen<sup>2)</sup> in 1,6-Dimethylnaphthalin übergeht.

Die Ursache für das Ausbleiben der Dehydrogenierung der drei gem. Dialkyltetraline konnte nur in den niedrigen Siedepunkten dieser Verbindungen liegen. Alle drei siedend gegen 310°, so daß sie bei der höheren Temperatur, die für die Reaktion nötig ist, in den oberen Teil des Reaktionskolbens destillieren und mangels einer gründlichen Berührung mit dem Selen nicht angegriffen werden. Daß dieser Schluß richtig war, ließ sich leicht nachweisen bei der Durchführung der Reaktion im geschlossenen Rohr bei 300—320°. Unter diesen Bedingungen spalteten die drei gem. Dialkylnaphthaline je ein Methyl des quaternären Kohlenstoffatoms ab und wurden glatt zu Alkylnaphthalinen dehydrogeniert. Man erhielt so 2-Methyl-, 2-Äthyl- und 2,7-Dimethylnaphthalin aus den entsprechenden substituierten Tetralinen.

Diese Ergebnisse erweisen die Schlüssigkeit der Vermutung, daß das Ausbleiben der Reaktion unter üblichen Bedingungen auf den niedrigen Siedepunkten der Alkyltetraline beruht. Die abgeänderte Reaktion erweist sich als sehr nützlich, wenn nur geringe Mengen Material zur Verfügung stehen und dann, wenn die zu dehydrogenierenden Stoffe leicht flüchtig sind; überdies gestattet sie die Durchführung der Dehydrogenierung bei der verhältnismäßig niederen Temperatur von 300—320°.

Dehydrogenierung mit Selen im geschlossenen Gefäß haben bereits Butenandt, Weidlich und Thomson<sup>3)</sup> ausgeführt um nachzuweisen, daß die Gallensäuren und damit auch die Sterine sich vom Phenanthren ableiten. Von anderen Forschern ist die Methode nicht benutzt worden.

Neuerdings haben Clemo und Dickmann<sup>4)</sup> das 2,2-Dimethyltetralin nach der in den vorliegenden Arbeit synthetisiert, die Dehydrogenierung gelang ihnen aber nicht. Es sei darauf hingewiesen, daß meine Ergebnisse auf dem gleichen Gebiet auf dem Indischen Chemiker-Kongreß im August 1936

<sup>1)</sup> Ruzicka u. Rudolph, *Helv. chim. Acta* **10**, 915 (1927).

<sup>2)</sup> Clemo u. Dickensen, *Journ. chem. Soc., London* **1935**, 735.

<sup>3)</sup> *Rev.* **66**, 603 (1933).

<sup>4)</sup> *Journ. chem. Soc., London* **1937**, 255.

mitgeteilt worden sind<sup>1)</sup>; Clemo und Dickensen ist das entgangen.

Die Bildung von 2,7-Dimethylnaphthalin aus 2,2,7-Trimethyltetralin liefert einen schlüssigen Beweis für die Konstitution der Ketosäure (I; R = R' = Methyl), die durch Kondensation von as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid mit Toluol entsteht. Wenn diese beiden Stoffe anders miteinander reagierten, so zwar, daß  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\beta$ -(p-toluoyl)-propionsäure (II; R = R' = Methyl) entstände, müßten das sich davon ableitende gem. Dialkyltetralin das 2,2,6-Derivat und das daraus durch Dehydrogenierung entstehende Dimethylnaphthalin die 2,6-Verbindung sein und nicht das 2,7-Dimethylnaphthalin. Es bildet also diese Reaktionsfolge einen neuen Beweis für die Konstitution der Ketosäure (I; R = R' = Methyl).

Die nächste Mitteilung über Dehydrogenierung mit Selen wird das Verhalten der gem. Tetrahydrophenanthrene betreffen.

### Versuchsteil

#### $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (I; R = H, R' = Methyl)

a) 52 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden allmählich unter Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 25,5 g as.-Dimethylbernsteinsäureanhydrid in 100 g trockenem Benzol gegeben. Man läßt die Mischung auf Zimmertemperatur kommen, 12 Stunden dabei stehen und erwärmt sie dann im Wasserbad auf 60—65° bis, nach etwa 2 Stunden, die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Dann zersetzt man mit Eis und verd. Salzsäure und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Benzol ab. Die feste Säure wird in Sodalösung aufgenommen; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 170 bis 171°; Ausbeute 26 g.

