

33. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber alicyclisches β -Tetrahydronaphtol und secundäre Ringalkohole.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

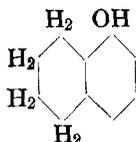
(Eingegangen am 30. Januar.)

Die beiden Naphtylamine nehmen unter der Einwirkung von Natrium und siedendem Amylalkohol vier Atome Wasserstoff asymmetrisch auf. Treten dieselben in das substituirte Ringsystem ein (alicyclische Hydrirung), so gehört die resultirende Tetrahydrobase ihren Functionen nach der aliphatischen Reihe an; treten sie in das andere System (aromatische Hydrirung), so besitzt das Product noch aromatische Eigenschaften.

Wir haben jetzt auch die Phenole der Naphtalingruppe auf ihr Verhalten gegen Natrium und siedenden Amylalkohol geprüft und die früher für die Basen gefundenen Gesetzmässigkeiten auch bei diesen bis ins Kleinste wieder nachweisen können.

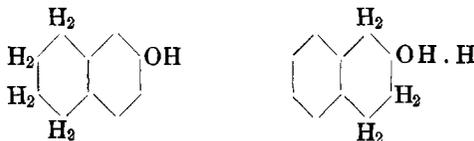
Die bei anderer Gelegenheit zusammengestellten Hydrirungsgesetze ¹⁾ gelten Wort für Wort auch für die Naphtole.

α -Naphtol nimmt bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs vier Atome im hydroxylfreien System auf:



Das entstehende aromatische Tetrahydro- α -naphtol ist noch ein echtes Phenol: in Alkalien löslich, durch Kohlensäure aus dieser Lösung deplacirbar, mit Diazosalzen Farbstoffe bildend ²⁾.

β -Naphtol nimmt bei gleicher Behandlung vier Wasserstoffatome theils im substituirten, theils im anderen Kern auf; die beiden gleichzeitig gebildeten β -Tetrahydronaphtole



sind gänzlich von einander verschieden — nicht weniger wie ein Phenol von einem Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 769, 772, 773.

²⁾ Siehe die Abhandlung in diesem Heft von Bamberger und Bordt.

Das aromatisch hydrirte besitzt typische Phenoleigenschaften; im Wesentlichen dieselben, welche oben für das α -Tetrahydronaphtol angegeben sind. Es hat daher im Grossen und Ganzen¹⁾ den Charakter des β -Naphtols bewahrt.

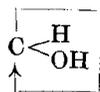
Das alicyclisch hydrirte dagegen erinnert in keiner Beziehung mehr an seine Muttersubstanz; aus dem leicht krystallisirenden, alkalilöslichen und als Farbcomponente so werthvollen β -Naphtol ist durch die alicyclische Hydrirung ein zähflüssiges, auch in den üblichen Kältemischungen nicht erstarrendes Oel geworden, unlöslich in Alkalien und ohne die geringste Neigung, mit Diazoverbindungen farbstoffbildend in Combination zu treten.

Wenn die Hydroxylgruppe also insofern durch die alicyclische Hydrirung an Reactionsfähigkeit eingebüsst hat, so hat sie andererseits auch gewonnen, denn sie ist nun im Besitz jener leichten Austauschbarkeit, welche wir als eine Eigenschaft der Grubengasalkohole kennen. Alicyclisches β -Tetrahydronaphtol vereinigt sich mit Fettsäuren beim Erhitzen unter Austritt der Elemente des Wassers zu zusammengesetzten Estern von der Formel $C_{10}H_{11} \cdot OR$; es wechselt seine Hydroxylgruppe schon beim gelinden Erwärmen gegen Chlor aus und bildet ein den Alkylchloriden entsprechendes Product $C_{10}H_{11} \cdot Cl$; es vereinigt sich mit Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temperatur zu dem prächtig krystallisirenden Urethan $NHC_6H_5 \cdot COO(C_{10}H_{11})$; es fixirt — in Form seiner Natriumverbindung — Schwefelkohlenstoff unter lebhafter Reactionserscheinung, um damit ein den Xanthogenaten entsprechendes Salz, $CS \left\langle \begin{array}{c} O \\ SNa \end{array} \right\rangle \cdot (C_{10}H_{11})$, zu bilden, und dieses Salz ist

dem gewöhnlichen äthylxanthogensauren Natrium so ähnlich, dass die durch doppelte Umsetzung entstehende Kupferverbindung nicht nur die nämliche Farbe und die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse, sondern auch die charakteristische Umwandlung von der Oxyd- in die Oxydulstufe zeigt, welche sich in beiden Fällen — in der Aethyl-, wie in der Hydronaphtylreihe — freiwillig, bei gewöhnlicher Temperatur und unter deutlich sichtbarer Farbenänderung vollzieht.

Alicyclisches β -Tetrahydronaphtol ist also ein Alkohol, und zwar — gemäss seiner Synthese aus β -Naphtol und Wasserstoff — ein secundärer Alkohol.

Dass es seine Alkoholfunctionen ausschliesslich der Atomgruppe

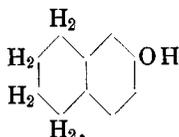


— gerade so wie die alicyclischen Basen ihre aliphatische

¹⁾ Functionsunterschiede feinerer Art treten auf, auf welche es hier noch nicht ankommt. Ich werde bei anderer Gelegenheit auf diesen — theoretisch sehr wichtigen — Punkt zurückkommen.

