

Schwefelsäure wurde die alkoholische Lösung intensiv roth gefärbt. Dies alles deutet darauf, dass eine SH-Gruppe in dieser Verbindung vorhanden ist.

Wird die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im April 1890.

175. Eug. Bamberger und F. Lengfeld: Zur Charakteristik des Hydrirungsprocesses.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

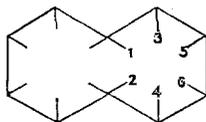
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ ist folgender Satz ausgesprochen und bewiesen worden:

Wenn dem Naphtalin²⁾ [oder denjenigen Derivaten, welche durch Substitution seiner Wasserstoffatome mittelst einwerthiger Radicale aus ihm hervorgehen] vier additionelle Wasserstoffatome in asymmetrischer Weise zugeführt werden, so übernimmt es die Functionen eines Benzolsystems mit aliphatischen Seitenketten³⁾. Das hydrirte System wird zum Träger der aliphatischen, das nichthydrirte System zum Träger der Benzolfunctiōnen.

Diese Thatsache lässt sich durch verschiedene Hypothesen erklären. In jener Abhandlung ist folgende bevorzugt:

Das Naphtalin besteht aus zwei — symmetrischen⁴⁾ — hexacentrischen Systemen,



deren Valenzen in jenem eigenthümlichen Zustand potentieller Bin-

¹⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1—55.

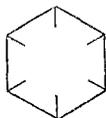
²⁾ Dieser Satz gilt nicht nur für Naphtalin, sondern auch für andere mehrkernige, sechsgliedrige Ringsysteme — wie aus der citirten Annalenarbeit hervorgeht.

³⁾ Diese Ausdrück sind zwar nicht ganz präcis gewählt, haben aber den Vorzug der Kürze und sind nicht misszuverstehen.

⁴⁾ loc. cit. p. 40—43.

ung sind, welcher von Armstrong¹⁾ und v. Baeyer²⁾ im Benzol angenommen worden ist.

Jedes dieser Systeme ist verschieden von dem rings geschlossenen des Benzols,



und besitzt daher andere — wenn auch ähnliche — Eigenschaften wie dieses.

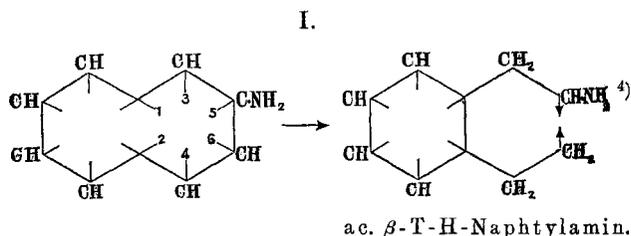
Der potentielle oder »centrische« Zustand der Valenz ist an die Existenz des hexacentrischen Systems geknüpft. Wird der Gleichgewichtszustand des letzteren in Folge von Additionen erschüttert, so verwandeln sich die bei dieser Gleichgewichtsstörung nicht direct beteiligten potentiellen Valenzen des nämlichen Systems in actuelle, da sie nicht mehr in der Sechszahl fortbestehen können.

Findet beispielsweise an den Punkten 3, 4, 5, 6 des Naphtalins (s. Figur auf voriger Seite) Addition statt, so erfolgt actuelle Bindung des übrig bleibenden Valenzpaares 1, 2 und damit Schluss des benachbarten (unten in I links, in II rechts geschriebenen) Complexes zum Benzolring.

Der Gruppe 3, 4, 5, 6 verleihen die hinzutretenden Addenden aliphatischen Charakter.

Das Benzolsystem ist — das ist eine wiederholt nachgewiesene Thatsache — unter den üblichen Bedingungen nicht hydrirbar. Die Addition erreicht daher mit der Atomzahl 4 ihr Ende.

Die Hydrirung des β -Naphtylamins z. B., welche gleichzeitig in alicyclischem und aromatischem Sinne verläuft³⁾, lässt sich unter Zugrundelegung dieser Hypothesen auf folgende Weise darstellen:



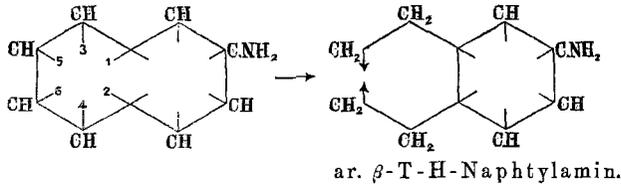
¹⁾ Journ. of the chem. soc. **51** (1887), 264.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **243**, 128.

