

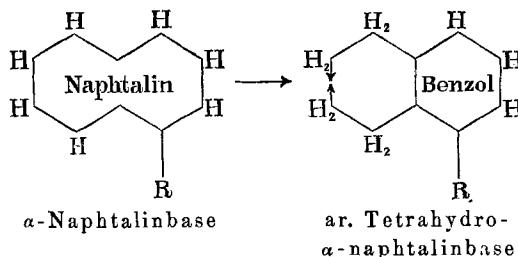
394. Eug. Bamberger und Ludw. Stettenheimer:
Ueber aromatisches Octahydro- α -naphtochinolin.

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

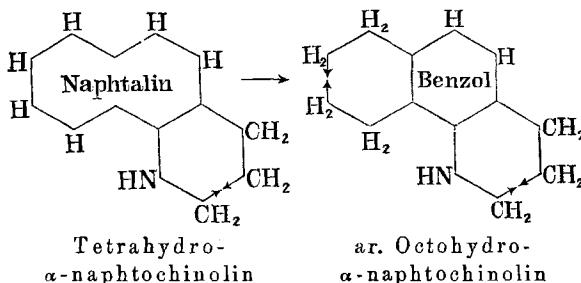
VII. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

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

Tetrahydro- α -naphtochinolin ist seinen Functionen nach ein alkylirtes α -Naphtylamin¹⁾. Dementsprechend ist die Wirkung, welche energische Reduktionsmittel auf dasselbe ausüben. Wir wissen aus früheren Untersuchungen, dass α -Naphtylamin²⁾ und seine Alkyl-derivate³⁾ durch dieselben aromatisch tetrahydriert werden:



Durch dasselbe Schema lässt sich nun auch die Reduction ausdrücken, welche Tetrahydro- α -naphtochinolin bei der Einwirkung von Natrium und siedendem Amylalkohol erfährt:



Es entsteht ein Octahydrür, das wir ebenso durch die Bezeichnung »aromatisch« charakterisiren dürfen, wie die früher beschriebenen »ar.« tetrahydrierten Naphtylamine, weil es seinen wesentlichen Eigenchaften nach mit diesen in ein und dieselbe Kategorie gehört. Ein Unterschied, welcher — eine nothwendige Folge des Hydrirungsgesetzes — unmittelbar aus den oben benutzten Formeln ersichtlich

¹⁾ s. die vorangehende Mittheilung.

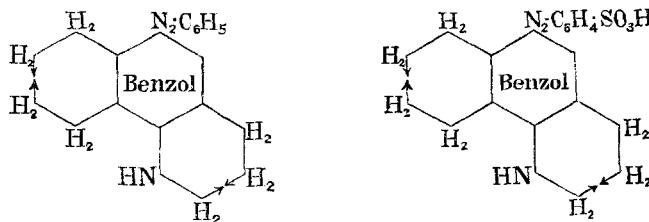
²⁾ Diese Berichte XXI, 1786, 1894; XXII, 625.

³⁾ Diese Berichte XXII, 773, 1311, 1382.

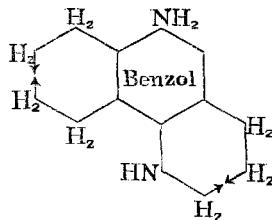
wird, ist der, dass die aromatischen Tetrahydronaphthylamine ihren Functionen nach zweifach (*o*, *m*) substituirte Alkylaniline¹⁾ darstellen, während ar. Octohydro- α -naphtochinolin als dreifach (*o*, *o*, *m*) substituirtes Alkylanilin zu betrachten ist²⁾ — ein Unterschied übrigens, der in wesentlichen Reactionserscheinungen kaum zum Ausdruck kommt.

Dass der Process der Reduction des Tetrahydro- α -naphtochinolins zu seinem »ar.«-Octohydrür unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten ist wie die Hydrirung der α -Naphthylamine, zeigt sich auch in der Thatsache, dass das aromatische Octohydrür das einzige Reactionsproduct ist. Das alicyclische Isomere fehlt hier ebenso wie bei der Reduction der α -Naphtalinbasen³⁾, während es bekanntlich bei der Hydrirung von β -Basen regelmässig beobachtet worden ist.

ar. Octohydro- α -naphtochinolin zeigt die Functionen eines Alkylanilins mit freier Parastellung. Der Imidwasserstoff ist durch die Nitroso-, die Acetylgruppe nur durch Methyl ersetzt worden. Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid resp. Diazobenzolsulfosäure führt zu schön krystallisirenden Azofarbstoffen



aus welchen durch Reduction die prachtvoll krystallisirende und äusserst beständige Base



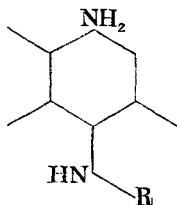
p-Amido-*ar.* octahydro- α -naphthochinolin

hervorgeht, deren monocyclisches Analogon in einem dreifach substituirten Alky paraphenylendiamin zu suchen ist:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 17, 20.