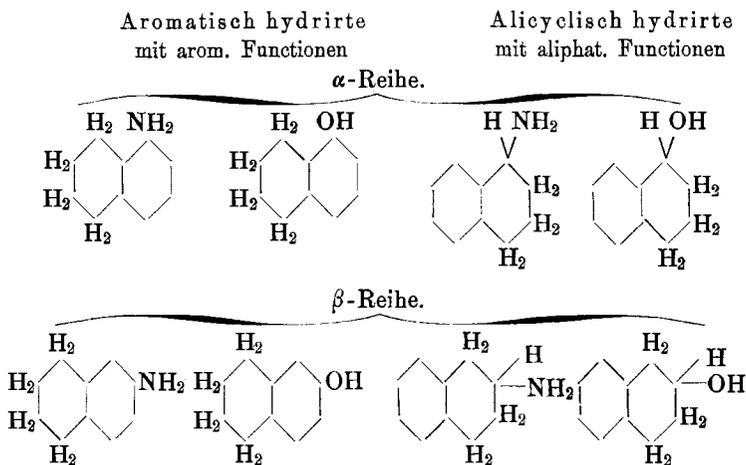
Natur dem analog construirten Complex $\begin{array}{|c|} \hline \text{C} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \text{H}_2 \end{array} \\ \hline \end{array}$ — mit anderen

Worten, dass die Stellung der Hydroxylgruppe ohne wesentlichen Einfluss auf die allgemeine Signatur ist, das geht aus den Phenoleigenschaften des isomeren, gleichzeitig entstehenden aromatischen Tetrahydro- β -naphthols hervor:



von welchem sich jenes etwa wie Benzylalkohol von einem Kresol unterscheidet.

Die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Ort des additionellen Wasserstoffs erläutert folgende Tabelle:



Von den acht Gliedern dieser Tabelle sind bisher sieben dargestellt worden.

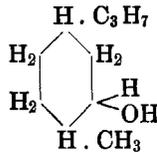
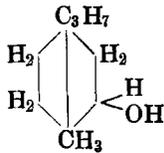
Das fehlende — alicyclisches α -Tetrahydronaphthol — wird voraussichtlich noch lange auf sich warten lassen; wenigstens ist vorläufig kein Weg bekannt, auf welchem man zu demselben gelangen könnte. Bei der Hydrierung von α -Naphthol entsteht ausschliesslich das aromatische Isomere, und die Methode, welche zu seinem basischen Analogon, dem ac. α -Tetrahydronaphthylamin, geführt hat ¹⁾, ist für die Hydroxylverbindungen nicht anwendbar. Seine Eigenschaften lassen sich indess auf Grund der jetzt mit Sicherheit bekannten Hydrierungsgesetze be-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 943, 951.

stimmt voraussagen: es wird sich im Grossen und Ganzen kaum anders als das alicyclische β -Hydronaphtol verhalten.

In der Thatsache, dass alicyclisches Hydronaphtol ein Alkohol ist, liegt der synthetische Nachweis, dass die Hydroxylgruppe nicht nur in kettenförmigen, sondern auch in ringförmig angeordneten Systemen Trägerin alkoholischer Eigenschaften sein kann.

Auf Grund analytischer Untersuchungen ist man schon lange zu dieser Erkenntniss gelangt; wir brauchen nur an die Eigenschaften und Formeln von Borneol und Menthol:



zu erinnern.

Um indess zu zeigen, dass der von uns erbrachte synthetische Nachweis nicht überflüssig ist, sei es gestattet, einer Studie über Menthol folgende Stelle ¹⁾ zu entlehnen, welche der Verfasser — G. Arth — an das Resumé seiner experimentellen Ergebnisse anschliesst:

»Dieser Schluss (dass das Menthol wegen seiner Oxydirbarkeit zu einer Säure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl ein primärer Alkohol ist) scheint mir nicht exact. In der That ist es sicher, dass dieser Alkohol die Charaktere aller drei Arten von Alkoholen in sich vereinigt. Wie die primären liefert er eine Säure, ohne dass sein Molekül gespalten wird; zu den secundären gesellt er sich durch die Bildung eines Ketons und durch die Anfangsgeschwindigkeit seiner Aetherification, welche von Menschutkin studirt ist; endlich könnte er als tertiärer gelten, wollte man bloss die Leichtigkeit bedenken, mit welcher er sich — wie seine Aether auch — in Menthen und Wasser spaltet. Welcher dieser Charaktere verdient den Vorzug? Die Wahl ist zum mindesten schwierig, so dass es mir bis zum Beweise des Gegentheils erlaubt sein wird, das Menthol als Träger ihm ganz eigenthümlicher Functionen zu betrachten — in Uebereinstimmung mit seiner inneren Molecularstruktur —, und man wird wohl verstehen, warum ich dasselbe nicht in der einen oder anderen Kategorie unterzubringen suche.

Unter solchen Umständen kann man sich fragen, ob es wohl berechtigt ist, complicirte Substanzen wie das Menthol, dessen Reactionen noch so dunkel und dessen Molecularbau so beweglich ist, denselben Regeln zu unterwerfen, welche man bei relativ einfachen Körpern wie den Alkoholen der Fettreihe anwendet. Ist es nicht wahrschein-

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 7 (1886), 496.

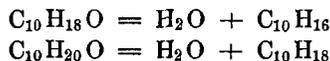
lich, dass eine Atomgruppierung, deren Grundcharakter alkoholartige Eigenschaften bedingt, einige seiner Eigenthümlichkeiten dem Einfluss benachbarter Gruppen oder demjenigen des ganzen Moleküle verdankt, dessen Theil sie ist? Nach diesem Ideengang ist es einleuchtend, dass die Gesammtheit der Eigenschaften, welche eine gegebene Atomgruppe zeigt, nicht immer dieselbe sei, sondern vielmehr abhängen wird von den sie begleitenden Atomcomplexen.