0,1276 g Subst.: 0,3272 g CO<sub>2</sub>, 0,0792 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 69,9 H 6,8 Gef. C 69,9 H 6,9

Das in üblicher Weise in wäßrigem Methanol hergestellte Semicarbazon krystallisiert aus verd. Alkohol in langen feinen Nadeln; Schmp. 166°.

<sup>1)</sup> Vgl. Sci. and Cult. 1937, II, 589.

0,0958 g Subst.: 0,2080 g CO<sub>2</sub>, 0,0570 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 59,3 H 6,46 Gef. C 59,2 H 6,6

b) Das aus 25 g Monomethylester der *as*-Dimethylbernsteinsäure mittels 13 ccm Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid wurde in 75 ccm trockenem Benzol gelöst und Eiskühlung mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wurde wie bei a) aufgearbeitet, das nach dem Abtreiben des überschüssigen Benzols zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und mit Sodalaugewaschen. Der Ketosäureester hinterblieb nach dem Abdestillieren des Benzols als feste Masse, die aus Petroläther (Sdp. 30—50°) in schönen langen Prismen vom Schmp. 50° krystallisierte; Ausbeute 24 g.

0,1082 g Subst.: 0,2808 g CO<sub>2</sub>, 0,0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,9 H 7,3 Gef. C 70,77 H 7,4

Die durch Verseifung mit alkalischem Kali gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol bei 170—171°; der Mischschmp. mit der nach a) hergestellten Säure war der gleiche.

*α,α*-Dimethyl-*γ*-phenylbuttersäure  
(III; R = H; R' = Methyl)

Eine Mischung von 15 g *α,α*-Dimethyl-*β*-benzoylpropionsäure mit 75 g amalgamiertem Zink wurde mit 75 g konz. Salzsäure übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden lang stehen gelassen und dann vorsichtig 18 Stunden gekocht. Das Reduktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen und wurde mit Äther ausgezogen. Der von dem abdestillierten Äther hinterlassene Rückstand wurde mit Sodalaugewaschen und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Die durch Vakuumdestillation (Sdp.<sub>6</sub> 155—156°) gereinigte Säure erstarrt leicht und krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 70—80°) in farblosen Nadeln vom Schmp. 98°. Ausbeute 10 g.

0,1106 g Subst.: 0,3046 g CO<sub>2</sub>, 0,0826 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,0 H 8,3 Gef. C 75,1 H 8,3

Das Anilid krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0,0994 g Subst.: 0,2948 g CO<sub>2</sub>, 0,0706 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON Ber. C 80,9 H 7,86 Gef. C 80,9 H 7,9

Der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäureäthylester wurde aus der Säure durch alkoholische Salzsäure bereitet; er bildet ein farbloses dünnes Öl vom Sdp.<sub>5</sub> 114°.

0,1372 g Subst.: 0,3840 g CO<sub>2</sub>, 0,1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,4 H 9,1 Gef. C 76,3 H 9,1

Versuche zur Kondensation von Oxalsäureäthylester mit  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäureester: 1,56 g staubfein verteiltes Kalium wurden in 50 ccm trockenem Äther verteilt und 1,84 g abs. Alkohol, verdünnt mit 5 ccm Äther, langsam hinzugegeben. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde war die Flüssigkeit mit farblosen Krystallen von Kaliumäthylat durchsetzt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurden dann 5,84 g Äthylloxalat hinzufießen gelassen, wodurch das Äthylat unter Auftreten einer schwachen Färbung in Lösung ging. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurden 8,1 g Dimethylphenylbuttersäureester, vermischt mit 10 ccm Äther, zugefügt und andauernd mit Eis gekühlt. Nach 12 Stunden war weder eine Dunkelfärbung noch eine Abscheidung des festen Kaliumsalzes des erwarteten Kondensationsproduktes eingetreten. Die klare Ätherlösung wurde dann mit Eiswasser durchgeschüttelt und die wäßrige Schicht mit Schwefelsäure angesäuert, ohne daß jedoch ein Kondensationsprodukt sich ausgeschieden hätte. Die Ätherschicht hinterließ nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren annähernd 5 g eines Öles vom Sdp.<sub>5</sub> 114°, das unveränderter  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäureester war.

