

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

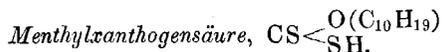
In Uebereinstimmung mit diesem Resultat steht die Beobachtung, dass ac. Hydronaphtol weder als solches noch in Form seines Aethers Brom additionell aufzunehmen vermag.

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.

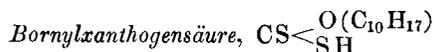
Versetzt man die klare, rothgelbe, wässrige Lösung mit Kupfervitriol, so fällt das Cuprisalz als braunschwarzer, amorpher Niederschlag aus, welcher das charakteristische Verhalten des Aethyl- und des ac. β -tetrahydronaphtylxanthogensauren Kupfers zeigt, indem er freiwillig unter deutlichem Farbenwechsel in das Oxydulsalz übergeht. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad verwandeln sich die voluminösen schwarzen Flocken in ein gelbes, krystallinisches Pulver von sandiger Beschaffenheit. Um dasselbe in Analysenform zu bringen, wurde es mit Wasser und — nach dem Trocknen — mit Aether gewaschen, darauf in kochendem Schwefelkohlenstoff aufgenommen — man muss längere Zeit erwärmen, da es sich nur schwierig löst — vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation befreit und mit Ligroin angerieben; letzterer scheidet es als schön eigelbes, schweres Krystallpulver aus.

Die Analyse der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.3088 g hinterliessen 0.0823 g Kupferoxyd entsprechend 0.06674 g Kupfer.
 0.1730 » » 0.0454 » » » 0.0362 » »
 0.1985 g gaben 0.3185 g Kohlensäure und 0.1166 g Wasser.

Ber. für $CS \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ C_{10}H_{19} \\ S \\ \diagup \\ Cu \end{smallmatrix}$		Gefunden		
Cu	21.48	21.61	20.92	— pCt.
C	44.86	—	—	43.7 »
H	6.46	—	—	6.5 »

Die freie Menthylxanthogensäure scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren zur Lösung ihres Natriumsalzes als unbeständiges Oel ab, welches sich freiwillig unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.



wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. Nachdem 2 g Borneol in absolut ätherischer Lösung 24 Stunden lang mit 0.5 g Natrium behandelt waren, war in der schwach gelblich gefärbten Lösung reichlich Borneolnatrium in Form weisser Flocken abgeschieden. Als man zu der vom unangegriffenen Natrium abgegossenen Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff hinzusetzte, schlug die Farbe in Orange gelb um und der Niederschlag des Borneolats verschwand unter gelinder Selbsterwärmung der Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fester Rückstand, aus welchem Wasser bornylxanthogensaures Natrium mit gelber Farbe aufnimmt, etwas unverändertes Borneol zurücklassend. Kupfersulfat fällt wie beim Menthol voluminöse, braunschwarze Flocken aus, die sich bei längerem Stehen — beim Erwärmen sofort — in ein rothbraunes, schweres Pulver umwandeln. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in kochendem Schwefelkohlen-

stoff aufgenommen, welcher es nur schwierig (mit orangerother Farbe) löst, vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs befreit und mit Ligroin angerieben. Auf diese Weise erhält man das bornylxanthogensaure Kupferoxydul als eigelbes, schweres Krystallpulver.

Zur Analyse diene exsiccatorrockene Substanz.

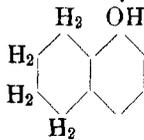
0.2260 g hinterliessen 0.0619 g Kupferoxyd entsprechend 0.042395 g.

Ber. für $\text{CS} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \text{S} \end{matrix} \text{Cu}$	Gefunden
Cu 21.50	21.85 pCt.

35. Eug. Bamberger und F. Bordt: Ueber aromatisches α -Tetrahydronaphtol.

(Eingegangen am 30. Januar¹⁾).

Auch die Hydrirung des α -Naphthols, welche wir parallel mit derjenigen des β -Naphthols ausgeführt haben, verläuft genau so wie diejenige der correspondirenden Base, des α -Naphtylamins²⁾, indem die vier additionellen Wasserstoffatome ausschliesslich in den hydroxylfreien Kern eintreten. Einziges Reactionsproduct ist daher



ar. Tetrahydro- α -naphthol.

Seine Eigenschaften ergeben sich aus den allgemeinen Hydrirungsgesetzen; es ist ein echtes Phenol, wie seine Muttersubstanz, von welcher es sich nur in untergeordneten Beziehungen unterscheidet. Diese Unterschiede, welche für die gegenwärtigen Betrachtungen ohne Belang sind, sind in Bezug auf die Theorie des Naphthalins von grundlegender Bedeutung und sollen demnächst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Lengfeld näher beleuchtet werden.

Zur Darstellung von

ar. α -Tetrahydronaphtol

werden 10 g käufliches α -Naphthol unter bekannten Umständen mit 20 g Natrium in Reaction gebracht. Die anfangs trübe und violett

¹⁾ S. die vorangehenden Abhandlungen.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1786.