Folglich muss man gestehen, dass die Constitution des Menthols noch lange nicht bekannt ist, und dass es unmöglich ist, dieselbe heut festzustellen — um so mehr, als man diesem Körper besondere Eigenthümlichkeiten zugestehen muss, welche sogar die sichere Entscheidung darüber verhindern, welches die charakteristische Alkoholgruppe ist, der es seine Grundeigenschaften verdankt — Eigenschaften, welche erkennen lassen, dass dasselbe einer Reihe von Körpern angehört, für welche bestimmte Classificationsregeln erst noch festzustellen sind.«

Nun — diese Körperklasse sind eben die secundären, sechsgliedrigen Ringalkohole, welche in der That — wie Arth am Menthol entwickelt — die Eigenschaften primärer, secundärer und tertiärer Alkohole in sich vereinigen. Ueber die Gruppeneigenschaften dieser secundären Ringalkohole lässt sich, wenn man die gemeinsamen Reactionen von Borneol, Menthol und ac. β -Tetrahydronaphtol zusammenfasst, etwa Folgendes sagen:

Sie schliessen sich auf's engste an die Alkohole der Grubengasreihe an; sie verbinden sich mit organischen Säuren zu zusammengesetzten Estern, mit Schwefelkohlenstoff zu Xanthogenaten ¹⁾, mit Phenylcyanat zu Urethanen. Sie tauschen mit Halogenwasserstoffsäuren leicht ihre Hydroxylgruppe gegen Halogen aus, sie sind unlöslich in Alkalien und ohne Einwirkung auf Diazverbindungen.

Sie besitzen ferner eine Eigenthümlichkeit, welche man als Characteristicum tertiärer Fettalkohole zu betrachten pflegt, die stark ausgeprägte Neigung zur Abspaltung der Elemente des Wassers unter gleichzeitiger Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. So geben Borneol und Menthol unter geeigneten Bedingungen Camphen und Menthen:



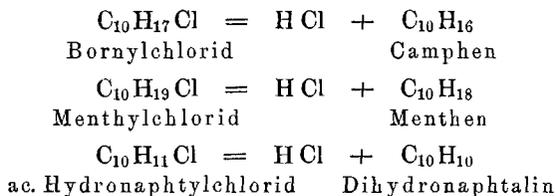
und in ganz analoger Weise zerfällt alicyclisches β -Hydronaphtol — noch sehr viel leichter — in Dihydronaphtalin und Wasser:



¹⁾ Die Xanthogenate des Borneols und Menthols sind in der nachfolgenden Mittheilung behandelt.

Die nämliche Tendenz bemerkt man an den zusammengesetzten Estern secundärer, sechsgliedriger Ringalkohole. Den Benzoëäther des Menthols braucht man nur wenig höher als auf seine Bildungstemperatur zu erhitzen, um ihn in Menthen¹⁾ und Benzoësäure zerfallen zu sehen, und von dem Essig- und Benzoëäther des alicyclischen Hydronaphtols wird unten gezeigt werden, dass sie unter Atmosphärendruck schon bei ihrem Siedepunkt eine partielle Zersetzung in Dihydronaphtalin einerseits und Essig- resp. Benzoësäure andererseits erleiden — so dass ihre Reindarstellung nur unter Anwendung stark verminderten Druckes gelingt.

Noch deutlicher verräth sich jene Tendenz in den Chloriden, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf die Alkohole erhalten werden. Der Zerfall derselben in Chlorwasserstoffsäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff:

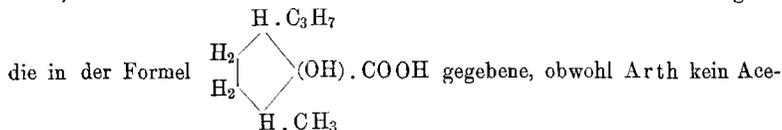


erfolgt so leicht, dass diese Reaction als besonders charakteristisch für sechsgliedrige Ringalkohole gelten darf. Daher ist auch die Reindarstellung der Chloride mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft.

Die sechsgliedrigen, secundären Ringalkohole tragen ferner gewisse Züge primärer aliphatischer Alkohole, insofern sie — wie diese — durch Oxydationsmittel ohne Kohlenstoffverlust in Säuren übergeführt werden können. Borneol verwandelt sich — die Zwischenstufe des Camphers passirend — in die noch 10 Kohlenstoffatome führende Camphersäure; Menthol in die Oxymenthylsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ²⁾, und alicyclisches Hydronaphtol in die Orthocarbonhydrozimmtsäure, in welcher der Complex von 10 Kohlenstoffatomen ebenfalls noch fortbesteht. Dass das bekannte Oxydationsgesetz³⁾ secundärer Alko-

¹⁾ Arth, ann. chim. et de phys. 7 (1836), 479, 489.

²⁾ Wir wüssten für diese einbasische Säure keine andere Deutung als

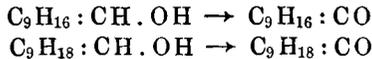


³⁾ Uebrigens geht aus den kürzlich erschienenen Untersuchungen von Glücksmann (Monatsh. f. Chemie 10, 770) hervor, dass die Popoff'sche Regel bezüglich der Oxydation der Ketone auch in der Fettreihe nicht all-

hole seine Gültigkeit verliert, wenn dieselben Ringform besitzen, war ja von vornherein zu erwarten.

Was endlich die spezifische Eigenthümlichkeit secundärer Alkohole — den Uebergang in Ketone von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome — betrifft, so setzt dieselbe — wenn sie auch bei Ringalkoholen beobachtet werden soll — eine gewisse Resistenz des Ringes voraus; denn nur dann wird die Continuität desselben erhalten bleiben, welche bei dem Angriff des Oxydationsmittels in Gefahr ist.

Für Borneol und Menthol ist diese Bedingung erfüllt; das Cymolgerüst bleibt bei der Bildung von Campher und Menthon:



unerschüttert.

