

wird. In Wasser ist es sehr leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1216 g Substanz gaben 0.1348 g Ag Cl.

Ber. für C₁₂H₁₄N₂, 2 HCl Gefunden

| | | |
|----|-------|------------|
| Cl | 27.41 | 27.21 pCt. |
|----|-------|------------|

Die Base fällt auf Zusatz von Alkalien in farblosen Oeltropfen aus, deren Geruch an rohes α -Naphtylamin erinnert; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr viel mehr, in den üblichen organischen Solventien leicht löslich und färbt sich unter dem Einfluss von Luft und Licht schnell dunkel.

Das äthylierte *p*-Naphtylendiamin unterscheidet sich in seinen Farbreaktionen wesentlich von den Paradiaminen des Benzols. Es giebt:

Mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eine schwach braune Färbung und Trübung.

Mit Anilin, Kaliumbichromat und Eisessig unter Trübung eine braunrothe, beim Kochen dunkelbordeauxroth werdende Farbe.

Mit Kaliumbichromat und salzaurem *m*-Tolyldiamin ein Blaugrün, welches beim Kochen in Roth übergeht.

Chlorkalk scheidet aus der angesäuerten Lösung des Aethylnaphtylendiamins ein in Alkohol, Aether und Ligroin leicht lösliches Chlorimid in Gestalt einer milchigen, sich schnell zu gelblich weissen Flocken zusammenballenden Trübung ab, welches mit einer alkoholischen Lösung von Anilin und Salzsäure eine tiefrothe Färbung liefert.

393. Eug. Bamberger und L. Stettenheimer:

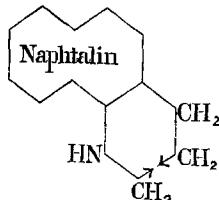
Ueber Tetrahydro- α -naphtochinolin.

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

[VI. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.]

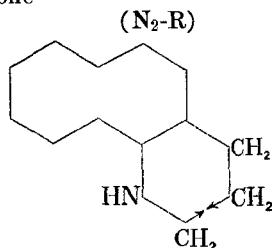
(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

α -Naphtochinolin nimmt bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure vier Atome Wasserstoff auf; das resultirende Tetrahydru-

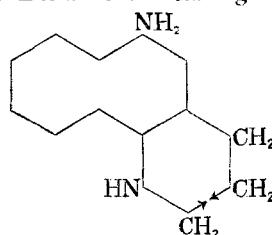


zeigt das von dem Hydrirungsgesetz geforderte Verhalten eines alkylirten α -Naphtylamins.

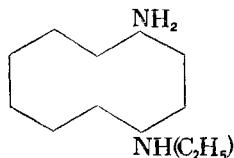
Die Producte der Einwirkung von Diazoverbindungen sind kry-stallisirbare Azofarbstoffe



welche sich — wie bei allen Naphtalinbasen — auch bei Ausschluss freier Mineralsäure (Gegenwart von Natriumacetat) bilden und bei der Reduction ein im freien Zustande unbeständiges Diamin von der Formel



liefern. Die Functionen des letzteren sind diejenigen eines äthylierten p -Naphthylendiamins



in welchem man ohne Weiteres das bicyclische Analogon der genannten Spaltbase, des p -Amidotetrahydro- α -naphtochinolins erkennt. (Vergl. die vorgehende Mittheilung.)

α -Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$.

Da wir bei der Darstellung der Skraup'schen Base in einigen Punkten von den Angaben ihres Entdeckers abgewichen sind, so schicken wir der Beschreibung des Hydrirungsproductes folgende Bemerkungen über die Herstellung von α -Naphtochinolin voraus:

Man kann ohne Bedenken 100 g α -Naphtylamin¹⁾ auf einmal in Arbeit nehmen, wenn man sie mit 46 g Nitrobenzol, 178 g Glycerin

¹⁾ Wir haben sogar ohne Gefahr 300 g Naphtylamin auf einmal (in einem 3 Literkolben) verarbeitet.

und darauf vorsichtig mit 141 g concentrirter Schwefelsäure portionenweise vermischt. Die 5 Stunden¹⁾) auf 160° erhitzte Reactionsmasse wird mit etwa dem vierfachen Volumen Wasser in ein Becherglas gespült, wobei sich in reichlicher Menge dunkle, an den Gefäßwänden festhaftende Harzmassen ausscheiden. Ohne sie zu beachten, werden 65—70 g Aetzkali, in wenig Wasser gelöst, eingetragen und dadurch neue Harzmengen abgeschieden. Von diesen und etwa auskrystallisirtem Kaliumsulfat wird abcolirt; das Filtrat — mit Aether überschichtet und mit Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaction versetzt — giebt die Base beim Schütteln unschwer an den Aether ab. Im Gegensatz zu der früheren theerartigen ist die jetzt erfolgte Ausscheidung hell und milchig. Der Aetherrückstand — ein dickes, nach Naphtylamin, Nitrobenzol und Chinolin riechendes Oel — wird in einem Gemisch von 55 g concentrirter Schwefelsäure und 700 g Wasser aufgelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach mit einer concentrirten Lösung von Kalumbichromat versetzt, bis ein weiterer, tropfenweiser Zusatz eine bleibende, rein gelbe Fällung erzeugt, wovon man sich am Besten durch eine Tüpfelprobe überzeugt. Wenn man die Operation einmal ausgeführt hat, bietet die Erkennung des Moments, in welchem der Zusatz von Bichromat zu unterbrechen ist, keine Schwierigkeit. Die bis jetzt ausgefallenen Massen sind anfangs klebrig und harzig, werden aber im Verlauf längeren Kochens bröcklig und hart; ihre anfangs in's Blaue spielende Farbe weicht allmählich einer schmutzig dunkeln. Man colirt die siedende Flüssigkeit ab, kocht sie wiederholt mit wenig Wasser aus und versetzt das Filtrat so lange mit neuen Mengen Kalumbichromat, als noch eine Abscheidung zu bemerken ist. Die massenhaft ausfallende, nun rein gelbe Fällung wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Natronlauge erwärmt. Das deplacirte Naphtochinolin ist so rein, dass es nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung mit Leichtigkeit kry stallisiert.

Zur weiteren Reinigung wurde es auf rohe Weise fractionirt. Man destillirte bis 330° (bis dahin gehen nur wenige, übelriechende Tropfen über) und trieb das Uebrige ohne Thermometer ab, bis das Destillat anfing, dunkel zu werden. Man erhielt so etwa 25 g einer schwach gelben, spröden, schön krystallinischen Substanz, welche nahezu chemisch reines α -Naphtochinolin darstellt und für weitere Verarbeitung genügend rein ist.

Den Angaben Skraup's über die Eigenschaften der Base haben wir Folgendes hinzuzufügen:

¹⁾ Im Interesse der Ausbeute wird es wohl zweckmässig sein, länger zu erhitzen.

Sie schmilzt bei 52° (Skraup 50°) und siedet unter einem Druck von 47 mm bei 223° , von 719 mm bei 338° , Skraup's »mit einiger Reserve mitgetheilte« Angabe, dass sie bei einem Barometerstand von 747 mm bei 251° siedet, beruht wohl auf einem Druckfehler.

Durch Verdunsten der Ligroïnlösung haben wir sie in herrlichen, wasserhellen, dicken Tafeln erhalten, welche Hr. Prof. Haushofer¹⁾ mit folgendem Ergebniss krystallographisch untersucht hat:

Krystalsystem: Monoklin.

Dicktafelförmige oder nadelförmige Krystalle, an welchen nur der Prismenwinkel (an der Klinodiagonale) = $94^{\circ} 27'$ gemessen werden konnte. Auf der (stets gewölbten) Fläche oP erscheint im convergenten, polarisirten Licht das Interferenzbild einer Axe.

Der Geruch der ganz reinen Base ist äusserst schwach und erinnert nicht an Chinolin.

Versetzt man eine Lösung in rauchender Salzsäure mit Eisenchlorid, so scheidet sich ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe aus, welcher in Wasser sehr leicht, in Salzsäure schwer löslich ist und aus Alkohol in prächtigen, goldgelben, seideglänzenden Nadeln krystallisiert. Er stellt eine Verbindung von salzsaurem α -Naphtochinolin mit Eisenchlorid dar und soll demnächst in Verbindung mit anderen derartigen Eisenverbindungen aromatischer Basen näher beschrieben werden.

Tetrahydro- α -naphtochinolin, C₁₃H₁₂: NH.

Die salzaure Lösung von 20 g α -Naphtochinolin wurde allmählich in das kochende Gemisch von 80 g Zinngranalien und 500 g Salzsäure (38 pCt.) eingetragen. Das Erhitzen wurde fortgesetzt bis zur Lösung des Metalls. Beim Erkalten schied sich das stark gefärbte Zindoppelsalz aus, welches nach bekannter Methode — Verreiben mit Natronlauge und Dampfdestillation — die gesuchte Base als farbloses, in der Vorlage sofort erstarrendes Oel lieferte. Im Kolben hinterbleibt eine hochschmelzende, in Aether und Ligroïn kaum lösliche Base, welche wahrscheinlich einem Polymerisationprocess ihre Entstehung verdankt (siehe unten).

Man sammelte das erstarrende Oel in Aether, entfernte das Lösungsmittel und reinigte es durch Krystallisation aus kochendem Ligroïn. Aus 20 g Ausgangsmaterial wurden 13 bis 14 g Tetrahydru gewonnen.

Die Base bildet schneeweisse, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 46.5° , deren Lösungen sehr intensive, prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen. Diese Fluorescenz wird durch die geringsten

¹⁾ Dem wir auch an dieser Stelle unsren verbindlichsten Dank aussprechen.

Mengen von Alkalien oder Mineralsäuren aufgehoben. Die Base wird von den üblichen Solventien leicht aufgenommen; nur Wasser löst sie — besonders in der Kälte — schwierig. Alkalien scheiden sie aus der wässerigen Solution wieder ab.

Charakteristisch ist die herrliche, äusserst intensive Carmoisinfarbe, welche die verschiedensten Oxydationsmittel — Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Salpetersäure, Chlorkalk, überschüssiges Natriumnitrit etc. — in der sauren Lösung hervorrufen.

Lässt man die Lösung mit Kaliumbichromat einige Minuten stehen, so scheiden sich aus der tiefgefärbten Flüssigkeit voluminöse Flocken — das Chromat einer neuen Base — ab, welche durch Krystallisation aus kochendem Wasser die Gestalt glänzender, dunkelgrüner, bronzeglänzender Nadeln vom Aussehen des Chinhydrons annehmen.

Die Analyse des hydrirten Naphtochinolins ergiebt die Formel $C_{13}H_{13}N$.

0.3022 g gaben 0.9428 g Kohlensäure und 0.1910 g Wasser.

| Ber. für $C_{13}H_{13}N$ | Gefunden |
|--------------------------|------------|
| C 85.24 | 85.07 pCt. |
| H 7.10 | 7.02 » |

Das Hydrochlorat, $C_{13}H_{12} : NH, HCl$, bildet glasglänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 260—261°, welche in Wasser nicht sehr leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

I. 0.2631 g lieferten 0.1740 g Chlorsilber.

II. 0.0913 g lieferten 0.0598 g Chlorsilber.

| Ber. für $C_{13}H_{14}NCl$ | Gefunden |
|----------------------------|------------------|
| | I. II. |
| Cl 16.17 | 16.36 16.21 pCt. |

Das Salz verändert sich beim Eindampfen mit Salzsäure. Es wird — je länger gekocht wird — um so schwerer löslich, indem eine neue (wahrscheinlich polymere) Base entsteht, welche im Gegensatz zur ursprünglichen in Ligroïn und Aether äusserst schwer löslich ist und aus Alkohol in weissen glänzenden, bei 270° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisiert. Kocht man das Gemenge der beiden Chlorhydrate mit Alkohol aus, so löst sich dasjenige der unveränderten Hydrobase, um in dicken glasglänzenden Prismen wieder auszukristallisiren, während das zweite zurückbleibt. Auch in Wasser ist das Chlorhydrat der neuen Base sehr viel schwieriger löslich als das der ursprünglichen.

Das Acetylproduct bildet ein äusserst zähflüssiges Öl, welches von concentrirten Mineralsäuren aufgenommen und durch Wasser wieder abgeschieden wird. In Ligroïn löst es sich ziemlich leicht, in den übrigen organischen Solventien sehr leicht auf.

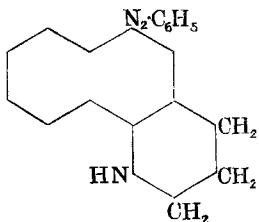
Nitrosotetrahydro- α -naphtochinolin, C₁₃H₁₂N . NO.

Wenn man eine verdünnte Nitritlösung zur angesäuerten Lösung von salzsaurem Tetrahydrür hinzufügt, so bemerkt man, wie jeder Tropfen eine carmoisinrothe Farbe erzeugt, welche beim Umschütteln verschwindet, um einer gelblich weissen Emulsion Platz zu machen. Nach Zusatz der äquimolekularen Menge schüttelt man die Flüssigkeit, welche sich an der Oberfläche beim Stehen carmoisin färbt, mit Aether aus. Die obere Schicht, welche das Nitrosamin enthält, ist schwach gelbbraun, die wässrige dagegen violettröth gefärbt. Erstere hinterlässt das gesuchte Product nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als leicht erstarrendes Oel. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung oder besser durch Krystallisation aus Ligroin gewinnt man es in Form gläsglänzender, flacher, breiter Prismen von hell citronengelber Farbe, welche bei 59.5° schmelzen und von organischen Solventien äusserst leicht aufgenommen werden.

Es zeigt die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise¹⁾. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit citronengelber Farbe auf; diese Lösung wird durch Zusatz von Wasser intensiv violettröth.

0.0991 g gaben 12.9 ccm Stickstoff, Barom. 716 mm, Temp. 23°.

| Ber. für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O | Gefunden |
|---|------------|
| N 13.21 | 13.79 pCt. |

Phenylazotetrahydro- α -naphtochinolin

Wie bei allen Naphtalinbasen führt auch beim Tetrahydrür des α -Naphtochinolins die Einwirkung von Diazosalzen zur Bildung von Azofarbstoffen, selbst wenn man durch Zusatz hinreichender Mengen Natriumacetat für Ausschluss freier Mineralsäuren Sorge trägt. Der in der Ueberschrift bezeichnete Körper scheidet sich in kirsbrothen

¹⁾ Man versetze das Nitrosamin erst mit Phenol und dann mit einem Tropfen Schwefelsäure; es entsteht eine dunkel grünblaue Lösung, welche auf Zusatz von Wasser roth und von Alkalien königsblau wird. Neben dem Nitrosamin entsteht ein in gelblichen Warzen krystallisirender Körper, welcher sich beim Stehen der ätherischen Schicht über Chlorcalcium fast vollständig abscheidet und welcher in Aether sehr wenig und in Ligroin garnicht löslich ist. Er wurde wegen Materialmangel nicht untersucht.