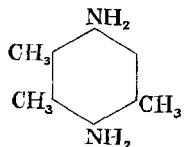
²⁾ s. die V. Mitth. über Hydrochinoline und Ann. Chem. Pharm. 257, 34.

³⁾ Diese Berichte XXII, 773.



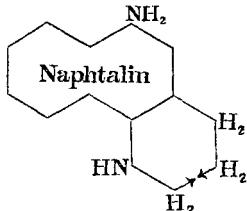
Jenes durch Reduction des Octohydro-Naphtochinolinfarbstoffs gewonnene Paradiamin beweist zwar durch sein Verhalten gegen α -Naphtholkalium, gegen Chlorkalk, gegen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, gegen Anilin und Amidoazobenzol (s. unten), dass es seinen Eigenschaften nach den Paraphenylendiaminen zuzuzählen ist; indess das Ausbleiben der Indamin- und Saffraninreaction ist eine für ein Paraphenylendiamin höchst auffällige Erscheinung, deren Ursache allein dem Einfluss der zahlreichen alicyclischen Seitenketten zugeschrieben werden konnte.

Zur Aufklärung dieser Anomalie hat daher der Eine von uns¹⁾ ein ebenfalls stark mit Seitenketten beladenes Paradiamin des Benzols, nämlich das 1, 2, 4-Trimethylparaphenylendiamin



dargestellt und in der That gefunden, dass auch bei dieser Base, deren Constitutionsformel auf sicherster Grundlage ruht, die typischen »Paradiaminreactionen« zum Theil ganz versagen, zum Theil entstellt sind.

Sehr bezeichnend für den Einfluss der Wasserstoffaddition und daher theoretisch bedeutsam ist die Thatsache, dass das auf analoge Weise vom Tetrahydro- α -naphtochinolin abgeleitete Diamin, welches in der VI. Mittheilung über Hydrochinoline behandelt ist,

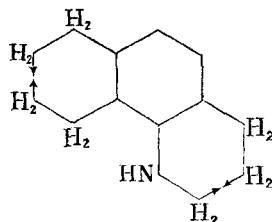


die Reactionen der Paranaphthylendiamine zeigt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1645.

²⁾ In der α -Reihe sind übrigens die Reactionen, welche Tetra- und Octohydrür als Naphtalin- resp. Benzolabkömmlinge charakterisiren, weniger prägnant als in der β -Reihe; vergl. die IX. Abhandlung über Hydrochinoline.

ar. Octohydro- α -naphtochinolin,



Zur Bereitung des Octohydrürs ist es unnöthig, das intermediär entstehende Tetrahydhrür zu isoliren; man kann vielmehr α -Naphtochinolin direct mit Natrium und Amylalkohol behandeln. Bei der Reduction kamen auf 8 g Base 20 g Metall und 200 g Alkohol in Anwendung. Nachdem ersteres vollständig gelöst ist, giesst man in das gleiche Volumen Wasser und schüttelt tüchtig durch. Die obere, bei längerer Lufteinwirkung allmählich blaue Fluorescenz annehmende Schicht wird mit Salzsäure versetzt; durch Dampfdestillation entfernt man den Amylalkohol. Die hinterbleibende Lösung wird durch Filtration von geringen, dunkelgefärbten Harzmassen und durch Ausschütteln mit Aether von sonstigen Verunreinigungen befreit. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich nun das Octohydhrür in ziemlich reinem Zustand ab. Man isolirt es entweder durch Aetherextraction oder durch Abblasen mit Wasserdampf. In jedem Fall wird es, nachdem es zuvor in ätherischer Lösung mit Kalistangen getrocknet ist, durch Destillation bei verminderter Luftdruck gereinigt. Es geht als farbloses, wasserhelles Oel über, welches in der Vorlage mehr oder minder rasch erstarrt. Man unterwirft es zum Schluss einer Krystallisation aus kochendem Ligroin, bis es farblos ist und den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Die Ausbente betrug im Minimum 60 pCt. des Naphtochinolins, in der Regel aber mehr.

Octohydro- α -naphtochinolin krystallisiert in herrlichen, dicken, bis $1/2$ g schweren Tafeln, welche bei $47-48^\circ$ schmelzen und unter einem Druck von 37.5 mm bei 216° sieden. Mit Wasserdämpfen ist es — wenn auch nur langsam — flüchtig. Es besitzt einen sehr eigenthümlichen, schwer definirbaren, süßlichen Geruch und löst sich in den üblichen Solventien — Wasser ausgenommen, welches nur wenig aufnimmt — leicht auf. Die prachtvollsten Krystallexemplare wurden aus langsam verdunstendem Ligroin gewonnen. Hr. von Elterlein, welcher die Untersuchung derselben freundlichst ausführte, berichtet darüber:

»System: Hexagonal rhomboëdrisch.