Das weniger feste Gefüge des Naphtalinsystems lässt es dagegen begreiflich erscheinen, dass der Angriff des oxydirenden Agens auf alicyclisches Hydronaphtol — selbst wenn er auf noch so schonende Weise geleitet wird — über das Kohlenstoffatom der Alkoholgruppe



hinausgreift und den ringförmigen Zusammenhang unter

Erzeugung von Carbonsäuren unterbricht. So wenigstens erklären wir die Thatsache, dass bei allen Oxydationsversuchen, welche sich auf den Aethyläther des Hydronaphtols nicht weniger wie auf dieses selbst erstreckten, neben Kohlensäure und Oxalsäure entweder Phtalsäure oder ein Gemenge dieser mit Orthocarbonhydrozimmtsäure erhalten wurde. Verminderung der Sauerstoffzufuhr hatte keine andere Wirkung, als dass sich ein Theil des Materials der Oxydation entzog.

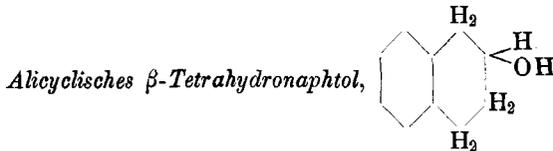
Wir glauben allerdings, dass auch aus alicyclischem Hydronaphtol zunächst ein Keton, der Campher der Naphtalinreihe, entsteht, dessen besondere Unbeständigkeit seine Isolirung erschwert. Denn wir haben thatsächlich durch sehr vorsichtige Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure neben grossen Mengen Phtalsäure und neben Orthocarbonhydrozimmtsäure geringe Mengen eines neutralen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles erhalten, welches durch Phenylhydrazin in ein gut krystallisirendes, stickstoffhaltiges Derivat übergeführt werden konnte. Allein so wenig, dass wir über die chemische Natur desselben nichts Bestimmtes aussagen können.

Die Uebereinstimmung im Verhalten des ac. Hydronaphtols und der beiden Campheralkohole ist so unverkennbar, dass die constitu-

gemeine Gültigkeit besitzt. Denn Glücksmann konnte das Pinakolin (Methyl-Tertiärbutylketon) mit alkalischem Kaliumpermanganat zu Trimethylbrenztraubensäure oxydiren.

tionelle Zusammengehörigkeit derselben als feststehend gelten kann. Gleichwohl hofften wir, durch Synthese einkerniger Hydrophenole dem Menthol und Borneol noch näher zu kommen. Aber alle unsere in diesem Sinne angestellten Versuche waren — beim Phenol wie beim Carvacrol — erfolglos. Wir liessen Natrium zusammen mit siedendem Amylalkohol und — als diese Temperatur nicht ausreichte — mit siedendem Octylalkohol einwirken; wir lösten das betreffende Phenol in schmelzendem Kali und trugen bei verschiedenen, bis 230° gesteigerten Temperaturen portionenweise Zinkstaub ein — alles ohne Erfolg.

Zur Lösung dieser — auch pflanzenphysiologisch wichtigen — Probleme fehlt es noch an einer geeigneten Reductionsmethode¹⁾.



Die Darstellung dieses Körpers haben schon vor einiger Zeit Bamberger und Müller durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ac. β -Tetrahydronaphtylamin auszuführen versucht; allein sie erhielten — obwohl sie die Bedingungen in mannigfaltigster Weise variierten — immer nur die Spaltungsproducte der gesuchten Substanz: Dihydronaphtalin und Wasser. Die Erklärung dafür ergibt sich aus dem Folgenden.

Wir verliessen daher diesen Weg und nahmen die directe Hydrirung des β -Naphtols in Angriff — in der Hoffnung, dass dieselbe analog wie die des β -Naphtylamins verlaufen, d. h. vorzugsweise zu einem alicyclischen Product führen würde.

Diese Hoffnung wurde auch nicht getäuscht; indess stellten sich der experimentellen Lösung unserer Aufgabe unvorhergesehene Schwierigkeiten in den Weg, welche wir erst nach längerer, vergeblicher Arbeit überwunden haben. Unsere ersten Versuche, bei welchen die erst später erkannten Eigenthümlichkeiten des alicyclischen Körpers in der Versuchsanordnung nicht berücksichtigt wurden, endeten mit völligem Misserfolg. Statt des erwarteten Alkohols war eine Reihe von Zersetzungsproducten gebildet, vor allem Dihydronaphtalin, welches in grösseren Mengen in reinem Zustand — als bei 211° siedendes

¹⁾ Ich bin noch in Gemeinschaft mit Hrn. Berlé mit dem Studium über das Verhalten von Carvacrol gegen Jodwasserstoff und Phosphor beschäftigt. Unter den bisher eingehaltenen Bedingungen haben wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Menthens — Cymoltetrahydrür, C₁₀H₁₈ — erhalten, welcher im Geruch, Siedepunkt und im specifischen Gewicht mit Menthen genau übereinstimmt. Wir werden später darüber berichten.

Oel — isolirt und in sein schön krystallisirendes Dibromid vom Schmelzpunkt 73.5° übergeführt wurde. Seine Entstehung erklärt sich daraus, dass wir das Rohproduct der Hydrirung über festes Kaliumhydroxyd destillirten, welches — wir wussten das damals noch nicht — ac. Hydronaphtol in Wasser und Dihydronaphtalin zerlegt.

Anders eingerichtete Versuche, bei denen das feste Kali fortgelassen wurde, führten bei der Destillation der Reactionsproducte zu einer grossen Reihe von Fractionen, welche einen Intervall von mehr als 100 Graden umfassten und gelbe, zähflüssige Oele darstellten, reich an Dihydronaphtalin und arm an Hydronaphtol, zum Theil erst weit über 300° übergehend und dann allmählich krystallinisch erstarrend.

In der Voraussetzung, das freie Alkali zerstöre das anfangs gebildete Hydronaphtol bereits während des Hydrirungsvorgangs, operirten wir auch in saurer Lösung, indem wir dem kochendem Amylalkohol Eisessig und — um das Erstarren zu verhindern — geringe Mengen Wasser oder fünfzigprocentigen Aethylalkohol zusetzten. In anderen Fällen wieder ersetzten wir den Amylalkohol durch kochendes Phenol — mit oder ohne Zusatz von Wasser.

