

241. Eugen Bamberger und M. Kitschelt: Ueber das Verhalten von Naphtalin und Anthracen bei der Reduction.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Reducirt man Naphtalin bei der Siedetemperatur des Aethylalkohols mittels Natrium, so nimmt es zwei Wasserstoffatome¹⁾ auf.

Aus Gründen, welche am Schlusse dieser Mittheilung erörtert werden, interessirte es uns zu erfahren, ob es bei höherer Temperatur das gleiche Verhalten zeigen würde.

Wir trugen daher in eine kochende Lösung von 20 g Naphtalin in 300 g Amylalkohol 20 g Natrium portionenweise ein, schüttelten die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser durch, trockneten die amyalkoholische Schicht mit geglühtem Kaliumcarbonat, entfernten das Lösungsmittel durch Destillation mit Glinsky'scher Colonne und fractionirten den Rückstand. Derselbe ging vollständig zwischen 193 und 215° über und zwar in vier Fractionen:

I	zwischen 193 und 203°
II	» 203 » 207°
III	» 207 » 209°
IV	» 209 » 215°

Die zweite enthielt fast die Gesammtmenge des Reactionsproducts. Durch abermalige Rectification konnte sie leicht in die Grenzen 204.5—205° eingeschlossen werden. Dasselbe war bei den übrigen möglich, so dass man nach dreimaliger Destillation, welche jedesmal über Natrium ausgeführt wurde, ein scharf bei 204.5—205° siedendes Oel hatte, neben welchem nur wenige Tropfen eines in nächster Nähe siedenden Vor- und Nachlaufs aufgefangen wurden.

Das Product der Reduction erwies sich als Tetrahydronaphtalin. 0.3923 g lieferten 1.3089 g Kohlensäure und 0.3075 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}$	Gefunden
C	90.91	90.99 pCt.
H	9.09	8.71 »

Tetrahydronaphtalin ist ein wasserhelles, farbloses, ziemlich leicht bewegliches Oel, welches bei 204.5—205° (716 mm F. i. D.) siedet und auch im Kältgemisch nicht erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° 0.978. Gegen Sauerstoff ist es äusserst empfindlich, so dass es bei mangelhaftem Luftabschluss schon nach wenigen Stunden tief gelb gefärbt ist. Es besitzt penetranten, naphtalin-ähnlichen Geruch.

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3075.

Brom wird von der Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs bereits in der Kälte momentan entfärbt unter Entwicklung von Bromwasserstoff; ebenso Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

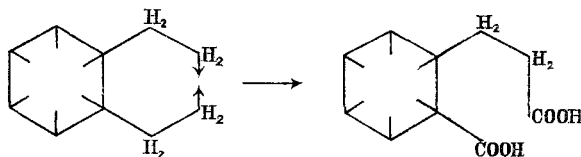
Um den Ort der additionell eingetretenen vier Wasserstoffatome kennen zu lernen, benutzten wir die zuletzt erwähnte Eigenschaft: wir suspendirten die Substanz in schwefelsäurehaltigem Wasser und gaben tropfenweis eine dreiprocentige Chamäleonlösung dazu, dafür sorgend, dass die Temperatur zwischen 10 und 15° blieb. Wenn man unzureichende Mengen des Oxydationsmittels verwendet, so dass zum Schluss noch beträchtliche Mengen unangegriffenen Kohlenwasserstoffs vorgefunden werden, so vollzieht sich der Process sehr rasch und mit bemerkenswerther Präcision. Man schüttelte den Kolbeninhalt wiederholt mit Aether durch, entzog dem Aetherextract die gebildeten Säuren mit verdünnter Natronlauge, setzte Salzsäure hinzu und schüttelte abermals mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben hübsche, schwach rothbraun gefärbte Nadeln, welche durch einmalige Krystallisation aus kochendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle die Form glasglänzender, langer, farbloser Prismen vom constanten Schmelzpunkt 165.5° (Quecksilber ganz im Bade) annahmen und alle Eigenschaften der Orthohydrozimmtsäure zeigten.

0.1645 g lieferten 0.3715 g Kohlensäure und 0.0763 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_4 \begin{smallmatrix} <CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$		
C	61.85	61.60 pCt.
H	5.15	5.15 »

Das Silbersalz schied sich als schwerer, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus.

