

428. Eug. Bamberger und Rudolf Müller: Ueber  
Oktohydrüre des  $\beta$ -Naphtochinolins.

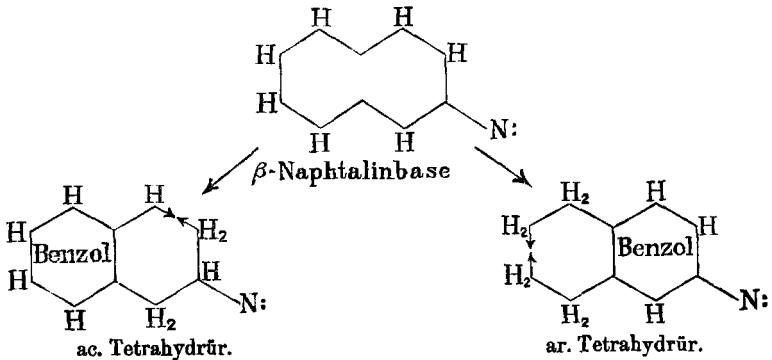
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie  
der Wissenschaft zu München.]

IX. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.

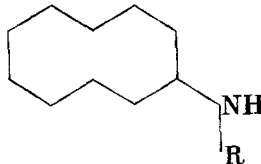
(Eingegangen am 1. August.)

In der vorangehenden Mittheilung (VIII) ist der Nachweis erbracht, dass Tetrahydro- $\beta$ -naphtochinolin (und ebenso das entsprechende Naphtochinaldin) die Functionen eines Alkyl- $\beta$ -Naphtylamins besitzt. Die Wirkungsart energischer Reductionsmittel auf diese Base sollte sich also auf Grund des Hydrirungsgesetzes bicyclischer Systeme <sup>1)</sup> voraussagen lassen.

Wir wissen aus früheren Mittheilungen <sup>2)</sup>, dass  $\beta$ -Naphtylamine — indem die Hydrirung theils in der substituirten, theils in der anderen Ringhälfte stattfindet — durch Natrium und Amylalkohol in ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Tetrahydrüre verwandelt werden.



Dementsprechend sollte also auch Tetrahydro- $\beta$ -naphtochinolin (gerade wie das früher beschriebene monoalkylirte  $\beta$ -Naphtylamin <sup>3)</sup>,



welches sein bicyclisches Analogon darstellt) unter gleichen Be-

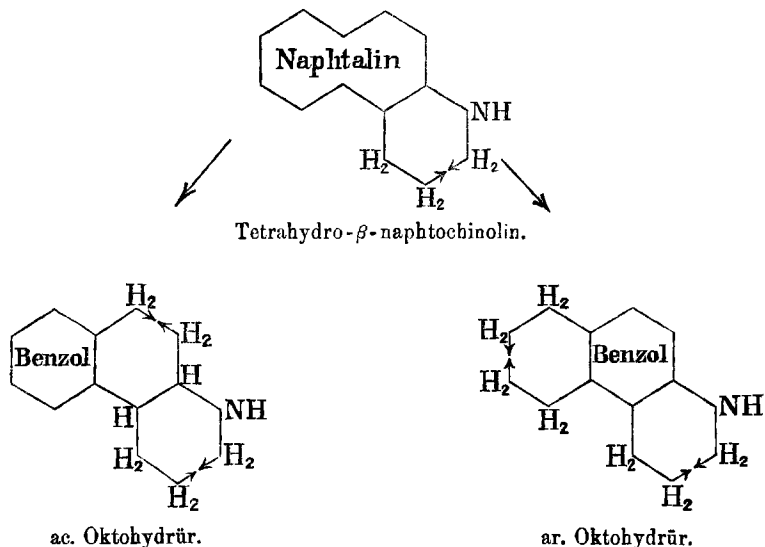
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 16, 20.

Diese Berichte XXIII, 1138 und XXIV, 2464.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 773, 1295 und XXIII, 876.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1295.

dingungen ein Gemisch von alicyclischem und aromatischem Oktohydrür liefern:



Der Versuch hat diese Voraussetzungen in jeder Beziehung gerechtfertigt.

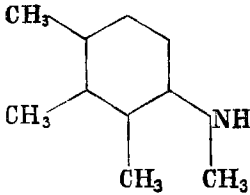
Die Gesetze, welche die Beziehung zwischen dem Ort der addirten Wasserstoffatome und der Stellung des Stickstoffatoms beherrschen, finden sich bei den beiden Tetrahydronaphtochinolin in derselben Weise wieder, wie wir sie früher bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminen<sup>1)</sup> kennen gelernt haben. Man könnte daher jene kleine Tabelle von Naphtalinbasen, welche in diesen Berichten XXII, p. 773 zusammengestellt ist, durch Hinzufügung der Tetrahydronaphtochinoline<sup>2)</sup> vervollständigen.

Die Eigenschaften der beiden Isomeren, welche bei der Reduktion des vierfach hydrirten  $\beta$ -Naphtochinolins entstehen, des aromatischen und des alicyclischen Octohydro- $\beta$ -naphtochinolins sind die vom Hydrirungsgesetz<sup>3)</sup> verlangten: nämlich diejenigen einer Anilinbeziehungswise Methylaminbase:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 773.

