

391. Eug. Bamberger: Die Wirkung der Wasserstoffaddition auf tricyclische Systeme.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

V. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

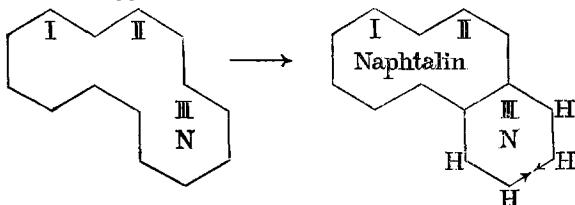
Das Material, an welchem die in der Ueberschrift bezeichnete Frage studirt wurde, war wesentlich beschränkter als dasjenige, welches für die Untersuchung bicyclischer Systeme zur Verfügung gestanden hatte. Anthracen und Phenanthren, die wichtigsten Vertreter tricyclischer Verbindungen, waren von vornherein ausgeschlossen: ersteres nimmt nur zwei Atome Wasserstoff¹⁾ auf; letzteres zwar vier, indess fehlt jeglicher Anhaltspunkt zur Beurtheilung ihrer Stellung.

Wir sahen uns daher auf Substanzen angewiesen, welche wenigstens demselben Moleculartypus angehören, wie die genannten Kohlenwasserstoffe und wählten als solche die Naphtochinoline, deren Bau bekanntlich nach Skraup's klassischen Untersuchungen demjenigen des Phenanthrens vollkommen entspricht.

Das Studium ihrer Reduction hat gezeigt, wie glücklich die Wahl gerade dieser Substanzen als Versuchsmaterial für die vorliegende Frage war. Das Gesetz, welches die Hydrirung tricyclischer Systeme regelt, hat sich mit voller Sicherheit feststellen lassen; es entspricht dem der bicyclischen auf das Genaneste.

Der Additionsprocess vollzieht sich bei den Naphtochinolinen in zwei leicht trennbaren Phasen. Zunächst werden — bei Anwendung von Zinn und Salzsäure — vier Addenden aufgenommen; dann — wenn die Reductionsenergie durch Anwendung von Natrium und Amylalkohol gesteigert wird — abermals vier. Man erhält also je nach den Bedingungen Tetra- oder Octohydriure. Die Addition ist in beiden Fällen eine asymmetrische.

Die erste Gruppe von 4 Wasserstoffatomen tritt unter allen Umständen in das stickstoffhaltige System (III) ein; dieses erwirbt in Folge dessen alicyclische Eigenschaften, während das von der Reduction nicht direct berührte Doppelsystem (I, II) Napthalinfunktionen übernimmt:

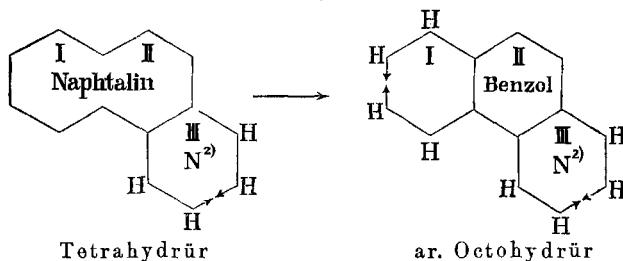
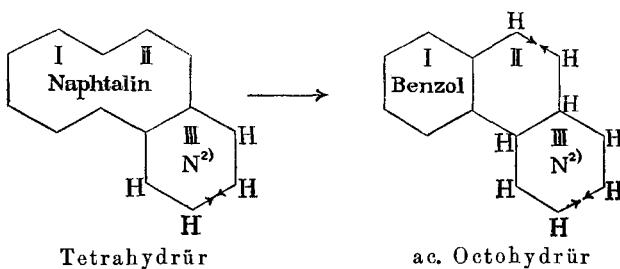


¹⁾ Ueber die theoretische Bedeutung dieses Vorgangs s. Bamberger und Kitschelt, diese Berichte XXIII, 1565. Es ist hier natürlich nicht von den energischsten Reductionen (mit JH + P) die Rede.

Also gerade wie bicyclische Systeme in Folge der asymmetrischen Tetrahydrierung die Charaktere von monocyclischen (mit ringförmiger Seitenkette) zeigen, so zeigen tricyclische Systeme aus gleicher Ursache die Charaktere von bicyclischen Systemen. Die Analogie ist vollkommen.

Daher sind alle Tetrahydronaphthochinoline ihren Functionen nach alkylirte Naphtylamine.

