

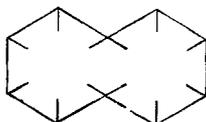
**327. Eug. Bamberger und P. Wulz:
Ueber vierfach hydrirtes *o*-Amidochinaldin.**

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

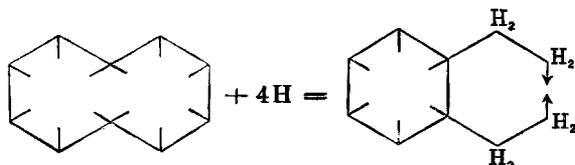
III. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März von Hrn. Bamberger.)

Die asymmetrische Einführung vier additioneller Wasserstoffatome
in bicyclische Systeme



hat zur Folge, dass der hydrirte Theil des Moleküls alicyclisch wird,
d. h. aliphatische Eigenschaften trotz der Integrität seiner Ringform
annimmt, während die benachbarte Atomgruppe, welche bei dem
Additionsvorgang direct nicht theilhaftig ist, die Functionen eines mono-
cyclischen Systems übernimmt. Schematisch lässt sich diese That-
sache folgendermaassen ausdrücken:



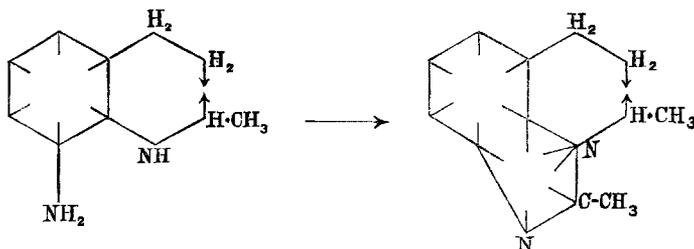
Als Nachweisobjecte dienten Naphtalin, Chinolin und zahlreiche
Substitutionsproducte derselben.

Es fehlte indess unter diesen ein orthoamidirtes Tetrahydrochinolin.
Ein derartiger Körper sollte bei unbedingter Gültigkeit des Hydrirungs-
gesetzes die Eigenschaften eines alkylirten Orthophenyldiamins er-
kennen lassen:



In der That fanden wir, dass Tetrahydro-ortho-amidochinaldin
seinen Functionen nach ein Orthodiamin des Benzols darstellt. Gleich
diesen färbt es sich — eine äusserst empfindliche Reaction — mit
Oxydationsmitteln wie Kaliumbichromat oder Eisenchlorid tiefroth und

gleich diesen wird es durch kochenden Eisessig in ein Imidazol¹⁾ (Anhydrobase) verwandelt, welches sich ganz wie die Imidazole der Benzolreihe verhält:



Wir bezeichnen diese — bisher unbekannt — Imidazole des Hydrochinolins als »Tetrahydro-peri-chinimidazole« und die hier vorliegende Basis als α -Methyltetrahydro-peri-chinaldimidazol²⁾.

Die Untersuchung über die chemische Natur des Tetrahydro-*o*-amidochinaldins ist nicht nur ausgeführt worden, um die Fundamente des Hydrirungsgesetzes auch für die Chinolinreihe zu befestigen, sondern weil sie als logische Prämisse der demnächst nachfolgenden Arbeit über Homologe des Tetrahydrochinolins vorauszugehen hatte.

Tetrahydro-*o*-amidochinaldin.

20 g Zinngranalien werden mit 40 g starker Salzsäure übergossen und unter beständigem Kochen allmählich mit einer Lösung von 10 g *o*-Amidochinaldin³⁾ in der gleichen Menge Salzsäure versetzt. Von Zeit zu Zeit war nachträgliches Hinzufügen von Säure erforderlich, um alles Metall in Lösung zu bringen. Schliesslich wurden abermals 10 g Zinn nebst der entsprechenden Salzsäuremenge eingetragen und wieder bis zu vollständiger Lösung gekocht.

Das nach dem Erkalten reichlich ausgeschiedene, das Gefäss breiartig erfüllende Zinndoppelsalz — es bestand aus feinen, gelblich gefärbten Nadelchen — wurde abgesaugt, ausgewaschen, und bis zum Verschwinden aller Krystallpartikeln mit Natronlauge verrieben.

