

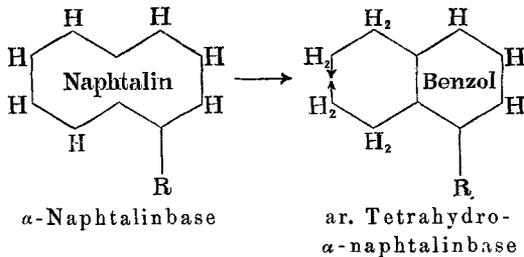
394. Eug. Bamberger und Ludw. Stettenheimer:  
 Ueber aromatisches Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin.

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

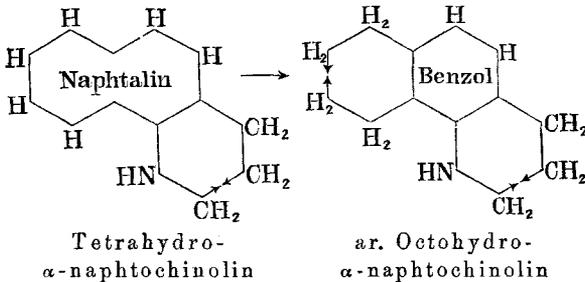
VII. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

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

Tetrahydro- $\alpha$ -naphthochinolin ist seinen Functionen nach ein alky-  
 lirtes  $\alpha$ -Naphtylamin<sup>1)</sup>. Dementsprechend ist die Wirkung, welche  
 energische Reductionsmittel auf dasselbe ausüben. Wir wissen aus  
 früheren Untersuchungen, dass  $\alpha$ -Naphtylamin<sup>2)</sup> und seine Alkyl-  
 derivate<sup>3)</sup> durch dieselben aromatisch tetrahydrirt werden:



Durch dasselbe Schema lässt sich nun auch die Reduction aus-  
 drücken, welche Tetrahydro- $\alpha$ -naphthochinolin bei der Einwirkung von  
 Natrium und siedendem Amylalkohol erfährt:



Es entsteht ein Octohydrür, das wir ebenso durch die Bezeich-  
 nung »aromatisch« charakterisiren dürfen, wie die früher beschriebenen  
 »ar.« tetrahydrirten Naphtylamine, weil es seinen wesentlichen Eigen-  
 schaften nach mit diesen in ein und dieselbe Kategorie gehört. Ein  
 Unterschied, welcher — eine nothwendige Folge des Hydrirungs-  
 gesetzes — unmittelbar aus den oben benutzten Formeln ersichtlich

<sup>1)</sup> s. die vorangehende Mittheilung.

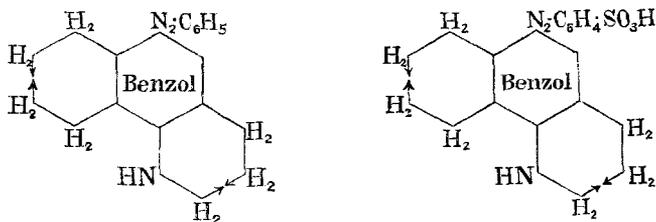
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1786, 1894; XXII, 625.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 773, 1311, 1382.

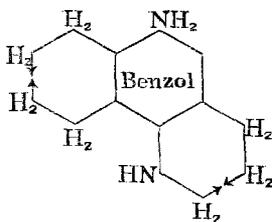
wird, ist der, dass die aromatischen Tetrahydronaphtylamine ihren Functionen nach zweifach (*o, m*) substituirte Alkylaniline<sup>1)</sup> darstellen, während ar. Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin als dreifach (*o, o, m*) substituirtes Alkylanilin zu betrachten ist<sup>2)</sup> — ein Unterschied übrigens, der in wesentlichen Reactionserscheinungen kaum zum Ausdruck kommt.

Dass der Process der Reduction des Tetrahydro- $\alpha$ -naphthochinolins zu seinem »ar.«-Octohydrür unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten ist wie die Hydrirung der  $\alpha$ -Naphtylamine, 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  $\alpha$ -Naphtalinbasen<sup>3)</sup>, während es bekanntlich bei der Hydrirung von  $\beta$ -Basen regelmässig beobachtet worden ist.

ar. Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin 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



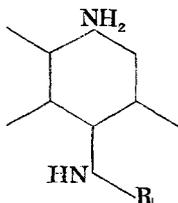
*p*-Amido-ar. octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin

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

1) Ann. Chem. Pharm. 257, 17, 20.

