

Gemessene Winkel.

$$110 : 110 = 113^{\circ} 10'$$

$$001 : 110 = 101 26$$

Spaltbarkeit nach 001 vollkommen.

Die Symmetrieebene ist die optische Axenebene.

Da die Krystallform für die Reinheit des Präparates ein sehr wichtiges Merkmal ist, so dürfte diese Angabe besonders für die Pharmaceuten, welche nach der neuen deutschen Pharmacopoea nur das reine krystallisirte Präparat verwenden dürfen, nicht ohne Interesse sein.

186. C. Graebe: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Additionsprodukte.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Die durch Wasserstoffaddition aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Verbindungen sind mit Ausnahme des Anthracenbihydrüs nur wenig untersucht worden. Eine genaue Kenntniss derselben ist aber desshalb von besonderer Wichtigkeit, weil durch sie erst die Frage nach der Constitution des Terpentinöls und verwandter Körper bestimmter wie bisher wird beantwortet werden können. Für die in der letzten Zeit wiederholt ausgesprochene Ansicht, dass das Terpentinöl zu den aromatischen Additionsprodukten gehört, lässt sich die Oxydation desselben zu Terephthalsäure und die kürzlich von Oppenheim und Barbier aufgefundene Ueberführung in Cymol anführen. Gegen dieselbe scheint mir aber nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse zu sprechen, dass das Terpentinöl sich von allen genauer untersuchten Additionsprodukten durch seinen allgemeinen Charakter unterscheidet. Während letztere, soweit sie genauer erforscht sind, sich leicht und durch glatte Reactionen wieder in Verbindungen vom Benzoltypus verwandeln, lässt sich das Terpentinöl nur verhältnissmässig schwierig in gut charakterisierte Derivate überführen und liefert neben den oben erwähnten Verbindungen auch solche, die man wohl kaum als aromatische betrachten kann. Mir scheint z. B. das Verhalten der Terebinsäure, besonders die leichte Umwandlung in die der Acrylsäurereihe angehörende Pyroterebinsäure gegen die kürzlich von Oppenheim gemachte Vermuthung zu sprechen, dass das Terpentinöl Cymolbihydrür sei. Diese Betrachtungen haben mich, schon ehe die Abhandlungen von Oppenheim und Barbier erschienen waren, veranlasst neues experimentelles Material über die aromatischen Additionsprodukte zu sammeln und theile ich jetzt im Folgenden einige Resultate über Naphthalintetrahydrür, Cynen und über Reduction des Cymols kurz mit. Die genaueren Detailan-

gaben, sowie die analytischen Belege, werde ich später in einer ausführlichen Abhandlung zusammenstellen.

Naphtalintetrahydär, $C_{10}H_{12}$.

Berthelot, der zuerst Versuche über Reduktion von Naphtalin mittheilte, erhielt bei Anwendung der zwanzigfachen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und Erhitzen auf 280° neben kohlinger Materie einen bei $200 - 210^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoff, den er als Naphtalinbihydrür, $C_{10}H_{10}$, beschreibt, während er von dem in geringer Menge gleichzeitig entstehenden und bei 190° siedenden Theil vermutet, dass er aus Naphtalintetrahydär bestehet. Baeyer stellte dieses durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Naphtalin zuerst mit Sicherheit dar und fand den Siedepunkt bei 201° . Beide Methoden erlauben es kaum grössere Mengen der Naphtalinhydrüre zu erhalten. Es ist dies besonders bei der von Berthelot sehr schwierig, da die Röhren nur mit 1 Grm. Substanz gefüllt werden können und außerdem kohlige Nebenprodukte die Ausbeute verringern. Nach Baeyer's Vorschrift lässt sich das Naphtalintetrahydär reichlicher erhalten, man muss aber mit Jodphosphonium statt der bequemeren Jodwasserstoffsäure arbeiten. Ich versuchte daher das Naphtalin mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und amorphem Phosphor zu reduciren, also in derselben Weise wie Liebermann und ich früher das Anthracen in das Bihydrür und das Hexahydrür verwandelt haben. Bei der nach dem gleichen Verfahren bewirkten Umwandlung des Carbazols in Carbazolin *), hatte ich gefunden, dass man beim Erhitzen über 200° nicht mehr wie 1 Grm. amorphen Phosphors in Röhren von etwa 50 C.-C. Inhalt bringen darf, wenn man gleichzeitig 12 bis 15 Grm. Jodwasserstoffsäure anwendet, da sonst eine zu grosse Menge Phosphorwasserstoff entsteht und die Röhren leicht explodiren. Da sich nun die Menge der Substanz nach der Menge des Phosphors richtet, so suchte ich nach verschiedenen Mitteln, um eine stärkere Füllung der Röhren ohne Gefahr zu ermöglichen. Wie in einer der Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie eingereichten Abhandlung über Carbazol angegeben ist, wird dieser Zweck dadurch erreicht, dass man statt eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure, wie es bisher üblich war, so wenig derselben wie möglich anwendet und zwar nur soviel der bei 127° siedenden Säure, dass der Wassergehalt derselben ausreicht, um aus dem ausgeschiedenen Jod und dem Phosphor, Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Es konnten so bis $2\frac{1}{2}$ und selbst 3 Grm. Phosphor ohne Gefahr in eine Röhre gebracht werden. Zur Darstellung des Naphtalintetrahydärs wurden desshalb 10 Grm. Naph-