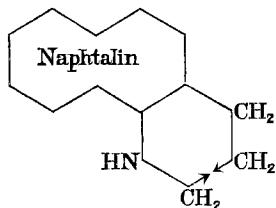
Die Aufnahme der zweiten Wasserstoffgruppe, welche zur Entstehung der Octohydrüre führt, steht in Folge dessen unter dem Hydrirungsgesetz bicyclischer Systeme und ist unter diesem Gesichtspunkt zu behandeln. Die Anwendung dieses Gesetzes ergibt: der Complex, welcher zum Träger der letzten vier Addenden wird, erlangt alicyclische — der übrig bleibende Benzolfunctionen. Alle Octohydronaphthochinoline sind daher functionell Benzolabkömmlinge. Je nachdem sich nun diese zweite Reductionsphase in der Gruppe I (aromatische Hydrirung) oder II (alicyclische Hydrirung) abspielt, sind folgende Fälle zu unterscheiden, welche nur schematisch angedeutet zu werden brauchen:

I¹⁾.II¹⁾.

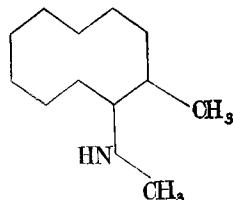
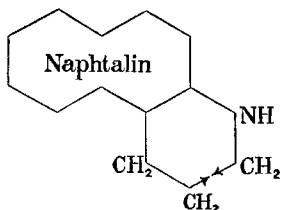
¹⁾ Die in den nebenstehenden Formeln figurirenden H bezeichnen nur die additionellen Wasserstoffatome.

²⁾ Das im Ring stehende N bedeutet, dass dieser Ring der stickstoffhaltige ist und zwar gleichgültig, ob das Stickstoffatom die α - oder die β -Stellung einnimmt.

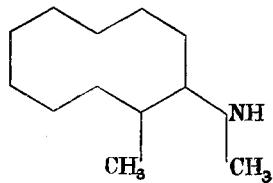
Maassgebend für die Constitution der Tetra- und Octohydrüre ist die Stellung des Stickstoffatoms. Erstere sind — je nachdem sie sich vom α - oder β -Naphtochinolin ableiten — entweder Alkylderivate des α - oder des β -Naphtylamins:



analog

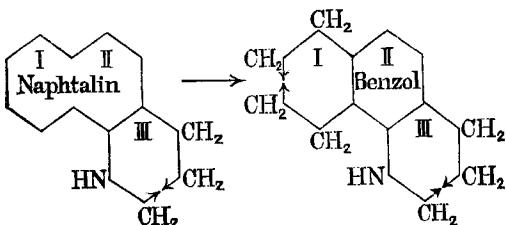
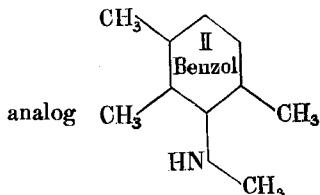
Tetrahydro- α -naphtochinolin β -Methyl- α -methylnaphtylamin

analog

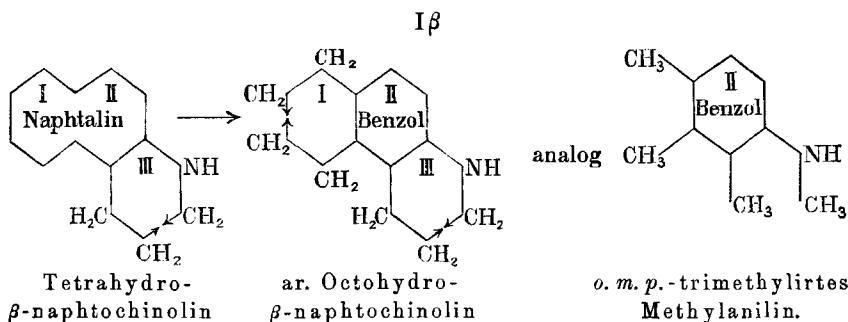
Tetrahydro- β -naphtochinolin α -Methyl- β -methylnaphtylamin.

Die Constitution der Octohydrüre wird nicht nur von der Stellung des Stickstoffatoms, sondern zugleich von dem Ort der in zweiter Phase aufgenommenen Wasserstoffgruppe bestimmt:

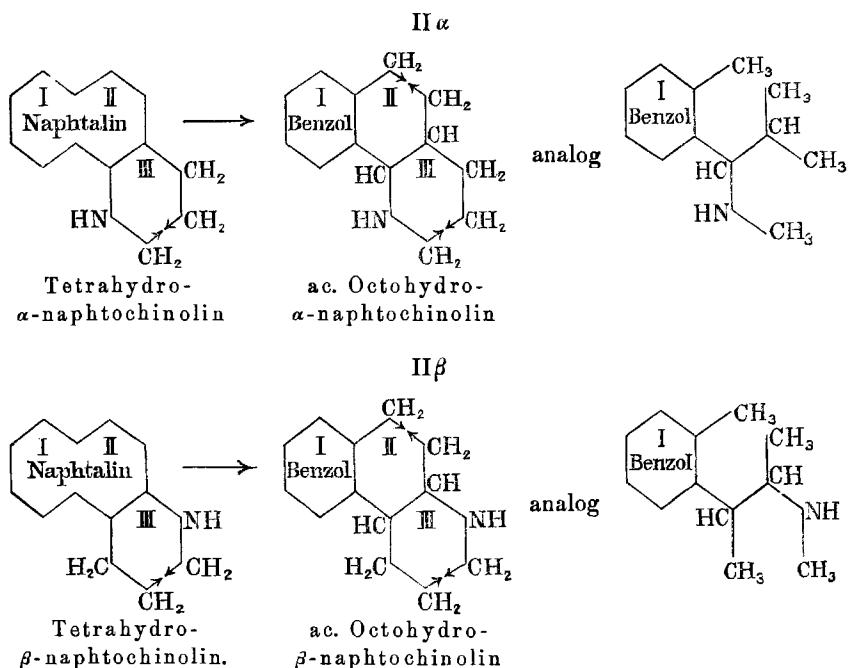
In dem oben mit I bezeichneten Fall (aromatische Hydrirung)¹⁾ resultiren trisubstituirte Aniline, deren Substituenten in der α -Reihe die Stellung *o. o. m.*, in der β -Reihe die Stellung *o. m. p.* einnehmen:

I α Tetrahydro-
 α -naphtochinolinar. Octahydro-
 α -naphtochinolino. o. m.-trimethyl-
lirtes Methylanilin

¹⁾ Ueber diese Bezeichnung s. Ann. Chem. Pharm. 257, 3 und diese Berichte XXII, 769.

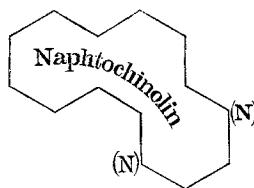
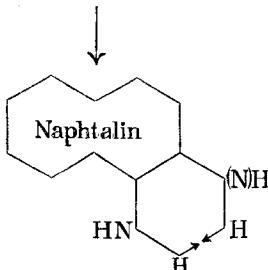
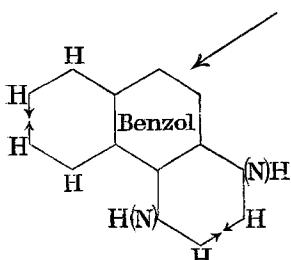
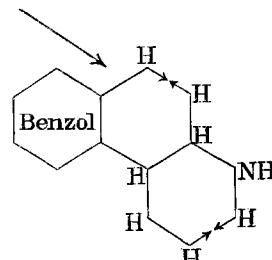


Im Fall II dagegen (alicyclische Hydrirung)¹⁾ haben die Octahydrüre je nach der Stellung, welche das Stickstoffatom im Ausgangsmaterial einnimmt, entweder die Functionen alkylirter Benzylamine (α -Reihe) oder aber diejenigen alkylirter Benzylmethylamine (β -Reihe):

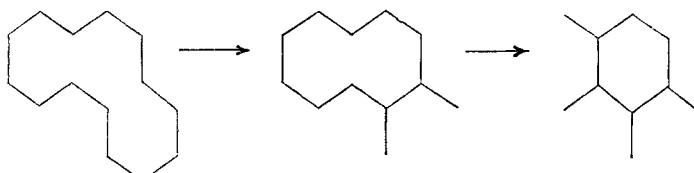


Ganz allgemein also lässt sich die stufenweise Wirkung der asymmetrischen Tetrahydrierung auf die bisher untersuchten tricyclischen Systeme folgendermaassen symbolisch darstellen:

¹⁾ Ueber diese Bezeichnung s. Ann. Chem. Pharm. 257, 3 und diese Berichte XXII, 769.

Naphtochinolin (α oder β)Tetrahydruer (α oder β)ar. Octohydruer (α oder β)ac. β -Octohydruer¹⁾.

Dass die Functionen eines tricyclischen Systems bei schrittweiser Reduction zunächst in diejenigen eines bicyclischen Systems (Tetrahydrierung), dann in diejenigen eines monocyclischen (Octohydrierung) übergehen, dass also nacheinander die Phasen



durchlaufen werden, kann man durch folgenden Versuch in eleganter Weise demonstrieren:

¹⁾ Das ac. Octohydruer der α -Reihe ist nicht bekannt.

