

429. **Eug. Bamberger und L. Strasser:** Ueber Oktohydru're
des β -Naphtochinaldins.

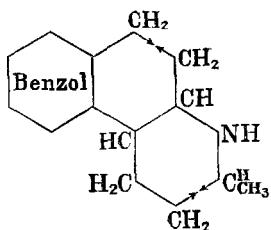
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

X. Mittheilung über hydrirte Chinoline.

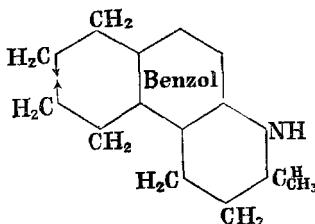
(Eingegangen am 1. August.)

Tetrahydro- β -naphtochinaldin zeigt im Verhalten gegen Natrium und kochenden Amylalkohol eine derartige Uebereinstimmung mit dem homologen Hydro- β -naphtochinolin¹⁾), dass wir uns mit wenigen kurzen Angaben begnügen dürfen. Nur auf den vom aromatischen Oktohydru're derivirenden Farbstoff und seine Spaltungsproducte wird etwas näher einzugehen sein, weil die analogen Substanzen in der Naphtochinolinreihe aus zufälligen Gründen²⁾ nicht so eingehend studirt werden konnten wie in der Chinaldinreihe. Wir bitten daher diesen Theil der vorliegenden Mittheilung als Ergänzung der vorhergehenden aufzunehmen.

Die Isolirung des Tetrahydru's ist hier ebenso unnöthig wie beim Naphtochinolin. Man behandelt β -Naphtochinaldin (12 g) mit Natrium (32 g) und kochendem Amylalkohol (350 g zum Schluss nochmals 150 g) und erhält ein Gemenge von alicyclischem und aromatischem Oktohydru'



ac. Oktohydro-
 β -naphtochinaldin



ar. Oktohydro-
 β -naphtochinaldin

in welchem der Betrag an ersterem verschwindend klein ist. Die Aufarbeitung³⁾ entspricht genau den beim β -Naphtochinolin gemachten Angaben¹⁾.

1) s. die vorhergehende IX. Mittheilung.

2) Es standen uns von β -Naphtochinaldin grössere Mengen zur Verfügung als von β -Naphtochinolin.

3) Näheres in der Inaug.-Dissert. von Ludwig Straeser, München, 1890.

Aromatisches Oktohydro- β -naphthochinaldin, $C_{14}H_{19}N$,

krystallisiert aus Ligroin in glasglänzenden farblosen Prismen, aus verdünntem Alkohol in glimmerartigen Blättchen vom Schmelzpunkt 75° . In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist es auch in der Kälte leicht löslich, in Ligroin schwieriger — aber beim Siedepunkt auch recht leicht — in Wasser ziemlich wenig und garnicht in Alkalien. Mit Wasserdämpfen ist es langsam flüchtig.

Es besitzt reducirende Eigenschaften; die alkoholische Lösung nimmt, mit Silbernitrat versetzt, eine intermediaire blaue Farbe an und scheidet dann metallisches Silber ab. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats beim Erwärmen eine gelbe, dann hellbraune, schliesslich schmutzig rothbraune Färbung; gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung rothbrauner Flocken. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen nach einigem Stehen eine schmutzig gelb-braune Farbe und Trübung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit rothbraun und klar.

I. 0.3628 g gaben — exsiccatorgetrocknet — 0.3105 g Kohlensäure und 1.1088 g Wasser.

II. 0.2811 g gaben 18.6 ccm Stickstoff, Barom. = 714 mm, Temp. = 18° .

Ber. für $C_{14}H_{19}N$		Gefunden	
		I.	II.
C	83.58	83.38	— pCt.
H	9.45	9.51	— »
N	6.97	—	7.17 »

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}N$, HCl , in heissem Wasser beträchtlich leichter wie in kaltem, schwer in Salzsäure und ziemlich leicht in Alkohol löslich, krystallisiert in weissen, glänzenden, federförmigen Krystallen von F. P. 210° , welche saure Reaction besitzen.

