

Ber. für C ₂₀ H ₂₄ O ₁₀ N ₂ S ₂ Ba	Gefunden
Ba 20.98	21.38 pCt.

Zur Verseifung des Phenoxypropylecyanids wurden 4 g desselben mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohrs bestand nun aus 2 Schichten, deren obere beim Erkalten sofort erstarrte. Sie wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. — Die so gewonnene

γ -Phenoxybuttersäure, C₆H₅O.CH₂CH₂CH₂.COOH, kristallisiert in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60°.

Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C 66.66	66.97 pCt.
H 6.66	6.69 >

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhielt ich das Silbersalz als weisse Gallerte, die sich sehr bald zu einem weissen Krystallpulver zusammenzog. Es zersetzt sich bei 200° und färbt sich an der Luft dunkel:

Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Ag	Gefunden
Ag 37.63	37.45 pCt.

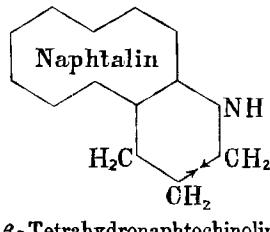
427. Eug. Bamberger und Rudolf Müller: Ueber Tetrahydriue des β -Naphtochinolins und β -Naphtochinaldins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

VIII. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

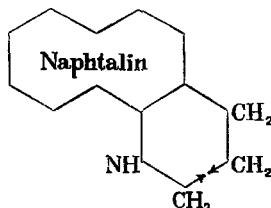
(Eingegangen am 1. August.)

β -Naphtochinolin wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure in ein Tetrahydriue verwandelt, welches — seine secundärbasischen Reactionen lassen darüber keinen Zweifel — durch die Formel:



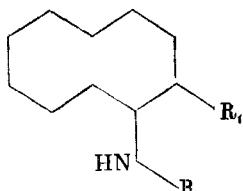
darzustellen ist.

Das Verhalten dieser Base ist sehr verschieden von demjenigen der kürzlich beschriebenen ¹⁾, der α -Reihe angehörenden, Isomeren:

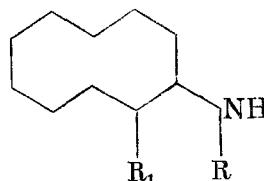


α -Tetrahydronaphthochinolin.

Der Unterschied besteht — kurz gesagt — darin, dass diese ihren Functionen nach ein β -substituirtes α -Naphthylamin, jene dagegen ein α -substituirtes β -Naphthylamin ²⁾ ist:

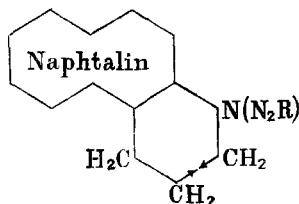


Bicyclisches Analogon
des α -Tetrahydronaphthochinolins.



Bicyclisches Analogon
des β -Tetrahydronaphthochinolins.

Daher der tiefgreifende Unterschied im Verhalten gegen Diazo-salze: das α -Hydrür erzeugt mit diesen — und zwar mit äusserster Leichtigkeit — Azofarbstoffe, das β -Hydrür giebt solche unter keinen Bedingungen. Tritt letzteres überhaupt in Reaction, so erzeugt es Diazoamidoverbindungen von der Formel:



In diesem von dem Hydrirungsgesetz vorgezeichneten Verhalten spricht sich die Naphtalinnatur des vierfach hydrierten β -Naphthochinolins auf überzeugende Weise aus; denn nach den in der Naphtalin-reihe herrschenden Combinationsgesetzen ³⁾ ist die β -Stellung, welche für die Farbbildung hier allein in Frage kommt, dem Eintritt der

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2472.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2465.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 32.

Diazogruppe verschlossen, sobald der basische Atomcomplex (NRR_1) mit dem benachbarten β -Kohlenstoffatom verbunden ist. Beim α -Tetrahydronaphtochinolin liegen die Verhältnisse anders, indem dort die Parastellung frei, die Farbstoffbildung daher unbehindert ist.

Dass sich die β -Naphtylaminatur des Tetrahydro- β -naphtochinolins auch im Verhalten gegen energischer reducirende Agentien offenbart, wird in der neunten Mittheilung über hydrirte Chinoline bewiesen werden.