¹⁾ Wir benutzen die Terminologie von Hantzsch, welcher die Anhydrobasen (ringförmigen Amidine) als Imidazole bezeichnet.

²⁾ Wollten wir Reissert's Beispiel folgen, so würden wir die Chinimidazole als »neue Körperklasse« einführen; sie sind aber nur der Form, nicht dem Wesen nach neu: Imidazole mit alicyclischer Seitenkette und daher nicht — wie die bisher bekannten — bicyclisch, sondern tricyclisch.

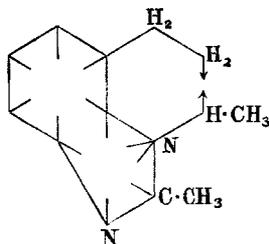
Ebenso sind Reissert's »Ketojuloline« nichts anderes als Pseudocarbostyryle mit alicyclischem Substituent und daher nicht bicyclisch, sondern tricyclisch (diese Berichte XXIII, 841).

³⁾ welches uns Dank der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Gerdeissen hier zur Verfügung stand.

Chloroform entzog der Emulsion die gesuchte Basis, welche sich auf Zusatz saurer Eisenchlorid- oder Bichromatlösungen sofort durch die äusserst intensive Rothfärbung als Orthodiamin zu erkennen gab.

Sie wurde ohne weitere Reinigung in das Imidazol übergeführt.

*α-Methyltetrahydro-peri-chinaldimidazol*¹⁾



Der Chloroformrückstand wurde mit Eisessig, einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die braune Lösung ward alsdann reichlich mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Ammoniak versetzt; die Anhydrobase schied sich in Gestalt weisser, aber noch harziger Flocken aus. Man schüttelte nun, ohne vorher zu filtriren, mit Chloroform aus und erhielt als Chloroformrückstand einen braun gefärbten Krystallbrei, welcher durch Aufstreichen auf Thon nahezu weiss wurde.

Zum Umkrystallisiren desselben eignet sich am besten Aether, weil die Substanz darin in der Kälte nicht ganz leicht löslich ist; bei rascher Ausscheidung nimmt sie die Gestalt feiner weisser Nadelchen an, bei langsamerer bildet sie prachtvolle, diamantglänzende, durch eine Hemidoma zugespitzte, flache Prismen. Aus Alkohol oder Chloroform krystallisirt sie erst dann, wenn der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist. In kochendem Wasser ist sie mässig leicht löslich, scheidet sich indess beim Erkalten meist in öliger Form ab. Aus erkaltendem Ligroïn — letzteres nimmt sie auch kochend nur schwierig auf — schießt sie in Gestalt stark glänzender, breiter Nadeln an. Der Schmelzpunkt ist 110°.

Die Substanz besitzt alle Charaktere eines Imidazols; sie ist eine äusserst beständige, starke, leicht in Säuren lösliche Basis, welche im Gegensatz zu ihrer Muttersubstanz — in saurer Lösung mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid versetzt — nicht die geringste Färbung zeigt.

I. 0.1663 g Substanz lieferten 0.4692 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

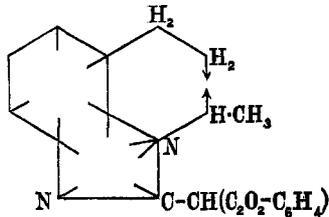
II. 0.1916 g Substanz lieferten 25.8 ccm Stickstoff, Barom. 723 mm, Temp. 9.5°.

¹⁾ Die Berechtigung der centrischen Imidazolformel mit fünfwerthigem Stickstoffatom wird später erörtert werden; s. a. diese Berichte XXIII, 1762.

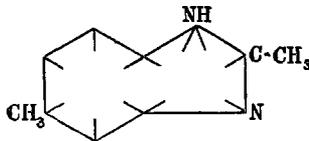
	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	77.41	76.95	—	>
H	7.52	7.54	—	>
N	15.04	—	15.36	>

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung nach kurzer Zeit in hübschen, orangerothern, glänzenden Prismen aus; dieselben lösen sich in heissem Wasser wesentlich leichter auf als in kaltem und können ohne irgendwelche Zersetzung daraus umkrystallisirt werden.