*) Diese Berichte 1872, 14.

talin, 3 Phosphor und 9 Jodwasserstoffsäure 6—8 Stunden auf 220 bis 250° erhitzt. Man erhält einen flüssigen Körper, dessen Gewicht fast genau eben soviel beträgt wie das des angewandten Naphtalins, und der zum überwiegenden Theil aus Naphtalintetrahydrür besteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification leicht rein zu erhalten ist. Den Siedepunkt fand ich bei einem Thermometer, dessen Faden sich ganz im Dampf befand, bei 205°. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung habe ich mich überzeugt, dass der von mir erhaltene Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Baeyer'sche Naphtalintetrahydrür hat. Es besitzt bei 12°,5 das spec. Gewicht 0.981, hat einen eigenthümlichen, wenig penetranten Geruch und verbindet sich leicht mit Pikrinsäure. In Bezug auf das Verhalten zeigt derselbe die charakteristische Eigenthümlichkeit aromatischer Additionsprodukte, leicht und unter verschiedenen Umständen wieder Verbindungen vom Stammtypus zu bilden. Doch ist es mir gelungen ein Substitutionsprodukt desselben darzustellen. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure entsteht sowohl in der Kälte wie bei 100° eine Sulfosäure von der Formel $C_{10}H_{11}SO_3H$. Diese Reaction scheint mir desshalb von Wichtigkeit zu sein, weil nach den bisherigen Untersuchungen der aromatischen Additionsprodukte doppelter Austausch immer mit Rückbildung des Stammtypus verbunden ist*).

Im Folgenden theile ich die bisher erhaltenen Resultate über Naphtalintetrahydrür, welches ich noch ausführlicher untersuchen werde, vorläufig kurz mit.

Naphtalintetrahydrür durch eine rothglühende Röhre geleitet, zerfällt in Naphtalin und freien Wasserstoff; verhält sich also wie das Berthelot'sche Naphtalinbhydrür und wie die Anthracenhydrüre.

Durch Oxydationsmittel wird es sehr viel leichter wie Naphtalin in Phtalsäure verwandelt. Es gelingt dies durch Kochen mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht und ebenfalls leicht durch eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat. Concentrierte Salpetersäure dagegen bildet Nitroprodukte, von denen nur Pikrinsäure rein isolirt werden konnte. Fügt man Brom zu einer Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkoblenstoff, so entweicht Bromwasserstoff in grosser Menge und es wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Oel erhalten, welches bei der Destillation sich unter Verlust von Bromwasserstoff weiter zersetzt und neben bromhaltigen Körpern, Naphtalin und einen bei 210 — 212° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff liefert, dessen Analyse ziemlich gut mit den für die Formel $C_{10}H_{10}$ berechneten Zahlen übereinstimmt.

*) Als einziges Beispiel eines bekannten analogen Verhaltens wäre die Umwandlung der Trichlorphenomalsäure in Phenakonsäure zu nennen, wenn die letztere noch zu den aromatischen Verbindungen zu zählen ist.

Concentrirtre Schwefelsäure verwandelt schon in der Kälte das Naphtalintetrahydrür in die Monosulfosäure $C_{10}H_{11}(SO_3H)$, welche aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen besteht. Das Baryumsalz $(C_{10}H_{11}.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisiert in Tafeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, weniger in diesen Lösungsmitteln in der Kälte löslich.

Das Natriumsalz $C_{10}H_{11}.SO_3Na + H_2O$ löst sich in Wasser und Alkohol sehr reichlich. Beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat wird ein Phenol und bei Einwirkung von ameisensaurem Natron eine Säure erhalten. Durch Analysen muss noch entschieden werden, ob diese Verbindungen sich vom Naphtalin oder vom Naphtalintetrahydrür herleiten.

Ueber Cynen $C_{10}H_{16}$.

