

31. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. II. Tetrahydronaphtylphenol.

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

(Eingegangen am 14. Januar.)

Wie ich vor Kurzem mittheilte¹⁾, lagern sich Isoamylen und Styrol bei Gegenwart von Schwefelsäure (und Eisessig) an Phenol an unter Bildung von Isoamylphenol und von Oxydiphenyläthan. Ebenso leicht vereinigt sich auch das gereinigte Terpentinöl (Sdp. 152—155° uncorr.) mit Phenol und mit Resorcin.

Die Schwierigkeiten, welche die Reinigung der so entstehenden Condensationsproducte bot, veranlassten mich, zunächst dieselbe Reaction an einem anderen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu studiren, in welchem ein theilweise hydrirter Benzolrest, wie er gewöhnlich in vielen Terpenen angenommen wird, unzweifelhaft enthalten sein musste. Die umfassenden Untersuchungen von v. Baeyer und Bamberger haben unter andern auch das interessante Resultat ergeben, dass derartige partiell reducirte Benzolderivate dasselbe Additionsvermögen z. B. dem Brom und Bromwasserstoff gegenüber zeigen, wie die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Es war daher sehr wohl möglich, dass diese Analogie zwischen beiden Körperklassen auch im Verhalten gegen Phenole zum Ausdruck kommen würde.

Besonders geeignet zur Prüfung dieser Voraussetzung schien mir das Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$, welches glatt zwei Atome Brom addirt²⁾ und welches nach der vortrefflichen Vorschrift von Bamberger und Lodter³⁾ durch Reduction des Naphtalins in kochender äthylalkoholischer Lösung mittelst Natrium bequem und rasch in grossen Mengen gewonnen werden kann. Das Dihydronaphtalin verbindet sich nun bei Anwesenheit von Schwefelsäure in der That sehr leicht mit Phenol zu einem schön krystallisirten Additionsproduct, dem

Tetrahydronaphtylphenol, $C_{10}H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Zur Darstellung desselben hatte ich zuerst Phenol, Schwefelsäure und Eisessig in denselben Verhältnissen angewandt, wie früher bei der Gewinnung des Oxydiphenyläthans, und zur Reinigung des erhaltenen Products hatte ich auch wieder die fractionirte Destillation mit Wasserdampf benutzt. Viel bessere Ausbeuten erzielt man aber, wenn man die Schwefelsäure mit nicht mehr als dem gleichen Volum Eis-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3144.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1705.

³⁾ Diese Berichte XX, 3075.

essig vermischt und wenn man das Product durch Krystallisation reinigt. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: 40 g Dihydronaphtalin werden mit 28 g Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen gemischt und in einer Stöpselflasche unter häufigem Umschütteln einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach wenigen Stunden erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei.

Nach dem Verdünnen mit Wasser, Abstumpfen der Säuren durch Ammoniak und schliesslichem Uebersättigen mit Ammoniumcarbonat scheidet sich eine reichliche Menge krystallinischer Substanz ab. Dieselbe löst sich zwar nahezu klar in heisser verdünnter Kalilauge, enthält indessen doch noch viel Hydronaphtalin und wahrscheinlich auch die Acetylverbindung des Tetrahydronaphtylphenols, welche zugleich mit dem Kalisalz in die alkalische Lösung gehen. Die ausgeschiedene und mit Wasser gewaschene Masse wurde daher behufs Verseifung etwa gebildeten Acetats 3 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht und darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis kein Hydronaphtalin mehr überging. Der alkalische, von etwas Harz abfiltrirte Destillationsrückstand gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen anfangs harzigen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit krystallinisch wurde und dann abfiltrirt werden konnte. Dieses rohe Product wurde in Aether aufgenommen, das ätherische Extract mit Sodalösung gewaschen, welch' letztere sich dabei dunkelroth färbte, darauf mit geglühter Potasche getrocknet, filtrirt, der Aether grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Tetrahydronaphtylphenol aus. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und leicht flüchtigem Ligroïn wird dasselbe dann gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. des angewandten Dihydronaphtalins.

Ein in kleinem Massstab ausgeführter Versuch zeigte, dass man diese Condensation auch mit Schwefelsäure allein, ohne Eisessig, ausführen kann; die Masse wurde allmählich zwar dickflüssig, es erfolgte aber keine krystallinische Ausscheidung; auch schien das Product weniger rein zu sein.

Das Hydronaphtylphenol löst sich leicht in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln ausser in Wasser und in Ligroïn. Von heissem Ligroïn wird es reichlich aufgenommen, beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem voluminösen Brei büschelförmig vereinigter Nadeln. Auch aus heissem Weingeist krystallisirt es gut. Es schmilzt unter vorherigem Sintern bei 129—130°; selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist oder Ligroïn liess sich kein scharf schmelzendes Product erzielen. Das Tetrahydronaphtylphenol siedet bei hoher, jedenfalls über 320° liegender Temperatur anscheinend

unzersetzt, da der Schmelzpunkt des Destillats kaum von dem der ursprünglichen Substanz differirte. Mit Wasserdämpfen von 100° geht es nur sehr langsam über, rascher mit überhitztem Dampf bei 160° .

Eine Probe der Substanz, welche nach dem zuerst befolgten Verfahren dargestellt und durch viermaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt war, wurde bei 130 — 135° getrocknet und dann mittelst Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt.

0.1884 g gab 0.5903 g Kohlensäure und 0.1272 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O$
C	85.45	85.71 pCt.
H	7.50	7.41 »

Das Tetrahydronaphtylphenol giebt, in Alkohol gelöst, keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Es löst sich leicht in überschüssigem Barytwasser. Aus heisser zehnpcentiger Natronlauge scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in krystallinischen Flocken aus.

Behufs Benzoylirung wurde Tetrahydronaphtylphenol, welches nach der zuletzt beschriebenen Methode dargestellt war, in 20 Theilen zehnpcentiger Kalilauge kalt gelöst, in welcher dasselbe bedeutend leichter löslich ist als in Natronlauge, und dann mit 3 Theilen Benzoylchlorid unter Abkühlen geschüttelt, bis man kaum mehr den Geruch des Chlorids wahrnehmen konnte. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde auf dem Filter ausgewaschen und aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Als der Schmelzpunkt (107 — 108°) sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte, wurde das Benzoyltetrahydronaphtylphenol analysirt.

0.2099 g gab 0.6480 g Kohlensäure und 0.1211 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{30}O_2$
C	84.19	84.15 pCt.
H	6.41	6.1 »

Die Ausbeute von Benzoat ist nahezu quantitativ. Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es leicht verseift.

Das weitere Studium des Tetrahydronaphtylphenols sowie der Condensationsproducte von Phenolen mit andern ungesättigten Verbindungen — namentlich mit denen der Terpengruppe — möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten.

Bei diesen Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt.