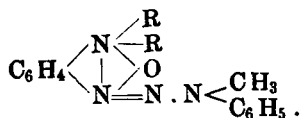


Im Sinne der oben unter I angegebenen Formel ist die Constitution dieser Körper die folgende:



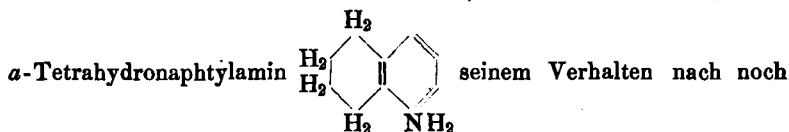
**193. Eug. Bamberger und F. Bordt:**  
**Weitere Beiträge zur Kenntniss des  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamins<sup>1)</sup>.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[VI. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

(Eingegangen am 11. März.)

Als Resultat früher mitgetheilte Untersuchungen<sup>2)</sup> ergab sich, dass  $\alpha$ -Naphtylamin keine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften erfährt, wenn durch Eintritt von Wasserstoff zwei Paare derjenigen doppelten Bindungen gelöst werden, welche die Kohlenstoffatome des nichtsubstituirtten Benzolkerns verbinden, mit andern Worten, dass



der aromatischen Reihe angehört. Im Nachfolgenden wird gezeigt, dass diese Erhaltung des Typus sich auch auf die Derivate der hydrirten Base, soweit wir dieselben gelernt haben, erstreckt, dass jedes einzelne genau seiner um vier Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz entspricht und die Unterschiede der hydrirten und der nichthydrirten Körper der  $\alpha$ -Reihe vorzugsweise in physikalischen Eigenschaften zur Erscheinung kommen.

$\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin vereinigt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, deren Nüance sich von derjenigen der analogen, mit  $\alpha$ -Naphtylamin bereiteten Azokörper in bestimmter, unten näher zu

<sup>1)</sup> Der grösste Theil der hier beschriebenen Versuche ist (nebst anderen) in ausführlicher Weise in der Inaugural-Dissertation von Fritz Bordt (München 1888) niedergelegt.

<sup>2)</sup> Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786, 1892.

erörternder Weise unterscheidet; als Repräsentanten hydrirter Farbstoffe wurden folgende dargestellt:

*Phenylazo- $\alpha$ -tetrahydronaphtylamin*,  $C_6H_5-N_2-C_{10}H_{10}(NH_2)$ .

Eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid — aus 1 g Anilin dargestellt — wurde zu einer Lösung von 2 g salzsaurem  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin hinzugesetzt; die dunkelbordeauxrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Natriumacetat rothviolette Flocken ab, welche sich nach mehrstündigem Stehen dunkelblau färben. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen sie die Form prachtvoll glanzender, stahlblauer Nadeln an, welche dem salzsauren Amidazobenzol zum Verwechseln ähnlich sind. Wasser, Benzol und Chloroform lösen wenig, Eisessig und Alkohol reichlich mit dunkelbordeauxrother Farbe. Eine Schmelzpunktbestimmung ist der dunkeln Farbe wegen nicht wohl ausführbar.

Derselbe Farbstoff entsteht, wenn man statt der wässrigen Lösung des Chlorhydrats die freie Hydrobase in Eisessig verwendet. Die Analyse der äusserst schwer verbrennlichen Substanz ergab:

0.213 g (exs. tr.) lieferten 32.5 ccm Stickstoff;  $b = 723$  mm,  $t = 18^\circ$ .

Ber. für $C_6H_5-N_2-C_{10}H_{10} \cdot NH_2$	Gefunden
N 16.73	16.71 pCt.

*Sulfophenylazo- $\alpha$ -tetrahydronaphtylamin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H \\ \leftarrow \\ N_2-C_{10}H_{10} \cdot (NH_2) \end{matrix}$ .

Suspendirt man 1 g fein zerriebene Diazobenzolsulfosäure in Wasser und fügt die Lösung von 1 g salzsaurem  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin hinzu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei rothbrauner, grün metallisch glänzender Flocken, welche durch Krystallisation aus kochendem Wasser unschwer zu reinigen sind. Dieselben repräsentiren die in der Ueberschrift bezeichnete Farbsäure; kaltes Wasser nimmt sehr wenig, siedendes reichlich davon auf; noch besser löst Alkohol. Die Lösungen sind von dunkelorange-rother Farbe.

Prächtig krystallisirt das Natriumsalz; es fällt auf Zusatz von Natronlauge zur concentrirten Lösung der freien Säure in flimmernden, gelben Blättchen aus, welche bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung in diamantglänzenden, hell orangerothern, unregelmässig begrenzten Tafeln — dem Helianthin nicht unähnlich — anschliessen; kaltes Wasser nimmt sehr viel weniger auf als heisses; durch Chlor-natrium oder durch Natronlauge werden sie als glänzender, hellgelber Krystallbrei aus der wässrigen Lösung abgeschieden; Mineralsäuren fällen die freie Säure in rothbraunen Flocken. Eine Stickstoffbestimmung, mit dem Natriumsalz ausgeführt, ergab:

0.1915 g gaben 0.59.11 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow SO_2Na \\ N_2-C_{10}H_{10}-NH_2 \end{matrix}$	Gefunden
Na 6.51	6.1 pCt.

$\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin ist als aromatische Base auch diazotirbar; das Diazochlorid  $C_{10}H_{11}-N_2 \cdot Cl$  wird erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes unter Kühlung mit der berechneten Menge frisch destillirten Amylnitrits versetzt und Aether bis zur eben beginnenden Trübung hinzufügt; nach kurzem Stehen scheidet es sich in Form glänzender Nadeln aus. Dieselben verpuffen beim Erhitzen, zersetzen sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Harzbildung in Stickstoff und  $\alpha$ -Tetrahydronaphtol<sup>1)</sup>, reagiren mit Kupferoxydulsalzen in der von Sandmeyer beschriebenen Weise, kurz, zeigen das typische Verhalten aromatischer Diazoverbindungen. Sie sind daher auch ein geeignetes Material zur Bereitung hydrirter Azofarbstoffe, von welchen wir aus später zu erörternden Gründen einige in reinem Zustande abgeschieden und analysirt haben.

*$\alpha$ -Tetrahydronaphtylazo- $\alpha$ -naphtylamin*,  $C_{10}H_{11}-N_2-C_{10}H_6 \cdot (NH_2)$ .

2 g salzsaures Salz wurden in stark saurer Lösung diazotirt und langsam zu einer eisessigsäuren Lösung von 1.6 g  $\alpha$ -Naphtylamin hinzugefügt. Auf Zusatz von Natriumacetat entstand eine tiefviolette Färbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines harzigen Niederschlages, welcher sich nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei der Krystallisation aus Alkohol — derselbe ist in der Hitze ein sehr gutes Lösungsmittel — als Gemenge eines rothen und eines grünen Farbstoffs erwies; durch mehrfaches Umkrystallisiren lassen sich beide trennen; der letztere ist schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt aus seiner violett gefärbten Eisessiglösung in grünen, metallisch glänzenden Würfelchen; der erstere scheidet sich aus der bordeauxfarbigen, alkoholischen Lösung in feinen, ziegelrothen, zu Büscheln gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab, welche nach Hrn. Bordt's Beobachtung den bei  $135^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt scharf erkennen lassen; sie erwiesen sich als der in der Ueberschrift bezeichnete Körper.

0.1385 g gaben 18 ccm Stickstoff bei 723 mm und  $18^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}-N_2-C_{10}H_6 \cdot NH_2$	Gefunden
N 13.95	14.3 pCt.

*$\alpha$ -Tetrahydronaphtylazoresorcin*,  $C_{10}H_{11}-N_2-C_6H_3(OH)_2$

scheidet sich beim Vermischen einer aus 2 g salzsaurem Salz bereiteten Diazo- $\alpha$ -tetrahydronaphtylaminlösung mit einer schwach alkalischen Lösung von 1.2 g Resorcin in rothbraunen Flocken aus, welche durch

<sup>1)</sup> Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1892.

Druck grünen Oberflächenschimmer und Metallglanz annehmen. Sie sind in Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkohol löslich und kristallisieren aus letzterem in feinen, ziegelrothen Blättchen, die sich unter vorhergehendem Zusammensintern bei etwa 219° zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie — ähnlich wie Alkohol und Alkalien — mit dunkelbordeauxrother Farbe. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.167 g lieferten 16.5 ccm Stickstoff bei 719 mm und 21°.

Ber. für $C_{10}H_{11}-N_2-C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
N 10.45	10.6 pCt.

Vermöge seiner Diazotirungsfähigkeit ist  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin allen denjenigen Umwandlungen zugänglich, welchen man aromatische Basen in Form ihrer Diazoderivate unterwerfen kann. Wir haben die Amidogruppe desselben unter Benutzung bekannter Methoden durch Hydroxyl, Cyan, Thiocarboxamid, Carboxamid, Carboxyl, den Hydrazinrest und endlich durch Wasserstoff ersetzen können. Bei letzterem Process geht  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin in Tetrahydronaphtalin über; damit ist die hydrirte Base und die ganze Reihe ihrer Derivate auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückgeführt.

Durch Einwirkung von Kupfercyanür entsteht:

#### *$\alpha$ -Tetrahydronaphtonitril.*

12.5 g Kupfervitriol werden in 25 g Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von 14 g Cyankalium (96 pCt.) versetzt. Man erhitzt zum Kochen und giebt nach Beendigung der Gasentwicklung tropfenweis und unter sorgfältigem Umschütteln die Lösung der diazotirten Hydröbase hinzu, welche auch hier unter den bekannten, von Sandmeyer beschriebenen Erscheinungen in Reaction tritt. Die Diazolösung wird erhalten durch Zusatz von 3.5 g Natriumnitrit, gelöst in 10 g Wasser, zu einer eiskalten Mischung von 9.2 g Tetrahydronaphtylaminchlorhydrat, 80 g Wasser und 6.5 g 38procentiger Salzsäure; die Flüssigkeit wird — nach halbstündigem Stehen bei 0° — vor dem Vermischen mit dem Kupfercyanür vorsichtig mit Sodalösung neutralisirt.

Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung entzieht man der schwarzbraunen, reichlich mit Harz durchsetzten Reactionsmasse das Nitril durch einen Dampfstrom; es sammelt sich in der mit verdünnter Natronlauge beschickten Vorlage als gelbes Oel an, welches in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fractionirt wird. Unter einem Druck von 721 mm geht es vollständig innerhalb zweier Grade — zwischen 277—279° — als zähe, wasserhelle, schwach nitrilartig riechende Flüssigkeit über. Analysenergebniss:

0.3012 g gaben 0.9266 g Kohlensäure und 0.1911 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}-CN$	Gefunden
C 84.07	83.90 pCt.
H 7.07	7.04 »

Neben dem Tetrahydro- $\alpha$ -naphtonitril entsteht bei der beschriebenen Reaction — in Folge der Einwirkung des Wassers auf den Diazokörper — gleichzeitig  $\alpha$ -Tetrahydronaphtol; es wird mit dem Nitril durch den Dampfstrom fortgeführt, kann der wässrig-alkalischen Lösung, von welcher das erstere abgehoben ist, durch Ansäuern und Ausäthern entzogen werden; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt es als farbloses Oel, das in kurzer Zeit zu jenen schönen Krystallaggregaten erstarrt, welche unlängst von Bamberger und Althausse<sup>1)</sup> beschrieben worden sind; es zeigt alle von letzteren angegebenen Eigenschaften.

Die Reactionsproducte betragen nicht mehr als 33 pCt. des angewendeten Tetrahydronaphtylaminchlorhydrats; davon entfallen zwei Dritttheile auf das Nitril und ein Dritttheil auf  $\alpha$ -Hydronaphtol.

