

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

Zur Analyse diene exsiccatorrockene Substanz.

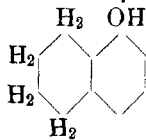
0.2260 g hinterliessen 0.0619 g Kupferoxyd entsprechend 0.042395 g.

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

### 35. Eug. Bamberger und F. Bordt: Ueber aromatisches $\alpha$ -Tetrahydronaphtol.

(Eingegangen am 30. Januar<sup>1)</sup>).

Auch die Hydrirung des  $\alpha$ -Naphthols, welche wir parallel mit derjenigen des  $\beta$ -Naphthols ausgeführt haben, verläuft genau so wie diejenige der correspondirenden Base, des  $\alpha$ -Naphtylamins<sup>2)</sup>, indem die vier additionellen Wasserstoffatome ausschliesslich in den hydroxylfreien Kern eintreten. Einziges Reactionsproduct ist daher



ar. Tetrahydro- $\alpha$ -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. $\alpha$ -Tetrahydronaphtol

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

<sup>1)</sup> S. die vorangehenden Abhandlungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1786.

gefärbte Flüssigkeit wird gegen Ende der Operation — nach 20 bis 30 Minuten — klar und hellgelb. Giesst man nun in Wasser, so verbleibt die Hauptmenge des Reactionsproducts in Form seines Natriumsalzes im Amylalkohol, während nur sehr geringe Mengen, deren Verarbeitung bei dem geringen Preis der Materialien kaum verlohnt, in die wässrige Schicht übergehen. Der Amylalkohol wurde mit Kolonne abdestillirt und der gelbbraune, schon in der Hitze theilweise ausgeschiedene Krystallbrei in Wasser gelöst, angesäuert und ohne vorherige Filtration des Niederschlages erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernung des Aethers ging die gesammte Menge des Reactionsproducts unter einem Druck von 705 mm innerhalb eines Grades — bei  $264.5-265.5^{\circ}$  — als farbloses Oel über, welches bald zu silberweissen, naphthalinähnlichen Tafeln vom Schmelzpunkt  $68.5-69^{\circ}$  erstarrte.

Die Elementaranalyse ergab die Formel eines vierfach hydrirten  $\alpha$ -Naphtols.

0.2244 g gaben 0.6662 g Kohlensäure und 0.1658 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	81.08	80.97 pCt.
H	8.11	8.21 »

Das von uns erhaltene Product erwies sich identisch mit demjenigen, welches Bamberger und Althausse durch Diazotirung des ar.  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamins erhalten haben. Wir verweisen daher in Bezug auf die Eigenschaften desselben auf die Angaben der Genannten <sup>1)</sup>. Es ist nur als Ergänzung hinzuzufügen, dass — während sich das (unhydrirte)  $\alpha$ -Naphtol beim Uebergiessen mit Natriumnitrit und concentrirter Schwefelsäure (nebenbei bemerkt, eine brauchbare Reaction des  $\alpha$ -Naphtols) tief grün färbt — der aromatische Wasserstoffabkömmling unter diesen Umständen braun wird. Man kann mit Hülfe dieser Reaction geringe Beimengungen unveränderten Ausgangsmaterials erkennen.

Um das schon früher erwähnte Absorptionsgesetz <sup>2)</sup> zu prüfen, wurden einige Azofarbstoffe des arom. Tetrahydronaphtols in reinem Zustande dargestellt.

*Phenylazo-ar.- $\alpha$ -tetrahydronaphtol*,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot (OH)$ .

Eine aus 1 g Anilin bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid wurde zu einer alkalischen Lösung von 1.5 g Tetrahydronaphtol hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grüne, metallglänzende, harzige Masse ab. Das tiefrothbraun gefärbte Filtrat scheidet auf Säurezusatz

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 634, 2068.

rothbraune, harzige Flocken von grünem Metallglanz aus. Aus verdünntem, kochendem Alkohol krystallisiren dieselben in schönen, metallglänzenden, kantharidengrünen Täfelchen. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer in Benzol, leichter in Eisessig und sehr leicht in Chloroform löslich. Sie sind schwer verbrennlich.

Hr. Bordt fand bei der Analyse:

0.533 g 52.5 cem Stickstoff bei Barom. = 725 mm und Temp. = 18°.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 11.11	10.82 pCt.