³⁾ Bamberger und Kitchelt, diese Berichte **XXIII**, 876.

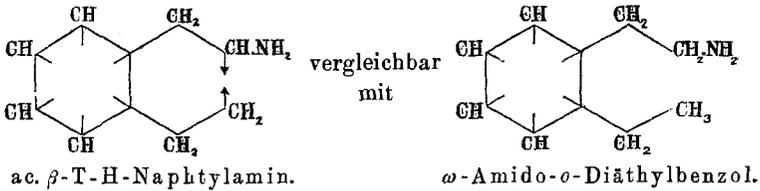
⁴⁾ Ueber den Ort der Pfeile, welche die Functionen einer offenen Kette symbolisiren, siehe Ann. Chem. Pharm. **257**, p. 17.

II.

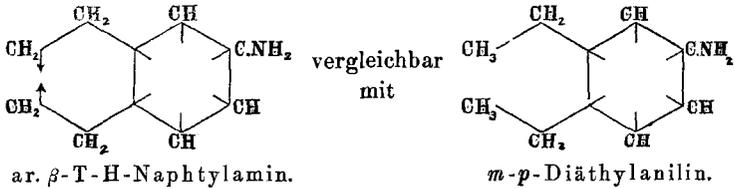


Die nächsten Verwandten dieser beiden Körper, des alicyclischen und aromatischen β -Tetrahydronaphtylamins, sind daher orthodisubstituierte Benzolderivate:

I.



II.

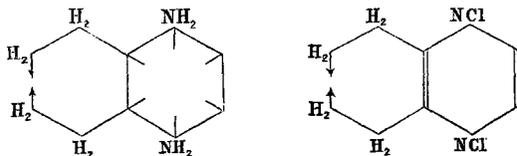


Man erkennt ohne Weiteres, dass die bei früherer Gelegenheit besprochenen Regeln der aromatischen und alicyclischen Hydrirung nur Specialfälle des oben ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes sind. Die chemische Indifferenz der Kohlenwasserstoffgruppen, aus welchen sich in Monoderivaten des Naphtalins das nichtsubstituirte System aufbaut, verhindert, dass die Functionsänderungen, welche auch in letzterem stets — bei der alicyclischen wie bei der aromatischen Hydrirung — vor sich gehen, von dem Experimentirenden bemerkt werden können. Wählt man indess ein geeignetes Versuchsmaterial, so lässt sich mit aller Schärfe nachweisen, dass die Functionen beider Systeme bei jeder Tetrahydrirung gleichzeitig beeinflusst werden ¹⁾).

Dass das wasserstoffaufnehmende dabei aliphatische Eigenschaften erhält, ist in der citirten Arbeit zur Genüge besprochen, so dass wir uns mit einem Hinweis auf diese begnügen dürfen.

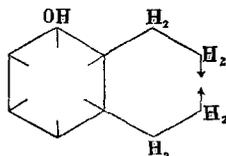
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 5—39.

Dass dagegen das benachbarte System zugleich Benzolfuncti-
 öbernimmt, ist dort¹⁾ nur an dem Beispiel des aromatischen 1, 4-Tetra-
 hydronaphtylendiamins und seines Dichloridiimids²⁾



genauer ausgeführt worden. Es erübrigt uns, den ausführlichen Nach-
 weis auch für andere Derivate des asymmetrischen Tetrahydronaphta-
 lins zu erbringen.

Ar. α -Tetrahydronaphtol,



Nietzki hat vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht³⁾, dass
 die Naphtole sich in ihrem Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefel-
 säure vom Phenol dadurch unterscheiden, dass sie durch dieselbe in
 alkyrirte Schwefelsäuren verwandelt werden, welche beim Erwärmen
 mit Wasser in ihre Generatoren, Naphtol und Schwefelsäure, zerfallen.

Um das Verhalten des aromatisch hydrirten α -Naphtols in dieser
 Beziehung kennen zu lernen, verrieben wir 5 g desselben in einem
 Mörser mit 1 g Schwefelsäure. Die Masse färbte sich braun, verdickte
 sich aber selbst nach vierstündigem Stehen nicht breiartig. Man fügte
 Schneewasser hinzu und filtrirte. Dabei blieben 4.6 g unveränderten
 Hydronaphtols zurück.