Alle diese Versuche erwiesen sich indess als unzweckmässig und ohne viele andere, von gleichem Misserfolg begleitete, anzuführen, theilen wir diejenige Darstellungsmethode des alicyclischen Tetrahydro- β -naphtols mit, welche sich als die geeignetste bewährt hat. Wir bemerken ausdrücklich, dass es auf ziemlich genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen ankommt; wenigstens haben wir bei wesentlichen Abweichungen sehr viel geringere Ausbeuten an dem gesuchten Körper erhalten.

In die kochende Lösung von 10 g käuflichem β -Naphtol in 200 g Amylalkohol werden 20 g in Scheibchen geschnittenes Natrium in Portionen von je 4—5 g eingetragen; die anfangs auftretende, blaue Färbung schlägt bald in Citronengelb um. Man erhält die Flüssigkeit im Sieden, bis alles Natrium gelöst ist, giesst sie noch heiss in Wasser, hebt die rothbraune Amylalkoholschicht ab, wäscht einige Male mit Natronlauge (welche einen Theil des aromatischen Tetrahydronaphtols und unverändertes Naphtol entfernt), dann mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; die dunkle Farbe schlägt dabei in Hellgelb um. Der abgehobene Amylalkohol wird nun ohne vorheriges Trocknen abdestillirt. Sobald die Temperatur von 150 — 160° erreicht ist, unterbricht man die Destillation unter Atmosphärendruck und setzt sie im Vacuum fort. Es gingen folgende Fractionen über, erhalten aus 150 g β -Naphtol:

135 g bei 150 — 205° — 40 mm — zähflüssiges, orangefarbenes Oel,

12 g bei 210 — 290° — 30 mm — noch syrupöser und dunkler,

Im Kolben hinterblieben:

10 g bis 300° — 30 mm — noch nicht destillirend;
pechartige Masse.

Das alicyclische Hydronaphtol ist nur in der zwischen 150 und 205° übergehenden Fraction zu suchen, welche ausserdem beträchtliche Mengen vom aromatisch hydrirten Isomeren und von β -Naphtol enthält. Die Trennung von den beiden letzteren versuchten wir vergeblich durch Schütteln mit Natronlauge auszuführen; in welchem die beiden letzteren löslich, das alicyclische Product unlöslich ist. Allein nach mehr als zwanzigmaligem Waschen mit Natronlauge — gleichviel ob man die Lösung in Aether oder in Benzol verwendete — war kaum eine Abnahme aromatischer Beimengungen wahrzunehmen, welche man durch die auf Zusatz alkalischer Diazobenzolsulfosäure eintretende Rothfärbung leicht nachweisen konnte.

Zur Trennung des alicyclischen β -Tetrahydronaphtols von seinem aromatischen Isomeren übergiesst man das durch Vacuumdestillation farblos erhaltene Gemenge mit etwa 15procentiger Natronlauge und sendet einen Dampfstrom hindurch; derselbe führt das gesammte alicyclische Product und zugleich geringe Mengen ¹⁾ des aromatischen mit sich. Sobald sich das Destillat klar in Alkalien auflöst — ein Zeichen, dass alles alicyclische Hydronaphtol übergeführt ist — unterbricht man die Operation und entzieht dem Destillat durch Aether das suspendirte Oel. Um die aromatische Beimengung daraus zu entfernen, übergiesst man es mit etwas Wasser und einer Lösung von Diazobenzol-*p*-sulfosäure in kohlensaurem Natrium. Aromatisches Hydronaphtol wird dadurch in einen Azofarbstoff verwandelt, alicyclisches bleibt unverändert. Wenn eine durch Ausäthern entnommene Probe des letzteren sich auf Zusatz neuer Mengen des Diazosalzes nicht mehr färbt, ist die Trennung vollständig und das alicyclische Product kann durch Ausäthern gesammelt werden.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als farbloses Oel, welches wir — ohne dass es nöthig gewesen ist — einer nochmaligen Destillation im Vacuum unterwarfen. Bei einem Barometerstand von 53 mm ging fast die gesammte Menge zwischen 176.5 und 178° über.

Aus 150 g β -Naphtol wurden 45 g chemisch reines ac. Tetrahydro- β -naphtol erhalten.

¹⁾ Wir überzeugten uns an reinem aromatischen β -Tetrahydronaphtol, dass dasselbe aus alkalischer Lösung — allerdings nur in sehr geringer Menge — mit Wasserdampf übergeht. Ebenso verhält sich β -Naphtol. Man kann diese Thatsache daran erkennen, dass das Destillat auf Zusatz von Soda und Diazobenzolsulfosäure sich (freilich nur schwach) gelb färbt. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl in einer theilweisen — von der Menge des Wassers abhängigen — Dissociation des Naphtolnatriums zu suchen.

Alicyclisches β -Tetrahydronaphtol ist ein wasserhelles, vollkommen farbloses, äusserst zähflüssiges, fluorescenzfreies Oel von salbeiähnlichem Geruch, welches unter einem Druck von 716 mm unzersetzt bei 264° — also 21.5° niedriger wie β -Naphtol ¹⁾ — siedet. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer gummiartigen, harten Masse. Die reine Substanz ist ziemlich luftbeständig, während unreinere Proben sich schnell bräunten.

In Wasser ist es sehr wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich. Ganz unlöslich ist es in Alkalien. Diazoverbindungen wirken nicht darauf ein.

Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{10}H_{12}O$.

