Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Molekülverbindungen der Phenole

VI. Das Verhalten der Naphtole, der *ar*-Tetrahydronaphtole und verwandter Verbindungen

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und N. Mayer

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1924

Die Tatsache, daß Phenole einer großen Anzahl organischer Körper gegenüber Nebenvalenzen geltend machen, während dies die hydrierten Produkte nicht mehr tun, ließ vermuten, daß auch den Naphtolen ähnliche Eigenschaften zukommen. Durch einseitige Hydrierung entstehen aus den Naphtolen die *ar*-Tetrahydroverbindungen, welche den phenolischen Charakter in noch ausgeprägterem Maß besitzen als ihre Muttersubstanz. Auch sie wurden in den Kreis der Untersuchung einbezogen.

Die Bestimmungen wurden in der anläßlich früherer Untersuchungen[1] beschriebenen Weise durchgeführt, doch mußte bei den Dampfdruckmessungen eine Abänderung in der Apparatur Platz greifen. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen war im vorliegenden Fall mitunter eine Komponente fest und ihre Löslichkeit in der anderen beschränkt. Um die Dampfdruckkurve möglichst vollständig zu erhalten, mußte man mit den Mischungen bis nahe an die Grenze der Löslichkeit herangehen und aus solchen Gemischen schied sich beim Durchleiten von Luft infolge Verdampfung des flüchtigen Bestandteiles die feste Substanz aus. Dadurch verstopfte sich das Lufteintrittsrohr. Die Ausscheidung tritt mitunter auch in verdünnteren Lösungen auf, da an der Eintrittsstelle der Luft die kräftigste Verdampfung herrscht und die Diffusion zu gering ist, um die Konzentrationsunterschiede rasch genug auszugleichen. Wir erhielten mit der alten Anordnung beständig Fehlresultate. Im zweiten Sättigungsgefäß zeigten sich die Schwierigkeiten nicht mehr. Infolgedessen ersetzten wir das erste Sättigungsgefäß nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen durch ein Glasfläschchen mit eingeriebenem Stopfen, das oben seitwärts ein Rohr eingesetzt hatte. An der gegenüberliegenden Seite war ein in das Fläschchen eintauchendes Rohr eingeschmolzen, das in ein Viertel der Höhe vom Boden entfernt endete. Dieses Rohr wurde jedoch nicht als Lufteintrittsrohr, sondern vielmehr als Austrittsrohr verwendet, wie gleich beschrieben werden soll. Die beiden Ansätze des Fläschchens trugen aufgeschliffene Kappen, so daß sie bei der Wägung oder vor Beginn des Versuches dicht geschlossen werden konnten.

Das Fläschchen wurde nun soweit gefüllt, daß die Flüssigkeit bis etwa 2 *mm* an das innere Röhrchen heranreichte. Das Rohrende stand also außerhalb der Flüssigkeit und tauchte nicht ein. Unmittelbar über der Flüssigkeit steht die Dampfphase wohl am besten im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase. Wenn wir daher durch das obere Rohr die Luft eintreten, über die Flüssigkeitsoberfläche streichen und durch das unmittelbar über der Flüssigkeit befindliche Rohr wieder austreten ließen, konnten wir sicher sein, weitgehende Sättigung erreicht zu haben. Das vollständige Gleichgewicht wurde im zweiten Sättigungsgefäß hergestellt. Mit dieser Anordnung waren die Schwierigkeiten, welche durch die festen Ausscheidungen hervorgerufen wurden, verschwunden, es war jedoch notwendig, den Luftstrom ganz langsam durch die Gefäße zu führen.

---

[1] Sitzungsber. W Akad. [2] *133*, 187 (1924).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Material für unsere Versuche stammte aus folgenden Quellen:

1. *ar*-Tetrahydronaphtol, Zyklohexanon und Tetrahydronaphtalin waren beigestellt von der Riedel A. G. in Rodleben bei Roßlau, Anhalt.
2. *p*-Propenylanisol (Anethol) war von der Österreichischen Heilmittelstelle bezogen.
3. Alle übrigen Produkte waren von Kahlbaum geliefert.

Alle Substanzen waren zum größten Teil sehr rein. Ihre Verwendung erfolgte jedoch erst nach Umkrystallisieren, beziehungsweise nach Destillation und Entwässerung usw., sobald die Prüfung ergab, daß das Präparat keine Verunreinigungen mehr enthielt, welche die Messungen beeinträchtigen konnten.

Die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung gibt die Resultate unserer Dampfdruckmessungen an den Naphtolen und deren Hydrierungsprodukt wieder. Wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, beträgt die Versuchstemperatur bei allen Bestimmungen 18° C. Nur einige wenige Versuche sind bei 20° ausgeführt.