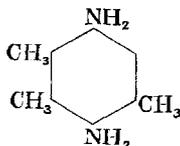
2) s. die V. Mitth. über Hydrochinoline und Ann. Chem. Pharm. 257, 34.

3) Diese Berichte XXII, 773.



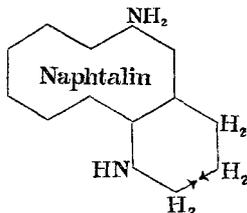
Jenes durch Reduction des Octohydro-Naphtochinolinfarbstoffs gewonnene Paradiamin beweist zwar durch sein Verhalten gegen  $\alpha$ -Naphthokalium, gegen Chlorkalk, gegen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, gegen Anilin und Amidoazobenzol (s. unten), dass es seinen Eigenschaften nach den Paraphenylendiaminen 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 uns<sup>1)</sup> 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 entsetzt sind.

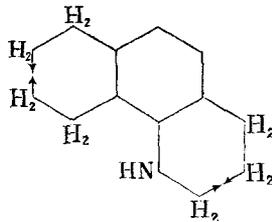
Sehr bezeichnend für den Einfluss der Wasserstoffaddition und daher theoretisch bedeutsam ist die Thatsache, dass das auf analoge Weise vom Tetrahydro- $\alpha$ -naphtochinolin abgeleitete Diamin, welches in der VI. Mittheilung über Hydrochinoline behandelt ist,



die Reactionen der Paranaptylendiamine zeigt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1645.

<sup>2)</sup> In der  $\alpha$ -Reihe sind übrigens die Reactionen, welche Tetra- und Octohydrür als Naphtalin- resp. Benzolabkömmlinge charakterisiren, weniger prägnant als in der  $\beta$ -Reihe; vergl. die IX. Abhandlung über Hydrochinoline.

*ar. Octohydro- $\alpha$ -naphtochinolin,*

Zur Bereitung des Octohydrürs ist es unnöthig, das intermediär entstehende Tetrahydrür zu isoliren; man kann vielmehr  $\alpha$ -Naphthochinolin 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 Luftfeinwirkung 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 Octohydrür 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 vermindertem 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 Ligroïn, bis es farblos ist und den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

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

Octohydro- $\alpha$ -naphtochinolin krystallisirt in herrlichen, dicken, bis  $\frac{1}{2}$  g schweren Tafeln, welche bei  $47-48^\circ$  schmelzen und unter einem Druck von 37.5 mm bei  $216^\circ$  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 Ligroïn 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,  $\infty R$  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- $\alpha$ -naphthochinolin eine ausgesprochene Neigung zur Ueberschmelzung. Selbst ganz reine Proben verharteten 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 violettroth; diese an übermangansaures 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- $\alpha$ -naphthochinolinchlorhydrat,  
 $C_{13}H_{17}N, HCl,$

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.

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

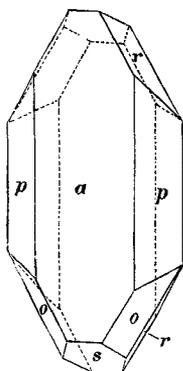
$$\beta = 68^\circ 7'.$$

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
$o : a = (11\bar{1}) (100) =$	$*123^\circ 24'$	—
$o : o = (11\bar{1}) (1\bar{1}\bar{1}) =$	$* 87^\circ 46'$	—
$o : p = (11\bar{1}) (110) =$	$*154^\circ 1'$	—
$p : p = (110) (1\bar{1}0) =$	$89^\circ 41'$	$89^\circ 56'$
$p : a = (110) (100) =$	$134^\circ 51'$	$134^\circ 58'$
$s : a = (10\bar{2}) (\bar{1}00) =$	$64^\circ 36'$	$65^\circ 39'$
$r : r = (011) (0\bar{1}1) =$	$63^\circ 50'$	$64^\circ 25'$

Charakteristisch für das Salz sind die fohartigen 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 $C_{13}H_{17}N, HCl$	Gefunden
Cl 15.84	15.79 pCt.

