

120. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber aromatisches β -Tetrahydronaphtol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von β -Naphtol mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht als Hauptproduct das alicyclische β -Tetrahydronaphtol, welches unlängst¹⁾ beschrieben worden ist. Dasselbe wird stets von geringen Mengen des aromatisch Isomeren begleitet. Zur Gewinnung des letzteren diente folgender Weg:

48 g β -Naphtol wurden in der von Bamberger und Lodter angegebenen Weise hydrirt. Die alkalische Lösung, auf welcher die rothbraune, amyalkoholische Schicht schwimmt und welche einen grossen Theil des aromatischen Hydronaphtols enthält, wurde — zur Entfernung von etwas alicyclischem Product — einmal ausgeäthert, darauf angesäuert und durch Dampfdestillation vom aromatischen Hydronaphtol befreit. Man sammelte Letzteres und vereinigte es mit dem aus der amyalkoholischen Schicht gewonnenen (s. unten).

Diese amyalkoholische Schicht wurde zunächst genau nach den Angaben von Bamberger und Lodter verarbeitet. Unter einem Druck von 55 mm destillirten 13 g von 170° bis 186° und 31 g von 186° bis 196°. Was oberhalb dieser Temperatur überging, wurde nicht berücksichtigt, da es nichts Wesentliches von dem gesuchten Körper enthält. Die beiden Destillate, hellgelbe Oele von widerlichem Geruch, wurden vereinigt und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt; das aromatische Product löst sich auf, das alicyclische bleibt zurück. Diese Trennung ist jedoch eine nur annähernde, worauf schon bei anderer Gelegenheit²⁾ hingewiesen wurde. Man treibt deshalb durch die alkalische Lösung einen Dampfstrom; derselbe nimmt den beigemengten alicyclischen Körper leicht mit fort — aber nicht, ohne auch Spuren des aromatischen zu entführen. Sobald sich im Destillat kein alkaliunlösliches Oel mehr ansammelt — ein Zeichen, dass alles alicyclische Product entfernt ist — säuert man den rückständigen Kolbeninhalt an und setzt die Dampfdestillation weiter fort. Jetzt geht reines aromatisches β -Hydronaphtol über.

In derselben Weise verarbeitet man den in Natronlauge unlöslichen Theil, aus welchem ebenfalls noch eine wohl zu berücksichtigende Quantität des aromatischen Körpers gewonnen wird.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 197.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 206.

Sämmtliche wässerigen Lösungen, welche nur diesen enthalten, werden vereinigt, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der mit Chlorcalcium zuvor getrocknete Aetherrückstand geht bei der Destillation fast vollständig bei 275° über; das ölige Destillat erstarrt in der Kälte zu eisblumenartig angeordneten, glänzenden Nadeln. Durch Aufstreichen auf Porzellan und Umkrystallisiren aus heissem Ligroin sind sie leicht zu reinigen.

Aus 96 g β -Naphthol wurden 8 g reines aromatisches β -Tetrahydronaphthol erhalten — neben etwa 30 g alicyclischem.

0.1602 g desselben lieferten 0.4745 g CO₂ und 0.1168 g H₂O.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 81.08 | 80.78 pCt. |
| H | 8.10 | 8.10 » |

Aromatisches Tetrahydro- β -naphthol krystallisirt in silberweissen, lebhaft glänzenden, flachen Nadeln, welche bei 58° schmelzen und bei 275° (F. i. D.) unzersetzt sieden — also 11° niedriger als β -Naphthol¹⁾ unter gleichen Umständen (707 mm). Aus Ligroin oder besser aus Benzol, welchem etwas Ligroin zugesetzt ist, wird es besonders schön erhalten. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin ist es sehr leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser, erheblich mehr in heissem. Es neigt zur Ueberschmelzung; berührt man die überschmolzene Masse mit einem harten Gegenstande, so entsteht sofort ein weisses Fleckchen, von welchem lebhaft glänzende Nadeln hervorschiessen, so dass der gesammte Gefässinhalt binnen einer Minute erstarrt ist.

Die Substanz besitzt schwachen Kreosotgeruch, welcher besonders beim Kochen mit Wasser bemerkbar wird. Die Reactionen sind anders als diejenigen des β -Naphthols: Chlorkalk scheidet aus der wässerigen Lösung weisse Flocken ab, welche sich beim Erwärmen vermehren. Eisenchlorid färbt blaugrün und ruft eine schwache Trübung hervor; beim Erhitzen sondern sich braungelbe Flocken ab. Chloroform und Natronlauge erzeugen eine grüngelbe Färbung.

Löst man aromatisches β -Tetrahydronaphthol in conc. Schwefelsäure auf und fügt ein Körnchen Natriumnitrit hinzu, so tritt eine schöne, rosarothte Farbe auf, welche beim Erwärmen in prachtvolles Rothviolett umschlägt.

Behandelt man β -Naphthol auf dieselbe Weise, so wird die Lösung in der Kälte schwarzbraun, beim Erwärmen schmutzig violettbraun.

Die Eigenschaften des aromatischen Tetrahydro- β -naphthols sind diejenigen eines Phenols und denen des isomeren α -Körpers²⁾ sehr

¹⁾ Dessen Siedepunkt wir des Vergleichs halber im nämlichen Apparat bestimmten.

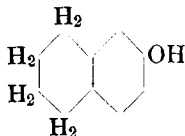
²⁾ Diese Berichte XXI, 1893, und XXIII, 215.

ähnlich. Das Natriumsalz scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur alkalischen Lösung in seideglänzenden Schuppen aus.

Der durch Combination mit *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff ist bordeauxroth.

Die Constitution des aromatischen β -Tetrahydronaphtols

ist durch die Formel



wiederzugeben, denn es ist identisch mit demjenigen Körper, welcher durch Zersetzen von diazotirtem aromatischen β -Tetrahydronaphtylamin¹⁾ mit kochender verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. Ueber die Constitution dieser Base kann aber kein Zweifel bestehen, nachdem sie zu Adipinsäure abgebaut worden ist.

Die Eigenschaften des aromatisch hydrierten β -Naphtols stehen mit diesem Ergebniss in vollkommener Uebereinstimmung.

130. Richard Anschütz: Ueber die Lactambildung in der Fettreihe und den Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroïn-lacton mit Citraconanil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchung der Lactone und Lactame hat gezeigt, dass sich die diesen beiden Körpergruppen angehörigen Verbindungen unter verwandten Bedingungen bilden. Bei den aliphatischen Lactonen, auf die ich meine Betrachtungen beschränke, stellte sich bekanntlich heraus, dass sich besonders leicht γ -Lactone bilden, sowie dass auch der Bildung von δ -Lactonen keine besonderen Schwierigkeiten im Wege zu stehen scheinen.

Vergleichen wir die aliphatischen Lactame mit den aliphatischen Lactonen, so zeigt sich, dass bis jetzt mit Sicherheit keine aliphatischen

¹⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.