Tabelle 1.

α-Naphtol—Methylalkohol ($t = 20°$)

	p'	p	△
2·01	64	53	—11
2·40	68	63	— 5
2·50	69	66	— 3
3·00	72	71	— 1
3·81	76	76	—
4·55	79	79	—

Tabelle 2.

β-Naphtol—Aceton

	p'	p	△
1·00	82	58	—24
1·25	90	69	—21
1·50	99	87	—12
1·75	105	97	— 8
2·00	109	105	— 4

Tabelle 3.

ar-Tetrahydro—β-Naphtol—Äthylalkohol

	p'	p	△
1·50	24	22	— 2
2·00	26	24	— 2
2·50	28	27	— 1
3·00	29	28	— 1

Tabelle 4.

ar-Tetrahydro—β-Naphtol—Aceton

	p'	p	△
1·00	82	58	—24
1·50	99	78	—21
1·75	105	86	—19
2·00	109	95	—14
3·00	123	122	— 1

Wie auf Grund der chemischen Konstitution der geprüften Stoffe zu erwarten war, ergaben sich tatsächlich nur negative Dampfdruckkurven. Es war nun interessant, die erhaltenen Resultate mit denen zu vergleichen, die wir früher bei anderen Systemen verwandter Art gewonnen hatten. Für den zahlenmäßigen Vergleich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stehen bei den Naphtolen und ihren Hydrierungsprodukten nur beschränkte Konzentrationsgebiete zur Verfügung, da diese Verbindungen eine relativ kleine Löslichkeit besitzen. In dem der Messung zugänglichen Intervall ergibt sich nun z. B. in Bezug auf die Dampfdruckkurven mit Aceton folgende Zusammenstellung für Δ:

	$c = 1 \cdot 00$	1·50	1·75	2·00
Phenol	28	18	14	10
β-Naphtol.....	24	12	8	4
ar-Tetrahydro—β-Naphtol	24	21	19	14

Wie man sieht, gibt β-Naphtol eine wesentlich geringere Dampfdruckerniedrigung als Phenol, sein unsymmetrisches Hydrierungsprodukt jedoch, das *ar*-Tetrahydro—β-Naphtol, gleicht in der Wirkung völlig dem Phenol. Das stimmt ganz mit dem sonstigen chemischen Verhalten der beiden Naphtole überein. Durch die Hydrierung des einen Kernes, welcher keine Hydroxylgruppe trägt, werden bekanntlich dem andern alle Eigenschaften eines Phenols erteilt. Da nun die Dampfdruckerniedrigung im chemischen Verhalten der Komponenten des Systems begründet ist, gibt das β-Naphtol nicht die Dampfdruckerniedrigung des Phenols, wohl aber das *ar*-Tetrahydro—β-Naphtol, welches dem Phenol chemisch näher verwandt ist als das β-Naphtol.

Die Fortsetzung unserer Untersuchungen zeigt immer deutlicher, daß der Verlauf der Dampfdruckkurven von bestimmten Konstitutionseigenschaften abhängt. Wir haben das Verhalten des Tetrahydronaphtalins, des Zyklohexanons und des Anethols geprüft und folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 5.

Tetrahydronaphtalin—Äthylalkohol

	p'	p	Δ
0·25	8	25	+17
0·50	13	30	+17
0·75	17	31	+14
1·00	19	33	+14
1·50	24	32	+ 8
2·00	26	32	+ 6
3·00	29	31	+ 2
3·50	30	31	+ 1

Tabelle 6.

Tetrahydronaphtalin—Aceton

	p'	p	Δ
0·25	39	55	+16
0·50	53	79	+26
1·00	82	110	+28
1·50	99	117	+18
2·00	109	122	+13
3·00	123	129	+ 6

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 7.

Tetrahydronaphtalin—Äthyläther

	p'	p	$\triangle$
0·25	46	86	+40
0·50	133	140	+ 7
0·75	170	176	+ 6
1·00	199	205	+ 6
2·00	268	273	+ 5

Tabelle 8.

Tetrahydronaphtalin—Benzol

	p'	p	$\triangle$
0·25	13	15	+ 2
1·00	34	36	+ 2
2·00	45	46	+ 1
3·00	51	51	—

Tabelle 9.

Tetrahydronaphtalin—*n*-Hexan

	p'	p	$\triangle$
0·50	35	46	+11
0·75	48	58	+10
1·00		67	+12
1·50	68	79	+11
2·00	76	85	+ 9
2·50	85	88	+ 3
3·00	88	91	+ 3
5·00	93	95	+ 2

Tabelle 10.