1-Keto-2,2-dimethyltetralin (V; R = H, R' = Methyl).

6,5 g  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure wurden mit einem Gemisch von 19,5 ccm konz. Schwefelsäure und 6,5 ccm Wasser  $1\frac{1}{2}$  Stunde unter Umrühren im Dampfbad erhitzt. Das Produkt wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Dieser Auszug wurde mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen, mit Potasche getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Mit einer Ausbeute von 4,8 g erhielt man ein farbloses, dünnflüssiges, wohlriechendes Öl. Sdp.<sub>27</sub> 150°.

$d_4^{24,8}$  1,02933;  $n_D^{24,8}$  1,54135;  $[\alpha]_D^{24}$  = 53,27 (Cal. 51,83).

0,1274 g Subst.: 0,3859 g CO<sub>2</sub>, 0,0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 82,77 H 8,0 Gef. C 82,6 H 8,2



Dieses Keton lieferte weder ein Semicarbazon noch ein Phenylhydrazon. Das Oxim wurde folgendermaßen hergestellt: 1 g Keton wurde mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g reinem Pyridin 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das beim Versetzen mit Wasser sich abscheidende Produkt wurde allmählich fest. Aus Petroläther (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert, bildet es schöne Nadelbüschel; Schmp. 131—132°.

0,0926 g Subst.: 0,2580 g CO<sub>2</sub>, 0,0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON Ber. C 76,19 H 7,9 Gef. C 75,98 H 8,0

Oxydation des 1-Keto-2,2-dimethyltetralins mit alkalischem Permanganat. 1 g Keton wurde mit 100 ccm einer 5%igen Kalilauge in gelindem Sieden gehalten und Permanganatlösung im Überschuß zugefügt. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung wurde eingedampft, mit Schwefel- und schwefliger Säure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand vom Verdampfen des Äthers schmolz bei 198° und nach dem Sublimieren unter vermindertem Druck bei 128°; Mischschm. mit Phthalsäureanhydrid 128°.

#### 2,2-Dimethyltetralin (VI; R = H, R' = Methyl)

4,5 g 1-Keto-2,2-dimethyltetralin wurden mit 22 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 18 Stunden lang erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther entfernt. Der Rückstand wurde über Natrium destilliert; Sdp.<sub>34</sub> 123°; Ausbeute 3,3 g.

$d_4^{20}$  0,92483;  $n_D^{20}$  1,51850;  $[R_L]_D = 52,6$  (Cal. 51,8).

0,1208 g Subst.: 0,3982 g CO<sub>2</sub>, 0,1086 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 90,0 H 10,0 Gef. C 89,9 H 10,0

#### Dehydrogenierung des 2,2-Dimethyltetralins mit Selen

3 g 2,2-Dimethyltetralin wurden mit 3 g gepulvertem Selen in einem Metallbad 12 Stunden lang auf 280—300° und dann 24 Stunden auf 300—340° erhitzt. Das Produkt wurde gründlich mit Äther ausgezogen und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers über Natrium destilliert. Das Öl kochte unter 30 mm Druck bei 121° und gab mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung keine Spur eines Pikrates.

Dehydrogenierung des 2,2-Dimethyltetralins  
im geschlossenen Rohr

2 g 2,2-Dimethyltetralin wurden mit 2 g Selen in geschlossenem Rohr 8 Stunden auf 300—310° und dann noch 16 Stunden auf 320° erhitzt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wurde über Natriummetall unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillat (1,4 g) ergab mit einer warmen alkoholischen Lösung von 2,4 g Pikrinsäure ein in gelben Nadeln anschließendes Pikrat; nach Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 115°; Mischschmp. mit dem Pikrat von zweifellosem 2-Methyl-naphthalin unverändert.

0,1452 g Subst.: 0,2914 g CO<sub>2</sub>, 0,0470 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 54,98 H 3,5 Gef. C 54,7 H 3,6

Mit Äther und verd. Ammoniak wurde das Pikrat zerlegt. Der Äther wurde gewaschen, getrocknet, verjagt und der Rückstand über Natrium bei vermindertem Druck destilliert. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen und schmolz bei 32°; den gleichen Schmp. zeigte ein Gemisch mit authentischem 2-Methyl-naphthalin.