0.2100 g lieferten 0.1298 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{20}NCl$		Gefunden	
		Cl	pCt.
	14.94	15.28	pCt.

Ferrocyanokalium bringt einen gelblich weissen, beim Schütteln krystallisirenden Niederschlag hervor.

Platinchlorid scheidet gelbe Nadeln eines Chloroplatinats ab, welches sich beim Kochen der Lösung in Folge von Platinbildung schwärzt.

Das Sulfat ist ausserordentlich leicht löslich.

Das Nitrat $C_{14}H_{19}N$, HNO_3 in Wasser und verdünnter Salpetersäure in der Kälte schwer, beim Kochen leicht löslich, krystallisiert in glänzend weissen Nadeln, welche bei 170° schmelzen, aber schon 10° vorher unter Bräunung zusammensintern.

0.3460 g gaben 34.4 ccm Stickstoff, Temp. = 16° , Barom. = 714 mm.

Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_3$		Gefunden	
		N	pCt.
	10.60	10.88	pCt.

Ar. Nitrosooktohydro- β -naphtochinaldin, $C_{14}H_{18} = N - NO$,

— ein öliger, schnell erstarrender Niederschlag — bildet strohgelbe, glänzende Nadeln von F. P. 86°. Es löst sich in Aether, Benzol, Chloroform leicht, ebenso in kochendem Alkohol, wesentlich schwieriger in kaltem und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

0.2614 g gaben 30 ccm Stickstoff, Barom. = 712 mm, Temp. = 17°.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 12.17	12.46 pCt.

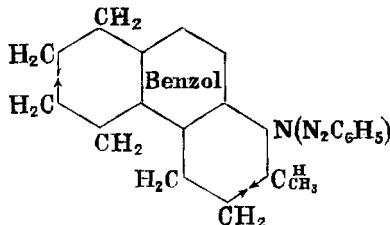
Ar. Acetylloktohydro- β -naphtochinaldin, $C_{14}H_{18} = N - C_2H_3O$,

bildet — aus Ligroin umkristallisiert — worin es kochend sehr viel mehr als in der Kälte löslich ist, strahlen- und warzenförmig gruppierte glänzende Nadeln vom F. P. 92°. In organischen Solventien ist es leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

0.2280 g gaben 3 ccm Stickstoff, Temp. = 16°, Barom. = 713 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{21}NO$	Gefunden
N 5.76	6.23 pCt.

Die Chloroformlösung absorbirt kein Brom in der Kälte. Die Substanz enthält also keine Aethylenbindungen.

*Diazoamido-*ar.* oktohydro- β -naphtochinaldin*

Aromatisches Oktohydro- β -naphtochinaldin zeigt Diazoverbindungen gegenüber — der obigen Formel entsprechend — das Verhalten eines alkylirten Anilins. Sorgt man für Abwesenheit freier Mineralsäuren, so findet die Substitution (wenigstens vorzugsweise) in der Seitenkette¹⁾ statt und es entstehen Diazoamidokörper; im anderen Falle (s. unten) tritt die Diazogruppe in das Ringsystem ein und es bilden sich Farbstoffe.

Die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz erhält man daher auf folgende Weise:

0.5 g aromatisches α -Oktohydrür werden in stark verdünntem Alkohol gelöst, mit 1—1½ g wasserfreiem Natriumacetat und darauf mit einer Diazobenzolchloridlösung versetzt, zu deren Bereitung 2 g

¹⁾ Wir bezeichnen das alicyclische System als Seitenkette, welche es ja seinen Functionen nach ist.

Anilin, 5 g Salzsäure (38 pCt.) und 1.6 g Natriumnitrit dienten. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich momentan in gelben Flocken ab. Man sammelt sie in Aether und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein — in Folge geringer Farbstoffbildung — roth gefärbtes Oel, welches beim Verreiben mit Ligroin sofort krystallinisch erstarrt und durch Krystallisation aus kochendem Sprit oder zweckmässiger Ligroin leicht rein zu erhalten ist.