Man bereite wässrige Lösungen der Chlorhydrate von

1. β -Naphtochinolin,
2. β -Naphtochinolintetrahydhydrür,
3. β -Naphtochinolin-ar-octohydrür

und versetze sie mit Diazobenzolsulfosäure.

Das Naphtochinolin reagiert garnicht; es verhält sich als tricyclisches System ohne Substituenten.

Das Tetrahydhydrür reagiert wie eine Naphtalinbase¹⁾: es scheidet eine Diazoamidooverbindung in Form einer gelblichen Emulsion aus.

Das ar. Octohydrür reagiert wie eine Benzolbase¹⁾: es sondert eine Amidoazoverbindung in dunkelbraunvioletten Flocken ab.

Statt der Diazobenzolsulfosäure kann man auch (krystallisiertes) Diazobenzolchlorid verwenden; die Diazoamidooverbindung des Tetrahydhydrürs ist in diesem Falle gelblich weiss, die Amidoazoverbindung des Octohydrürs hell kirsroth.

Aus den in dieser Mittheilung benützten und aus früheren Symbolen ist ohne Weiteres zu ersehen, dass — ihren Functionen nach — folgende Hydrobasen²⁾ in die nämliche Kategorie gehören:

I

(functionell = Naphylaminen).

α - und β -Py-Tetrahydronaphtochinolin und β -Py-Tetrahydronaphtochinaldin.

II

(functionell = Anilinen).

ar. α - und β -Octahydronaphtochinolin, ar. α - und β -Tetrahydronaphtylamine³⁾, sämmtliche Py-Tetrahydrochinoline⁴⁾.

III

(functionell = Methylaminen).

ac. β -Octahydronaphtochinolin- und naphtochinaldin, ac. α - und β -Tetrahydronaphtylamine³⁾, Dekahydrochinolin.

¹⁾ Die Erklärung für dieses Verhalten und die Beschreibung der betreffenden Substanzen wird in der VIII. und IX. Mittheilung über Hydrochinoline gegeben werden. Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 257, 32.

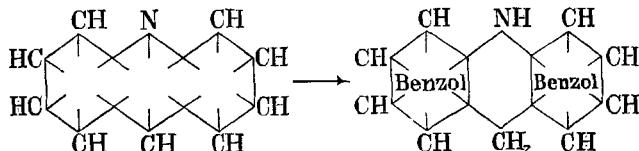
²⁾ Es sind hier nur die bisher thatsächlich dargestellten Hydrobasen aufgeführt.

³⁾ Darunter sind auch die hydrirten Naphtylendiamine mitbegriffen.

⁴⁾ Die — noch unbekannten — B-Tetrahydrochinoline (im »Benzolkern« hydrirten) müssten die Functionen alkylierter Pyridine zeigen (diese Berichte XXIII, 1139).

Das experimentelle Material, aus welchem diese Gesetze abgeleitet sind, ist in den folgenden Mittheilungen niedergelegt.

Ob das nämliche Hydrirungsgesetz auch für andere tricyclische Systeme gültig ist, konnte wegen mangelnden Versuchsmaterials leider nicht festgestellt werden. Ich halte es aber für wahrscheinlich. Dafür spricht unter Anderem ein Vergleich der Eigenschaften des basischen Acridins und des nichtbasischen Hydroacridins¹⁾:

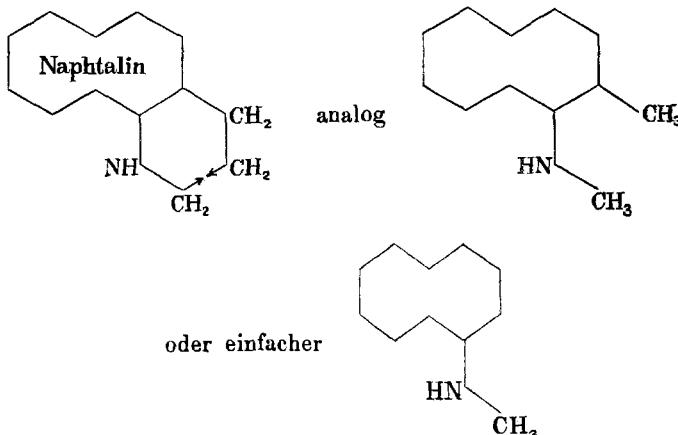


**392. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt:
Ueber Aethyl- α -naphtylamin.**

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

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nach den Erörterungen der vorangehenden Mittheilung sollte das vierfach hydrirte α -Naphtochinolin Functionen eines alkylirten α -Naphtylamins besitzen:



¹⁾ S. a. Bamberger und Kitschelt, diese Berichte XXIII, 1565.