

490. C. Zengelis: Ueber Tetrahydronaphtalsäure.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anselm¹⁾ hatte durch Reduction der Naphtalsäure mittels Natriumamalgam eine Dihydrosäure erhalten, welche wesentlich durch die Eigenschaft charakterisirt ist, kein Anhydrid und kein Imid zu liefern. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich nun die Fortsetzung dieser Untersuchung übernommen und bin ich durch weitere Reduction der Dihydrosäure mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu einer Tetrahydrosäure gelangt, welche in ein Anhydrid übergeführt werden kann.

Zur Gewinnung dieser Säure wurden 5 g Dihydronaphtalsäure mit 1 g rothem Phosphor und 6 g Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt während 5 Stunden auf 140—145° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser behandelt und der Rückstand in Natriumcarbonat gelöst. Durch Salzsäure wird dann die Tetrahydronaphtalsäure in farblosem Zustande ausgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$

Procente: C 65.45, H 5.45.

Gef. » » 65.44, 65.50, » 5.83, 5.76.

Die Tetrahydronaphtalsäure ist kaum in Wasser und leicht in Aether, Alkohol und Eisessig löslich. Aus letzterem lässt sie sich am besten krystallisiren. Sie besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 185° sich zu zersetzen und verwandelt sich in Anhydrid.

Während die Dihydronaphtalsäure in alkalischer Lösung in der Kälte sofort eine Permanganatlösung reducirt, ist die Tetrahydrosäure viel beständiger und bewirkt die Entfärbung erst beim Kochen. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht durch Tetrahydronaphtalsäure reducirt. Gegen Ammoniak verhält sie sich wie die Dihydrosäure und unterscheidet sich dadurch in gleicher Weise von der Naphtalsäure. Man kann sie mit Ammoniak kochen, ohne dass ein Imid entsteht.

Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich.

Durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid wurde ein weisser Niederschlag erhalten, dessen Baryumgehalt der Formel $C_{10}H_{10}(CO_2)_2Ba$ entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 22, 859 und Dissertation 1890. Die Untersuchung der Dihydrosäure wird jetzt zugleich mit derjenigen der Tetrahydrosäure fortgesetzt und die bisher nur in Anselm's Dissertation veröffentlichten Resultate sollen dann im Zusammenhang mit den neuen Beobachtungen mitgetheilt werden. Bis dahin verschiebe ich auch alle theoretischen Auseinandersetzungen.

Beim Behandeln von Naphtalsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff tritt bekanntlich keine Aetherificirung ein, sondern entsteht das Anhydrid; die Dihydronaphtalsäure dagegen liefert unter denselben Bedingungen, nach der Beobachtung von Anselm, den neutralen Aether. Aus der Tetrahydronaphtalsäure wurde durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff bei niederer Temperatur ein saurer Aether, bei höherer Temperatur wesentlich das entsprechende Anhydrid erhalten.

Der saure Aether, $C_{10}H_{10} \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, bildet einen weissen, krystallinischen Körper, der bei 48° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.74, H 6.32.
Gef. » » 67.87, » 6.66.

Beim Erwärmen der Tetrahydronaphtalsäure mit Schwefelsäure bildet sich Naphtalsäureanhydrid.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe entstehen Nitroderivate. Anselm hatte dagegen gefunden, dass die Dihydronaphtalsäure durch Salpetersäure zu Naphtalsäureanhydrid oxydirt wird. Auch in diesem Falle ist die Tetrahydrosäure widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel wie die Dihydrosäure.

Anhydrid der Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$.

Die Tetrahydronaphtalsäure verliert beim Erhitzen auf 190 bis 195° ein Molekül Wasser (gef. 8.36, ber. 8.24 pCt.); man erhält eine etwas gelblich gefärbte Substanz, welche sich aus Benzol umkrystallisiren lässt, bei 119.5° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen sich bei 280° unter Braunfärbung zersetzt. Sie löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten und aus diesen Lösungen fallen Mineralsäuren regenerirte Tetrahydronaphtalsäure.

Die Analyse zeigt, dass die Tetrahydronaphtalsäure beim Erhitzen in ihr Anhydrid übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$.
Procente: C 71.27, H 4.95.
Gef. » » 71.00, » 5.18.

Beim Behandeln der Tetrahydronaphtalsäure mit Chloracetyl wird gleichfalls das Anhydrid erhalten, doch scheint gleichzeitig Naphtalsäureanhydrid zu entstehen.

Genf. Universitätslaboratorium.