Die Diazoamidoverbindung bildet — aus langsam verdunstendem Petroläther krystallisrend — schwach gelbe, herrliche, glasglänzende, dicke Prismen von tafelförmiger Ausbildung, welche ähnliche Schraffirung wie Kochsalz zeigen. Hr. Professor Haushofer, welcher die Güte hatte, dieselben krystallographisch zu untersuchen, berichtet darüber:

Diazoamidoоктоhydro- β -ar. naphtochinaldin.

Krystalsystem rhombisch.

$$a:b:c = 0.8037 : 1 : 0.5600.$$

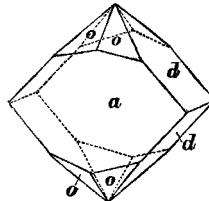
Kleine, in der Regel sehr unvollkommen ausgebildete Krystalle von der Farbe des Kaliumplatinchlorids.

Beobachtete Formen:

$$2P\infty(021) = d, P(111) = o.$$

Die mit a bezeichnete Fläche gehört einem tonnenförmig gewölbten Flächencomplex an, welcher keine Messungen gestattete.

	Gemessen	Berechnet
$o:o = 111:1\bar{1}1 = *130^\circ 38'$	—	—
$o:o = 111:\bar{1}11 = *117^\circ 24'$	—	—
$d:d = 021:0\bar{2}1 = 83^\circ 34'$	$83^\circ 32'$	



Von den optischen Eigenschaften konnte nur konstatirt werden, dass die Auslösungsrichtungen auf den Flächen d parallel und senkrecht zur Kante dd liegen.

Die Substanz ist in Ligroin leicht löslich — bei Siedetemperatur noch erheblich mehr als in der Kälte; ähnlich wirkt Alkohol, welcher sie in glasglänzenden kleinen Prismen absetzt. In Aether, Chloroform, Benzol ist sie ausserordentlich leicht löslich und krystallisiert daher erst, wenn diese Solventien fast ganz verdunstet sind. Sie schmilzt bei $97.5-98^\circ$.

Beim Kochen mit Mineralsäuren erleidet sie die typische Spaltung:



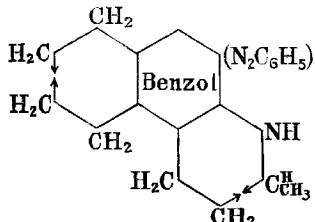
Beim Erhitzen, ferner gegen Resorcin, α -Naphtylamin etc. zeigt sie das charakteristische Verhalten der Diazoamidoverbindungen.

In alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt, färbt sie sich nicht, denn die Bedingung der Umlagerungsfähigkeit zu dem isomeren Azofarbstoff — Zugänglichkeit der Parastellung — ist nicht erfüllt.

0.1391 g gaben 17.4 ccm bei Barom. = 721 mm und Temp. = 13°.

Ber. für $C_{20}H_{23}N_3$	Gefunden
N 13.77	14.01 pCt.

Phenylazo-ar. oktohydro- β -naphtochinaldin,



entsteht wie die eben beschriebene Diazoamidoverbindung, wenn man den Zusatz von Natriumacetat unterlässt.

Eine verdünnt alkoholische Lösung des Chlorhydrats wurde unter Kühlung mit der berechneten Menge krystallisierten Diazobenzolnitrats versetzt. Der Farbstoff fällt sofort in dunkelrothen, sich harzig zusammenballenden Massen aus. Man entfernt ihn möglichst schnell aus der Lösung, zerreibt ihn mit wenig Alkohol, saugt ihn ab und zerdrückt ihn auf porösem Porzellan; auf diese Weise beugt man der sonst leicht erfolgenden Verharzung vor und erhält ihn in Form eines scharlachrothen, trocknen, krystallinischen Pulvers, welches unter dem Druck des Pistills einen rothen Strich mit grünem Reflex zeigt und nun ohne alle Zersetzungsgefahr aus kochendem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Man gewinnt durch Abkühlung herrliche, diamantglänzende, dunkelrubinrothe, wohl ausgebildete Prismen von grünem, bronzeartigem Oberflächenschimmer.