Um den Theil desselben, welcher mechanisch in Lösung gegangen
 war, zu entfernen, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert und so abermals 1 g
 — im Ganzen also 4.6 g — zurückgewonnen. Darauf wurde die saure
 Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten, um etwa gebildete Hydro-
 naphtylschwefelsäure zu zersetzen, und nach dem Erkalten abermals
 mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe nahm indess jetzt nichts mehr auf.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass sich ar. α -Tetrahydro-
 naphtol kalter concentrirter Schwefelsäure gegenüber nicht wie ein
 Naphtol, sondern wie Phenol verhält.

¹⁾ Loc. cit., 5—8.

²⁾ Dass bereits (nichthydrirtes) Naphtochinondichlorimid und Benzochinon-
 dichlorimid sich in ihrer Constitution und daher auch in ihren Functionen
 sehr nahe stehen, ist in der Annalenarbeit nicht ausgeführt, ergibt sich aber
 aus Betrachtungen analog denjenigen, welche unten beim vierfach hydrirten
 α -Naphtochinon auseinandergesetzt sind.

³⁾ Diese Berichte XV, 305.

Einen wesentlichen Unterschied zwischen den Naphtolen und Phenol hat ferner Liebermann¹⁾ in der sehr viel grösseren Aetherificirungsfähigkeit der ersteren aufgefunden. Unter Umständen, unter welchen Phenol unverändert bleibt — bei siebenstündigem Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 150° —, ätherificirt sich α -Naphtol zu 45, β -Naphtol sogar zu 60 pCt.

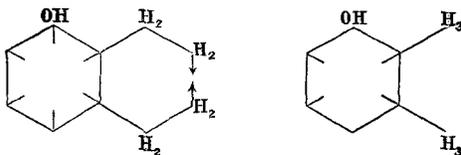
Wir erhitzen daraufhin eine Mischung von 2 g ar. α -Hydronaphtol, 2 g Salzsäure (39 pCt.) und 6 g absolutem Alkohol 7—8 Stunden auf 150° im geschlossenen Rohr. Die Masse war etwas dunkler als vorher und von geringen Harzmengen durchsetzt, im Uebrigen aber unverändert. Sie löste sich bis auf die Harzpartikelchen in Natronlauge auf, welche nach dem Ansäuern an Aether 1.8 g des ursprünglich verwendeten Hydronaphtols zurückgab.

Hydronaphtyläther war nicht gebildet worden.

Auch mässig verdünnte Schwefelsäure ist nach den Beobachtungen Graebe's²⁾ ein Agens, welches verschiedenartig auf Naphtole und auf Phenol einwirkt. Während sie erstere bei einer Temperatur, deren Höhe von dem Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist, in Naphtyläther umwandelt, entzieht sich das Phenol unter gleichen Umständen ihrer Einwirkung vollständig.

Wir fanden, dass sich aromatisch hydrirtes α -Naphtol auch hier wieder dem Phenol an die Seite stellt. Nachdem 2 g desselben mit 5 g einer Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht waren, war nichts Alkaliunlösliches gebildet. α -Naphtol, auf gleiche Weise behandelt, hatte bereits nach 35 Minuten eine ansehnliche Menge des Aethers erzeugt, welcher beim Eintragen des Reactionsproducts in Natronlauge zurückblieb.

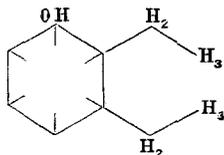
Aus den in der Einleitung gegebenen Auseinandersetzungen ist ersichtlich, dass als naher Verwandter des ar. Tetrahydro- α -naphtols das *o*-Xylenol³⁾ zu betrachten ist:



¹⁾ Diese Berichte XV, 1427.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1849.

³⁾ Eigentlich das *o*-Diäthylphenol,



doch stand uns dieses nicht zur Verfügung.

Diese Verwandtschaft konnte sich in ähnlichen Farbreactionen beider Körper ausgedrückt finden.

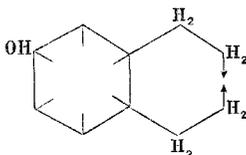
In der That verhielten sie sich gegen Natriumnitrit und concentrirte Schwefelsäure gleich: sie gaben eine braunrothe Farbe, welche nach Zusatz von Wasser und Natronlauge in Grüngelb umschlug.