I. 0.3625 g gaben 1.071 g Kohlensäure und 0.2766 g Wasser.

II. 0.15 g gaben 0.4457 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

III. 0.2091 g gaben 0.1581 g Wasser (Kohlensäurebestimmung verunglückte).

Ber. für $C_{10}H_{12}O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.08	80.58	81.03	— pCt.
H	8.11	8.47	8.38	8.4 »

Charakteristische Reactionen sind dem ac. β -Tetrahydronaphtol nicht eigenthümlich, wenn man nicht den beim Erhitzen mit festem Kali (s. u.) auftretenden Dihydronaphtalingeruch als solche bezeichnen will.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass das unreine, von den aromatischen Begleitern nicht getrennte Oel eigenthümliche Färbungserscheinungen zeigte, welche der reinen Substanz nicht zukommen: es gab auf Zusatz einer Spur von festem Kaliumhydrat beim Erwärmen eine schöne, kornblumenblaue Farbe, welche in kurzer Zeit in Hellgelb und schliesslich in Dunkelbraun übergang. Dieselbe Erscheinung wurde beobachtet, als man der absolut ätherischen Lösung ein Stückchen Natrium hinzufügte.

ac. β -Tetrahydronaphtol ist ein Alkohol; Natrium entwickelt aus seiner ätherischen Lösung Wasserstoff, indem sich das Metallsalz zum kleineren Theil in weissen Flocken ausscheidet, zum grösseren Theil gelöst bleibt.

ac. β -tetrahydronaphtylkohlen-saures Natrium, $C_{10}H_{11} \cdot O \cdot COONa$

versuchten wir anfangs nach der von Kachler und Spitzer ²⁾ für die Darstellung des entsprechenden Borneolderivats gegebenen Vorschrift zu bereiten; indess empfiehlt es sich in unserem Fall, in der Kälte zu operiren. Wir trugen möglichst blanke Natriumscheiben in eine sorgfältig getrocknete, ätherische Lösung des Hydronaphtols ein,

¹⁾ Ebert und Merz, diese Berichte IX, 611.

²⁾ Monatshefte für Chemie 2, 236.

bis die auftretende Wasserstoffentwicklung nur mehr schwach gossen die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Natrium von unangegriffenem Metall ab und leiteten unter guter Kühlung Kohlensäure ein. Der in der Flüssigkeit vertheilte Niederschlag mehrte sich in Folge dessen beträchtlich, so dass der Gefässinhalt schliesslich in einen dicken Brei weisser Flocken verwandelt. Nachdem der Aether über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum entfernt ist, hinterbleibt das in der Ueberschrift genannte Salzwasser, gelatinöse Masse, welche direct zur Analyse verwendet wurde. 0.219 g gaben 0.0802 g Natriumsulfat entsprechend 0.02598 g Natrium.

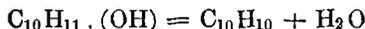
Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot O \cdot COONa$	Gefunden
Na 10.75	11.85 pCt.

Von einer Reinigung der Substanz standen wir ab, weil sie wie alle derartigen Körper — sehr unbeständig ist, indem sie bei Feuchtigkeit durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Säuren zerlegen sie momentan unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von β -Naphthol.

Spaltung des ac. β -Tetrahydronaphtols durch Alkalien.

Erwärmt man β -Hydronaphtol mit festem Kaliumhydroxyd trübt sich das Oel und bei ruhigem Stehen scheiden sich zwei Schichten ab; die untere besteht aus wässriger Kalilauge, die obere aus Dihydronaphtalin. Zum Nachweis des letzteren, welches sich bereits durch seinen charakteristischen Geruch verräth, leiteten wir einen Destillationsstrom durch die Reactionsmasse; derselbe führte ein farbloses, intensiv nach Naphtalin riechendes Oel mit sich, welches in Chloroformlösung bei 0° Brom aufnahm und in das schön krystallisirende Dibrom vom Schmelzpunkt 73.5° überging.

Diese, der Gleichung



entsprechend verlaufende Spaltung liess sich durch Kochen des Dihydronaphtols mit wässrigem oder alkoholischem Kali nicht bestätigen.

Essigäther des ac. β -Tetrahydronaphtols, $CH_3 \cdot COO(C_{10}H_{11})$.

Hydronaphtol wurde mit der drei- bis vierfachen Menge Eis einige Stunden im Rohr auf 140 — 150° erhitzt.

Das Reactionsproduct wurde bis zur Entfernung überschüssiger Essigsäure mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im luftverdünnten Vacuum

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1706, 3075.

destillirt. Es ging dann als angenehm fruchtartig riechendes Oel über, welches alle unten angegebenen Eigenschaften zeigte.

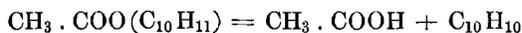
Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Esterbildung sich unter diesen Umständen vollzieht, benutzten wir zur Darstellung — um der vollständigen Acetylirung sicher zu sein — statt Essigsäure das Anhydrid, dem etwas geschmolzenes Natriumacetat zugesetzt war. Man verfuhr, wie oben angegeben, nur dass man im Oelbad am Luftkühler erhitze. Unter einem Druck von 34 mm ging Alles constant bei 169° als schwach gelbliches, äusserst zähflüssiges Oel von fruchtartigem, etwas an Acetonphoron erinnerndem Geruch über. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrte es zu einer gummiartigen Masse.

0.267 g gaben 0.7375 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$	Gefunden
C	75.79	75.33 pCt.
H	7.36	7.4 »

Durch Kochen mit alkoholischem Natron wird es in seine Generatoren zerlegt.

Als wir anfangs versuchten, das Reactionsproduct unter Atmosphärendruck zu destilliren, ging es zwischen 268 und 280° über, ohne dass es gelang, durch fortgesetztes Fractioniren den Siedepunkt in kleinere Intervalle einzuschliessen. Als wir der Ursache dieses Misserfolgs nachgingen, ergab sich alsbald, dass bei der angegebenen Temperatur ein theilweiser Zerfall des Esters in Dihydronaphtalin und Essigsäure



stattfindet, welche beide — das erstere in Form seines Dibromids (Schmp. 73.5°), das letztere als Essigäther — identificirt wurden.