Zur Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs wurde ich durch die Angabe von Kraut veranlasst, dass das Wurmsamenöl bei der Oxydation Phtalsäure liefert. Es konnte hiernach das Cynen, welches durch Wasserverlust aus Wurmsamenöl entsteht, ein Hydrür des Napthalins sein. Meine Untersuchungen zeigen aber, dass es nicht zu diesem Kohlenwasserstoff, sondern zum Cymol in näherer Beziehung steht. Von den Terpenen unterscheidet es sich durch viel grössere Beständigkeit und glattere Reactionen. Es dürfte vielleicht als Cymolbipydrür zu betrachten sein, wofür die folgenden Beobachtungen einige Anhaltspunkte liefern.

Das Cynen wurde von Völckel durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl erhalten und ebenso von Kraut und Wahlfross, welche die richtige Formel für dasselbe aufstellten, gewonnen. Die Methode von Pott, Cymol mit Hilfe von Schwefelphosphor und Kampher zu erhalten, veranlasste mich das Phosphorsäureanhydrid bei der Cynendarstellung ebenfalls durch Schwefelphosphor zu ersetzen. Ich erhielt aus dem Wurmsamenöl eine Ausbeute, die der von Kekulé und Dittmar beim Cymol erhaltenen entspricht. Ausserdem wurde als Nebenprodukt ein krystallisirter schwefelhaltiger Körper isolirt. Den Siedepunkt fand ich bei 174 bis 175°, Kraut und Wahlfross batten 172 — 174° beobachtet. Durch Oxydationsmittel wie chromsaures Kali und Schwefelsäure wird das Cynen wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe langsam oxydiert und es entsteht wesentlich Terephtalsäure. Ob ausser dieser Säure und Toluylsäure noch charakteristische Oxydationsprodukte entstehen, werde ich noch genauer prüfen. Vom Terpentinöl unterscheidet sich das Cynen wesentlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schon in der Kälte ohne Bräunung und ohne Auftreten von schwefliger Säure in die Cynensulfosäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)$, verwandelt. In freiem Zustande habe ich sie als dicken Syrup er-

halten. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hat die Analyse derselben zu obiger Formel geführt. Mit Kalhydrat geschmolzen liefert sie nicht das Phenol des Cynens, sondern dasjenige des Cymols; es findet also neben dem doppelten Austausch noch Oxydation statt. Das erhaltene Phenol $C_{10}H_{13}(OH)$ ist flüssig und siedet bei $232 - 235^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf); ist also vielleicht mit dem von Pott und H. Müller aus Cymolsulfosäure erhaltenen identisch.

Reduction des Cymols.

Die günstigen bei Naphtalin erhaltenen Resultate liessen es zweckmässig erscheinen, die Reduction anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen zu versuchen. Ich habe zuerst das Cymol derselben Behandlung unterworfen, um gleichzeitig auch näheren Aufschluss über das Cynen zu erhalten. Cymol wird sehr viel schwieriger wie Naphtalin reducirt, erst bei etwa 16 stündigem Erhitzen im Luftbade auf 280 bis 290° war die berechnete Menge Phosphor, die sich zuerst in Jodphosphonium verwandelt hatte, bei der Reduction zum grössten Theil verbraucht worden. Bei der Destillation des erhaltenen Kohlenwasserstoffs ging das Meiste zwischen 170 bis 176° über (Siedepunkt des angewandten Cymols $175 - 176^{\circ}$) und nur geringe Mengen hatten einen niedrigeren Siedepunkt. Die Analyse des Hauptprodukts zeigte, dass das Cymol Wasserstoff aufgenommen hatte, doch noch zum Theil unverändert geblieben war:

	Berechnet für Cymol	Cymol- bihydrür	Gefunden.
C	89.55	88.24	88.1 88.8
H	10.45	11.76	11.5 11.3.

Gegen Schwefelsäure verhielt sich das erhaltene Produkt genau wie Cynen; es wurde ohne Bräunung oder Auftreten von schwefliger Säure in eine Sulfsäure verwandelt. Die geringe Menge des gegen 160° siedenden Antheils verhielt sich gegen Schwefelsäure ebenso beständig.

Ich werde diese Reaction genauer verfolgen und namentlich untersuchen, ob das Cymolbihydrür mit Cynen identisch ist.

Auch beabsichtige ich andere aromatische Kohlenwasserstoffe unter denselben Umständen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu behandeln. Es wird sich besonders beim Mesitylen ein Vergleich dieses Verfahrens mit der Baeyer'schen Methode ergeben, da Baeyer die Reduction dieses Kohlenwasserstoffs besonders genau untersucht und beschrieben hat.

Königsberg, 24. Juli 1872.