α -Naphtol hingegen wird auf Zusatz von Schwefelsäure und Nitrit tief grün.

Dass sich jene Körper auch gegen Chlorkalk und gegen Eisenchlorid vollkommen übereinstimmend — abweichend dagegen vom α -Naphtol — verhalten, ist bereits in Liebig's Annalen ¹⁾ auseinandergesetzt worden.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, zu erwähnen, dass das hydrirte α -Naphtol — ebenso wie der isomere β -Körper — schon durch seinen Geruch an Phenol erinnert, was bekanntlich bei den Naphtolen nicht der Fall ist.

Ar. β -Tetrahydronaphtol,



wurde unter denselben Gesichtspunkten mit β -Naphtol verglichen²⁾, wie sein Isomeres mit α -Naphtol. β -Naphtol wird schon beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade ätherificirt. Phenol nicht.

Wir erhitzen daher je 0.5 g β -Naphtol und β -ar.-Tetrahydronaphtol mit 2 g absolutem Alkohol und 1.2 g englischer Schwefelsäure 7 Stunden auf kochendem Wasserbad. Aus ersterem wurde der ananasartig riechende, in Alkalien unlösliche β -Naphtoläthyläther erhalten, letzteres dagegen blieb unangegriffen und wurde — rückstandslos in Natronlauge löslich — zurückgewonnen.

Mit dem nämlichen Erfolg ward die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure einem vergleichenden Studium unterzogen. 0.5 g ar. β -Hydronaphtol gingen unverändert³⁾ aus dem Versuch wieder hervor, während die gleiche Quantität β -Naphtol zum grossen Theil in β -Naphtylschwefelsäure verwandelt war.

¹⁾ Bd. 257, 12.

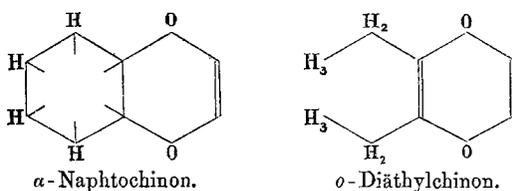
²⁾ Die Versuche mit β -Hydronaphtol habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kitschelt angestellt.

³⁾ Ein geringer Theil scheint anderweitig durch die Schwefelsäure zersetzt zu werden, wenigstens trat beim Verreiben damit Naphtalin- (oder der sehr ähnliche Dihydronaphtalin-) Geruch auf.

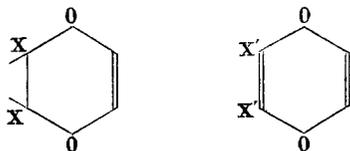
Was endlich die Wirkung heisser verdünnter Schwefelsäure betrifft, so haben wir nicht genug von dem äusserst mühsam darzustellenden β -Hydronaphtol gehabt, um auch diese Frage entscheiden zu können. Ein Theil desselben wird jedenfalls verändert — es scheint aber in anderem Sinne als dem der Bildung eines Tetrahydrodinaphtyläthers ¹⁾.

Zur Vervollständigung unserer Beweisführung schien es uns wünschenswerth, ein aromatisch hydrirtes α -Naphtochinon darzustellen, um dasselbe einerseits mit α -Naphtochinon, andererseits mit Benzochinon vergleichen zu können. Denn Zincke hat die Beobachtung gemacht ²⁾, dass sich die beiden Naphtochinone gegenüber Phenylhydrazin anders verhalten wie die Chinone einkerniger Systeme, indem jene den einwerthigen Rest ($N_2HC_6H_5$) unter Austritt der Elemente des Wassers in ihr Molekül aufnehmen, während die Chinone des Benzols, Toluols, Xylols und Thymols lediglich als Oxydationsmittel auf Phenylhydrazin einwirken und in Form ihrer Hydrochinone zurückgewonnen werden.