Durch Kochen des Acetats im Reagenzglas kann man sich schon nach einigen Augenblicken überzeugen, dass das neutral reagirende Oel in Folge von Essigsäurebildung saure Reaction annimmt.

Der Zerfall entspricht ganz demjenigen, welchen Alkalien beim Hydronaphtol bewirken.

Benzoëäther des ac. β -Tetrahydronaphtols,
 $C_6H_5 \cdot COO \cdot (C_{10}H_{11})$.

5 g Hydronaphtol werden mit 20 g Benzoëssäure während 48 Stunden im Einschlussrohr auf 170° erhitzt und die Reactionsmasse in ätherischer Lösung zur Entfernung freier Benzoëssäure wiederholt mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Lösungsmittels wurde sie durch Rectification im luftverdünnten Raum gereinigt. Es gelingt ohne Mühe, das Benzoat

als dickes, schwach gelblich gefärbtes, äusserst zähflüssiges Oel herauszufractioniren. Unter einem Druck von 40 mm siedet es scharf bei 254—255°. Es erstarrt nach kurzem Stehen freiwillig zu weissen, harten Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Form glänzender, gut ausgebildeter Täfelchen vom Schmelzpunkt 62—63° annehmen. Von warmem Alkohol, ebenso von kaltem Chloroform und Benzol werden dieselben leicht aufgenommen; unschwer auch von kochendem Ligroin, welches sie beim Erkalten zum grössten Theil in Gestalt glänzender Rosetten wieder absetzt.

0.2608 g gaben 0.7675 g Kohlensäure und 0.1529 g Wasser.

	Ber für $C_{17}H_{16}O_2$	Gefunden
C	80.95	80.25 pCt.
H	6.34	6.51 »

Beim Kochen unter Atmosphärendruck erleidet der Benzoäther eine derjenigen des Acetats analoge Spaltung: in Dihydronaphtalin und Benzoësäure. Beide wurden als solche identificirt.

ac. β -Tetrahydronaphtylchlorid, $C_{10}H_{11} \cdot Cl$.

Die Hydroxylgruppe des alicyclischen Tetrahydronaphtols wird sehr leicht durch Chlor ersetzt; man braucht es zu diesem Zwecke nur einige Stunden mit concentrirter Salzsäure (etwa 10fache Menge) im Wasserbad zu erhitzen. Wendet man ganz reines Ausgangsmaterial an, so schwimmt nach Beendigung des Versuchs, den wir im geschlossenen Rohr ausführten, das Chlorid als gelbliche, nicht fluorescirende Schicht auf der Säure. Jeder Versuch einer Reinigung dieses Körpers durch fractionirte Destillation scheiterte an seiner Tendenz, entsprechend der Gleichung:



in Dihydronaphtalin und Salzsäure zu zerfallen. Dieser Vorgang fand sogar noch im reichlichen Maasse statt, als man den Druck bis auf 30 mm erniedrigte.

Wir gaben diese Bemühungen daher auf und ermittelten die Zusammensetzung der Substanz durch Feststellung seiner Spaltungsproducte. Zu dem Zweck wurde das nach dem Verdünnen mit Aether von der salzsauren Lösung abgehobene Oel so lange mit verdünnter Soda gewaschen, bis die ablaufenden Tropfen keine Chlorreaction mehr zeigten, dann mit Chlorcalcium getrocknet, vom Aether befreit und im Oelbad unter gleichzeitigem Durchblasen eines Luftstroms erhitzt, bis die reichlich auftretende Salzsäureentwicklung nachzulassen begann. Ein Dampfstrom entzog nun der Reactionsmasse ein farbloses, intensiv nach Naphtalin riechendes, nicht erstarrendes Oel, welches durch Ueberführung in das bei 73.5° schmelzende Dibromid als Dihydronaphtalin erkannt wurde.

Ein Körper von denselben Eigenschaften (und vermuthlich mit dem Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Hydronaphtol identisch) wurde durch Erwärmen des letzteren mit Phosphorpentachlorid erhalten; dasselbe wirkt unter heftigen Reactionerscheinungen ein.

Durch Jod scheint sich die Hydroxylgruppe des alicyclischen Hydronaphtols schon bei gewöhnlicher Temperatur ersetzen zu lassen. Beim Schütteln mit farbloser, rauchender Jodwasserstoffsäure (Volumgewicht 1.9) trat beträchtliche Selbsterwärmung und Bräunung ein. Nachdem man das mit Aether versetzte Oel durch Waschen mit verdünnter Sodalösung von anhaftender Jodwasserstoffsäure befreit hatte, hinterblieb es nach Entfernung des Lösungsmittels als eine ebenso wie das Chlorid zur Spaltung geneigte Substanz, von welcher wir nur feststellten, dass sie beim Erhitzen Jodwasserstoffgas aushaucht.

ac. β-Tetrahydronaphtylphenylurethan, $\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO}(\text{C}_{10}\text{H}_{11})$

bildet sich aus den Componenten bei gewöhnlicher Temperatur. 2 g Hydronaphtol wurden mit 1.6 g Phenylecyanat in einem gegen Feuchtigkeit geschützten Reagenzglas stehen gelassen; nach einigen Tagen ist das ölige Gemisch zu einer harten glänzenden Krystallmasse erstarrt, in welcher von den Generatoren keine Spur mehr vorhanden ist. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Sprit gewinnt man das Urethan als atlasglänzende, zu Büscheln gruppirte Nadeln vom Schmp. 98.5°. Aether, Benzol und Chloroform sind gute Lösungsmittel; auch kochendes Ligroin, welches die Substanz beim Erkalten in glänzenden Rosetten abscheidet.

0.2013 g gaben 10.1 ccm Stickstoff, Barom. = 703 mm Temp. = 8°.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	Gefunden
N 5.24	5.6 pCt.

ac. β-Tetrahydronaphtylxanthogensäure, $(\text{O C}_{10}\text{H}_{11}) \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$.