Tetrahydronaphtalin—Chloroform

	p'	p	$\angle$
1·00	73	56	—17
1·50	89	60	—29
2·00	98		—23
3·00	110	105	— 5

Wie zu erwarten war, gaben alle binären Systeme, welche Tetrahydronaphtalin einerseits und Alkohole, Ketone oder Kohlenwasserstoffe andererseits enthalten, positive Dampfdruckkurven. Eine Ausnahme bildet nur das System Tetrahydronaphtalin—Chloroform, bei welchem wir eine negative Kurve gefunden haben. Dieses Verhalten des Chloroforms konnten wir bereits bei den Phenoläthern feststellen und werden es weiter unten nochmals bestätigt finden. Das Chloroform ist im Gegensatz zu den übrigen Chlorsubstitutionsprodukten des Methans und seiner Homologen ein besonders kräftiges Mittel, um Reste von Nebenvalenzkräften zur Betätigung zu veranlassen. Es zeigt noch Verwandtschaft zu dem teilweise hydrierten Molekül des Naphtalins.

Tabelle 11.

Zyklohexanon—Äthylalkohol

	p'	p	$\triangle$
0·25	8	18	+10
0·50	13	23	+10
1·00	19	28	+ 9
2·00	26	33	+

Tabelle 12.

Zyklohexanon—Aceton

	p'	p	$\angle$
0·50	53	62	+
1·00	82	93	+13
2·00	109	119	+10
3·00	123	129	+ 6

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 13.

Zyklohexanon—Benzol

c	p'	p	$\triangle$
0·25	13	21	+ 8
1·00	34	37	+ 3
2·00	45	46	+ 1

Tabelle 14.

Zyklohexanon—Chloroform

c	p'	p	$\triangle$
1·00	73	27	—46
1·50	89	45	—44
2·00	98	69	—29
3·00	110	97	—23

Die Systeme, welche neben Zyklohexanon Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe enthalten, geben positive Dampfdruckkurven. Dagegen erhalten wir mit Chloroform wieder eine negative Kurve. Mit den Phenoläthern hat das Zyklohexanon ein charakteristisches Sauerstoffatom gemeinsam, welches an Kohlenstoff gebunden ist. Man kann also annehmen, daß Chloroform mit solchen Stoffen Dampfdruckerniedrigung und Molekülverbindungen gibt, die eine CO-Gruppe enthalten. Die Bindestelle ist das Sauerstoffatom der CO-Gruppe.

Es folgen zwei Systeme mit Anethol, dem *p*-Propenylanisol. Als Phenoläther waren bei dieser Substanz positive Kurven mit Alkoholen, hingegen eine negative mit Chloroform zu erwarten.

Tabelle 15.

Anethol—Äthylalkohol

c	p'	p	$\triangle$
0·25	8	22	+14
0·50	13	29	+16
1·00	19	32	+13
2·00	26	34	+ 8
3·00	29	35	+ 6

Tabelle 16.

Anethol—Chloroform

	p'	p	$\triangle$
1·00	73	64	— 9
1·50	89	70	—19
2·00	98	83	—15
3·00	110	107	— 3

Das Resultat stimmt mit der Vorstellung überein, die wir uns von der Ursache der Dampfdruckerniedrigung machen. Wieder ist die CO-Gruppe als Ort der Bindung gegeben. Für Systeme mit Chloroform, welche verminderte Dampfdrucke ergaben, haben wir nun folgende Beispiele: Chloroform—Anisol, Chloroform—Anethol, Chloroform—Zyklohexanon, Chloroform—Aceton.

Im Anschluß an unsere früheren Messungen haben wir auch die Oberflächenspannung und die innere Reibung der binären Systeme untersucht, um die Ergebnisse im Hinblick auf die von uns angenommenen Molekülverbindungen auswerten zu können. Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen Werte:

Tabelle 17.

α-Naphtol—Methylalkohol (t=20°)

	η	σ
2·01	3·1	0·496
3·05	1·8	0·456
3·81	1	0·428
4·55	1·3	0·404

Tabelle 18.

β-Naphtol—Aceton

c	η	σ
1·00	4·8	0·465
1·50	2·7	0·442
2·00	2·1	0·446
4·00	1·0	0·370

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 19.

ar-Tetrahydro—β-Naphtol—Äthylalkohol

	η	σ
1·50	16·1	0·580
2·00	7·3	0·333
3·00		0·170

Tabelle 20.

ar-Tetrahydro—β-Naphtol—Aceton

	η	
1·00	5·9	0·398
1·50	3·1	0·436
2·00	1·7	0·390
3·00	0·79	0·340

Tabelle 21.