Der Farbstoff löst sich mit dunkel himbeerrother Farbe in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten grossentheils wieder ab. Von Eisessig, Aether, Chloroform wird er spielend aufgenommen, von Wasser garnicht.

Seine rothen Lösungen werden auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure prachtvoll smaragdgrün gefärbt — eine für Orthofarbstoffe charakteristische Reaction¹⁾ —; setzt man zu dieser, das Salz des Farbstoffs enthaltenden, grünen Lösung (z. B. in Alkohol) Wasser, so scheidet sich der freie, rothe Farbstoff aus und zwar in

¹⁾ Noelting und Witt, diese Berichte XVII, 79.

so fein vertheiltem Zustand, dass die Flüssigkeit rosa und gelbgrün fluorescirend — ähnlich wie eine Rhodaminlösung — erscheint.

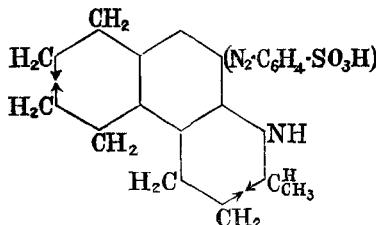
Concentrirtre Schwefelsäure löst ihn mit himbeerrother Farbe auf; setzt man zu dieser Lösung wenig Wasser hinzu, so wird sie prachtvoll smaragdgrün, durch mehr Wasser aber in Folge der Abscheidung des Farbstoffs rosa und scheinbar fluorescirend (s. oben).

0.0971 g des Farbstoffs gaben, exsiccatortrocken, 12.3 ccm Stickstoff bei Barom. = 715 mm und Temp. = 7°.

Ber. für C ₂₀ H ₂₃ N ₃	Gefunden
N 14.43	14.44 pCt.

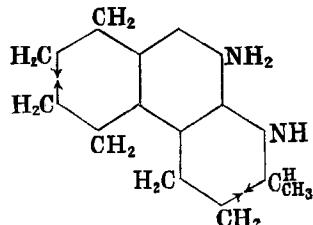
Um die Orthonatur der vom ar. Oktohydro- β -naphthochinaldin derivirenden Azofarbstoffe noch sicherer als durch Farbreactionen zu erweisen, haben wir die Sulfosäure der Phenylazoverbindung dargestellt und durch Reduktionsmittel in ihre Spaltungsstücke zerlegt.

Sulfophenylazo-ar. oktohydro- β -naphthochinaldin,



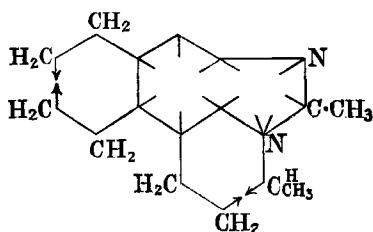
1 g Oktohydrür wurde in 1 g 40prozentiger Salzsäure und 40 g Wasser gelöst und allmählich unter Kühlung mit 0.9 g fein verriebener und in 30 g Wasser suspendirter *p*-Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich violettroth — je länger sie steht, um so intensiver — und nach kurzer Zeit findet man den Farbstoff in dunkelrothen, stark verharzten Flocken abgeschieden. Bei längerem Stehen gehen dieselben freiwillig in krystallinischen Zustand über und werden hart und spröde. Filtrirt man sie nach 6—8 Stunden von der dunkelgefärbten, in Folge geringer Gasentwicklung mit blasigem Schaum bedeckten Mutterlauge ab, so stellen sie nach dem Auswaschen und Trocknen ein grünschwarzes, krystallinisches Pulver von rothem Strich dar, welches sich in Alkohol und Wasser — wenn auch schwierig — mit tief himbeerrother, in Alkalien mit dunkelbordeauxrother Farbe auflöst. Das Natriumsalz wird in tief roth gefärbten Flocken durch Chlornatrium ausgesalzen und verwandelt sich bei längerem Stehen in flimmernde Blättchen von grünem Oberflächenschimmer.

Die rothe Lösung der Säure wird auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure grünbraun; durch Natriumacetat wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt.