Saures schwefelsaures Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin,  
 $C_{13}H_{17}N, H_2SO_4,$

krystallisirt 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 umzukrystallisiren. Wir lösten sie vielmehr in Alkohol und schieden sie durch behutsamen Zusatz

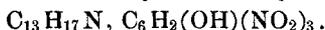
von Aether in Gestalt vieler einzelner sternförmiger Nadelgruppen wieder ab. Das Salz erweicht bei 183° und schmilzt bei 187°.

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.<sup>1)</sup>

Pikrinsaures Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin,

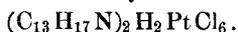


Bei Zusatz der ersten Tropfen einer wässrigen Lösung von pikrinsaurem Ammonium zu einer solchen von salzsaurem Octohydrür scheidet sich unter starker Trübung ein harziger, am Boden festhaftender Niederschlag ab, welcher bei längerem Stehen spröde und bröcklig wird. Der Rest, d. h. die Hauptmenge, scheidet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



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:

<sup>1)</sup> 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° dunkel und flüssig wird und Blasen wirft.

Der zweite Niederschlag von strohgelber Farbe krystallisirt aus der Mutterlauge des ersten nach einigem Stehen aus und besteht — namentlich die letzten Parteeen — 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 umkrystallisirt werden und zeigte sich unter dem Mikroskop als aus eigenthümlichen, kurzen Stäbchen bestehend, an deren Enden dichtere oder dünnere 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.

*Nitrosooctohydro- $\alpha$ -naphthochinolin*,  $C_{13}H_{16}=N \cdot NO$ ,

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 liefen lange, äusserst feine Krystallstäbchen strahlenförmig aus, theilweis die Gefässwände mit einander verbindend. Zum Zweck des Umkrystallisirens wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Aus Alkohol allein krystallisirt 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 $C_{13}N_2H_{18}O$	Gefunden
H	12.9	13.3 pCt.

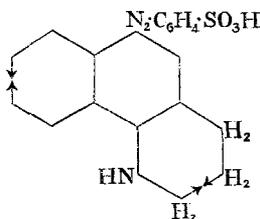


Das Pikrat fällt in krystallinischen, gelben Flocken aus und ist in kochendem Wasser leicht löslich.

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

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

*Ar. Octohydro- $\alpha$ -naphthochinolin-*p*-azobenzolsulfosäure*



bildet sich sehr leicht, wenn man die schwach saure Lösung von  $\frac{1}{2}$  g des Octohydrürs 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 krystallisirt 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.

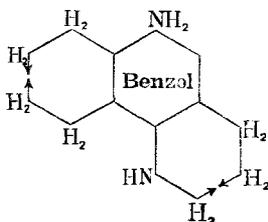
Alkalien nehmen die Säure mit tief dunkelrother Farbe auf. Die Alkalisalze werden durch Chlornatrium in rothen, krystallinischen Flocken abgeschieden; die ablaufende Flüssigkeit ist farblos.

Calcium- und Baryumsalz stellen hochbrothe, krystallinische, in kochendem Wasser leicht lösliche Niederschläge dar; das Kupfersalz ist ein gefällttem Eisenoxyhydrat ähnlich aussehendes Präcipitat.

An Farbe und Krystallisationsvermögen wird die Farbsäure weit übertroffen von dem Amidoazokörper, welcher aus ar. Octohydro- $\alpha$ -naphtochinolin und Diazobenzolchlorid erhalten wird. Arbeitet man bei Gegenwart überschüssigen Natriumacetats, so scheidet sich eine röthlich gelbe, halbweiche, fest an der Wandung haftende Materie aus <sup>1)</sup>, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sofort in das Sulfat des Phenylazooctohydronaphtochinolins übergeht. Dieses Salz krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in prachtvoll kirschrothen, bronzeglänzenden Prismen von grünem Reflex, welche bei 190.5<sup>0</sup> 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<sup>0</sup> anschliessen. Aehnlich werden sie aus Lignoïn 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- $\alpha$ -naphtochinolin*



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

<sup>1)</sup> 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- $\alpha$ -naphtochinolin einen Amidoazokörper (und nicht einen Diazoamidokörper) erzeugt, sich mit der Auffassung seiner Functionen als derjenigen einer monocyclischen Base vereinigen lassen, denn Noeltzing 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 wawellitartig aussehender Krystallnester erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether ist es leicht zu reinigen.