Beobachtete Formen: $r = \{10\bar{1}1\} R$ und $m = \{11\bar{2}0\} \infty R$.

R herrscht vor, ∞R tritt nur schmal auf.

$$r : r = \{10\bar{1}1\} : \{1\bar{1}01\} = 41^\circ 5' \pm 10'.$$

Fast farblos mit schwach violetter Fluorescenz. Durch die Rhomboëderfläche sieht man am Rand des Gesichtsfeldes die einaxige Interferenzfigur.«

Trotz seines enormen Krystallisationsvermögens besitzt ar. Octohydro- α -naphtochinolin eine ausgesprochene Neigung zur Ueberschmelzung. Selbst ganz reine Proben verharrten Tage lang in flüssigem Zustande, erstarrten aber momentan bei der Berührung mit einem Krystallfragment derselben Substanz; das Einsäen solchen Krystallsplitters brachte selbst unreines Material in kürzester Zeit zum Erstarren.

Die Ligroïnlösungen sowohl wie die Krystalle der Hydrobase zeigten — wenn die Base nicht ganz rein war — schöne violettblaue Fluorescenz.

Bei der Analyse des Octohydrürs ergaben:

0.22772 g 0.69583 g Kohlensäure und 0.1905 g Wasser.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N$		Gefunden
C	83.39	83.34 pCt.
H	9.11	9.31 »

Die Base theilt mit den aromatisch hydrirten Naphtylaminen die reducirenden Eigenschaften. Silbernitrat wird beispielsweise in alkoholischer Lösung sofort zu Metall reducirt.

Aeußerst empfindlich ist sie gegen Eisenchlorid und Kaliumbichromat in saurer Lösung. Ersteres erzeugt beim Erwärmen ein prachtvolles Carmoisin, welches beim Erkalten verschwindet, durch Erhitzen aber wieder hervorgerufen wird. Kaliumbichromat hat dieselbe Wirkung — in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Wärme sofort. Als die durch letzteres Reagens erzeugte Färbung nach Verlauf weniger Tage verblasst war, genügte die Zugabe eines weiteren Tropfens der Oxydationslösung, um sie von neuem hervorzurufen. Ueber die Wirkung grösserer Mengen sauren chromsauren Kalis wird unten berichtet werden.

Chromsäure färbt die essigsäure Lösung des Octohydrürs tief violettröth; diese an übermangansauers Kalium erinnernde Nuance verschwindet nach wenigen Augenblicken, um auf Zusatz neuer Mengen Chromsäure wieder zurückzukehren. Das Farbenspiel hört von einem gewissen Grade der Oxydation ab auf.

Octohydro- α -naphtochinolinchlorhydrat,
 $C_{13}H_{17}N \cdot HCl$,

wird in der Regel in blattartigen, gerippten, bisweilen auch in langen, rechteckig erscheinenden Tafeln erhalten, welche an der Glaswandung oder an anderen Krystallindividuen festwachsen. Hr. Prof. Haushofer, mit stets bereiter Liebenswürdigkeit die Untersuchung übernehmend, berichtet uns:

System monoklin.

$$a : b : c = 1.0789 : 1 : 1.7101.$$

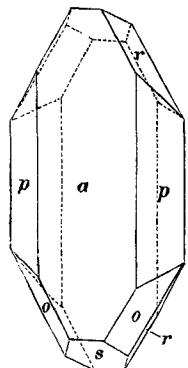
$$\beta = 68^\circ 7'.$$

Sehr dünne, nach der Verticalaxe gestreckte, nach a tafelförmige Krystalle der Combination:

$$\infty P \infty (100) = a. \quad \infty P (110) = P. \quad P (11\bar{1}) = o.$$

$$\frac{1}{2} P \infty (102) = s. \quad P \infty (011) = r.$$

Die Fläche r meist nur sehr schmal.



	Gemessen	Berechnet
$o : a = (11\bar{1})(100) = *123^\circ 24'$	—	—
$o : o = (11\bar{1})(1\bar{1}\bar{1}) = *87^\circ 46'$	—	—
$o : p = (11\bar{1})(110) = *154^\circ 1'$	—	—
$p : p = (110)(1\bar{1}0) = 89^\circ 41'$	$89^\circ 56'$	$89^\circ 56'$
$p : a = (110)(100) = 134^\circ 51'$	$134^\circ 58'$	$134^\circ 58'$
$s : a = (10\bar{2})(100) = 64^\circ 36'$	$65^\circ 39'$	$65^\circ 39'$
$r : r = (011)(0\bar{1}1) = 63^\circ 50'$	$64^\circ 25'$	$64^\circ 25'$

Charakteristisch für das Salz sind die flohartigen Sprünge, mit welchen dasselbe auf der Oberfläche des Wassers herumhüpft, bevor es sich darin auflöst. Es wird von Wasser sehr leicht, von Salzsäure schwierig aufgenommen und zeigt saure Reaction. Die Analyse ergab obige Formel.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N \cdot HCl$	Gefunden
Cl 15.84	15.79 pCt.