Den bekannten Umwandlungen, welchen man aromatische Nitrile unterwerfen kann, ist auch das vierfach hydrirte  $\alpha$ -Naphtonitril zugänglich. So nimmt es die Elemente des Schwefelwasserstoffs auf und bildet

*$\alpha$ -Tetrahydronaphtoëthiamid*,  $C_{10}H_{11}-CS.NH_2$ ,

wenn man seine alkoholisch-ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und einige Tage bei 30 — 40° in verschlossener Flasche digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct als dunkel-gelbes Oel ab, welchem beigemengte Schwefelkryställchen durch Extraction mit einer Lösung von Natriumsulfit entzogen werden. Da es wie alle Thiamide<sup>2)</sup> schon bei gelindem Erwärmen in seine Generatoren zerfällt, wird es nach dem Trocknen mit Chlorcalcium direct analysirt.

0.1715 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei  $b = 708$  mm und  $t = 16^\circ$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}-CSNH_2$	Gefunden
N 7.33	7.33 pCt.

*$\alpha$ -Tetrahydronaphtoëamid* und  *$\alpha$ -Tetrahydronaphtoësäure*,  
 $C_{10}H_{11}-CONH_2$  und  $C_{10}H_{11}-COOH$ .

Unter denselben Bedingungen<sup>3)</sup>, unter welchen  $\alpha$ -Naphtonitril zu einem Gemenge des entsprechenden Säureamids und der Carbonsäure verseift wird, verändert sich auch die Cyangruppe des hydrirten Nitrils in der nämlichen Weise. Man erhitzt mit alkoholischem Kali

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1892.

<sup>2)</sup> s. Bamberger und Boekmann, diese Berichte XX, 1116.

<sup>3)</sup> Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 242.

5 — 6 Stunden auf 160 — 170°, verjagt den Alkohol durch längeres Erwärmen mit Wasser und behandelt die Reactionsproducte mit Soda-lösung; das Amid bleibt ungelöst, die Säure wird aufgenommen; ersteres wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser, letztere durch Wiederauflösen in Alkalien, Ausfällen mit Säuren und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt.

$\alpha$ -Tetrahydronaphtoëamid  $C_{10}H_{11}-CONH_2$  krystallisirt in atlasglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 182° schmelzen; von kaltem Wasser wird es wenig, sehr viel leichter von siedendem aufgenommen. Organische Solventien lösen leicht. Die Analyse ergab:

0.1554 g gaben 11.5 ccm Stickstoff bei  $b = 722$  mm und  $t = 17^\circ$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}-CONH_2$	Gefunden
N 8.00	8.15 pCt.

$\alpha$ -Tetrahydronaphtoësäure  $C_{10}H_{11}-COOH$  krystallisirt in dendritisch verzweigten, glasglänzenden, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 128° und ist sehr leicht in Alkohol, schwierig in kaltem, erheblich mehr in heissem Wasser löslich. Reducirende Eigenschaften wurden nicht beobachtet. Die Analyse ergab:

0.1479 g lieferten 0.405 g Kohlensäure und 0.0909 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}-COOH$	Gefunden
C 75.00	74.70 pCt.
H 6.82	6.83 "

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter zu der nicht zu verdünnten Lösung des Ammonsalzes in weissen, sich schnell zusammenballenden Flocken ab, welche in kaltem Wasser schwierig, in heissem leichter löslich sind und aus letzterem in feinen farblosen Nadelchen krystallisiren; beim Trocknen auf dem Wasserbad nehmen sie leicht eine rothviolette Farbe an.

0.0929 g gaben 0.0358 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_{11}-COO Ag$	Gefunden
Ag 38.16	38.53 pCt.

Das Kupfersalz bildet einen hellblaugrünen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag. Das Bleisalz ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, zu Sternchen angeordneten Nadeln. Baryum- und Calciumsalz werden von Wasser unschwer aufgenommen; ersteres stellt lange, seideglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln dar.

Zink- und Quecksilberlösung fällen die Ammonsalzlösung nicht.