Entsteht äusserst leicht aus dem Natriumsalz des alicyclischen β-Hydronaphtols und Schwefelkohlenstoff. Versetzt man die absolut ätherische Lösung des ersteren, in welcher auch ein Theil der Metallverbindung suspendirt sein darf, mit Schwefelkohlenstoff, so macht sich sofort eine Reaction bemerkbar, welche bei Anwendung nicht ganz reinen Materials so heftig wurde, dass die Flüssigkeit ins Sieden gerieth. Es ist in jedem Fall zweckmässig, den Schwefelkohlenstoff mit Aether verdünnt, langsam und unter Wasserkühlung hinzuzusetzen.

Unter diesen Umständen wird der Gefässinhalt schnell dickflüssig und nach kurzer Zeit hat sich hydronaphtylxanthogensaures Natrium als voluminöse, ockergelbe Masse ausgeschieden, welche nur mit trockenem Aether gewaschen zu werden braucht, um rein zu sein.

Durch Zusatz von Kupfervitriol zu seiner wässrigen Lösung — Wasser nimmt das Salz äusserst leicht auf — fällt das Kupferoxydsalz als braunschwarzer, gefälltem Kupferhydroxyd gleichender Niederschlag aus. Derselbe theilt mit seinem Analogon aus der Aethylreihe, dem äthylxanthogensauren Kupfer, die Eigenschaft, freiwillig unter deutlich sichtbarem Farbenwechsel aus der Oxyd- in die Oxydulstufe überzugehen. Man braucht ihn nur einige Zeit unter Wasser stehen zu lassen, damit er die Umwandlung in das ockergelbe Kupferoxydulsalz erleidet.

Durch Erwärmen wird diese Metamorphose beschleunigt, allein nicht, ohne dass die Reinheit des Productes darunter leidet.

Auch hier — wie in der Aethylreihe — empfiehlt es sich, das Kupferoxydulsalz durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff zu reinigen. Man erhält es so in hellgelben Krystallkrusten, deren Kupfergehalt zur erwarteten Formel $(C_{10}H_{11} \cdot O)CSS \cdot Cu$ stimmend gefunden wurde.

0.1396 g gaben 0.0384 g Kupferoxyd entsprechend 0.0306424 g Kupfer.

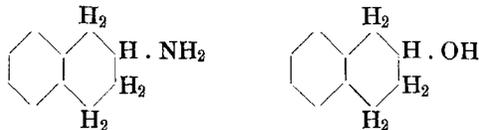
Ber. für $C_{11}H_{11}S_2OCu$	Gefunden
Cu 22.08	21.95 pCt.

Ligroin fällt das Salz aus seiner Schwefelkohlenstofflösung in eigelben Flocken aus.

Die Constitution des ac. β -Tetrahydronaphtols

ergibt sich sowohl aus seiner Entstehung als aus seinen Eigenschaften. Die Uebereinstimmung der Vorgänge, welche sich bei der Hydrirung des β -Naphtylamins und des β -Naphtols abspielen, ist so auffällig, dass man an dem ganz analogen Bau der entsprechenden Reactionsproducte von vornherein kaum zweifeln konnte. In beiden Fällen entsteht ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Reactionsproducte und zwar die ersteren in überwiegender Menge.

Die aliphatischen Eigenschaften des ac. β -Tetrahydronaphtols entsprechen genau den aliphatischen Eigenschaften des ac. β -Tetrahydronaphtylamins; es ist daher wohl gerechtfertigt, das Resultat früherer, an der Base ausgeführter analytischer Constitutionsuntersuchungen zugleich für das Hydronaphtol zu verwerthen:



Den directen Beweis für die in dieser Formel ausgedrückte Auffassung konnten wir überdies durch die Auffindung der Orthocarbonhydrozimmtsäure unter den Oxydationsproducten des alicyclischen

Hydronaphtols erbringen, welche Säure ja auch aus alicyclischem β -Hydronaphtylamin¹⁾ erhalten worden ist.

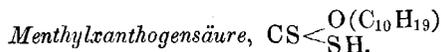
In Uebereinstimmung mit diesem Resultat steht die Beobachtung, dass ac. Hydronaphtol weder als solches noch in Form seines Aethers Brom additionell aufzunehmen vermag.

Die Mittheilung über die noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen, welche die Oxydation des alicyclischen β -Tetrahydronaphtols und seines Aethyläthers betreffen, hoffen wir bald nachfolgen lassen zu können.

34. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Menthol und Borneol.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Die in der vorgehenden Abhandlung erörterte Aehnlichkeit im Verhalten des alicyclischen β -Tetrahydronaphtols und der beiden Campheralkohole veranlasste uns, die letzteren in Bezug auf die Wirkungsart des Schwefelkohlenstoffs zu untersuchen. Wir haben in der That gefunden, dass Menthol und Borneol im gleichen Sinne und unter fast denselben Reactionserscheinungen wie alicyclisches β -Hydronaphtol von Schwefelkohlenstoff verändert werden, indem sich die betreffenden Xanthogensäuren bilden. Auch bei dieser Reaction erweisen sich dieselben also als echte Alkohole.



2 g Menthol werden in absolutem Aether gelöst und mit 0.4 g in feine Scheiben geschnittenem Natrium auf dem Wasserbad digerirt, bis sich kein Metall mehr auflöst. Die Lösung, in welcher das Mentholnatrium theilweise in Form weisser Flocken suspendirt ist, wird von unverändertem Natrium abgegossen und unter Kühlung mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Sie färbt sich dabei intensiv gelb, ohne dass eine Zunahme des Niederschlags zu bemerken ist. Nach etwa zwei-stündigem Stehen werden Aether und Schwefelkohlenstoff zum grossen Theil abdestillirt und der Rest mit Wasser durchgeschüttelt, welches menthylxanthogensaures Natrium aufnimmt, während unverändertes Menthol im Aether verbleibt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1121.