Saures schwefelsaures Octohydro- α -naphtochinolin,
 $C_{13}H_{17}N \cdot H_2SO_4$,

krystallisiert aus der Lösung der Base in wenig überschüssiger Schwefelsäure bei langsamer Verdunstung in wawellit- oder schimmelartigen, strahlig um einzelne winzige Centra angeordneten Aggregationen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst nach fast völligem Verdunsten des letzteren aus. Deshalb schien es nicht vortheilhaft, kleinere Mengen aus Wasser umzukrystallisieren. Wir lösten sie vielmehr in Alkohol und schieden sie durch behutsamen Zusatz

von Aether in Gestalt vieler einzelner sternförmiger Nadelgruppen wieder ab. Das Salz erweicht bei 183° und schmilzt bei 187° .

0.27152 g gaben 0.2235 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{19}NSO_4$	Gefunden
H_2SO_4 34.4	34.6 pCt.

Ueber das neutrale Sulfat findet man an anderer Stelle berichtet.¹⁾

Pikrinsaures Octohydro- α -naphtochinolin,
 $C_{13}H_{17}N$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Bei Zusatz der ersten Tropfen einer wässrigen Lösung von pikrinsaurem Ammonium zu einer solchen von salzsaurem Octohydrür scheidet sich unter starker Trübung ein harziger, am Boden festhaftender Niederschlag ab, welcher bei längerem Stehen spröde und bröcklig wird. Der Rest, d. h. die Hauptmenge, scheidet sich nun sofort krystallinisch aus. Das Salz, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, krystallisiert in losen, glänzenden, flockigen Gruppen, die sich bei $155 - 156^{\circ}$ unter Bräunung verflüssigen.

0.1738 g gaben 21 ccm Stickstoff, Barom. 716 mm, Temp. 13° .

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_7$	Gefunden
N 13.50	13.46 pCt.

Chloroplatinat des Octohydro- α -naphtochinolins,
 $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so erfolgt, je nach den Concentrationsverhältnissen, sogleich die Fällung eines schwammigen, orangegelben Niederschlags oder die Flüssigkeit bleibt anfangs klar. Bei längerem Stehen entsteht dann ein krystallinischer Niederschlag resp. vermehrt sich der bereits vorhandene.

Charakteristisch ist das Verhalten beim Erwärmen. War anfänglich eine nur geringe Ausscheidung vorhanden, so löst sich diese zunächst auf, um indess bei fortgesetztem Erhitzen wieder in Form eines dichten, hellgefärbten Niederschlags hervorzutreten, welcher sich auch bei längerem Erwärmen nicht zu vermehren scheint. Aus den quantitativen Verhältnissen kann man zweifellos ersehen, dass diese durch Wärme hervorgerufene Fällung nicht eine blosse Umwandlung der ersten sein kann, sondern dass sie zum grössten Theil Substanz enthält, welche vorher in Lösung gewesen und durch das andauernde Erwärmen erst erzeugt und zugleich zur Abscheidung gebracht wird.

Es scheint, dass man im Ganzen drei verschiedene Platinate zu verzeichnen hat:

¹⁾ s. Inaug.-Dissert. von L. Stettenheimer.

Erstens das auf Zusatz von Platinchlorid in der Kälte sofort ausfallende. Es bildet ein krystallinisch aussehendes, orangefarbiges Pulver, welches bei $170-180^{\circ}$ dunkel und flüssig wird und Blasen wirft.

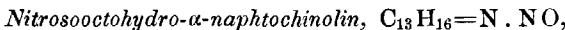
Der zweite Niederschlag von strohgelber Farbe krystallisiert aus der Mutterlauge des ersten nach einigem Stehen aus und besteht — namentlich die letzten Partieen — aus grossen, zu Rosetten vereinten Krystallen.

Als dritter ist der bereits erwähnte, reichliche Niederschlag zu nennen, welcher sich in der Hitze abscheidet und durch seine röthliche Farbe ausgezeichnet ist. Er konnte aus der kochenden Lösung umkrystallisiert werden und zeigte sich unter dem Mikroskop als aus eigenthümlichen, kurzen Stäbchen bestehend, an deren Enden dichtere oder dünnerne Büschel angewachsen waren.