$\alpha$ -Tetrahydronaphtylhydrazin,  $C_{10}H_{11}-NH.NH_2$ ,

bildet sich bei Reduction der diazotirten Base mit Zinnchlorür. Man behandelt 18 g salzsaures Salz mit der berechneten Menge Natriumnitrit und lässt diese Lösung zu 45 g Zinnsalz, welche in starker Salz-

säure aufgenommen sind, langsam unter Eiskühlung hinzutropfen; bei geeigneten Concentrationsverhältnissen scheidet sich das Chlorhydrat des Hydrazins sofort in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen ab. Zur Gewinnung der freien Base versetzt man mit Natronlauge und äthert mehrere Male aus; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein braungelbes Oel, welches in der Kälte bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Ligroïn verwandelt es sich in glasglänzende, weisse Prismen, welche in sehr charakteristischer Weise zu beiden Seiten einer längeren Nadel — den Blattadern vergleichbar — nebeneinander aufgewachsen sind. Die Analyse führte zur Formel  $C_{10}H_{14}N$ :

0.0797 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei 720 mm und  $5-6^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH.NH_2$	Gefunden
N 17.28	16.8 pCt.

Die Zahlen stehen, wenn man die geringe Substanzmenge berücksichtigt, die zur Verfügung stand, den theoretischen nahe genug, um keinen Zweifel über die Zusammensetzung zu lassen.

Die Base ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; ebenso in heissem Ligroïn, erheblich weniger in kaltem. Fehling's Lösung wird schon bei  $30-40^{\circ}$  reducirt. Eisenchlorid und Bichromat — letzteres schon in der Kälte — bewirken in saurer Lösung Stickstoffentwicklung.

Das salzsaure Salz krystallisirt in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen, welche in Wasser leicht, in Salzsäure schwieriger löslich sind.

#### *Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$ .*

Wir haben diesen der ganzen Reihe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff anfangs durch Behandlung der Diazoverbindung mit Alkohol zu gewinnen versucht; allein die Reaction verlief zu wenig glatt, um bei den geringen Substanzmengen, auf welche wir uns beschränkt sahen, den gewünschten Körper in reinem Zustand isoliren zu können; wir erhielten ein unentwirrbares Gemenge verschiedenartiger Reactionproducte, welches bei Arbeiten in grösserem Massstabe wohl zerlegbar sein dürfte.

Ohne Schwierigkeit führt aber auch hier die Einwirkung von Kupfervitriol zum Ziel. Man suspendirt 5 g  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylhydrazin in kochendem Wasser und lässt eine heisse, gesättigte Lösung des genannten Salzes so lange hinzutropfen, bis die Flüssigkeit dauernd blau gefärbt ist; man verbraucht dazu etwa 10 g. Jeder Tropfen erzeugt unter stürmischer Stickstoffentwicklung eine ölige Ausscheidung und am Boden sammelt sich rothbraunes Kupferoxydul an. Man säuert an und entzieht der Reactionsmasse das Tetrahydronaphtalin durch einen Dampfstrom. Zur Reinigung behandelt man es in

atherischer Lösung mit Natrium; bei darauffolgendem Fractioniren geht es vollständig zwischen 205—207° über. Analysenresultat:

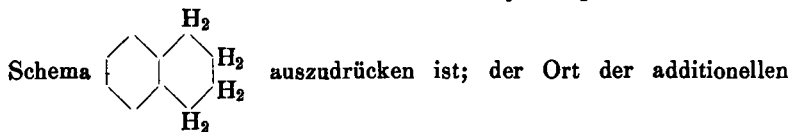
0.2054 g gaben 0.6828 g Kohlenstoff und 0.1613 g Wasser.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	Gefunden
C	90.90	90.66 pCt.
H	9.09	8.72 »

Tetrahydronaphtalin ist ein wasserhelles, leichtflüssiges Oel von intensivem Naphtalingeruch, welches unter einem Druck von 708 mm bei 206° siedet. An der Luft färbt es sich allmählich braun. Es absorbiert Brom in Chloroformlösung und entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung momentan.