Nach den an anderem Ort entwickelten Ansichten ³⁾ stehen sich nun aber bereits α -Naphtochinon und Benzochinon, oder besser noch *o*-Diäthylbenzochinon — denn dies ist ein rationelleres Vergleichsobject als sein niederes Homologes — ihrer Constitution nach sehr nahe, jedenfalls näher als alle unter sich correspondirenden, einwerthig substituirten Naphtalin- und Benzolderivate, indem Naphtochinon nicht mehr auf dasselbe dihexacentrische Kohlenstoffsystem zurückzuführen ist wie Naphtalin, sondern auf ein »gemischtes«, wie es ähnlich auch den Benzochinonen zu Grunde liegt:



Diese Aehnlichkeit, welche an den Typen



¹⁾ Näheres darüber in der Inauguraldissertation von M. Kitschelt.

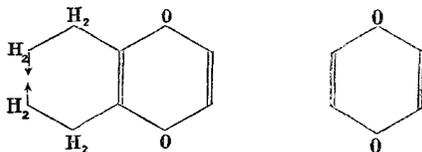
²⁾ Diese Berichte XVIII, 786.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 46—48.

noch deutlicher hervortritt, spricht sich thatsächlich in der auffallenden Uebereinstimmung der Eigenschaften von α -Naphtochinon und Benzochinon (resp. seiner Homologen) aus, welche Keinem entgangen sein dürfte, der diese Substanzen unter Händen gehabt hat.

Immerhin verbirgt sich jener feinere constitutionelle Unterschied nicht vollständig, welcher unserer Ansicht nach in den verschiedenen (aus der Figur ersichtlichen) Zuständen des einen Valenzpaares zu suchen ist. Denn auf ihn dürften die oben angeführten Beobachtungen Zincke's zurückzuführen sein.

Aber auch dieser Unterschied musste sich durch Einführung vier additioneller Wasserstoffatome in den Benzolkern des α -Naphtochinons — eine natürlich nur auf indirectem Wege zu lösende Aufgabe — beseitigen lassen, so dass man bei einem Vergleich zwischen aromatischem α -Tetrahydronaphtochinon und Benzochinon

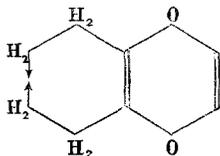


keine grösseren Unterschiede als zwischen zwei nahe stehenden Homologen erwarten durfte.

Dem ist in der That so.

Für die Darstellung von

Ar. α -Tetrahydronaphtochinon

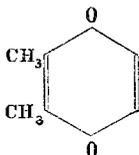


bewährte sich folgende, der Nietzki'schen Chinonmethode nachgebildete Vorschrift:

18 g ar. Tetrahydro- α -naphthylamin werden in eine Mischung von 500 g Wasser und 150 g engl. Schwefelsäure eingetragen und der beim Erkalten sich abscheidende Brei des Sulfats mit 16 g einer concentrirten Lösung von Natriumbichromat tropfenweis versetzt, indem die Temperatur zwischen 5 und 10^o gehalten wird. In der anfangs grünlichen Lösung setzen sich bald blauschwarze Klumpen ab. Am folgenden Tag fährt man mit der Oxydation fort, bis die Mischung braun geworden und die Klumpen verschwunden sind. Schüttelt man darauf mit Aether aus und treibt den Aetherrückstand mit Dampf über, so hinterbleibt eine mit Harz durchsetzte, nicht näher untersuchte Säure, während das gesuchte Chinon ausserordentlich leicht überdestillirt und

durch Ausäthern des Destillats und darauffolgendes Umkrystallisiren ohne Mühe in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden kann.

Ar. α -Tetrahydronaphtochinon ist dem Benzochinon in Geruch, Flüchtigkeit, Sublimationsvermögen, Farbe, Glanz, Löslichkeitsverhältnissen, Krystallhabitus etc. so ähnlich, dass eine besondere Beschreibung überflüssig ist. Es ist dem Benzochinon noch sehr viel ähnlicher als das α -Naphtochinon. Der Schmelzpunkt liegt bei 55.5° , ist also nur um einen halben Grad verschieden von dem Schmelzpunkt des nach gleichem Typus gebauten *o*-Xylochinons¹⁾



Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie²⁾.

0.2358 g lieferten 0.639 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.07	73.91 pCt.
H	6.17	6.23 »

Wie im Uebrigen, so zeigt sich auch im Verhalten gegen Phenylhydrazin das vierfach hydrirte α -Naphtochinon dem Benzochinon näher verwandt als dem α -Naphtochinon.