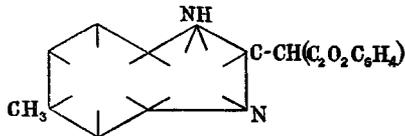
*Phtalon des α -Methyltetrahydro-*peri*-chinaldimidazols*



Die methylirten Imidazole des Benzols theilen, wie der Eine von uns demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Berlé zeigen wird, mit dem Chinaldin die Condensationsfähigkeit der Methylgruppe. So wird beispielsweise aus dem Imidazol des *m-p*-Tolyldiamins



ein dem gewöhnlichen Chinophtalon in chemischer wie physikalischer Beziehung entsprechendes Phtalon



erhalten.

Das α -Methyltetrahydro-*peri*-chinaldimidazol verhält sich nun auch der Einwirkung des Phtalsäureanhydrids gegenüber so, wie man es von einem Imidazol der Benzolreihe zu erwarten hat. Schmilzt man es mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid kurze Zeit über freier Flamme zusammen, so färbt es sich gelbroth und die erkaltete, harte, mit Wasser fein zerriebene und gründlich ausgekochte Schmelze giebt den gebildeten Farbstoff leicht an kochenden Eisessig ab, welcher ihn

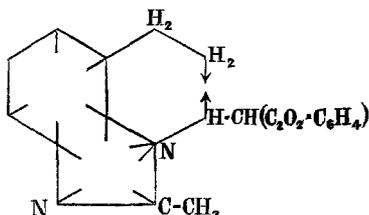
— eventuell nach Zusatz von etwas Wasser — beim Erkalten in undeutlich ausgebildeten, gelben Kryställchen absetzt.

0.1811 g — 100° trocken — gaben 14.4 ccm Stickstoff, Barom. 719 mm, Temp. 9°.

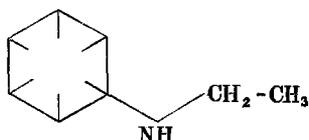
Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 8.86	9.01 pCt.

Das Phtalon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orange-gelber Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Beim Erhitzen sublimirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Alle diese Eigenschaften — ebenso wie seine Farbe, seine Löslichkeitsverhältnisse und seine Indifferenz gegen Agentien — hat es mit den bekannten Chinophtalonen gemeinsam.

Man könnte den Einwand erheben, dass sich bei der eben geschilderten Condensation die dem Chinaldin entstammende Methylgruppe, nicht aber diejenige des Imidazolkerns betheilige. Dem Phtalon würde dann die Formel

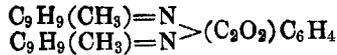


zu ertheilen sein. Darauf ist zu erwidern, dass Tetrahydrochinaldin und Chinaldin zwei ihrer chemischen Natur nach principiell verschiedene Körper sind — jenes ein Anilin, dieses ein Chinolin — und dass daher die Methylgruppe des Chinaldins ihre charakteristischen Eigenschaften — insbesondere die ausgeprägte Condensationsfähigkeit — bei dem Process der Tetrahydrirung einbüßen wird. Tetrahydrochinaldin dürfte also ebensowenig ein Phtalon zu liefern im Stande sein, wie das ihm functionell nahestehende Aethylanilin:



In der That konnten wir uns leicht von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugen, als wir Tetrahydrochinaldin — mit Hilfe der Acetylverbindung gereinigt und daher frei von Chinaldin — mit Phtalsäureanhydrid erhitzten. Ein dem Chinophtalon (welches wir unter denselben Bedingungen des Vergleichs halber darstellten) entsprechender Hydrofarbstoff war nicht zu isoliren; vielmehr hatte sich ein (nicht näher untersuchter) Körper gebildet, welcher leicht beim

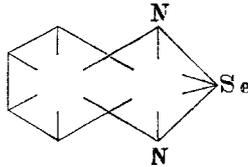
Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von Tetrahydrochinaldin zerlegt wird und seinem Bau nach dem Phtalanil entsprechen dürfte, wie es die Formel



veranschaulicht.