Ein vierfach hydrirtes Naphtalin ist bereits von v. Baeyer<sup>1)</sup> und von Gräbe<sup>2)</sup> dargestellt worden; ersterer giebt den Siedepunkt zu 201° an ohne nähere Charakteristik der Substanz; letzterer beobachtete den gleichen Siedepunkt wie wir. Ob Gräbe's und unser Kohlenwasserstoff identisch sind, war bei den spärlichen Mengen, die uns nach der Analyse noch verblieben, nicht mit Sicherheit zu entscheiden; wir sind indess geneigt, an eine Verschiedenheit beider zu glauben; denn als wir 0.23 g des Oeles bei 40—50° mit englischer Schwefelsäure behandelten, erhielten wir eine Sulfosäure, deren in Wasser leicht lösliches Baryumsalz sich in kleinen, in charakteristischer Weise zu halbkugelförmigen Gebilden verwachsenen Krystallwarzen auschied; an der Luft verwittern dieselben unter Verlust ihres Krystallwassers. Gräbe erhielt dagegen unter gleichen Bedingungen aus seinem Kohlenwasserstoff eine Sulfosäure, deren Baryumsalz als tafelförmige Krystalle beschrieben werden. Ferner charakterisirt Gräbe — in Uebereinstimmung mit v. Baeyer — seinen Kohlenwasserstoff als »penetrant riechende« Flüssigkeit, während der unsrige ähnlich dem Dihydronaphtalin ausgesprochenen Naphtalingeruch besitzt. Wir wollen auch nicht unterlassen anzuführen, dass uns ein Tropfen — in verdünnter Schwefelsäure suspendirt — mit Kaliumpermanganat eine Säure lieferte, die nach dem Verdunsten des Aethers in dendritisch verzweigten Nadelchen hinterblieb, und mit Phtalsäure nicht identisch schien, welch' letztere von Gräbe als Oxydationsproduct erhalten wurde.

Die Entscheidung dieser Identitätsfrage muss späterer Prüfung vorbehalten bleiben; jedenfalls ist durch die Bildungsweise festgestellt, dass die Constitution unseres Tetrahydronaphtalins durch das



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

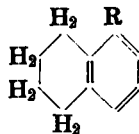
<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 678; XVI, 3028.



Wasserstoffatome in dem Tetrahydrür von Baeyer und Gräbe ist dagegen noch zu ermitteln.

Was die Constitution der im Vorhergehenden erwähnten Substanzen betrifft, so ergibt sich dieselbe eindeutig aus ihren genetischen Beziehungen zum  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin; wie dieses enthalten auch sie die vier fraglichen Wasserstoffatome im nicht substituirten Benzol-

kern, so dass ihre Formel in dem allgemeinen Schema



enthalten ist. Dieselbe ist früher durch den Abbau des  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamins zu Adipinsäure bewiesen worden<sup>1)</sup>. Wir haben uns bemüht, den Oxydationsprocess in diejenigen Zwischenphasen aufzulösen, deren Existenz von Bamberger und Althausse vermuthungsweise ausgesprochen ist; allein bei noch so grosser Verdünnung des Kaliumpermanganats, bei noch so sorgfältiger Kühlung liess sich die als intermediäres Product vorausgesetzte Tartrophalsäure<sup>1)</sup> nicht isoliren; wie in früheren Versuchen wurden lediglich Adipinsäure und Oxalsäure erhalten; auch als man in saurer Lösung arbeitete, waren die Ergebnisse im Wesentlichen dieselben.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass der Unterschied des vierfach hydrirten  $\alpha$ -Naphtylamins und seiner Abkömmlinge von den analogen, um vier Wasserstoffatome ärmeren Substanzen — abgesehen von dem Verlauf der Oxydation, welche die beiden Basen erleiden — vorzugsweise in ihren physikalischen Eigenschaften hervortritt.