β -Naphtochinolin, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$.

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials sind wir im Grossen und Ganzen den Angaben der Entdecker¹⁾ gefolgt, nur dass wir statt 28 g β -Naphtylamin auf einmal 100 g in Angriff nahmen, was ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute geschehen darf. Bezuglich der Reinigungsmethode wichen wir von der Vorschrift, welche mehrmalige Destillation oder Abscheidung des in Alkohol schwerlöslichen Sulfats empfiehlt, insofern ab, als wir die in Wasser eingetragene, partiell mit Natron versetzte und vom Theer filtrirte Reactionsmasse auf kochendem Wasserbade so lange mit Natriumnitrit behandelten, bis freie salpetrige Säure nachzuweisen war. Fügt man zu der von schwarzen Pechmassen reichlich durchsetzten und daher abermals zu filtrirenden Lösung überschüssiges Alkali, so scheidet sich das β -Naphtochinolin sofort in festem Zustande aus und zwar ganz rein, wie sowohl Schmelz- und Siedepunkt als namentlich die Unempfindlichkeit gegen Diazosalze beweisen. Sollten letztere noch irgend welche Färbung erzeugen, so ist die Behandlung mit Nitrit zu wiederholen.

Der Charakteristik Skraup's haben wir nur hinzuzufügen, dass der — bisher noch nicht bestimmte — Siedepunkt unter einem Druck von 721 mm bei $349.5-350^{\circ}$ liegt. (F. i. D.) Ganz reines Material kocht ohne jedwede Zersetzung. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 40 pCt. des Naphtylamins²⁾.

Tetrahydro- β -naphtochinolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}=\text{NH}$.

20 g β -Naphtochinolin werden in concentrirter Salzsäure gelöst und allmählich in eine Mischung von 80 g Zinngranulien und 500 g kochender Salzsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Kochen — alsdann ist sämmtliches Metall aufgelöst — wird das Zinndoppelsalz der hydrirten Base durch Abkühlung in Form eines gelbbraun gefärbten Krystallbreis zur Ausscheidung gebracht und mit Natronlauge

¹⁾ Skraup und Cobenzl, Monatsschrift für Chemie 1883, 438.

²⁾ Man wird sie ohne Zweifel durch Verlängerung der Reactionsdauer wesentlich verbessern können; s. Noelting, diese Berichte XXIII, 3654.

sorgfältig verrieben. Bei nun folgender Dampfdestillation geht das Tetrahydrür in farblosen Oeltröpfchen über, welche bereits im Kühlrohr zu silberweissen Blättchen erstarren. Man reinigt sie — wenn nötig — durch Krystallisation aus kochendem Ligroin. Aus 20 g Naphtochinolin werden etwa 16 g reines Hydrür erhalten.

Dasselbe krystallisiert in atlasglänzenden, silberweissen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 93.5°, deren Lösungen in indifferenten Medien (Wasser, Alkohol, Aether etc.) keine, in Mineralsäuren dagegen eine prachtvoll blaue, anthracenähnliche Fluorescenz zeigen. Von den üblichen organischen Solventien werden sie leicht, von kaltem Wasser schwierig, von heissem nicht unbeträchtlich aufgenommen. Alkalien fällen sie in krystallinischen Flocken aus der wässrigen Lösung. Mit Wasserdämpfen verflüchtigen sie sich — wenn auch langsam.

Eisenchlorid und Kaliumbichromat erzeugen in saurer Lösung die für Tetrahydrochinoline (oder richtiger alkylirte Aniline und Naphtylamine) charakteristischen Färbungen: ersteres ruft sofort ein tiefes Rothbraun, letzteres nach wenigen Sekunden ein schmutziges Dunkelbraun hervor.

0.1511 g lieferten 0.4715 g Kohlensäure und 0.0966 g Wasser¹⁾.

Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N	Gefunden
C 85.24	85.10 pCt.
H 7.10	7.10 »

Das Hydrochlorat, C₁₃H₁₃N, HCl, in Wasser äusserst leicht, in starker Salzsäure schwer löslich und durch letztere in Form glänzender Blättchen fällbar, krystallisiert bei langsamem Ausscheidung in silberweissen, atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 230.5—231°.