Es sei dem Einen von uns (Bamberger) gestattet, die hier gebotene Gelegenheit zu benutzen, um einem Missverständniss entgegenzutreten, welches seine centrischen Naphtalin- und Chinolinformeln kürzlich erfahren haben. Hr. Hinsberg sagt ¹⁾ in einer Abhandlung über Piaselenole:

»Das feste Zusammenhalten des Piaselenolringes würde durchaus nicht zu erklären sein, wenn man annehmen wollte, dass die vier im Innern des Ringes befindlichen Valenzen potentiell sind, denn in diesem Falle würde das Selenatom wieder nur an zwei Stickstoffatome gebunden sein



und müsste sich von diesen sehr leicht abtrennen lassen. Im Selenolring sind daher keine potentiellen Valenzen vorhanden; hierdurch wird das Vorhandensein derselben — eine analoge Constitution der tertiären Ringe vorausgesetzt — im Benzol und Naphtalin ebenfalls recht unwahrscheinlich gemacht.«

Aus dieser Bemerkung geht hervor, dass Hr. Hinsberg den Sinn der centrischen Formel missverstanden hat. Der Inhalt dieser Formel sagt über die Intensität der sogenannten potentiellen Valenzen gar nichts aus; die von Hrn. Hinsberg gezogenen Schlussfolgerungen sind daher — weil auf einer falschen Prämisse beruhend — unberechtigt. In der centrischen Formel ist nichts weiter enthalten als ein symbolischer Ausdruck der Ansicht, dass in den aromatischen Substanzen zweierlei — ihrem Zustand nach verschiedene — Arten von Valenzen vorhanden sind: actuelle, welche übereinstimmen mit denjenigen der Grubengasreihe, und potentielle, welche sich von diesen zwar unterscheiden, indess bei jeder Gleichgewichtsstörung, welche das »hexacentrische« System erfährt, in dieselben übergehen ²⁾. Ob und wie sich diese beiden Kategorien in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 51.

²⁾ Näheres Ann. Chem. Pharm. 257, 44—48.

Bezug auf ihre Anziehungsgrösse unterscheiden, darüber ist bisher gar keine Ansicht ausgesprochen worden. Jedenfalls ist die Verschiedenheit von sehr feiner Art, so dass dieselbe z. B. nach den neuesten Untersuchungen Brühl's refractometrisch garnicht nachweisbar ist ¹⁾).

Dass dem Begriff der potentiellen Valenz keine klare physikalische Vorstellung ²⁾ zu Grunde liegt, scheint mir kein Hinderniss zu sein, welches ihrer Einführung im Wege steht. Sie hat — zunächst wenigstens — ihre Aufgabe erfüllt, wenn sie der Annahme zum Ausdruck verhilft, dass neben dem gewöhnlichen Valenzzustand, wie er in der aliphatischen Reihe auftritt, noch ein zweiter existirt. Diese Annahme hat überdies den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass sie den Kampf zwischen den verschiedenen Benzolformeln ³⁾ zum Schweigen bringt, indem sie an die Gegenstandslosigkeit desselben erinnert. Das centrische Symbol ist die höhere Einheit, in welcher alle übrigen Formeln zusammengefasst sind.

328. Eug. Bamberger und P. Wulz: »Ueber Homologe des Tetrahydrochinolins«.

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

[IV. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Um den Gültigkeitsbereich des Hydrirungsgesetzes innerhalb der Chinolinreihe zu prüfen, haben wir eine Reihe von Homologen des Tetrahydrochinolins dargestellt und einer genaueren Untersuchung unterzogen. Das Resultat war das erwartete: die Herrschaft jenes Gesetzes hat sich für alle Substanzen, welche überhaupt Gegenstand der Prüfung waren, unbedingt nachweisen lassen. An der Hand desselben war es sogar möglich, in Bezug auf das Verhalten gewisser, bereits bekannter Benzolabkömmlinge neue Thatsachen vorherzusagen,

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie 7, 184, 185 und diese Berichte XXIII, 666. Nach v. Baeyer bedingen gerade die centrischen Valenzen vermöge des »inneren Druckes« die Beständigkeit des Ringsystems.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 206.

³⁾ resp. Pyridin-Naphtalin- und Chinolinformeln.