Orthoamido-ar. oktohydro- β -naphtochinaldin,

Beim Kochen der alkalischen Lösung der Farbsäure mit Zinkstaub wird die dunkle Bordeauxfarbe bald durch eine hellgelbe ersetzt, welche sich auch bei fortgesetzten Reductionsversuchen nicht weiter verändert.

Der erkalteten Flüssigkeit wurde die in der Ueberschrift bezeichnete Spaltbase durch wiederholtes Ausäthern entzogen. Der Aetherrückstand verrieth sich schon durch die intensiven Rothfärbungen, welche Eisenchlorid oder Kaliumbichromat auch bei starker Verdünnung in seinen sauren Lösungen erzeugten, als Orthodiamin des Benzols. Um dies sicher darzuthun, wurde er ohne vorhergehende Reinigung durch Kochen mit Eisessig in das Imidazol,

*α-Methyl-ar. oktohydro- β -naphtochinaldimidazol*

übergeführt. Wie in früheren Fällen ward auch diesmal ein wenig Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die erkaltete Lösung übersättigte man, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung nichtbasischer Producte wiederholt ausgeätherert war, mit Natronlauge. Das sich sofort ausscheidende Imidazol wurde ohne vorgehende Filtration in Aether aufgenommen und durch Salzsäuregas unter Kühlung als Chlorhydrat abgeschieden. Dieses Salz — in unreinem Zustand an der Luft schnell verschmierend — wird möglichst rasch in alkoholische Lösung gebracht und durch Verdunstung des Lösungsmittels — eventuell ist durch etwas Aether nachzuhelfen — in hübschen glasglänzenden Prismen erhalten, welche durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen farblos werden. Sie schmelzen constant bei 262° unter Zersetzung und zeigen die Zusammensetzung der salzsäuren Anhydربase.

I. 0.1630 g gaben 0.0838 g Chlorsilber.
 II. 0.1376 g gaben 13.1 ccm Stickstoff, Barometerstand = 719 mm,
 Temperatur = 13°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	12.84	12.72	pCt.
N	10.13	—	10.63 »

Das Imidazol zeigt die typischen Eigenschaften dieser Körperklasse; es ist eine sehr beständige, leicht in Säuren lösliche Base, deren saure Lösungen nicht die geringsten Färbungen mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat geben und der jedwedes Reductionsvermögen abgeht.

Das Chromat scheidet sich auf Zusatz von saurem, chromsauren Kali zu den sauren Lösungen des Imidazols als gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich ist.

Das Pikrat bildet schwefelgelbe Flocken, welche von kaltem Wasser fast garnicht, von kochendem mässig leicht aufgenommen werden.

Alicyclisches Oktohydro- β -naphtochinaldin, C₁₄H₁₉N,

begleitet das aromatische Isomere in so geringer Menge¹⁾, dass wir uns auf folgende Angaben beschränken müssen: Es krystallisiert in langen, seideglänzenden Nadeln, ist in den üblichen organischen Solventien leicht, in Wasser ziemlich schwer, in Natronlauge fast garnicht löslich, reagiert stark alkalisch und verflüchtet sich langsam mit Wasserdämpfen.

Es besitzt keine reducirenden Eigenschaften und zeigt gegen Eisenchlorid und Kaliumbichromat das Verhalten der alicyclischen Basen.

Das Chlorhydrat, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich, bildet atlasglänzende, silberweisse Blättchen und reagiert neutral.

Das Chlorplatinat scheidet sich in orangerothen, flachen Nadeln aus, welche gegen kochendes Wasser vollkommen beständig sind.

Das Pikrat bildet gelbe, krystallinische, in der Hitze leicht lösliche Flocken.

Im Uebrigen entsprechen die Eigenschaften der Basen in jeder Beziehung denen des alicyclischen Oktohydro- β -naphtochinolins.

Hrn. Dr. Wulz, welcher uns bei der Untersuchung des zuletzt erwähnten Farbstoffs auf das Erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir herzlichen Dank.

¹⁾ Bei einer Darstellung wurden nicht mehr als Spuren erhalten.