Die ersten beiden, in der Kälte erhaltenen Ausscheidungen unterscheiden sich offenbar nur durch ihren Krystallwassergehalt, während das dritte Product durch eine nicht näher untersuchte Umwandlung des normalen Chloroplatinats entstanden zu sein scheint. Bezüglich der verschiedenen Wasser- und Metallbestimmungen auf die Dissertation des Hrn. Dr. Stettenheimer verweisend, begnügen wir uns hier damit, die Ergebnisse der Platinanalyse der ersten zwei Ausscheidungen anzuführen:

I. 0.1944 g Substanz, bei 110° getrocknet, hinterliessen 0.0494 g Platin.
II. 0.0953 g Substanz, bei 110° getrocknet, hinterliessen 0.0243 g Platin.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$		I.	II
Pt	24.85	25.4	25.5 pCt.



wird durch Zusatz von 0.3 g Natriumnitrit zu einer gekühlten schwefelsauren Lösung von 0.8 g Octohydrür erhalten. Die anfangs durch die Ausscheidung des Nitrosamins trüb und milchig gewordene Flüssigkeit hatte sich am andern Tage geklärt, indem ein heller, krystallinischer Niederschlag abgesetzt war. Vom Glasstab, dem Boden und der Wandung des Gefäßes ließen lange, äusserst feine Krystallstäbchen strahlenförmig aus, theilweise die Gefäßwände mit einander verbindend. Zum Zweck des Umkrystallisirens wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Aus Alkohol allein krystallisiert sie erst, nachdem fast alles Lösungsmittel verdunstet ist, in vielen kleinen, von den Gefäßwänden aus wachsenden gelblichen Rosetten.

Sie schmilzt bei 77.5° und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

0.1591 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei 13° und 703 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}N_2H_{16}O$		Gefunden
H	12.9	13.3 pCt.

Acetylloctohydro- α -naphtochinolin, $C_{13}H_{16} = N \cdot C_2H_3O$,

durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad bereitet, hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Ligroïnlösung zunächst als Oel, welches mehrtägiger Winterkälte bedarf, um zu erstarren. Einmal im Besitz krystallisirter Substanz, kann man das ölige Acetylproduct jederzeit durch Einsäen eines Fragments zur Krystallisation bringen. Es scheidet sich aus Ligroïn in Form farbloser, glasglänzender Prismen vom Schmelzpunkt $68-69^{\circ}$ aus, welche sich in den organischen Solventien leicht, in heissem Wasser etwas, weniger in kaltem und garnicht in Alkalien lösen. Die Chloroformlösung absorbirt kein Brom — ein Beweis, dass keine Aethylenbindungen vorhanden sind.

Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, uns betreffs der Krystallform Folgendes mitzutheilen:

»Prismatische Krystalle des triklinen Systems, als die Combination der drei primären Flächenpaare deutbar.

Gemessene Winkel = $99^{\circ} 20'$, $115^{\circ} 24'$, und $100^{\circ} 30'$.

n-Methyloctohydro- α -naphtochinolin, $C_{13}H_{16} = N \cdot CH_3$.

Ueberschüssiges Jodmethil löst das Octohydrür leicht auf. Ueberlässt man diese Lösung in verschlossenem Gefäss sich selbst, so bemerkt man nach etwa 30 Minuten die Ausscheidung schöner Krystalle, deren Menge so schnell zunimmt, dass alsbald die gesammte Base in Form rosettenförmiger, glänzender Krystallgruppen abgesetzt ist und den Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Man trennt dieselben von überschüssigem Methyljodid, wäscht sie mit Aether und krystallisirt sie aus kochendem Wasser um. Beim Erkalten schiessen sie in prächtig seideglänzenden langen Nadeln an, welche bei 202° zusammenschmelzen, aber schon 10° früher sintern. Analyse und Reactionen beweisen, dass sie das Jodhydrat des methylirten Octohydro- α -naphtochinolins darstellen.

0.2143 g Substanz gaben 0.1536 g Jodsilber.

Ber. für $C_{14}H_{19}N$, HJ	Gefunden
J 38.5	38.2 pCt.

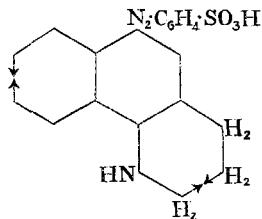
Die tertiäre Base scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge als weisse Milch ab, welche äusserst leicht von Aether aufgenommen wird und nach dem Verdunsten desselben als — bei niederer Temperatur schnell erstarrendes — Oel hinterbleibt. Mit einer Spur der festen Substanz berührt, krystallisiren die flüssigen Partieen auch bei gewöhnlicher Temperatur ausnehmend leicht. Die Base — in den organischen Solventien leicht löslich — hinterbleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in grossen, perlmutterglänzenden, dünnen Blättern von meist quadratischem Umriss, welche bei $37-38^{\circ}$ schmelzen.