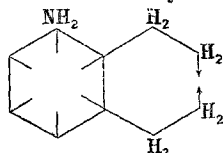
Durch den Verlauf dieser Oxydation



ist die sichere Bürgschaft für die Richtigkeit der asymmetrischen Formel des Naphtalintetrahydrürs gegeben. — Unter den angegebenen Bedingungen arbeitend haben wir neben Orthocarbonhydrozimmtsäure keine andere Säure beobachten können. Das ist besonders hervorzuheben, da sonst bei Oxydation alicyclisch hydrirter Naphtalinabkömmlinge stets auch gleichzeitig Phtalsäure erhalten worden ist — aus alicyclischem β -Tetrahydronaphtol letztere sogar in überwiegender Menge.

Da Tetrahydronaphtalin ein äusserst leicht zugänglicher Körper ist, dürfte die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung die empfehlenswertheste Methode zur Darstellung von Orthohydrozimmtcarbonsäure sein.

Ein mit dem beschriebenen in jeder Hinsicht identisches Naphtalintetrahydrür ist kürzlich von Bamberger und Bordt¹⁾ erhalten worden, indem sie die Amidogruppe des aromatischen Tetrahydro- α -naphtylamins successive durch die Diazo-, die Hydrazingruppe und durch Wasserstoff ersetzten. In dieser Bildungsweise, welche von dem zu Adipinsäure abgebauten Tetrahydronaphtylamin



ihren Ausgangspunkt nimmt, liegt eine erwünschte Bestätigung des oben gegebenen Constitutionsbeweises.

Zweifelhaft dagegen waren wir, ob unser Reductionsproduct identisch ist mit demjenigen Tetrahydrür, welches Graebe durch Behandlung von Naphtalin mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten hat. Zwar stimmen Graebe's Angaben bezüglich des Siedepunkts, des specifischen Gewichts, der Luftempfindlichkeit mit unseren Beobachtungen überein; indessen erhielt er, mit angesäuerter Chamäleonlösung oxydirend, aus seinem Kohlenwasserstoff nicht Orthohydrozimmtcarbonsäure, sondern Phtalsäure. Um diese Zweifel zu lösen, sulfurirten wir unser Tetrahydrür.

Tetrahydronaphtalinsulfonsäure.

Wie das Graebe'sche nimmt auch das unsrige die Sulfonsäuregruppe äusserst leicht auf — schon durch dreistündiges Digeriren mit dem dreifachen Gewicht englischer Schwefelsäure bei 40—50°. Durch Kochen mit Baryumcarbonat erhielt man ein Baryumsalz, dessen Eigenschaften von denjenigen des Graebe'schen erhebliche Abweichungen zeigten. Es krystallisirte aus Wasser in kurzen, weissen Nadelchen, welche bei langsamer Abkühlung der Lösung in charakteristischer Weise zu blumenkohlartigen, den Boden des Gefässes wie eine Moosvegetation bedeckenden Gruppen zusammengewachsen waren. In heissem Wasser löste es sich sehr leicht, erheblich weniger in kaltem. Auch von Alkohol wurde es — obwohl ausserordentlich viel schwieriger als von Wasser — bei Siedetemperatur aufgenommen und in kleinen Nadelchen wieder abgesetzt.

Es erwies sich frei von Krystallwasser, denn es verlor über Schwefelsäure nur 0.4 pCt. und bei darauffolgendem sechsstündigem

¹⁾ Diese Berichte XXII, 631.

Erhitzen auf 125° noch 0.3 pCt. seines Gewichts, nachdem es zwölf Stunden in feingepulvertem Zustand an der Luft gelegen hatte.

0.3283 g der getrockneten Substanz ergaben 0.1340 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$

Gefunden

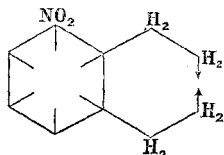
Ba 24.51

23.99 pCt.¹⁾

Da nun Graebe's Salz anderthalb Moleküle Krystallwasser enthält und in Tafeln krystallisirt, in Formen also, welche wir weder durch Abkühlung warmer Lösungen noch durch Verdunstenlassen erhalten konnten, da Graebe ferner Phtalsäure, wir dagegen Ortho-carbonhydrozimmtsäure durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs unter anscheinend gleichen Bedingungen erhalten haben, so müssen wir die Identität der beiden Naphtalintetrahydrüre bezweifeln, obwohl dieselbe von vornherein sehr wahrscheinlich war.