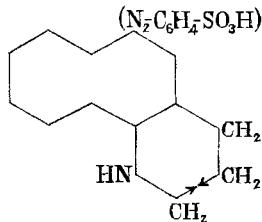
Flocken von grünem Metallglanz aus, wenn man zu einer wässrigen, essigsaures Natrium enthaltenden Emulsion von α -Naphtochinolintetrahydruß die berechnete Menge Diazobenzolchlorid unter Kühlung hinzusetzt. Getrocknet bildet er eine harzige, grüne, çantharidenglänzende Masse, welche einer Fuchsinschmelze nicht unähnlich ist. Zum Zweck der Reinigung löst man ihn in etwas Schwefelsäure und fügt Alkohol hinzu: nach kurzem Stehen erfüllt sich nun die Flüssigkeit mit olivgrünen, flachen, diamantglänzenden Prismen, welche in getrocknetem Zustand an technische Brilliantgrünkrystalle erinnern. Sie stellen das Sulfat der Farbbase dar und ertheilen lösenden Medien intensiv violettrothe Farbe.

0.1488 g gaben 16.9 ccm Stickstoff, Barom. 717 mm, Temp. 19°.

| Ber. für C ₁₃ H ₁₁ NH(N ₂ C ₆ H ₅) | $\frac{H_2SO_4}{2}$ | Gefunden |
|--|---------------------|------------|
| N 12.53 | | 12.30 pCt. |

Versetzt man die wässrige Sulfatlösung mit Alkalien oder Natriumacetat, so scheidet sich die rothe Farbbase in krystallinischen Flocken ab, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die Form kirschrother, zu Gruppen vereinigter Nadeln von intensivem Bronze glanz annehmen. Concentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit kornblumenblauer, organische Solventien mit tief orangerother Farbe auf.

Sulfophenylazotetrahydro- α -naphtochinolin



entsteht beim Vermischen äquimolecularer Mengen von Tetrahydronaphtochinolchlorhydrat und *p*-Diazobenzolsulfosäure; ersteres wird in Wasser gelöst, letzteres darin fein verrieben. Der Farbstoff scheidet sich augenblicklich als dicker Krystallbrei aus, welcher nach acht- bis zehnständigem Stehen abfiltrirt und durch Aussalzen des Filtrats noch vermehrt wird. Zum Zweck der Reinigung löst man ihn in verdünnter Natronlauge und scheidet das Natriumsalz durch Kochsalz als flimmernden, orangerotheren Krystallniederschlag ab.

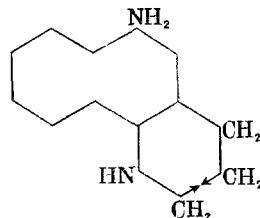
0.1004 g des Salzes lieferten 10 ccm Stickstoff, Barom. 715 mm, Temp. 16°.

| Ber. für C ₁₃ H ₁₂ NH-N ₂ -C ₆ H ₄ .SO ₃ H | Gefunden |
|--|------------|
| N 10.80 | 10.91 pCt. |

Die Farbsäure — in Wasser und Alkohol in der Kälte schwierig, in der Hitze leichter löslich — bildet ein dunkel violettrothes, grün

schillerndes Krystallpulver von starkem Bronzeglanz, dessen Lösungen dunkel himbeerrot gefärbt sind.

Paraamidotetrahydro- α -naphtochinolin



Die Farbsäure wurde in Wasser suspendirt und so lange portionenweise mit einer aus 40 g Zinnsalz und 100 g Salzsäure (38 pCt.) bereiteten Zinnlösung versetzt, bis die tiefrothe Farbe der Flüssigkeit durch eine schmutzig braunrothe, auch bei fortgesetzten Reductionsversuchen sich nicht ändernde verdrängt war. Nachdem die erkaltete Lösung unter Kühlung in überschüssige Natronlauge gegossen und wiederholt ausgeäthert war, wurde das Hydrochlorat des Diamins durch Salzsäuregas ausgefällt. Wegen der Neigung desselben zum Verharzen erfordern diese Operationen schnelles Arbeiten. Das gefällte Salz wird durch vorsichtigen Zusatz von Aether zu seiner alkoholischen Lösung oder durch Fällung der wässrigen Lösung mit rauchender Salzsäure gereinigt. In Wasser und verdünntem Alkohol löst es sich leicht, schwieriger in absolutem Alkohol und sehr wenig in starker Salzsäure.