Die Erscheinungen beim Vermischen alkoholischer Lösungen sind genau dieselben wie bei gewöhnlichem Chinon. Arbeitet man nicht zu verdünnt und ohne Eiskühlung, so findet stürmische Gasentwicklung statt, die Lösung wird rothbraun und es bildet sich dunkel gefärbtes Harz. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das — unten noch zu besprechende — Tetrahydro- α -naphtohydrochinon, welches durch Sublimation und Krystallisation leicht von anhaftendem Harz zu reinigen ist.

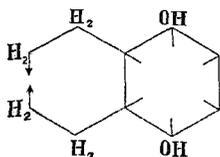
Operirt man unter sorgfältiger Kühlung und mit stark verdünnten Lösungen, so vermeidet man zwar die Harzabscheidung und die heftige Gasentwicklung, das Resultat aber ist im übrigen das gleiche.

Die Bildung eines Hydrazons resp. Azokörpers — wie beim α -Naphtochinon³⁾ — ist in keinem Fall zu constatiren.

¹⁾ Noeltling u. Forel. Diese Berichte XVIII, 2673.

²⁾ Derselbe Körper entsteht beim Kochen der angesäuerten Lösung von Tetrahydronaphtindamin s. Ann. Chem. Pharm. 257, S. 6 nach der von Möhlau für die Indamine erkannten Reaction.

³⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3026.

Ar. α -Tetrahydronaphtohydrochinon

entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Chinon. Nach 48 stündigem Digeriren bei Zimmertemperatur wurde die fast entfärbte wässrige Lösung einige Minuten aufgeköcht, nach dem Erkalten ausgeäthert und der Rückstand des Aethers aus Wasser umkrystallisirt.

Dieses Hydrochinon ist dem des Benzols sehr ähnlich. Es krystallisirt in feinen, seidglänzenden, farblosen Prismen von bouquet-ähnlicher Anordnung und sublimirt fast unzersetzt in schönen Nadeln; es löst sich in den üblichen organischen Solventien — bis auf Ligroin — sehr leicht; auch kochendes Wasser nimmt es unschwer auf, kaltes dagegen sehr viel schwieriger. Der Schmelzpunkt liegt bei 172 — 172.5°.

0.1642 g gaben 0.4405 g Kohlensäure und 0.109 g Wasser.

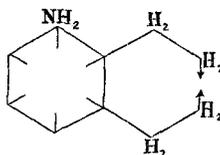
	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.17	73.16 pCt.
H	7.31	7.36 »

Die Ausbeute beträgt 80 pCt.

Die Aehnlichkeit mit Benzohydrochinon ist so, wie man sie zwischen zwei Homologen erwarten sollte.

Die gebräuchlichen Oxydationsmittel verwandeln die Substanz leicht in das entsprechende Chinon zurück.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumbichromat in der Kälte geht sie zunächst in das Chinhydron über, welches sich sehr allmählich in langen, charakteristischen, haarähnlichen Krystallfäden von tabaksbrauner Farbe abscheidet und ebenfalls durch Vermischen kochender, wässriger Lösungen des Chinons und Hydrochinons erhalten werden kann.

Ar. - α -Tetrahydronaphtylamin

Der Nachweis, dass auch bei den vierfach hydrirten Basen das bei der Addition direkt nicht betheiligte System Benzolfunctionen besitzt, bereitete anfangs Schwierigkeiten, insofern es an einem prägnanten Unterscheidungsmerkmal für Basen des Naphtalins und Benzols

gebracht. Denn die Thatsache, dass das Amidwasserstoffatom der beiden Naphtylamine nicht durch Diazoreste ($N_2 \cdot R$) substituirt werden kann, darf nicht wohl als solches verwerthet werden; geben doch auch manche einkernige Basen — z. B. Monomethylanilin¹⁾ — unter Umständen sofort Amidoazo- und nicht erst Diazoamidverbindungen.

Auch ar.- α -Tetrahydronaphtylamin lieferte bei allen Versuchen, es mit seiner eigenen Diazoverbindung zu combiniren, die Amidoazoverbindung — wenn auch wesentlich schwieriger als α -Naphtylamin, welches wir stets vergleichshalber denselben Versuchsbedingungen aussetzten. Dieses

ar.- α -Amidoazotetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11} \cdot N_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH_2$ entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül Amylnitrit auf zwei Moleküle der Base — gleichgültig, ob mit oder ohne Zusatz von Aether; beim Erwärmen sofort, bei Zimmertemperatur erst nach einiger Zeit²⁾.