Ein mit unserem Naphtalintetrahydrür höchst wahrscheinlich identisches Product hat der Eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit Lengfeld erhalten. Da diese Beobachtung für die Beurtheilung der bei der Sandmeyer'schen Reaction stattfindenden Vorgänge vielleicht von Interesse ist, so sei darüber folgendes mitgetheilt:

Wir stellten uns die Aufgabe, das Amid des ar. α -Tetrahydronaphtylamins durch Behandlung seines Diazosalzes mit Natriumnitrit und Kupferoxydul durch die Nitrogruppe zu ersetzen und nachzuweisen, dass ar. α -Nitrotetrahydronaphtalin — der Formel



gemäss — die Functionen des Nitrobenzols, nicht des α -Nitronaphtalins besitzt. Es hätte beispielsweise durch Einwirkung alkoholischen Kalis in ein hydrirtes Azonaphtalin übergehen müssen.

Dieses Ziel, die Umwandlung der Base in den Nitrokörper haben wir nicht erreicht. Der für die Ueberführung des Anilins in Nitrobenzol von Sandmeyer gegebenen Vorschrift folgend, erhielten wir neben nitrirten Naphtolen resp. Hydronaphtolen, welche nicht zu isoliren versucht wurden, einen penetrant naphtalinähnlich riechenden,

¹⁾ Zwei weitere Baryumbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0.4018 g lieferten 0.1643 g Baryumsulfat.

II. 0.3920 g lieferten 0.1603 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$

Gefunden

I. II.

Ba 24.51

24.04 24.03 pCt.

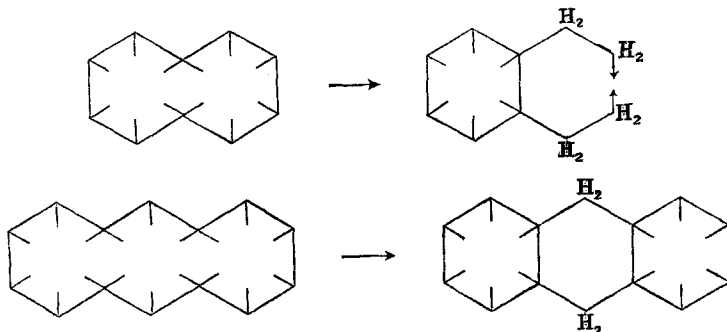
Die gleichen Zahlen fand Graebe, nämlich:

Ba 24.06 24.01 23.85 pCt.

luftempfindlichen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 205° — offenbar Tetrahydronaphtalin; diese Nebenreactionen, welche auch schon von Sandmeyer beobachtet wurden, hatten in unserem Falle die Bildung des zu erwartenden Nitrokörpers derart überwuchert, dass derselbe überhaupt nicht zu fassen war.

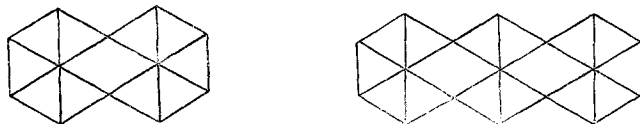
Die Thatsache, dass Naphtalin bei der Behandlung mit Natrium und siedendem Amylalkohol vier Wasserstoffatome aufnimmt, ist bemerkenswerth mit Rücksicht auf die vor längerer Zeit gemachte Beobachtung¹⁾, dass Anthracen unter gleichen Bedingungen nur zweien den Eintritt gestattet, und dass diese zwei das mittlere Kohlenstoffsystem aufsuchen²⁾.

Dies verschiedene Verhalten beider Kohlenwasserstoffe gegen Reductionsmittel — unerklärt durch die üblichen Formeln — befindet sich in Uebereinstimmung mit den hexacentrischen Symbolen³⁾:



Die Formeln bedürfen keiner Erläuterung, nachdem die Bedeutung derselben erst kürzlich⁴⁾ auseinandergesetzt worden ist.

An dieser Stelle mag aber wiederholt werden, dass das verschiedene Verhalten des Anthracens und Naphtalins bei der Reduction mit den hexacentrischen Formeln besser harmonirt als mit denjenigen, welche Herr Willgerodt aufgestellt hat:



¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3076.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 839.

³⁾ Der einzige einkernige Benzolabkömmling, welcher sich (von Säuren abgesehen) der Wasserstoffaufnahme leicht zugänglich zeigte, war Diphenyl (Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3077); worauf diese Erscheinung zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen feststellen.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1136.