

Analyse verwendet, deren Ergebnisse auf obige Formel hinzudeuten scheinen:

- I. 0.5869 g gaben 0.1530 g Platin.  
 II. 0.3913 g gaben 0.1011 g Platin.  
 III. 0.1906 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei  $t = 5^{\circ}$  und  $t = 717$  mm.  
 IV. 0.1953 g gaben 0.2191 g Kohlensäure und 0.0826 g Wasser.

für $2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	26.49	26.06	25.84	—	— pCt.
N	7.64	—	—	7.68	— »
C	32.72	—	—	—	30.69 »
H	4.09	—	—	—	4.7 »

Dieses basische Salz beobachtet man auch zuweilen bei der Darstellung des normalen Chloroplatinats, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht hinreichende Mengen freier Salzsäure enthält; es scheidet sich dann vor jenem aus und muss durch Filtration entfernt werden.

Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

**191. Eug. Bamberger und Joh. Bammann: Weiteres über ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin und über ac. Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin <sup>1)</sup>.**

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. K. Akadem. der Wissensch. in München.]

(X. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

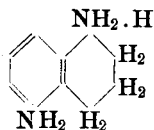
(Eingegangen am 30. März.)

Zur Feststellung der Constitution des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Tetrahydronaphtylendiamins verwandelten wir dasselbe in seine Acetylverbindung und unterwarfen diese der Einwirkung des Broms; die Unfähigkeit, dasselbe additionell aufzunehmen, zeigte uns, dass man es nicht mit einer partiell hydrirten <sup>2)</sup> Base zu

<sup>1)</sup> Hr. Abraham hatte — wie er glaubt, in Folge längerer Beschäftigung mit der hydrirten Base — ein Ekzem an Händen und Gesicht davongetragen, welches sich allmählich über den ganzen Körper verbreitete und ihn bedauerlicher Weise schliesslich zwang, die Arbeit im Laboratorium aufzugeben. An seine Stelle trat später Hr. Bammann.

<sup>2)</sup> Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 838.

thun habe, der Bau derselben also unsymmetrisch ist — wie es durch das Schema



veranschaulicht wird.

Dass auch der Abbau des aus dem Hydrodiamin erhältlichen ac.  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamins (s. unten) zur gleichen Ansicht in Betreff seiner Constitution führt, ist bereits in der neunten Mittheilung <sup>1)</sup> dargelegt worden.

In dieser Formel spiegelt sich nun in der That das chemische Verhalten der Base wieder; rechts das Bild eines alicyclischen, links dasjenige eines aromatischen Körpers!

Unterliegt dieselbe der Einwirkung von Agentien, welche aliphatische, nicht aber aromatische Basen zu verändern pflegen, so betheiligt sich nur die rechte Hälfte des Moleküls; wird sie specifisch aromatischen Reactionen unterworfen, so reagirt allein die linke und bei allgemeineren endlich, den Basen der Grubengas- und der Benzolreihe gemeinsamen Reactionen tritt das gesammte Molecul in Action.

Das Hydrodiamin repräsentirt also einen aromatisch-alicyclischen Zwitter, welcher chemische Charaktere in sich vereinigt, welche wir nur als Eigenschaften verschiedenartiger Körperklassen — nicht aber an ein und derselben Substanz — zu beobachten gewohnt waren.

Die rechts geschriebene Hälfte verleiht dem Molekül seinen alicyclischen Charakter; daher die äusserst kräftige Basicität, welche in der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe und im Geruch nicht weniger wie in der Verbindungsfähigkeit mit Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur zur Erscheinung kommt.

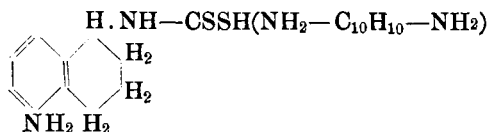
In der links geschriebenen Hälfte dagegen hat das Naphtylendiamin seine aromatische Natur bewahrt; daher seine Umwandlung in einen normalen Diazokörper unter der Einwirkung salpetriger Säure, daher auch seine Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen, welche dasselbe als Ausgangsmaterial zur Bereitung basischer Azofarbstoffe geeignet erscheinen lässt.

In eleganter Weise lässt sich die Verschiedenartigkeit der Functionen der dem 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin angehörigen beiden Amidgruppen titrimetrisch verfolgen: versetzt man die Base bei Gegenwart rauchender Salzsäure — nach Zusatz von Jodkalium und Stärke — mit concentrirter Nitritlösung, so wird genau ein Molekül salpetriger

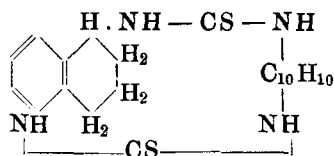
<sup>1)</sup> Bamberger und Hoskyns Abrahall, diese Berichte XXII, 943. Die vorhergehende Abhandlung.

Säure — entsprechend der Gegenwart nur einer aromatischen Amidogruppe — verbraucht; jedes weitere Molekül bleibt unverändert.

Da es Reactionen giebt, zu welchen aromatische und alicyclische Basen in gleichem Maasse befähigt sind, so gelingt es auch, das 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin in Derivate überzuführen, in welchen man gar keine freie Amidogruppe mehr antrifft; ein sehr geeignetes Mittel, je nach Wunsch nur eine, oder beide in Reaction zu bringen, ist Schwefelkohlenstoff: wirkt derselbe bei 0° und in starker Verdünnung ein, so fixirt er ausschliesslich die alicyclische Gruppe und es entsteht das Sulfo-carbaminat

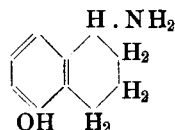


in welchem die intact gebliebene basische Gruppe des aromatischen Theils noch an allen ihren Reactionen erkannt wird: das Salz ist eine kräftige, in Säuren leicht lösliche und durch Alkalien wieder fällbare Basis, durch salpetrige Säure diazotirbar und mit Diazoverbindungen sich zu Farbstoffen vereinigend. Greift der Schwefelkohlenstoff dagegen in der Wärme und in alkoholischer Lösung an — unter Bedingungen also, unter welchen er aromatische Basen in geschwefelte Harnstoffe umwandelt — so wird auch die aromatische Hälfte in Mitleidenschaft gezogen und das 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin geht in einen vollkommen neutralen Ditetrahydronaphtyldisulfoharnstoff über, welcher nicht in Säuren löslich, nicht diazotirbar und nicht combinirbar ist, zu dessen Aufbau sich daher beide Hälften des Moleküls vereinigt haben, wie es die Formel



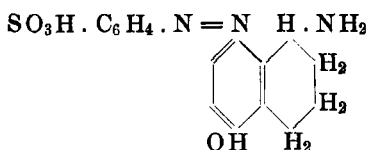
zum Ausdruck bringt.

Alle Abkömmlinge des Tetrahydronaphtylendiamins, welche unter ausschliesslicher Betheiligung der aromatischen Amidogruppe gebildet werden, in welchen die alicyclische daher unverändert fortbesteht, zeigen noch die kräftige Basicität, welche die letztere dem Moleküle verleiht. Daraus erklären sich die merkwürdigen Eigenschaften mancher Derivate, zum Beispiel diejenigen des ac. Tetrahydroamidonaphtols



welches nach bekannter Methode durch Zersetzung des diazotirten Hydrodiamins — ohne Betheiligung der alicyclischen Gruppe — entsteht. Dasselbe ist eine äusserst starke Base, deren Dämpfe Kratzen im Schlunde erregen, welche Lacmus bläut, scharfen, ammoniakalisch-piperidinartigen Geruch besitzt und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Zugleich ist es ein Phenol, in der Hydroxylgruppe acetylrbar, Natrium unter Wasserstoffentwicklung zersetzend und sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einem prächtigen Farbstoff combinirend. Die charakteristische Eigenschaft aber, ohne welche wir einen Körper nicht als echtes Phenol gelten zu lassen pflegten — die Löslichkeit in wässrigem Alkali — ist durch die einflussreiche Nähe des alicyclischen Complexes verloren gegangen.

Die Wirkung des letzteren erstreckt sich übrigens auch noch auf das Derivat des hydrirten Amidonaphtols



welches aus seiner Combination mit Diazobenzolsulfosäure hervorgeht. Trotz der Anhäufung negativer Gruppen ist die Farbsäure noch in Mineralsäuren löslich; allerdings ist die Basizität bereits soweit abgeschwächt, dass ihre Salze durch Wasser Zersetzung erleiden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das ac. 1, 5-Tetrahydro-naphtylendiamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt — dasjenige, an welchem Wasserstoff und Amidgruppe vereinigt sind; es dreht aber (in Form einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats von 1.2 dcm Länge angewendet) die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

Vermöge seiner aromatischen Amidgruppen vereinigt sich ac. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen. Die Lösung seines salzsauren Salzes färbt sich mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid zusammengebracht carmoisinroth, allmählich dunkler, und nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das Reactionsproduct als dunkelvioletter, flockiger Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, ein metallisch glänzendes, dunkelviolettes Pulver bildet, das sich in Säuren mit schöner Carmoisinfarbe auflöst.

In gleicher Weise wird eine Farbsäure erhalten, wenn man die wässrige Lösung von salzsaurem Hydrodiamin mit der berechneten Menge in Wasser suspendirter Diazobenzolsulfosäure in Reaction bringt; die Lösung färbt sich sofort violett, später dunkelrothbraun und nach einigem Stehen scheidet sich der Farbstoff theilweise in dunklen Flocken ab. Er bildet in trockenem Zustand ein bläuliches

krystallinisches Pulver, das sich carmoisinfaiben in Alkohol auflöst. Das Natriumsalz wird durch Kochsalz aus seiner wässrigen Lösung ausgeschieden.

*Diacetyl-ac. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin*  $C_{10}H_{10} < \begin{matrix} (NH \cdot C_2H_3O)^1 \\ NH C_2H_3O \end{matrix}$ .

Hydrodiaminbase und Essigsäureanhydrid werden — im Verhältniss von etwa 1 zu 1.5 Molekül — gemischt; die Reaction tritt sofort mit explosionsartiger Heftigkeit ein und die Acetylverbindung scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung in schönen Nadeln ab, welche den ganzen Kolbeninhalt in einen Krystallbrei verwandeln. Zur Vollendung der Reaction wird etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und überschüssiges Anhydrid durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol entfernt.

Die alkoholische Lösung setzt die Verbindung in concentrisch geordneten, seideglänzenden, feinen Prismen — bei grösserer Concentration in zu Wärzchen vereinigten Krystallgruppen ab, welche bei 262° (Th. i. B.) schmelzen und leicht von Alkohol, mässig leicht von Chloroform, weniger von Aether und Benzol, schwierig von Wasser — selbst kochendem — aufgenommen werden.

0.1722 g (100° trocken) gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 721 mm und 16°.

Berechnet für $C_{14}N_2H_{16}O_2$	Gefunden
N 11.39	11.83 pCt.

Das Acetylproduct nimmt (in Chloroformlösung) kein Brom additionell auf.

*ac. Tetrahydro-1, 5-amidonaphtylsulfocarbaminsäures ac. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin*  $CS < \begin{matrix} NH \cdot C_{10}H_{10}(NH_2) \\ SH \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{10}(NH_2) \end{matrix}$ .

Aetherischer Schwefelkohlenstoff wurde mit einer ätherischen Lösung der Base tropfenweise und unter Kühlung versetzt; das Sulfo-carbaminat scheidet sich sofort in weissen, anscheinend amorphen Flocken aus, welche sich nach wenigen Augenblicken — zumal beim Reiben mit dem Glasstab — in ein glänzendes Krystallpulver verwandeln. Zur Analyse wurde es mit Aether gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2455 g gaben 31.4 ccm Stickstoff bei 12° und 717 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{32}N_4S_2$	Gefunden
N 14.00	14.31 pCt.

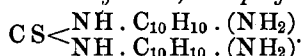
<sup>1)</sup> Die aromatischen Gruppen werden in dieser Abhandlung von den alicyclischen durch eine Klammer unterschieden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 145°; das Liquidum erstarrt erst wieder bei bedeutend niedriger Temperatur. Das Sulfo-carbaminat besitzt in Folge freier aromatischer Amidogruppen ausgesprochen basischen Charakter: es verbindet sich mit Mineralsäuren zu — ziemlich leicht löslichen — Salzen. Auch ist es diazotirbar. Kocht man die durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung bereitete Flüssigkeit, so beginnt lebhaftere Stickstoffentwicklung unter gleichzeitiger Trübung; das dabei entstehende Phenol haben wir nicht untersucht. Die Diazolösung combinirt sich mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R (technischem »R« Salz) zu einem in orangerothern Flocken ausfallenden Farbstoff.

Das Sulfo-carbaminat vereinigt sich auch mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen; der mit diazotirter Sulfanilsäure erhaltene ist dunkel-orangeroth und fällt bei hinreichender Concentration in Flocken aus, welche sich mit gleicher Farbe in Ammoniak lösen.

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich aus dem Sulfo-carbaminat die Hydrodiaminbase — am Geruch deutlich erkennbar — wieder ab.

*Diamidodi-ac. tetrahydro-1,5-naphthylsulfoharnstoff*



bildet sich aus dem vorhergehend beschriebenen Körper, indem sich Schwefelwasserstoff abspaltet; man kocht die alkoholische Lösung so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die entweichenden Dämpfe Bleipapier nicht mehr schwärzen, fällt mit Wasser und reinigt den Schwefelharnstoff, da er beim Umkrystallisiren verharzt, durch Verwandlung in das Sulfat. Die vacuumtrockene Substanz lieferte uns:

0.1040 g bei 10° und 716 mm 14.2 ccm Stickstoff.

Berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$   
N 15.30

Gefunden  
15.30 pCt.

Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu beobachten; die — in Alkohol leicht lösliche — Substanz sintert bei etwa 120° zusammen und ist bei 155° verflüssigt.

Die zwei aromatischen Amidogruppen, die bei seiner Entstehung aus dem Sulfo-carbaminat keinen Antheil genommen haben, befähigen auch ihn, sich in Mineralsäuren zu lösen, mit salpetriger Säure Diazoproducte und mit Diazokörpern Farbstoffe zu liefern.

Die Combination mit diazotirter Sulfanilsäure führt zu einem dunkel-orangeroth gefärbten Körper, während die Diazolösung des Schwefelharnstoffs, mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R versetzt, einen in scharlachrothen Flocken ausfallenden Farbstoff abscheidet.

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Sulfo-carbaminats bei Gegenwart von Bleiglätte, so ist die Schwefelwasserstoffabspaltung von

gleichzeitigem Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff begleitet und es bildet sich



Man kocht so lange am Rückflusskühler, als noch Neubildung von Bleisulfid beobachtet wird (wovon man sich an einer filtrirten Probe durch Zusatz von Bleiglätte überzeugt), filtrirt kochend, extrahirt das Schwefelblei nochmals mit Alkohol und dampft ein. Zeigt sich die Lösung schwefelfrei (man prüft eine durch Ausspritzen mit Wasser abgesehiedene Probe durch Glühen mit Natrium), so versetzt man sie noch heiss mit warmem Wasser bis zur eben bleibenden Trübung und rührt fleissig mit dem Glasstab. Dabei scheidet sich der Harnstoff als weisses krystallinisches Pulver ab, welches — wie sein schwefelhaltiges Analogon — bei Krystallisationsversuchen Neigung zum Verharzen zeigte.

0.1559 g (exs.-trocken) gaben 23 ccm Stickstoff bei 722 mm und 10°.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
N    16.00	16.77 pCt.

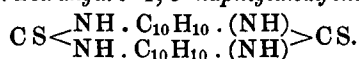
Der Körper beginnt bei 70° zu erweichen und zersetzt sich bei 135° unter schwacher Gasentwicklung. In Alkohol ist er leicht löslich.

Wie der geschwefelte ist auch dieser Harnstoff basischen Charakters: in Säuren löslich, diazotirbar und mit Diazoverbindungen farbstoffbildend. Die Nuance der Azofarben ist brauner als die der schwefelhaltigen.

In salzsaurer Lösung vereinigt er sich mit Platinchlorid zu einem gelben, bei geeigneter Concentration flockig ausfallenden Platinat, welches sich in heissem Wasser leicht auflöst, um beim Erkalten in mikrokrystallinischen Prismen auszukrystallisiren.

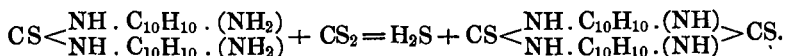
Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Flocken.

*Di-ac. Tetrahydro-1, 5-naphthyldisulfoharnstoff*

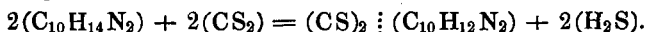


Während sich am Aufbau der beiden beschriebenen Harnstoffe nur die alicyclischen Amidogruppen betheiligen, jene Körper daher Dank der Anwesenheit intact gebliebener aromatischer Ammoniakreste noch basischen Charakter zeigen, entsteht die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz unter Mitwirkung beider basischer Gruppen des Hydrodiamins und ist aus diesem Grunde von neutraler Natur. Die aromatischen Ammoniakreste, welche sich der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei niederen Temperaturen entzogen (s. oben), treten bei

höherer Temperatur ebenfalls in Action, indem sie den Eintritt einer zweiten Thiocarbonylgruppe in das Molekül des primär entstehenden (s. o.) Sulfoharnstoffs vermitteln — entsprechend folgender Gleichung:



Der ganze Process vollzieht sich im Sinne der Bruttozeichen:



Zur Ausführung werden die nach dieser Formel berechneten Mengen Hydrobase und Schwefelkohlenstoff (von letzterem zweckmässig ein Ueberschuss) in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendigt ist — bei Anwendung von einem Gramm Base etwa eine Stunde. Dann wird mit Wasser versetzt, stark eingeengt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff als weisses krystallinisches Pulver ab. Da auch hier beim Umkrystallisiren leicht Verharzung eintrat, wurde der so erhaltene Körper nach dem Trocknen im Vacuum direct analysirt.

0.0797 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 714.5 mm und 11°.

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$

Gefunden

N 13.73

14.04 pCt.

Der Körper sintert bei 969° und schmilzt bei 175° unter Gasentwicklung und Bräunung. Er reagirt neutral, löst sich nicht in Säuren und ist weder diazotirbar noch combinirbar; Alkohol nimmt ihn leicht auf.

#### *Diazotirung des ac. Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins.*

Die neutrale Lösung eines Salzes der Hydrodiaminbase reagirt mit Natriumnitrit in der Wärme unter lebhafter Stickstoffentwicklung, die intensive rothbraune Farbe aber, welche sofort auftritt, deutet an, dass Farbstoffbildung stattfindet. In der That haben wir auf gewöhnliche Weise keine glatt verlaufende Diazotirung erreichen können; arbeitet man in saurer Lösung und unter Kühlung, so entsteht zwar — wie leicht nachweisbar, etwas Diazosalz, seine Bildung wird aber stets von derjenigen bordeauxrother Azofarbstoffe überwuchert, deren Entstehen in ähnlicher Weise zu deuten sein dürfte, wie dasjenige des Chrysoïdins aus Metaphenylendiamin.

Wie letzteres lässt sich aber auch das hydrirte Naphtylendiamin unter normalen Erscheinungen — ohne gleichzeitige Farbstoffbildung — diazotiren, wenn man in sehr stark saurer Lösung — am besten mit rauchender Säure — operirt. Man wendet das Chlorhydrat zweckmässig in dem fein vertheilten Zustand an, in welchem es durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung der Base gefällt wird.



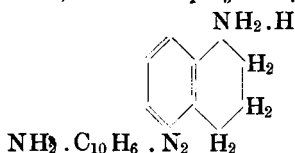
Ein Molekül desselben wird in reiner, rauchender Salzsäure suspendirt und bei  $-5^{\circ}$  bis  $0^{\circ}$  tropfenweise und unter Umrühren mit der concentrirten Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird gelb bis braun, während das Krystallpulver des salzsauren Salzes allmählich verschwindet und schliesslich durch einen Bodensatz von Chlornatrium ersetzt wird.

Operirt man mit einer titrirten Nitritlösung, so zeigt sich, dass — trotz Anwesenheit zweier Amidogruppen — nur eine (die aromatische) diazotirt wird. Auf 0.5 g salzsaures Salz werden von einer vierprocentigen Nitritlösung

	Vebraucht	Ber. für 1 Mol.	Ber. für 2 Mol.
$\text{NaNO}_2$	3.90 ccm	3.75 ccm	7.5 ccm

Dass überschüssig zugesetztes Nitrit unverbraucht bleibt, zeigte sich auch daran, dass die (unten zu beschreibenden) Derivate, welche durch Umsetzung der Diazolösung erhalten werden, bei Anwendung von mehr Nitrit keine anderen Eigenschaften besitzen, als wenn man die für ein Molekül berechnete Menge zur Wirkung bringt.

*Ac. Tetrahydro-1, 5-amidonaphthylazo- $\beta$ -naphthylamin,*



sei als Repräsentant der aus diazotirter Base erhältlichen Azofarbstoffe angeführt.

Die durch Behandeln von 2 g salzsaurem Tetrahydro-1,5-naphthylendiamin mit 0.6 g Natriumnitrit bereitete Diazolösung wurde langsam zur schwach lauwarmen alkoholischen Lösung von 1.2 g  $\beta$ -Naphthylamin gegeben und nachträglich eventuell noch so viel Alkohol hinzugesetzt, bis sich das in flimmernden Blättchen ausscheidende Naphthylaminchlorhydrat wieder auflöste. Zum Schluss wurde Natriumacetat hinzugefügt, so dass die Lösung nur noch wenig freie Salzsäure enthielt. Nach mehrstündigem Stehen schied man die Farbbase aus der tief carmoisinrothen Flüssigkeit durch Zusatz überschüssigen Natriumacetats in orangerothern Flocken ab, welche beim Stehen von selbst krystallinisch werden und nach dem Trocknen ein scharlachrothes Pulver von grünem Metallglanze darstellen. Durch Krystallisation aus Alkohol nimmt dasselbe die Form metallisch glänzender orangerother Prismen an, welche bei  $262^{\circ}$  unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

<sup>1)</sup> Wir bedienen uns vorläufig noch der bisherigen Formeln für  $\beta$ -Naphthylaminazofarbstoffe.

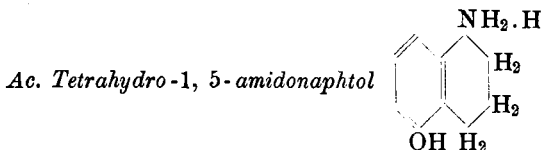
- I. 0.1840 g gaben bei 717 mm und 8° 27 ccm Stickstoff.  
 II. 0.1170 g gaben bei 729 mm und 8° 17.2 ccm Stickstoff.

Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden <sup>1)</sup>	
	I.	II.
N 17.72	16.71	17.03 pCt.

Die freie Farbbase ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol — besonders heissem — löslich.

Mit Säuren scheint sie zweierlei Salze bilden zu können: sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelviolet-carmoisinrother Farbe; verdünnt man mit Wasser, so wird die Flüssigkeit plötzlich hell bordeauxfarben. Giebt man umgekehrt zur verdünnten salzsauren Lösung concentrirte Säure, so schlägt die hellrothe Farbe in Rothviolett um.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Farbbase mit violettstichiger, schön blauer Farbe auf.



Die aus 4 g salzsaurem Tetrahydronaphtylendiamin bereitete Diazolösung wurde mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt und nach Zusatz von Thierkohle bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt. Die heiss filtrirte, farblose Lösung setzt nach hinreichendem Eindampfen das Chlorhydrat des Tetrahydroamidonaphtols beim Erkalten in schön ausgebildeten Krystallen ab. Aus stark salzsaurer Lösung schießt es in perlmutterglänzenden, silberweissen Blättern an, aus reinem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 220°.

Das freie Tetrahydroamidonaphtol, durch Zusatz von Alkalien zur Lösung seiner Salze zu erhalten, stellt ein farbloses, auch bei Winterkälte nicht erstarrendes Oel dar, von scharfem ammoniakalischem Geruch der Pflanzenbasen, welches, mit Wasserdampf erhitzt, Kratzen im Schlunde erzeugt. Trotz seiner Hydroxylgruppe zeigt es alkalische Reaction und energische Verwandtschaft zur Kohlensäure. Hinter diesem ausgesprochenen Basencharakter treten die Phenoleigenschaften des hydrirten Körpers zurück — soweit, dass wässrige Alkalien die Substanz nicht aufzulösen vermögen. Dass dieselbe gleichwohl in ihrem Ringe eine Hydroxylgruppe enthält, geht — ganz abgesehen von der Art ihrer Entstehung — auch daraus hervor, dass sie in

<sup>1)</sup> Vielleicht ist an dem kleinen Manko die Schwerverbrennlichkeit der Substanz Schuld.

ätherischer Lösung metallisches Natrium unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, dass sie Diazverbindungen in Farbstoffe verwandelt und zweifach — in der Amid-, wie in der Hydroxylgruppe — acetyliert werden kann.

Die Stickstoffbestimmung — mit dem Chlorhydrat ausgeführt — ergab:

0.1376 g Substanz gaben 8.7 ccm Stickstoff bei  $b = 725$  mm und  $12^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_{14}NOCl$	Gefunden
N 7.02	7.15 pCt.

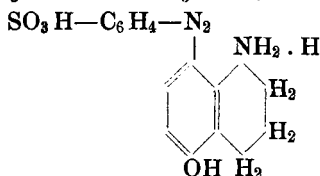
Mit Eisenchlorid giebt das Salz in der Kälte keine, in der Wärme eine tiefrothbraune Färbung.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure sind — auch beim Kochen — ohne sichtbare Einwirkung.

Das Pikrat des hydrirten Amidonaphtols fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des Chlorhydrats in gelben Flocken aus, welche sich in heissem Wasser leicht lösen, um beim Erkalten in dendritisch verzweigten, glänzenden Nadeln auszukristallisiren.

Oxalat und Ferrocyanat sind leicht löslich.

*Sulfophenylazo - ac. tetrahydro-1, 5 - amidonaphtol*



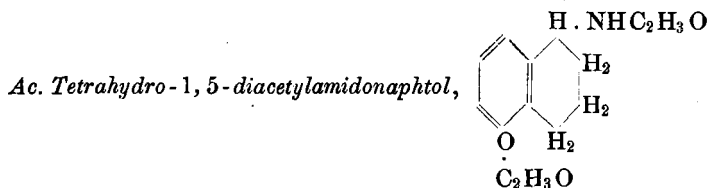
war uns als Beweis für die Phenolnatur des Tetrahydroamidonaphtols von Bedeutung. Man erhält es, wenn man das Chlorhydrat des letzteren mit in Wasser suspendirter Diazobenzolsulfosäure im Verhältniss gleicher Molekülzahlen versetzt. Die sich sofort hellbraun färbende Flüssigkeit wird auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge tief bordeauxroth. Nachdem man zur Vollendung der Combination einige Zeit hat stehen lassen, fällt man den Farbstoff durch Mineralsäure in citronengelben Flocken aus. Aus Wasser, welches in der Kälte wenig, in der Hitze aber reichlich davon aufnimmt, krystallisirt er in glänzenden Rosetten.

0.1387 g Substanz — bei  $100^{\circ}$  getrocknet — gaben 15 ccm Stickstoff bei  $b = 713$  mm und  $10^{\circ}$ .

Ber. für $C_{16}N_3H_{17}O_4$	Gefunden
N 12.13	12.14 pCt.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist von dunkelbordeauxrother Farbe; die gelöste Substanz wird durch Chlornatrium in braunrothen Flocken ausgesalzen.

Die alicyclische Gruppe  $C < \begin{smallmatrix} H \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  befähigt die Farbsäure, sich auch mit Mineralsäuren salzbildend zu vereinigen. Das Chlorhydrat wird mit prächtiger Carmoisinfarbe von wenig Wasser aufgenommen, von viel Wasser aber unter Abscheidung der freien Säure zerlegt.



erhält man, wenn man 1.5 g hydrirtes Amidonaphtol mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 3—4 g Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzem Erwärmen mit Wasser scheidet sich die Acetylverbindung beim Erkalten in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure die Form langer, zarter Nadeln von wawellitartigem Aussehen annehmen.

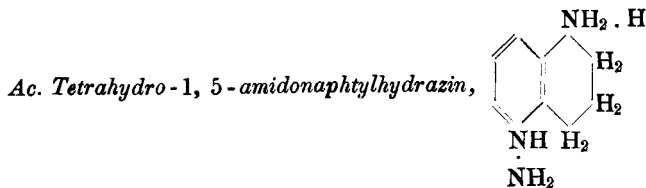
Die Analyse ergab:

- I. 0.1472 g Substanz — bei 110° getrocknet — gaben 0.3673 g Kohlensäure und 0.0972 g Wasser.  
 II. 0.1595 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei  $t = 10^0$  und  $b = 723$  mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}NO_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	68.02	68.05	—	
H	7.00	7.33	—	›
N	5.60	—	6.06	›

Der Körper schmilzt bei 151—151.5°. In kaltem Wasser ist er schwer, in heissem leichter löslich; sehr leicht auch in Alkohol, fast gar nicht in Aether.

Er wird weder von Alkalien noch von Säuren aufgenommen — ein Beweis, dass sich an seiner Entstehung beide Amidogruppen beteiligt haben. — Verdünnte Mineralsäuren spalten ihn beim Erwärmen unschwer in seine Generatoren.



ist das in nahezu theoretischer Ausbeute gebildete Einwirkungsproduct von Zinnchlorür auf diazotirtes Hydronaphtylendiamin. 14 g (ber.

11.6 g) Zinnsalz werden in concentrirter Salzsäure gelöst, die trübe Flüssigkeit durch etwas metallisches Zinn geklärt und langsam unter Kühlung zu der aus .6 g Chlorhydrat nach obiger Vorschrift bereiteten Diazoverbindung unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich dabei heller und wird zum Schluss ganz farblos. Hat man die geeigneten Concentrationsbedingungen getroffen, so scheidet sich das Hydrazinchlorhydrat plötzlich als schweres, weisses Krystallpulver ab. Die Reaction ist beendet, sobald eine Probe der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung beim Erwärmen keinen Stickstoff mehr entwickelt.

Das Salz wird über einem Platinconus abgesaugt und durch Natronlauge in die Basis verwandelt; durch Ausäthern schützt man sich vor Verlusten. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittelst Kaliumcarbonat wird der Aether abdestillirt; er hinterlässt das Hydrazin als schwach bräunliches Oel, welches in einer Kältemischung zähflüssig wurde, ohne jedoch zu erstarren.

Wenn man die verdünnte salzsaure Lösung einige Augenblicke mit Thierkohle aufkocht, so scheidet sich — event. nach dem Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit — das Chlorhydrat in wohlausgebildeten, concentrisch angeordneten, glasglänzenden Prismen ab; aus Wasser umkrystallisirt stellt es grosse, terrassenförmig übereinander geschichtete Krystalltafeln von rautenförmigen Habitus dar.

Es schmilzt bei 268° (Th. i. B.) unter Bräunung.

0.1669 g Substanz gaben — bei 100° getrocknet — 24.5 ccm Stickstoff bei  $b = 725$  mm und  $t = 7^{\circ}$ .

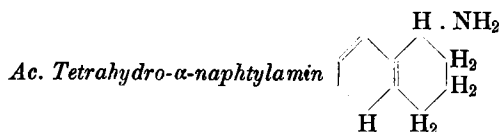
Ber. für $C_{10}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$	Gefunden
N 16.80	16.98 pCt.

Das Hydrazin ist nicht mehr — bei Combination mit Diazosalzen — der Farbstoffbildung fähig.

Fehling'sche Lösung reducirt es schon bei Handwärme. Mit dioxyweinsaurem Natron erzeugt es — in Form seines Chlorhydrats angewendet — ein Tartrazin von orangelfarber Farbe.

In saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, entwickelt es Stickstoff — beim Erwärmen unter gleichzeitiger Braunfärbung; auch Kaliumbichromat und Schwefelsäure bewirkt Stickstoffentwicklung, indem sich die Flüssigkeit grünbraun färbt.

Kupfersalze oxydiren das hydrirte Amidonaphtylhydrazin und zwar glatt, indem die Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt wird und sich — neben Stickstoff und Wasser — das



bildet. Zur Darstellung derselben verfährt man folgendermassen:

8 g freies Tetrahydroamidonaphtylhydrazin werden in der 15 bis 20 fachen Menge heissen Wassers gelöst und tropfenweis unter fleissigem Umschütteln auf kochendem Wasserbad mit einer zehnpromcentigen Kupfervitriollösung versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd blau gefärbt ist. Jeder Tropfen — man verbraucht im Ganzen 19 bis 20 g — erzeugt eine stürmische Stickstoffentwicklung; am Boden sammelt sich rothbraunes Kupferoxydul an.

Nach beendeter Reaction fügt man Natronlauge hinzu und entfernt das abgeschiedene Oel durch einen Dampfstrom, mit welchem es leicht flüchtig ist. Sobald die übergelassenen Tropfen keine alkalische Reaction mehr zeigen, wird die Destillation unterbrochen und der Inhalt der Vorlage nach dem Ansäuern eingedampft; bei hinreichender Concentration krystallisirt das salzsaure Ac. Hydro- $\alpha$ -naphtylamin in prächtigen, seideglänzenden, zu grossen Knollen verwachsenen Nadeln aus.

Aus dem reinen Chlorhydrat wird die Base regenerirt, in ätherischer Lösung erst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd getrocknet und destillirt: sie geht vom ersten bis zum letzten Tropfen unter einem Druck von 714 mm bei 246.5° über.

Die reine Base ist ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Oel, nicht fluorescirend und bei 246.5° siedend. In kaltem Wasser ist sie mässig leicht, erheblich mehr in heissem löslich; Natronlauge scheidet sie aus der wässrigen Lösung in Oeltröpfchen ab. Von den gebräuchlichen organischen Solventien wird sie unschwer aufgenommen. Ihre Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Ac.  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins<sup>1)</sup> auf das Genaueste überein. Sie besitzt ebenfalls jenen scharf basischen, ammoniakalischen Geruch der Pflanzenbasen und bewirkt — zumal beim Kochen der wässrigen Lösung — Kratzen im Schlunde. Sie bläut Lacmus, deplacirt Ammoniak aus seinen Salzen und zieht mit solcher Begierde Kohlensäure aus der Luft an, dass man sie nicht umgiessen kann, ohne einen Krystallanflug des Carbonats zu bemerken.

Mit salpetriger Säure bildet sie ein hübsch krystallisirendes Nitrit, welches gegen Wasser selbst bei 100° vollkommen unempfindlich ist.

Sie ist weder diazotirbar, noch der Combination mit Diazoverbindungen unter Farbstoffbildung fähig. Die sofort nach der Destillation in Kügelchen gefüllte Substanz ergab folgende Zahlen bei der Analyse:

0.1524 g gaben 0.4536 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> — NH <sub>2</sub>	Gefunden
C 81.64	81.17 pCt.
H 8.84	9.25 »

<sup>1)</sup> Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 852.

Trotz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms dreht die Hydrobase — in Form ihres salzsauren Salzes — die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht.

Ac.  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin giebt — als Chlorhydrat angewendet — die Farbreactionen alicyclischer<sup>1)</sup> Basen: mit Eisenchlorid in der Kälte keine, in der Wärme eine rothbraune — mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gar keine Färbung. Alle Salze der Base sind — soweit wir sie kennen lernten — in Wasser löslich. Diejenigen mit Mineralsäuren reagieren neutral.

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{11}-NH_2, HCl$ , dessen Krystallhabitus bereits angegeben ist, wird sehr leicht von Wasser, schwieriger von Salzsäure aufgenommen.

0.157 g gaben bei  $110^0$  getrocknet 0.124 g Chlorsilber, entsprechend 0.03067 g Chlor.

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH_2, HCl$	Gefunden
Cl 19.34	19.53 pCt.

Das Chloroplatinat  $(C_{10}H_{11}-NH_2, HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ , in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in zolllangen breiten, glänzenden Prismen von orangegelber Farbe. Es schmilzt bei  $190^0$  unter starker Gasentwicklung.

0.1740 g — exsiccator trocken — verloren bei  $110^0$  0.0087 g Wasser.

Ber. für $2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.85	5.00 pCt.

0.1480 g wasserfreies Salz gaben 0.0406 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.44	27.43 pCt.

Das Nitrit  $C_{10}H_{11}-NH_2, HNO_2$  scheidet sich in weissen Nadelchen ab, wenn man getrocknete salpetrige Säure unter Kühlung durch die ätherische Lösung der Base leitet. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamer Abscheidung in centimeterlangen, prächtig seideglänzenden Nadeln vom Schmp.  $138-139^0$ . Es wird von kochendem Wasser nicht zersetzt.

0.1233 g gaben 15.2 ccm Stickstoff bei  $b = 717$  mm und  $t = 5^0$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH_2, HNO_2$	Gefunden
N 14.43	14.42 pCt.

Das Carbonat bildet weisse, glänzende Nadelchen.

Das Pikrat fällt in gelben Flocken auf Zusatz von Ammoniumpikrat zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats; in heissem Wasser ist es mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Nadeln.

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XXII, 776.

*Ac. Acetyltetrahydro- $\alpha$ -naphthylamin*  $C_{10}H_{11} - NH C_2H_3O$ .

0.75 g Base wurden mit einem geringen Ueberschuss der für ein Molekül berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt und, nachdem die freiwillig unter starker Erwärmung eintretende Reaction sich gemässigt, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Erhitzt man zum Schluss noch einige Zeit mit Wasser zur Zerstörung anverbrauchten Anhydrids, so krystallisirt das Acetylproduct beim Erkalten in langen Prismen aus, welche aus stark verdünntem Alkohol in spinnwebartig durcheinandergewachsenen, haarfeinen Nadeln von schönem Seidenglanz erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Sie sind in kaltem Wasser schwer, sehr viel leichter in heissem, unschwer in Alkohol, Eisessig u. s. w. löslich.

0.1205 g — 100° trocken — gaben 8.1 ccm bei  $b = 717$  mm und 6.5°.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N 7.41	7.69 pCt.

*Diazobenzol-ac.  $\alpha$ -tetrahydronaphthylamin*  $C_6H_5 - N_2 - NH(C_{10}H_{11})$ .

Auch gegen Diazosalze verhält sich alicyclisches  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamin wie das Isomere der  $\beta$ -Reihe.<sup>1)</sup> Es bildet sich glatt — ohne gleichzeitige Entstehung von Farbstoffen — eine jener »fetten« Diazoamidverbindungen welche zuerst durch die Untersuchungen von Baeyer und Jäger<sup>2)</sup> auf dem Gebiet aliphatischer Basen bekannt geworden sind. Unser Combinationsproduct gleicht jenen bis in's kleinste — auch darin, dass es eine in Aether äusserst schwer lösliche, gut krystallisirende Pikrinsäureverbindung erzeugt.