0,0836 g Subst.: 0,2848 g CO<sub>2</sub>, 0,0526 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 93,0 H 7,0 Gef. C 92,9 H 7,0

$\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(p-toluy)-propionsäure  
(I; R = R' = Methyl)

a) Die Säure wurde aus 36 g as. Dimethylbernsteinsäureanhydrid und 150 g trockenem Toluol durch 72 g Aluminiumchlorid genau so bereitet wie die  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (vgl. S. 87). Lange Nadeln aus Alkohol; Schmp. 158 bis 159°; Ausbeute 48 g.

0,1160 g Subst.: 0,3016 g CO<sub>2</sub>, 0,0774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,9 H 7,3 Gef. C 70,9 H 7,4

Das Semicarbazon wurde in wäßrigem Methanol hergestellt und krystallisierte aus verd. Alkohol in Büscheln langer Nadeln; Schmp. 166—167°.

0,1274 g Subst.: 0,2822 g CO<sub>2</sub>, 0,0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 60,6 H 6,7 Gef. C 60,4 H 6,8

b)  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -(p-toluy)-propionsäure-methylester wurde aus dem Säurechlorid des Monomethylesters der

as. Dimethylbernsteinsäure (aus 6 g saurem Ester und 3,5 g Thionylchlorid) mit 25 g trockenem Toluol durch Zusatz von 10 g Aluminiumchlorid bereitet. Öl vom Sdp.<sub>7</sub> 150°; Ausbeute 4,8 g.

0,1082 g Subst.: 0,2836 g CO<sub>2</sub>, 0,0760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,8 H 7,7 Gef. C 71,5 H 7,8

Die durch Verseifung mit alkoholischem Kali gewonnene Säure krystallisierte aus verd. Alkohol in Nadeln; deren Schmp., ebenso wie der ihres Gemisches mit der nach a) dargestellten Säure bei 158° lag.

*α,α*-Dimethyl-*γ*-(*p*-tolyl)-buttersäure  
(III; R = R' = Methyl)

44 g der vorherbeschriebenen Säure wurden mit 220 g amalgamiertem Zink und 220 ccm rauchender Salzsäure reduziert. Dicke farblose Blätter aus Petroläther (Sdp. 70—80°) vom Schmp. 111—112°; Ausbeute 32,5 g.

0,1044 g Subst.: 0,2890 g CO<sub>2</sub>, 0,0818 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 75,7 H 8,7 Gef. C 75,5 H 8,7

Das Anilid krystallisierte aus verd. Alkohol in langen feinen Nadeln vom Schmp. 119°.

0,0852 g Subst.: 0,2532 g CO<sub>2</sub>, 0,0644 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ON Ber. C 81,1 H 8,2 Gef. C 81,0 H 8,4

Der mit alkoholischer Salzsäure bereitete Äthylester ist ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>5</sub> 120—121°.

0,1096 g Subst.: 0,3088 g CO<sub>2</sub>, 0,0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 76,9 H 9,4 Gef. C 76,85 H 9,4

Der Ester ließ sich nicht mit Äthylalat durch Kalium-äthylat kondensieren.

1-Keto-2,2,7-trimethyltetralin (V; R = R' = Methyl)

Der Ringschluß der vorherbeschriebenen Buttersäure (20 g) wurde durch Erhitzen mit einem Gemisch von 60 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser bewirkt. Sdp.<sub>5</sub> 120—121°; Ausbeute 15,1 g, d. s. 83% d. Th.

$d_4^{25,2}$  1,01175;  $n_D^{25,2}$  1,53790  $[\alpha]_D = 58,1$  (Cal., 56,4).

0,1206 g Subst.: 0,3661 g CO<sub>2</sub>, 0,0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 82,96 H 8,5 Gef. C 82,8 H 8,5

Das Keton lieferte weder ein Semicarbazon noch ein Phenylhydrazon. Das Oxim wurde nach der oben gegebenen Vorschrift aus 0,8 g Keton, 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8 g Pyridin bereitet. Nadeln aus Petroläther (Sdp. 70—80°); Schmp. 141 bis 142°.