Es bildet sich auch, wenn man einem Gemisch gleicher Moleküle der hydrirten Base und ihres Chlorhydrats bei 0° eine Lösung von einem Molekül Natriumnitrit zusetzt und zwar augenblicklich, ohne dass gleichzeitig die Diazoamidverbindung entsteht.

Der Farbstoff ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroin und kochendem Alkohol. Letzterer setzt den grössten Theil beim Erkalten in orangerothern glänzenden Nadeln ab, deren gleichgefärbte Lösung auf Zusatz von Säuren tief roth wird. Von Wasser wird er gar nicht, von kochenden verdünnten Säuren spärlich mit rosarother Farbe aufgenommen. Er schmilzt bei 141°.

0.2065 g lieferten 24.7 ccm N. b = 731 mm. t = 9°.

Ber. für $C_{20}H_{23}N_3$	Gefunden
N 13.77	13.88 pCt.

Bei der experimentellen Umschau nach einem zur Unterscheidung von Naphtylaminen und Anilinen brauchbaren Kriterium haben wir in einer ätherischen Lösung von Aethylnitrit ein solches gefunden. Die ersten werden (bei mehrtägiger Einwirkung in der Kälte) — wenn auch nur zum kleineren Theil — in (Amidoazo-) Farbstoffe verwandelt, welche leicht — besonders durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure — diagnosticirbar sind, während letztere keine Spur eines Farbstoffs erzeugen; es scheint, dass sie dabei überhaupt nicht verändert werden.

¹⁾ Noelting und Binder, diese Berichte XX, 3017.

²⁾ α -Naphtylamin giebt den entsprechenden Farbstoff sofort auch in der Kälte — selbst wenn es in Form einer ätherischen Lösung zur Reaction gelangt.

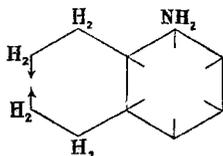
Nachdem das Reagens mehrere Tage eingewirkt hatte¹⁾ und darauf das Lösungsmittel freiwillig an der Luft verdunstet war, wurde Farbbildung beobachtet bei:

α -Naphthylamin,
 β -Naphthylamin,
 1,5-Naphthylendiamin.

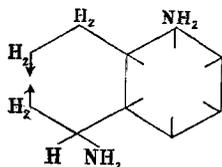
Nicht beobachtet dagegen bei:

Anilin,
 o -Toluidin²⁾,
 p -Toluidin,
 1,2,3-Xylidin,
 ψ -Cumidin.

Daraufhin wurden ar. Tetrahydro- α -naphthylamin



und ac. 1,5-Tetrahydronaphthylendiamin



der gleichen Behandlung ausgesetzt. Durch den Mangel irgend welcher Farbstoffbildung bewiesen sie — im Gegensatz zu ihren Muttersubstanzen — ihre Zugehörigkeit zu den einkernigen Basen.

Eine Reaction haben wir aus Materialmangel ununtersucht lassen müssen: die Einwirkung von Aminbase auf die Phenole, welche sich ja nach Graebe's Beobachtungen³⁾ in der Naphtalinreihe ungleich leichter als in der Benzolreihe vollzieht. Aber auch ohnedies dürften

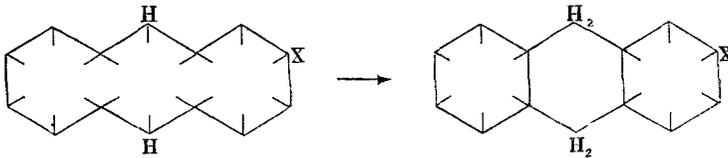
¹⁾ Wir verwendeten eine zwanzigprocentige, absolut ätherische Lösung. Bei α -Naphthylamin und seinem Hydrür, 1,5-Tetrahydronaphthylendiamin, Anilin und 1,2,3-Xylidin wurden auf 2 Mol. Base 1 Mol. Aethylnitrit abgewogen; bei den übrigen dagegen nur abgeschätzte Mengen verwendet, was vollständig ausreicht.

²⁾ Dieses färbt sich nach einiger Zeit oberflächlich rosa — aber nur durch Einwirkung der Luft, denn die Erscheinung tritt ohne Aethylnitrit ebenso ein. Man kann diese oberflächliche Färbung natürlich leicht von der eines Amidokörpers unterscheiden.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1849.