*p*-Amido-octahydro- $\alpha$ -naphthochinolin ist eine gegen Licht und Luft äusserst beständige<sup>1)</sup> Base, welche aus langsam verdunstendem Aether in diamantglänzenden, von einem Centrum büschelförmig ausstrahlenden, flachen, weissen Prismen krystallisirt 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.

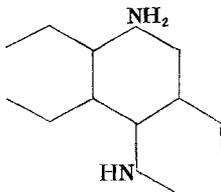
0.1084 g gaben 13.5 ccm Stickstoff, Temp. 11°, Barom. 722 mm.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> (NH <sub>2</sub> )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*-Amido-octahydro-naphthochinolins ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt 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:

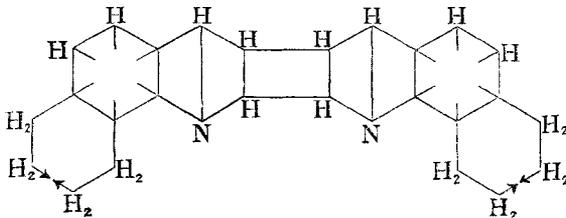
1. Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erzeugen ein äusserst intensives, prachtvolles Carmoisin (Thionin).
2. Die wässrige mit Natriumacetat und salzsaurem *m*-Tolylendiamin versetzte Lösung scheidet auf Zusatz einer verdünnten Eisenchloridlösung tiefblaue Flocken von kupferrothem Bronze-

<sup>1)</sup> Auch diese Luftbeständigkeit deutet darauf hin, dass die Base zu den Paraphenylendiaminen gehört. Die *p*-Naphtylendiamine 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 ergibt bei ähnlichem Verfahren, wie es kürzlich beschrieben wurde <sup>1)</sup>, einen orange-rothen 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  $\alpha$ -Naphtol 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 salzsaurem 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 Safraninreaction bleiben aus.) Kocht man die Base mit Amidoazobenzol, Anilinchlorhydrat und etwas freiem Anilin, so resultirt eine rothviolette Schmelze, welche sich ohne Fluorescenz <sup>2)</sup> in Alkohol auflöst. Diese Lösung ist im auffallenden Licht violett, im durchfallenden roth.

*Ditetrahydro- $\alpha$ -naphtochinolin*



Octohydro- $\alpha$ -naphtochinolin 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 Octohydrür — 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

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XXIV, 1648.

<sup>2)</sup> Die analogen aus *p*-Naphtyldiaminen entstehenden (Magdalaroth-ähnlichen) Farbstoffe zeigen in alkoholischer Lösung intensive Fluorescenz. Vergl. die 6. Mittheilung über Hydrochinoline.

Berücksichtigung der wahrscheinlichen Formel des »Dichinolin«<sup>1)</sup>, 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- $\alpha$ -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 Constanz des Schmelzpunkts gereinigt wird.

Die Substanz krystallisirt 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 Golddoppelsalz werden als krystallinische Niederschläge erhalten.

Das indifferente Verhalten gegen kochendes Essigsäureanhydrid und gegen salpetrige Säure beweist, dass die Oxydationsbase tertiärer 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- $\alpha$ -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 cem Stickstoff, Barom. 720 mm, Temp. 23°.

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

<sup>1)</sup> Vergl. Lellmann, diese Berichte XXII, 1341.

Wir haben auch die Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Octohydro- $\alpha$ -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 $\text{Ca C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	12.34	12.41 pCt.
$\text{Ca O}$	38.31	37.95 »

Was endlich die Einwirkung des Broms auf das Octohydrür betrifft, so führt dieselbe zu prachtvoll krystallisirenden Substanzen <sup>1)</sup>, zu deren Untersuchung unser Material leider nicht ausreichte.

---

<sup>1)</sup> S. die Dissertation von Stettenheimer, wo sich Näheres findet.

---

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juli 1891, Abends 7<sup>1/2</sup> Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums  
Georgenstrasse 35.

---