0,0972 g Subst.: 0,2734 g CO<sub>2</sub>, 0,0752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON Ber. C 76,8 H 8,4 Gef. C 76,7 H 8,6

### 2,2,7-Trimethyltetralin (VI; R = R' = Methyl)

Das Trimethyltetralon (13 g) wurde mit amalgamiertem Zink (70 g) und konz. Salzsäure (70 ccm) reduziert und das farblose Öl durch Destillation über Natrium gereinigt; Sdp.<sub>23</sub> 128°; Ausbeute 10,1 g.

$d_4^{20}$  0,91747;  $n_D^{20}$  1,51635;  $[R_L]_D = 57,3$  (Cal., 56,4).

0,0982 g Subst.: 0,3222 g CO<sub>2</sub>, 0,0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 89,7 H 10,4 Gef. C 89,5 H 10,5

Der Versuch zur Dehydrogenierung mit Selen im offenen Gefäß wurde genau wie bei der Monomethylverbindung ausgeführt (vgl. S. 90) und verlief ebenso negativ. Das Produkt hatte den Sdp.<sub>25</sub> 129° und lieferte kein Pikrat.

Dagegen gelang die Reaktion im geschlossenen Rohr. 2,2 g 2,2,7-Trimethyltetralin und 2 g gepulvertes Selen wurden im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 300° und dann 20 Stunden auf 320° erhitzt. Das Produkt war eine schöne farblose Krystallmasse, die in Äther aufgenommen und dann unter vermindertem Druck über Natrium destilliert wurde.

Glänzende Blättchen aus Alkohol, die ebenso wie das Gemisch mit authentischem 2,7-Naphthalin bei 97° schmolzen.

0,1174 g Subst.: 0,3974 g CO<sub>2</sub>, 0,0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 92,3 H 7,7

Pikrat. Glänzende gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 133 bis 134°; den gleichen Schmp. zeigte ein Gemisch mit dem Pikrat des authentischen 2,7-Dimethylnaphthalins.

0,1038 g Subst.: 0,2138 g CO<sub>2</sub>, 0,0364 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,1 H 3,9 Gef. C 56,2 H 3,9

$\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure  
(I; R = H, R' = Äthyl)

a) Die Säure wurde genau wie die Dimethylverbindung aus 20 g as. Diäthylbernsteinsäureanhydrid, trockenem Benzol (75 ccm) durch Aluminiumchlorid (36 g) bereitet. Blättchen aus Petroläther (Sdp. 70—80°); Schmp. 91—92°; Ausbeute 19 g. Die Säure läßt sich auch aus verd. Alkohol und Essigsäure krystallisieren.

0,1514 g Subst.: 0,3972 g CO<sub>2</sub>, 0,1046 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,8 H 7,7 Gef. C 71,6 H 7,7

Das Semicarbazon krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln; Schmp. 114°.

0,1258 g Subst.: 0,2260 g CO<sub>2</sub>, 0,0826 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 61,9 H 7,2 Gef. C 61,7 H 7,3

b)  $\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -benzoylpropionsäuremethylester wurde aus dem Chlorid des sauren Methylesters der as. Diäthylbernsteinsäure (aus 20 g saurem Ester und 10 g Thionylchlorid bereitet) mit 50 ccm trockenem Benzol und 28 g Aluminiumchlorid hergestellt. Dickliche, farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>8</sub> 160—162°; Ausbeute 20,6 g.

0,1088 g Subst.: 0,2888 g CO<sub>2</sub>, 0,0793 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,6 H 8,0 Gef. C 72,4 H 8,1

Die durch Verseifung mit alkoholischem Kali hergestellte Säure krystallisierte aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmp. 91—92°; desgleichen ein Gemisch mit der nach a) bereiteten Säure.

$\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure (III; R = H, R' = Äthyl)

Die vorbeschriebene Ketosäure (16 g) wurde durch Erhitzen mit 80 g amalgamiertem Zink und 60 ccm konz. Salzsäure in 24 Stunden reduziert. Das gereinigte Produkt ging bei der Destillation unter 5 mm Druck bei 185—186° über als farbloses dickes Öl, das im Laufe einiger Tage erstarrte. Dicke, farblose Blättchen aus Petroläther (Sdp. 30—50°); Schmp. 49 bis 50°; Ausbeute 9 g.