Das Pikrat fällt in krystallinischen, gelben Flocken aus und ist in kochendem Wasser leicht löslich.

Das Chloroplatinat wird aus der salzauren Lösung der Base als gelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden, welcher in kochendem Salzsäure leicht löslich ist und beim Erkalten gut krystallisiert.

Das analoge Aethylderivat wird ähnlich wie die methylirte Base erhalten, nur erfordert die Ausscheidung des Jodhydrats längere Zeit. Es kann ebenfalls leicht aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden und bildet Büschel glänzender, langer, dünner Stäbchen.

*Ar. Octohydro- α -naphthochinolin-*p*-azobenzolsulfosäure*



bildet sich sehr leicht, wenn man die schwach saure Lösung von $1/2$ g des Octohydrüs mit der gleichen Menge fein verriebener und in Wasser suspendirter *p*-Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich momentan roth und scheidet einen voluminösen braunrothen Niederschlag ab, welcher den Gefäßinhalt in ein Krystallmagma von violettem, metallischem Oberflächenschimmer verwandelt. Suspendirt man etwas in Wasser, so bemerkt man beim Umschütteln, dass der Farbstoff aus feinen, stark flimmernden Blättchen besteht. Getrocknet stellt er eine violettbraune, leicht vom Papier abblätternde Krystallmasse von schönem Bronzeglanz dar.

Die Farbsäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus ersterem in feinen, glänzenden Nadelchen. Durch Chlornatrium wird sie ausgesalzen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit tief violetter Farbe auf.

Sie färbt Wolle und Seide in saurem Bade hellroth.

0.1623 g gaben 16.3 ccm Stickstoff, Barom. 717 mm, Temp. 18.9°. .

Ber. für $C_{13}H_{16}N(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)$	Gefunden
N 11.3	10.88 pCt.

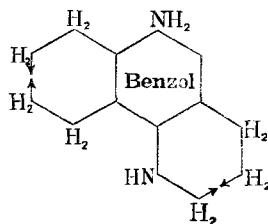
Alkalien nehmen die Säure mit tief dunkelrother Farbe auf. Die Alkalialze werden durch Chlornatrium in rothen, krystallinischen Flocken abgeschieden; die ablaufende Flüssigkeit ist farblos.

Calcium- und Baryumsalz stellen hochrothe, krystallinische, in kochendem Wasser leicht lösliche Niederschläge dar; das Kupfersalz ist ein gefälltem Eisenoxydhydrat ähnlich aussehendes Präcipitat.

An Farbe und Krystallisationsvermögen wird die Farbsäure weit übertroffen von dem Amidoazokörper, welcher aus ar. Octohydro- α -naphtochinolin und Diazobenzolchlorid erhalten wird. Arbeitet man bei Gegenwart überschüssigen Natriumacetats, so scheidet sich eine röthlich gelbe, halbweiche, fest an der Wandung haftende Materie aus¹⁾), welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sofort in das Sulfat des Phenylazooctohydronaphtochinolins übergeht. Dieses Salz krystallisiert aus erkaltendem Alkohol in prachtvoll kirsrothen, bronzedglänzenden Prismen von grünem Reflex, welche bei 190.5° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe aufgenommen werden.

Die Farbbase selbst — in Wasser kaum löslich — fällt auf Zusatz von Alkalien oder Natriumacetat in eigelben Flocken aus, welche aus erkaltendem Sprit — letzterer nimmt sie kochend leicht auf — in Form diamantglänzender, orangerother Prismen vom Schmp. 118.5° anschliessen. Aehnlich werden sie aus Ligroin erhalten, welches auch bei Siedetemperatur sehr viel mehr aufnimmt als in der Kälte. Chloroform und Aether lösen den Farbstoff spielend leicht auf.

Ar. Octohydro-p-amido- α -naphtochinolin



Suspendirt man die oben beschriebene Farbsäure in kochendem Wasser, so wird sie auf Zusatz von salzsaurer Zinncchlorür zunächst feurig scharlachroth, um allmählich ihre Farbe gänzlich einzubüssen und gleichzeitig in Lösung zu gehen. Man kocht daher unter tropfenweisem Zusatz des Reduktionsmittels, bis die Flüssigkeit klar und

¹⁾ Ob diese Substanz die Diazoamidoverbindung darstellt (wofür ihre Farbe spricht) können wir nicht mit Bestimmtheit sagen. Sollte dies der Fall sein, so lagert sie sich jedenfalls äusserst leicht — schon durch Eisessig — in den isomeren Amidoazokörper um. Uebrigens würde die Thatsache, dass Diazobenzolchlorid auch bei Ausschluss von Mineralsäure aus Octohydro- α -naphtochinolin einen Amidoazokörper (und nicht einen Diazoamidokörper) erzeugt, sich mit der Auffassung seiner Functionen als derjenigen einer monocyclischen Base vereinigen lassen, denn Noeling hat (diese Berichte XX, 3017) beobachtet, dass auch Monomethylanilin bei der Wechselwirkung mit *p*-Nitrodiazobenzolchlorid direct einen Amidoazokörper liefert, selbst wenn man bei Gegenwart von Natriumacetat arbeitet.