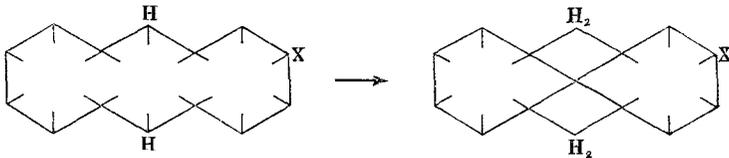
die Experimentalbeweise für den Anfangs ausgesprochenen Satz zahlreich genug sein, um an seiner Richtigkeit keinen Zweifel zu lassen — und dies um so mehr, als dieselben durch mannichfache Beobachtungen auf dem verwandten Gebiet des Chinolins unterstützt werden, welche der Eine von uns vor kurzem mitgeteilt hat¹⁾).

Wir hoffen, dass der Nachweis analoger Gesetzmässigkeiten auch bei anderen, mehrkernigen Systemen zu erbringen sein wird. Welcher Art dieselben sein werden, ergibt sich ohne Weiteres aus der citirten Annalenarbeit²⁾. Anthrol und Anthramin z. B. dürften — im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Naphtalins — nur zur Aufnahme zweier Wasserstoffatome befähigt sein:



denn nach Vollzug der Addition im »mittleren« Complex sind die »seitlichen« Systeme Benzolringe geworden und als solche nicht weiter hydriert (s. oben). Dementsprechend sollten sich auch die Functionen der Hydroxylgruppe im Dihydroanthrol und der Amidgruppe im Dihydroanthramin phenol- resp. anilinähnlicher erweisen als im Anthrol und Anthramin. Der Eine von uns war — im Verein mit Hrn. Seeberger — bereits mit der Hydrierung der genannten Anthracenabkömmlinge beschäftigt, als ihm von Seite des Hrn. Liebermann zufällig die Mittheilung gemacht wurde, dass er die Reduction der nämlichen Substanzen durch einen seiner Schüler schon habe in Angriff nehmen lassen. Da unsere Arbeit noch nicht in gleichem Maasse vorgeschritten war, so haben wir dieselbe auf Wunsch von Hrn. Liebermann abgebrochen.

Nach den Anschauungen, welche der Eine von uns in Liebig's Annalen entwickelt hat, ist übrigens auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass die mit der Bihydrirung verbundene Valenzmetamorphose in einer durch folgende Symbole auszudrückenden Weise vor sich geht:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 20—39.

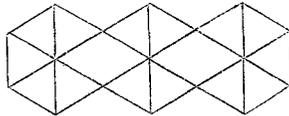
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 52—55.

In diesem Fall sollte die Addition nicht bei der Zahl 2 stehen bleiben und ferner sollten sich die Functionen des Substituenten X verschieden erweisen von denen einkerniger Systeme — selbst wenn der Fall einträte, dass das Bihydriir nicht weiter reduziert wird.

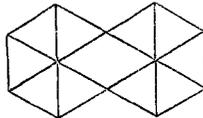
Die Entscheidung dieser Frage ist auf experimentellem Wege leicht möglich und liegt jetzt in den Händen des Hrn. Liebermann.

Wir haben übrigens diesen Fall lediglich der Vollständigkeit halber angeführt — obwohl wir ihn auf Grund der Erfahrungen, welche v. Baeyer bei den hydrirten Phtalsäuren gemacht hat, für nahezu ausgeschlossen halten.

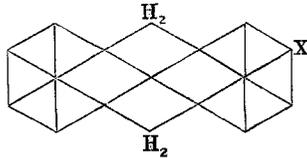
Man sieht ohne weiteres, dass durch die angedeuteten Experimente zugleich über die Anthracenformel



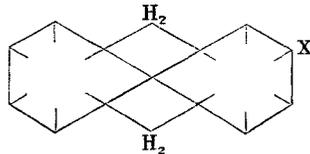
(und damit auch über die analoge Naphtalinformel



welche, wie ich inzwischen aus der Chemikerzeitung ersehen habe, von Hrn. Willgerodt aufgestellt ist) entschieden werden kann, da das sich von derselben ableitende Dihydriir



die oben für das Symbol



angegebenen Functionen zeigen sollte.

Labers, bei Meran, den 4. April 1890.