0,1272 g Subst.: 0,3556 g CO<sub>2</sub>, 0,1042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 76,4 H 9,1 Gef. C 76,2 H 9,1

Anilid, schöne, farblose, lange Nadeln aus verd. Alkohol; Schmp. 114—115°.

0,1058 g Subst.: 0,3150 g CO<sub>2</sub>, 0,0800 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ON Ber. C 81,4 H 8,5 Gef. C 81,2 H 8,4

Der Äthylester, hergestellt mittels alkoholischer Salzsäure, ist ein dickes Öl, Sdp.<sub>6</sub> 95—96°.

0,1094 g Subst.: 0,3102 g CO<sub>2</sub>, 0,0956 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,4 H 9,7 Gef. C 77,3 H 9,7

Der Ester läßt sich nicht mit Oxalester durch Kaliumäthylat kondensieren.

### 1-Keto-2,2-diäthyltetralin (V; R = H, R' = Äthyl)

$\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\gamma$ -phenylbuttersäure (6,5 g) wurde durch Erhitzen mit einem Gemisch von 21 ccm konz. Schwefelsäure und 7 ccm Wasser ringgeschlossen. Das Keton wurde als farbloses Öl vom Sdp.<sub>7</sub> 148—150° gewonnen; Ausbeute 4,1 g, das sind 70% d. Th.

0,0992 g Subst.: 0,3020 g CO<sub>2</sub>, 0,0796 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 83,2 H 8,9 Gef. C 83,0 H 8,9

### 2,2-Diäthyltetralin (VI; R = H, R' = Äthyl)

5,5 g 1-Keto-2,2-diäthyltetralin wurden mit 30 g amalgamiertem Zink und 25 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden hindurch in gelindem Sieden gehalten. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über Natrium destilliert. Farbloses, wohlriechendes Öl; Sdp.<sub>4</sub> 110°; Ausbeute 3,2 g.

0,1088 g Subst.: 0,3558 g CO<sub>2</sub>, 0,1048 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub> Ber. C 89,4 H 10,6 Gef. C 89,2 H 10,7.

Der Versuch zur Dehydrogenierung mit Selen im offenen Gefäß wurde genau wie bei den beiden analogen Verbindungen durchgeführt, verlief aber auch vollkommen negativ. In dem zurückgewonnenen Öl ließ sich mit heißer konz. alkoholischer Pikrinsäure keine Spur eines Naphthalinderivates nachweisen.

Als aber 1,5 g Diäthyltetralin mit 2 g gep. Selen im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 280—300° und dann 18 Stunden auf 300—320° erhitzt worden waren, brannten beim Öffnen des

Rohres Selenalkyl und Selenwasserstoff mit blauer Flamme. Das Produkt wurde mit Äther erschöpft, filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand über Natrium destilliert. Farbloses, blau fluoreszierendes Öl; Sdp.<sub>50</sub> 170—172°; Ausbeute 0,85 g. Durch Erwärmen mit konz. alkoholischer Pikrinsäure erhielt man 1,2 g gelbe Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erschien das Pikrat in goldgelben Nadelbüscheln; Schmp. 72°; ein Gemisch mit dem Pikrat von authentischem 2-Äthyl-naphthalin zeigte den gleichen Schmp.

0,1218 g Subst.: 0,2502 g CO<sub>2</sub>, 0,0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,1 H 3,9 Gef. C 56,0 H 3,9

Aus 1 g Pikrat wurde der Kohlenwasserstoff durch verd. Ammoniak in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand über Natrium destilliert; Sdp.<sub>50</sub> 173—175°; Ausbeute an farblosem, schwach blau fluoreszierendem Öl 0,2 g.

0,0852 g Subst.: 0,2882 g CO<sub>2</sub>, 0,0592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> Ber. C 92,3 H 7,7 Gef. C 92,3 H 7,7

Es ist dem Autor ein Bedürfnis, Herrn Dr. J. C. Bardhan seinen herzlichsten Dank für das Interesse auszusprechen, das er an dieser Untersuchung genommen hat.

Calcutta, den 7. Mai 1938