Bei systematisch durchgeführtem Vergleich derselben treten — wenn man gleichzeitig die Gruppe der im substituirten Kern hydrirten Basen berücksichtigt — unverkennbar gesetzmässige Beziehungen hervor, welche eine bestimmte Abhängigkeit der physikalischen Constanten von dem Ort der additionell zugeführten Wasserstoffatome erkennen lassen; der Eine uns beabsichtigt, später — nach Abschluss der Untersuchungen über hydrirte Körper — auf diese Frage zurückzukommen. Hier sei nur auf folgenden Punkt hingewiesen: die hydrirten Azofarbstoffe und zwar alle, an deren Aufbau sich das Molekül des Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamins theilnimmt — sei es als solches oder auch als Diazoderivat — zeigten bei einem Vergleich mit den »normalen«, vier Wasserstoffatome weniger enthaltenden Farbkörpern bestimmte, bei sämtlichen in gleichem Sinne hervortretende Unterschiede des Absorptionsvermögens, gleichviel ob man Lösungen oder gefärbte Seidenproben betrachtete. Wir haben deshalb für jeden hydrirten Azofarbstoff sein wasserstoffärmeres, vom  $\alpha$ -Naphtylamin

<sup>1)</sup> Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1894—1902.

derivirendes Analogon dargestellt und die beiden Reihen einer quantitativen Spectraluntersuchung unterwerfen lassen, welche Hr. Dr. Althausse unter Leitung von meinem Collegen Dr. G. Krüss in liebenswürdigster Weise ausgeführt hat.

Die Untersuchung ergab in der That, dass in den fünf zur Beobachtung gekommenen Fällen die Einführung von Wasserstoff in einen Farbstoff Verschiebung seiner Absorptionsstreifen nach Blau zur Folge hat. Hr. Dr. Althausse berichtet:

»Die untersuchten Farbstoffe zeigen in ihren Spectren eine sehr bedeutende Uebereinstimmung. Bei starker Concentration der Lösungen besitzen alle eine starke Lichtintensität im Gelb und Roth, während im Blau und Violett starke Absorption eintritt. Beim allmählichen Verdünnen der Lösung tritt von Blau her eine Aufhellung ein. Das Dunkelheitsmaximum liegt an der Grenze von Grün und Blau, kann jedoch nicht gemessen werden. Während bei den Farbstoffen der normalen Reihe diese Absorption an der Grenze von Gelb und Grün beginnt, so zwar, dass alle grünen Strahlen ausgelöscht erscheinen, tritt sie bei den correspondirenden Gliedern der hydrirten Reihe meist erst im Grün oder Blau auf: hieraus erhellt zweifellos, dass Wasserstoff, in einen organischen Farbstoff eingeführt, seine Streifen nach Blau verschiebt. Die Untersuchung wurde in der Art und Weise ausgeführt, dass stets moleculare Gewichtsmengen in ganz bestimmten Concentrationen in Anwendung kamen. Die nachfolgende Tabelle der untersuchten Farbstoffe enthält die Wellenlängen, bei denen die Absorption eintritt.

Combination aus:	Combination aus:
Diazobenzolchlorid + $\alpha$ -Naphtylamin	Diazobenzolchlorid + Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin
1) $\lambda = 557.6$	1 a) $\lambda = 538.47$
Diazobenzolchlorid + $\alpha$ -Naphtol	Diazobenzolchlorid + Tetrahydro- $\alpha$ -naphtol <sup>1)</sup>
2) $\lambda = 534.65$	2 a) $\lambda = 492.93$
Diazobenzolsulfosaures Natrium + $\alpha$ -Naphtol	Diazobenzolsulfosaures Natrium + Tetrahydro- $\alpha$ -naphtol <sup>1)</sup>
3) $\lambda = 562.19$	3 a) $\lambda = 505.58$
Diazobenzolsulfosaures Natrium + $\alpha$ -Naphtylamin	Diazobenzolsulfosaures Natrium + Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin
4) $\lambda = 569.84$	4 a) $\lambda = 532.35$
Diazobenzolsulfosaures + $\alpha$ -Naphtylamin	Diazobenzolsulfosaures + Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin
5) $\lambda = 531.35$	5 a) $\lambda = 508.24$

<sup>1)</sup> Ueber diese aus Tetrahydro- $\alpha$ -naphtol bereiteten Farbstoffe wird im Zusammenhang mit Anderem später berichtet werden.