farblos ist. Nach dem Erkalten scheidet man das durch Spaltung entstandene Diamin mit Natronlauge ab und sammelt es durch wiederholtes Ausäthern. Nach dem Abdestilliren des (zuvor mit Kalistangen getrockneten) Aethers hinterbleibt es als gelbliches Oel, welches schnell zu Gruppen wawellartig aussiehender Krystallnester erstarrt. Durch Umkristallisiren aus Aether ist es leicht zu reinigen.

p-Amidoctohydro- α -naphthochinolin ist eine gegen Licht und Luft äusserst beständige¹⁾ Base, welche aus langsam verdunstendem Aether in diamantglänzenden, von einem Centrum büschelförmig ausstrahlenden, flachen, weissen Prismen krystallisiert und bei 97° schmilzt. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform, leicht in Aether, schwierig in kaltem Ligroin und Wasser und kommt aus sämmtlichen Solventien in prächtigen Krystallformen wieder heraus.

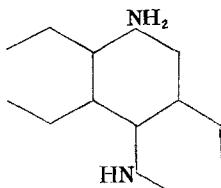
0.1084 g gaben 13.5 ccm Stickstoff, Temp. 11°, Barom. 722 mm.

Ber. für C ₁₃ H ₁₆ (NH ₂)N	Gefunden
N 13.86	14.1 pCt.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid sehr schwach gelb, durch Kaliumbichromat schwach braungelb gefärbt. Chlorkalk scheidet aus der Lösung in verdünnter Essigsäure ein Chlorimid in Form gelblich weisser Flocken ab.

Das Chlorhydrat des *p*-Amidoctohydronaphthochinolins ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in weissen, glänzenden Nadeln.

Die Base entspricht dem Typus:



Derartig mit Alkylen beschwerte Paraphenylendiamine zeigen gewisse »Paradiaminreactionen« garnicht oder doch in abnormer Weise. Diese Erscheinung ist auch an der vorliegenden Base zu beobachten. Die Reactionen des Chlorhydrats sind die folgenden:

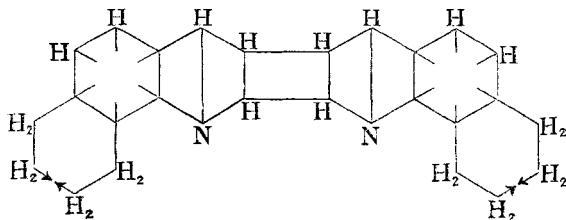
1. Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erzeugen ein äusserst intensives, prachtvolles Carmoisin (Thionin).
2. Die wässrige mit Natriumacetat und salzaurem *m*-Tolyldiamin versetzte Lösung scheidet auf Zusatz einer verdünnten Eisenchloridlösung tiefblaue Flocken von kupferrotem Bronze-

¹⁾ Auch diese Luftbeständigkeit deutet darauf hin, dass die Base zu den Paraphenylendiaminen gehört. Die *p*-Naphtylen diamine färben sich an der Luft rasch dunkel, so dass ihre Reindarstellung bisweilen Schwierigkeiten macht. Vergl. die 6. Mittheilung über Hydrochinoline.

glanz ab (Tolylenblau); die Lösung ergiebt bei ähnlichem Verfahren, wie es kürzlich beschrieben wurde¹), einen orangefrothen Farbstoff (Tolylenroth), dessen Zugehörigkeit zu den Eurhodinen daraus hervorgeht, dass die freie Base in Aether sich mit gelber Farbe und (allerdings schwacher) grüner Fluorescenz löst. Die Tolylenrothreaction findet also statt — wenn auch abweichend vom typischen Verlauf.

3. Die kalte wässrige Lösung des Salzes giebt, mit einer Lösung von α -Naphthol in verdünnter Kalilauge versetzt, nach kurzer Zeit (bei Luftzutritt) einen prachtvoll grünlich-blauen Farbstoff, der in Lösung verbleibt und mit rein blauer Farbe von Aether aufgenommen wird. (Scharfe, typische Indophenolreaction).
4. Die kalte wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt auf Zusatz von salzaurem Anilin und Kaliumbichromat eine dunkelbraune, sich aber schnell aufhellende Färbung, welche nach einigen Augenblicken roth- bis grünbraun ist und diese Nüance auch beim Kochen nicht wesentlich ändert. (Indamin- und Saffraninreaction bleiben aus.) Kocht man die Base mit Amidoazobenzol, Anilinchlorhydrat und etwas freiem Anilin, so resultirt eine rothviolette Schmelze, welche sich ohne Fluorescenz²) in Alkohol auflöst. Diese Lösung ist im auffallenden Licht violett, im durchfallenden roth.