0.1147 g gaben 0.074 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N, HCl	Gefunden
Cl 16.17	15.96 pCt.

Das Sulfat bildet weisse, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Nitrosotetrahydro-β-naphtochinolin, C₁₃H₁₂ = N . NO,

scheidet sich aus sauren Lösungen der Base auf Zusatz von Natriumnitrit sofort als milchige Trübung ab, welche beim Schütteln oder Reiben zu weissen Nadeln erstarrt. In Benzol, Chloroform, Aether ist es schon in der Kälte leicht löslich, ebenso in siedendem Alkohol, sehr viel schwerer in kaltem. Bei schneller Abkühlung nimmt es die Form lebhaft atlasglänzender, dünner Platten von rhombischem Querschnitt an, bei langsamem Ausscheidung tritt es in silberweissen

¹⁾ Die Analysen dieser Mittheilung sind von Hrn. Goldschmidt ausgeführt.

Tafeln von unregelmässigen Begrenzungslinien und schönem Perlmuttenglanz auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 105.5° . Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

0.1985 g, bei 80° getrocknet, gaben 25.2 g Stickstoff. Barom. = 712 mm, Temp. = 19° .

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 13.21	13.65 pCt.

Die Zurückführung des Nitrosamins in die Base bereitet grosse Schwierigkeiten. Gleichviel, ob man die Zersetzung mit gasförmiger Salzsäure oder mit Zinn und wässriger Salzsäure bewirkt, in keinem Falle lassen sich mehr als Spuren des Tetrahydrürs regeneriren, welches übrigens alle Eigenschaften des direct gewonnenen Reductionsproductes zeigte.

Acetyltetrahydro- β -naphtochinolin, $C_{13}H_{12} = N \cdot C_2H_3O$,

mit kochendem Essigsäureanhydrid bereitet, krystallisiert in weissen, bei 77° schmelzenden Tafeln, welche in Wasser sehr schwer, in den übrigen Solventien leicht löslich sind.

0.2112 g gaben 12 ccm Stickstoff. Barom. = 713 mm, Temp. = 14° .

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
N 6.22	6.30 pCt.

Diazoamidotetrahydro- β -naphtochinolin, $C_{13}H_{12} = N \cdot N_2C_6H_5$.

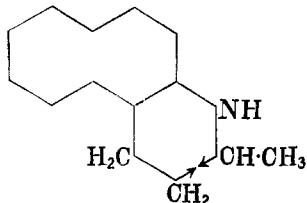
aus äquimolekularen Mengen von krystallisiertem Diazobenzolchlorid, Tetrahydro- β -naphtochinolin und Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung dargestellt, scheidet sich augenblicklich als Krystallbrei aus, welcher durch Krystallisation aus kochendem Ligroin in gelblichen, prächtig goldglänzenden, in den organischen Solventien leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt $96.5-97^{\circ}$ erhalten wird.

0.1198 g gaben 15.6 ccm Stickstoff. Barom. = 717 mm, Temp. = 10° .

Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$	Gefunden
N 14.63	14.60 pCt.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren findet folgende Zersetzung statt: $C_{13}H_{12} \cdot N(N_2C_6H_5) + H_2O = C_{13}H_{12} \cdot NH + N_2 + C_6H_5 \cdot OH$. Jedes einzelne Spaltungsproduct wurde durch bekannte Reactionen identifizirt.

Um das Hydrirungsgesetz für tricyclische Systeme auf breitere Basis zu stellen, haben wir auch in das β -Naphtochinaldin vier Wasserstoffatome eingeführt, in der Absicht, die Wirkung derselben auf das allgemeine Verhalten jener Base kennen zu lernen. Wie nicht anders zu erwarten, wiederholten sich hier die Reactionserscheinungen des Tetrahydro- β -naphtochinolins. Wir können uns daher mit folgenden Angaben begnügen.

Tetrahydro- β -naphthochinaldin

20 g β -Naphthochinaldin — nach der vortrefflichen Vorschrift von Seitz¹⁾ bereitet — wurden mit 80 g Zinngranalien und 500 g conc. Salzsäure auf kochendem Wasserbade reducirt. Durch Zersetzung des beim Erkalten auskristallisirenden Zinndoppelsalzes mit Natronlauge und Dampfdestillation gewinnt man das Tetrahydru in schnell zu krystallinischen Flocken erstarrenden Oeltropfen. Die Ausbeute beträgt 17 g.