Zur Darstellung desselben suspendirt man 1 g Base (2 Mol.) in Wasser und fügt 0.6 g (1 Mol.) krystallisirtes Diazobenzolnitrat unter Eiskühlung hinzu; eine hellgelbe, milchige Trübung zeigt den sofortigen Beginn der Reaction an. Dieselbe ist beendet, wenn die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und der scharfe Basengeruch des Hydro-naphthylamins dem süsslichen, etwas betäubenden des Combinationsproductes Platz gemacht hat. Alsdann findet man — nach 4- bis 5 stündigem Stehen bei 0° — an Boden und Wandung des Gefässes ein rothgelbes, zähflüssiges Oel abgeschieden; man decantirt davon ab, wäscht einige Male mit Wasser nach, nimmt mit Aether auf und trocknet mit Chlorcalcium. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt die Diazoamidverbindung als syrupöses Oel, welches bei Winterkälte allmählich zu glänzenden gelben Nadeln zu erstarren scheint. Ohne das Festwerden abzuwarten, versetzt man es in ätherischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure; nach wenigen Secunden

<sup>1)</sup> Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 148, 893.



beginnt an der Wandung die Ausscheidung glänzender, schwefelgelber Nadelchen, welche sich beim Umschütteln rasch vermehren und bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Zur Analyse wurden sie mit Aether gewaschen. Ihre Formel ist  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH(C_{10}H_{11}) + C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

0.100 g — exsiccator trocken — gaben 15 ccm Stickstoff bei  $b = 720$  mm und  $t = 5^0$ .

Ber. für $C_{22}H_{20}N_6O_7$	Gefunden
N 17.50	17.38 pCt.

Das Pikrat ist in Aether unlöslich, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in kochendem und schwierig in kaltem Wasser löslich; aus letzterem krystallisiert es in langen, schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln. Die Substanz wird schon — bevor sie sich verflüssigt — bei etwa  $215^0$  dunkel. Sie schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei  $229-230^0$ .

Die Diazoamidoverbindung selbst zeigt im Allgemeinen das Verhalten der Körperklasse, welcher sie angehört. Mit Mineralsäuren zersetzt sie sich schon in der Kälte, indem sie einen Theil ihres Stickstoffs in Gasform entlässt. Schmelzendes Resorcin färbt sie bordeauxroth.

Die

*Oxydation des ac-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamins,*

welche wie diejenige des isomeren  $\beta$ -Körpers unter Bildung von Orthocarbonhydrozimmtsäure<sup>1)</sup> verläuft, bildet eine bestätigende Controlle des am Anfang für die Formel des ac-Tetrahydro-1,5-naphtylen-diamins gegebenen Structurbeweises.

3 g Base wurden in 1 L Wasser gelöst, mit etwas Soda versetzt und mit 3procentiger Kaliumpermanganatlösung — unter Kühlung mit Wasser — so lange oxydirt, bis die violette Farbe auch nach halbstündigem Stehen nicht mehr verschwand. Die Oxydation vollzieht sich anfangs momentan, später langsamer. Nach anderthalb Tagen war die Reaction zu Ende und etwa 10 g Permanganat verbraucht. Die Aufarbeitung geschah nach der von Bamberger und Müller beim ac- $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin angegebenen Methode und führte auch hier zu einem Gemenge von Orthocarbonhydrozimmtsäure und Phtalsäure, von welchen jede isolirt und durch ihre bekannten Eigenschaften — letztere auch in Form des bei  $128^0$  schmelzenden Anhydrids — identificirt wurde. Die Orthocarbonhydrozimmtsäure krystallisierte aus erkaltendem Wasser in zarten, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $165-166^0$  (Th. i. B.).

0.0096 g gaben 0.0507 g Wasser <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1121.

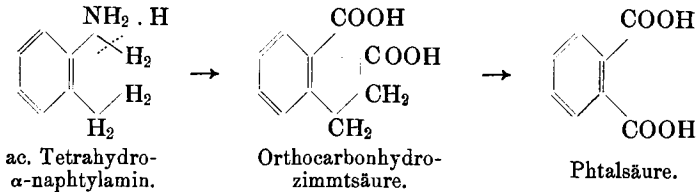
<sup>2)</sup> Die Kohlenstoffbestimmung ging leider durch einen unglücklichen Zufall verloren.

Ber. für  $C_{10}H_{10}O_4$   
 $H_2O$  5.15

Gefunden  
 5.65 pCt.

Orthocarbonhydrozimmtsäure ist übrigens nur die Begleiterin der als Hauptproduct gebildeten Phtalsäure, deren Entstehen allein schon die in der Ueberschrift aufgestellte Formel gerechtfertigt hätte.

Der Oxydationsprocess verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Aehnlichkeit des alicyclischen  $\beta$ - und  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamins lässt sich — wie man sieht — bis in alle Einzelheiten verfolgen.

Berlin, im März 1889.

## 192. Arthur G. Green: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin.

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Februar 1887 entdeckte ich einen neuen Farbstoff<sup>1)</sup>, welcher von der Firma Brooke, Simpson & Spiller in den Handel gebracht und unter dem Namen »Primulin« weit und breit bekannt geworden ist. Dieser Farbstoff, welcher Baumwolle ohne Beize anfärbt, besass die ihm allein zukommende Eigenschaft, in dieser Weise gefärbt der Diazotirung und Combination mit Aminen und Phenolen fähig zu sein und so eine grosse Reihe beständiger Farben zu liefern.

Da das Primulin nicht patentirt war, so hat neuerdings eine Anzahl anderer Firmen seine Darstellung unternommen, und jetzt erscheint es auf dem Markt unter einer Menge verschiedener Namen, wie Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. Hierüber kann ich mich nicht beklagen, das ist eben eine Folge der starken Concurrrenz, auf welche die chemischen Industriezweige angewiesen sind, aber ich hatte gehofft, dass sich das bekannte

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, VII, 179. Chemikerzeitung, Referate 1888, 145.