*Sulfophenylazo-ar.- $\alpha$ -tetrahydronaphtol*,  $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{l} SO_3H \\ N_2 \cdot C_{10} \cdot H_{10} \cdot (OH) \end{array} \right.$ ,

wurde aus 1 g *p*-Diazobenzolsulfosäure und 0.8 g  $\alpha$ -Tetrahydronaphtol bei Gegenwart von Alkali bereitet. Man scheidet durch Zusatz von Essigsäure das primäre Natriumsalz aus der tiefrothen Lösung in orangerothern, nach dem Trocknen atlasschimmernden Flocken aus; aus heissem Wasser krystallisirt es in bronzeglänzenden Blättchen. Durch Chlornatrium wird es ausgesalzen.

Ber. für $C_{16}N_2SH_{15}O_4Na$	Gefunden
Na 6.49	6.4 pCt.

Die freie Säure wird durch Mineralsäuren in scharlachrothen Flocken ausgefällt.

ar. Tetrahydro- $\alpha$ -naphtoläthyläther,  $C_{10}H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$

wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 g Hydronaphtol mit 2.3 g Kaliumhydrat und 6 g Jodäthyl erhalten. Die vom Jodkaliumbodensatz abgessene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Lauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Er ging bei 259° unter einem Druck von 705 mm über, als zähflüssiges, schweres Oel von angenehmem Geruch.

0.113 g lieferten 0.3389 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gefunden
C 81.81	81.79 pCt.
H 9.09	9.10 »

Derselbe Aether wird durch Behandeln von  $\alpha$ -Naphtoläthyläther mit Natrium und siedendem Amylalkohol erhalten. Die Art der Verarbeitung ergibt sich aus früher geschilderten derartigen Operationen. Das Reactionsproduct ging bei der ersten Destillation vom ersten bis letzten Tropfen bei der oben angegebenen Temperatur über. Analyse:

0.1475 g lieferten 0.4419 g Kohlensäure und 0.1211 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gefunden
C 81.81	81.71 pCt.
H 9.09	9.14 »

*Die Constitution des ar.  $\alpha$ -Tetrahydronaphtols*

ergiebt sich aus der Identität mit dem von Bamberger und Althausse aus ar. Hydro- $\alpha$ -naphtylamin und salpetriger Säure erhaltenen Product. Letzteres enthält — da die Base zu Adipinsäure abgebaut wurde — die addirten Wasserstoffatome im nichtsubstituirtten Kern. Also auch das durch directe Hydrirung erhaltene Hydronaphtol.

Wir haben uns vergebens bemüht, dasselbe in Adipinsäure zu verwandeln. Auch bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Kaliumpermanganat ist nur Oxalsäure und Phtalsäure erhalten worden.

**36. Eug. Bamberger: Notiz über Camphersäure.**

(Eingegangen am 30. Januar.)

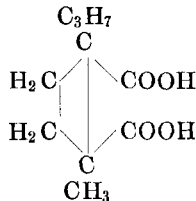
Um die Frage zu entscheiden, ob in der Camphersäure eine doppelte Bindung vorhanden ist, untersuchte ich — nachdem bereits Victor Meyer<sup>1)</sup> vor längerer Zeit ihre Indifferenz gegen nascirenden Wasserstoff festgestellt hatte —, ob sie sich nicht mit Bromwasserstoff zu vereinigen vermöge. Die Säure wurde mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig mehrere Stunden zunächst auf 100°, dann auf 120° erhitzt, ohne dass sich die Bildung eines Additionsproductes hätte nachweisen lassen.

Bei Anwesenheit einer Aethylenbindung sollte man auch leichte Angreifbarkeit durch Kaliumpermanganat erwarten. Allein das Reagenz wirkt nur äusserst träge ein. Nachdem etwas mehr als die zweifache Menge desselben nach zweitägigem Kochen verbraucht war, wurde aus dem Braunsteinfiltrat nichts Anderes als unveränderte Camphersäure isolirt. Die Analyse derselben (Schmp. 183.5°) ergab:

0.2711 g lieferten 0.5950 g Kohlensäure und 0.1992 g Wasserstoff.

Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$		Gefunden
C	60	59.87 pCt.
H	8	8.16 »

Ich glaube, nicht zweifeln zu dürfen, dass die Camphersäure



<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 118.