Tetrahydronaphtalin—Äthylalkohol

	η	
0·00	2·2	0·465
0·25	2·0	0·407
0·50	2·0	0·396
1·00	2·1	0·341
2·00	1·6	0·355
4·00	1·5	0·262

Tabelle 22.

Tetrahydronaphtalin—Aceton

	η	σ
0·00	2·2	0·465
0·40	1·5	0·414
0·75	1·5	0·411
1·00	1·6	0·410
1·50	1·0	0·375
2·00	0·70	0·363
3·00	0·55	0·360

Tabelle 23.

Tetrahydronaphtalin—Äthylalkohol

	η	σ
0·00	2·2	0·465
0·25	1·8	0·430
0·50	1·2	0·406
1·00	0·81	0·328
2·00	0·57	0·300
5·00	0·42	0·260

Tabelle 24.

Tetrahydronaphtalin—Benzol

	η	σ
0·25	1·9	0·457
0·50	1	0·440
1·00	1·5	0·418
2·00	1·0	0·396
4·00	0·90	0·390

Tabelle 25.

Tetrahydronaphtalin—*n*-Hexan

	η	σ
0·00	2·2	0·465
0·30	1·6	0·397
0·50	1·2	0·370
1·00	1·1	0·344
2·00	0·69	0·289
3·00	0·62	0·280

Tabelle 26.

Tetrahydronaphtalin—Chloroform

	η	σ
0·00	2·2	0·465
0·50	1	0·428
1·00	1·3	0·406
1·50	1·3	0·398
2·00	1·0	0·387
6·00	0·79	0·365

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 27.
Zyklohexanon—Äthylalkohol

c	η	σ
0·00	2·1	0·440
0·50	1·6	0·402
0·75	1·6	0·385
1·00	1	0·373
2·00	1·4	0·344
4·00	1·4	0·337

Tabelle 28.
Zyklohexanon—Aceton

	η	σ
0·00	2·1	0·440
0·25	1·6	0·430
0·50	1·2	0·420
1·00	0·76	0·361
2·00	0·56	0·266
4·00	0·51	0·215

Tabelle 29.
Zyklohexanon—Benzol

	η	σ
0·00	2·1	0·440
0·50	1	0·359
0·75	1·3	0·381
1·00	1·1	0·423
2·00	0·94	0·398
4·00	0·82	0·387

Tabelle 30.
Zyklohexanon—Chloroform

	η	
0·00	2·1	0·440
0·50	1	0·535
0·75	1·6	0·441
1·00	1·5	0·403
2·00	1·1	0·387
4·00	0·90	0·364

Tabelle 31.
Anethol—Äthylalkohol

	η	σ
0·00	2·9	0·594
0·50	2·4	0·397
1·00	1·8	0·342
1·50	1·7	0·339
2·00	2·1	0·336
4·00	1·7	0·326

Tabelle 32.
Anethol—Chloroform

	η	σ
0·00	2·9	0·594
0·50	1·2	0·342
1·00	1·3	0·405
1·50	1·2	0·389
2·00	1·1	0·377
4·00	0·92	0·345

Wenn man die erhaltenen Kurven im einzelnen untersucht, ergeben sich mancherlei Anzeichen einer Abweichung vom normalen Verlauf. Es ist aber schwierig, ein einwandfreies Bezugssystem zu finden, an welchem die Abweichungen geprüft werden könnten. Die hypothetischen Vergleichskurven einfach nach der Mischungsregel zu rechnen, geht nicht an, da bisher noch kein binäres System bekannt geworden ist, das der Mischungsregel folgt und man daraus wohl schließen muß, daß die Mischungsregel nicht ausreicht, das Verhalten binärer Systeme hinsichtlich Oberflächenspannung und innerer Reibung zu erklären. Da aber das Maßsystem unsicher ist, gelingt es auch nicht, die Abweichungen von der Normalkurve zahlenmäßig zu erfassen. Infolgedessen ist es, wiewohl Anzeichen von solchen Abweichungen mit hinreichender Deutlichkeit gegeben sind, vorläufig nicht möglich, die Ergebnisse der Messung von Oberflächenspannung und innerer Reibung in klarer Weise zur Ermittlung von Molekülverbindungen heranzuziehen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Weißenberger Georg, Schuster Fritz, Mayer N.

Artikel/Article: Über die Molekülverbindungen der Phenole. VI. Das Verhalten der Naphtole, der ar-Tetrahydronaphtole und verwandter Verbindungen. 449-455