Ditetrahydro- α -naphthochinolin



Octahydro- α -naphthochinolin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es einen Theil seiner additionellen Wasserstoffatome wieder entlässt. Dass das am Stickstoff haftende darunter ist, ist sicher, denn die Oxydationsbase ist — im Gegensatz zum Octohydru — tertiär. Ob allerdings gerade in obiger Formel der zweckmässigste Ausdruck für das Verhalten der wasserstoffärmeren Chinolinbase gefunden ist, steht nicht fest — ist aber, namentlich unter

¹) Bamberger, diese Berichte XXIV, 1648.

²) Die analogen aus *p*-Naphtylen diaminen entstehenden (Magdalaroth-ähnlichen) Farbstoffe zeigen in alkoholischer Lösung intensive Fluorescenz. Vergl. die 6. Mithellung über Hydrochinoline.

Berücksichtigung der wahrscheinlichen Formel des »Dichinolins¹⁾, anzunehmen. Nach ihren physikalischen Eigenschaften kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Base durch Polymerisation aus mehreren einfachen Molekülen von je 13 Atomen Kohlenstoff hervorgegangen ist. Man erhält sie auf folgende Weise:

Eine Lösung von 0.5 g Octohydro- α -naphtochinolin in 7 g Schwefelsäure und 30 g Wasser wurde nach und nach mit einer lauwarmen Lösung von saurem chromsauren Kalium versetzt. In dem Maasse, als die anfangs auftretende intensive Rothfärbung allmählich verschwand, setzte sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ab — das Chromat der neuen Base. Derselbe wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit Natronlauge zersetzt; da diese Operation nur schwierig von Statten geht, beförderte man sie durch Zerdrücken der Salzpartikeln mit dem Pistill und nachheriges Erwärmen. Es ist vortheilhaft, Fällung, Filtration und Zersetzung des Niederschlages schnell nach einander auszuführen. Man sammelt die Base durch Ausschütteln mit Benzol und erhält sie nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als braun gefärbten Krystallbrei, welcher durch Auflösen in wenig Chloroform und vorsichtigen Zusatz von Alkohol bis zur Constanze des Schmelzpunkts gereinigt wird.

Die Substanz krystallisiert aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 282° schmelzen (Quecks. i. B.) und sich bei dieser Temperatur braunschwarz färben. In Benzol und Chloroform ist sie sehr leicht, sehr viel schwieriger in Alkohol und garnicht in Ligroin löslich. Auch Wasser nimmt sehr wenig auf. Salz- und Schwefelsäure bilden leicht lösliche, Chrom-, Pikrin- und Oxalsäure schwer lösliche Salze. Platin- und Golddoppel-salz werden als krystallinische Niederschläge erhalten.

Das indifferente Verhalten gegen kochendes Essigsäureanhydrid und gegen salpetrige Säure beweist, dass die Oxydationsbase tertärer Natur ist — die Unfähigkeit, in Chloroformlösung Brom zu absorbiren, dass sie keine Aethylenbindungen enthält.

Sie vermag sich nicht mit Diazosalzen zu Farbstoffen zu vereinigen und unterscheidet sich dadurch sowohl vom Tetra- wie vom Octohydro- α -naphtochinolin.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0.188 g ergaben 0.5905 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

II. 0.0909 g ergaben 6.67 ccm Stickstoff, Barom. 720 mm, Temp. 23°.

Ber. für C ₂₆ H ₂₆ N ₂	Gefunden	
	I.	II.
C 85.20	85.65	— pCt.
H 7.10	6.81	— »
N 7.67	—	7.82 »

¹⁾ Vergl. Lellmann, diese Berichte XXII, 1341.

Wir haben auch die Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Octohydro- α -naphthochinolin untersucht, unter den dabei entstehenden Producten aber nur (bei einem in kleinem Maassstab ausgeführten Versuch) Oxalsäure isoliren können. Dieselbe wurde in Form des Calciumsalzes zur Analyse gebracht:

0.0896 g verloren 0.01112 g Wasser und gaben 0.0340 g Calciumoxyd.

Ber. für $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
H ₂ O	12.34	12.41 pCt.
CaO	38.31	37.95 »

Was endlich die Einwirkung des Broms auf das Octohydrür betrifft, so führt dieselbe zu prachtvoll krystallisirenden Substanzen¹⁾, zu deren Untersuchung unser Material leider nicht ausreichte.

¹⁾ S. die Dissertation von Stettenheimer, wo sich Näheres findet.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juli 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums
Georgenstrasse 35.