In reinem Zustand bildet es weisse, mangelhaft ausgebildete Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 300° noch nicht erreicht ist. Durch viel Wasser erleidet es theilweise Dissociation. Die Base selbst fällt auf Zusatz von Alkalien in weissen, äusserst unbeständigen Flocken aus, welche sich schnell bräunen. Sie ist leicht in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz löslich. Ob letztere allerdings der reinen Base zukommt, ist schwer zu sagen; diese Unbeständigkeit übrigens, welche ihre Reindarstellung sehr erschwert, ist insofern bemerkenswerth, als sie eine Eigenthümlichkeit der *p*-Naphtylen-diamine ist, durch welche sich dieselben von den *p*-Phenylen-diaminen¹⁾ unterscheiden.

- I. 0.3311 g Salz gaben 0.3510 g Chlorsilber.
- II. 0.3244 g Salz gaben 30 ccm Stickstoff, Barom. 715 mm, Temp. 16°.

| Ber. für C ₁₃ H ₁₄ N ₂ , 2 HCl | | Gefunden | |
|---|-------|----------|---------|
| Cl | 26.20 | 26.92 | — pCt. |
| N | 10.33 | — | 10.13 » |

¹⁾ Privatmittheilung des Hrn. O. N. Witt; s. a. die folgende (VII.) Mittheilung über Hydrochinoline.

Chlorkalk scheidet aus der schwach sauren Lösung gelblich weisse, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flocken eines Chlorimids ab, welches mit Alkohol, Salzsäure und Anilin resp. Dimethylanilin die für Chlorimide charakteristischen Färbungen zeigt.

Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Eisenchlorid erzeugen ein Braunroth.

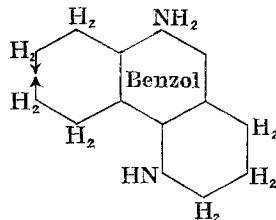
Alkalisches α -Naphthol wirkt auf die Base wie auf *p*-Naphtylen-diamin; bei längerem Verweilen an der Luft scheiden sich grünblaue Flocken ab; durch Ferricyankalium entsteht sofort eine violette Fällung.

Anilin, Essigsäure und Kaliumbichromat färben braunroth; in der Hitze wird die Lösung dunkel bordeauxfarben und trübt sich.

Salzsaurer *m*-Tolyldiamin, Essigsäure, Natriumacetat und Eisenchlorid färben tief rothbraun.

Schmilzt man salzsaurer *p*-Amidotetrahydro- α -naphthochinolin mit Anilinchlorhydrat, etwas freiem Anilin und Amidoazobenzol zusammen, so resultirt nach wenigen Minuten eine tief violettrrote Schmelze, welche sich mit äusserst intensiver, rothvioletter Fluorescenz und schöner, veilchenähnlicher Farbe in Alkohol auflöst.

Diese auf der Bildung magdalarothähnlicher Farbstoffe beruhende Fluorescenz unterscheidet die Paradiamine des Napthalins von denjenigen des Benzols¹⁾. Sie bleibt daher aus bei dem (später zu behandelnden) analog gebauten, aber vom Benzol derivirenden *p*-Amidoctohydro- α -naphthochinolin:



Die hier mitgetheilten Analysen sind grössttentheils von Hrn. K. Goldschmidt ausgeführt worden.

¹⁾ Privatmittheilung des Hrn. O. N. Witt; s. a. die folgende (VII.) Mittheilung über Hydrochinoline.