Die Base, welche die Neigung zeigt, übersättigte Lösungen zu bilden, kristallisiert aus Ligroin in harten, dicken, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 51.5—52° — verflüssigt sich also etwa 30° niedriger als ihre Muttersubstanz. Die Fluorescenzerscheinungen sind hier gerade umgekehrt wie bei dem homologen Tetrahydro- β -naphthochinolin: die prachtvoll blaue Fluorescenz, welche die Lösungen in Alkohol, Benzol, Aether, Wasser u. s. w. zeigen, verschwindet augenblicklich auf Zusatz von Mineralsäuren. In organischen Solventien ist die Base leicht, in Wasser — namentlich kaltem — schwierig löslich. Zum Unikristallisiren eignet sich am besten Ligroin, weil es bei Siedetemperatur beträchtlich mehr Substanz aufnimmt als in der Kälte.

Die saure Lösung wird durch Kaliumbichromat tief braun gefärbt und getrübt; nach einigem Stehen hellt sie sich auf und es scheiden sich gelbbraune Flocken ab; beim Erwärmen klärt sie sich und wird grüngelb.

Eisenchlorid färbt nach kurzem Stehen rothbraun, beim Erwärmen dunkler; allmählich hellt sich die Flüssigkeit wieder auf und wird grüngelb.

Ber. für C ₁₅ H ₁₅ N	Gefunden
C 85.3	85.0 pCt.
H 7.6	7.7 »

Das Hydrochlorat C₁₄H₁₅N, HCl-kristallisiert in weissen, atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 239—240°, welche sich in Wasser leicht und in Salzsäure schwer lösen.

Ber. für C ₁₄ H ₁₅ NCl	Gefunden
Cl 15.20	15.03 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 254.

Acetyltetrahydro- β -naphtochinaldin, C₁₄H₁₄ = N . C₂H₃O,

bildet weisse, in organischen Solventien leicht lösliche Nadeln, welche nach Herrn Goldschmidt's Beobachtung bei 86—86.5° schmelzen.

0.2341 g gaben 14 ccm Stickstoff. Barometer = 712 mm. Temperatur = 18°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₇ NO	Gefunden
N 5.86	6.4 pCt.

Nitrosotetrahydro- β -naphtochinaldin, C₁₄H₁₄ = N . NO,

krystallisiert aus Alkohol in schwach strohgelben, prächtig glänzenden Blättchen, scbmilzt nach Herrn Goldschmidt bei 69—69.5° und löst sich leicht in organischen Solventien. Es gibt die Liebermann'sche Reaction.

0.1213 g gaben 14 ccm Stickstoff. Barom. = 712 mm. Temp. = 18°.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O	Gefunden
N 12.39	12.48 pCt.

Diazoamidotetrahydro- β -naphtochinaldin, C₁₄H₁₄ = N — N₂C₆H₅.

Das Tetrahydrür der β -Reihe vermag ebensowenig wie sein niederes Homologes mit Diazoerbindungen Farbstoffe zu bilden — man mag die Bedingungen noch so günstig gestalten. Wohl aber bildet es gleich jenem Diazoamidokörper, wenn man für Ausschluss freier Mineralsäure sorgt. Die in der Ueberschrift bezeichnete — ganz analog dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen bereitet — wurde nur in äusserst geringen Mengen und daher als Oel erhalten, welches bei genügender Reinigung — auf eine solche mussten wir aus Substanzmangel verzichten — wohl in krystallisirte Form zu bringen sein dürfte. Seine Natur wurde durch Nachweis aller specifischen Eigenschaften der Diazoamidokörper (insbesondere Spaltung in Stickstoff, Phenol und die Ausgangsbase) erkannt.

Auch das Verhalten des Tetrahydro- β -naphtochinaldins zu Natrium und kochendem Amylalkohol, welche ein Gemenge von aromatischem und alicyclischem Oktohydrür erzeugen, beweist, dass diese Base ihren Functionen nach ein substituirtes β -Naphtylamin ist. Näheres über die Reduction des Tetrahydrürs findet man in der zehnten Mittheilung über Hydrochinoline.