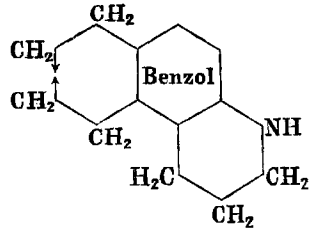
<sup>2)</sup> In Bezug auf das Verhalten des T.-H.- $\alpha$ -Naphtochinolins gegen energische Reductionsmittel, siehe VII. Mittheilung: »über Hydrochinoline«, diese Berichte XXIV, 2481. In dieser ist ein sinnentstellender Druckfehler: S. 2482, Zeile 16 von oben muss es statt »nur« heissen »und«.

<sup>3)</sup> V. Mittheilung: »über Hydrochinoline«, diese Berichte XXII, 2463.

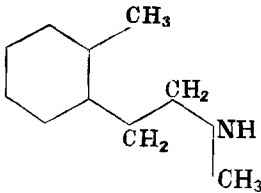


*o-m-p*-trimethylirtes  
Alkylanilin.

Analogon des

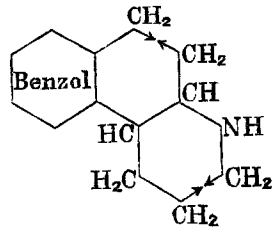


ar. Octohydro- $\beta$ -naphtochinolin.



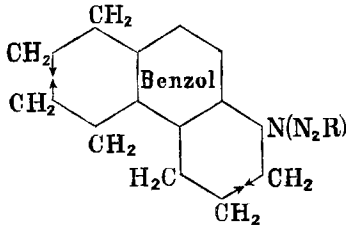
Methyl-*o*-tolubenzyl-  
methylamin.

Analogon des



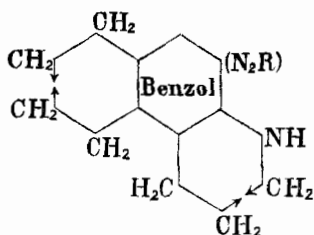
ac. Okt.-H.- $\beta$ -Naphtochinolin.

Das aromatische Oktohydrür, eine mässig starke Base, in Bezug auf Affinitätsgrösse von derselben Ordnung wie die Aniline, leicht nitrosierbar, leicht acetylierbar etc., verhält sich Diazoverbindungen gegenüber nach Art eines secundären Anilins: bei Ausschluss von Mineralsäuren wird das Imidwasserstoffatom ersetzt und es entsteht eine Diazoamidverbindung:

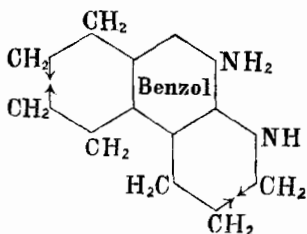


In salz- oder schwefelsaurer Lösung dagegen bildet sich ein Azofarbstoff<sup>1)</sup>, indem die Atomgruppe (N<sub>2</sub>R) die hier allein in Frage kommende Orthostellung aufsucht:

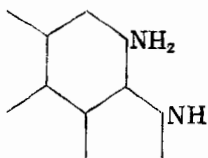
<sup>1)</sup> Die Untersuchung der Diazoamidverbindung, des Farbstoffs und seiner Spaltbase haben wir bei dem hier behandelten Oktohydrür des  $\beta$ -Naphtochinolins nur oberflächlich, gründlicher dagegen beim Oktohydrür des  $\beta$ -Naphtochinaldins, welches sich genau ebenso verhält und daher die gleiche Beweis



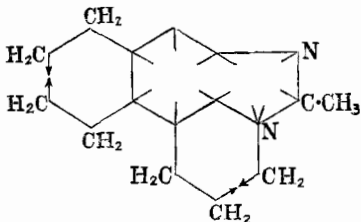
Beweis für diese Formel ist nicht allein die für Orthoazokörper<sup>1)</sup> charakteristische Grünfärbung, welche Mineralsäuren in den rothen Lösungen des Farbstoffs erzeugen, sondern vor allem das Verhalten der durch Reduction desselben entstehenden Base:



Denn dieser Körper, als dessen monocyclisches Analogon das tetrasubstituirte Orthophenyldiamin



zu betrachten ist, erweist sich durch sein Verhalten gegen kochenden Eisessig und durch seine Farbreactionen functionell unzweifelhaft als Orthodiamin des Benzols. Essigsäure verwandelt ihn in eine neue, ungleich beständigere Base, deren Auffassung als Imidazol

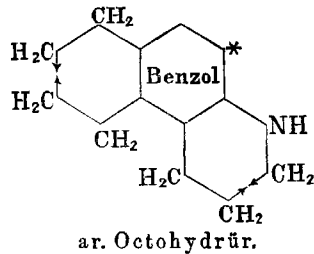
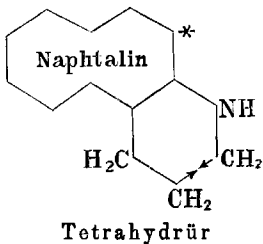


kraft besitzt, durchgeführt, lediglich deshalb, weil uns zufällig grössere Mengen des Naphtochinaldins zur Verfügung standen. Man suche deshalb die experimentellen Belege für obigen Text in der folgenden X. Mittheilung.

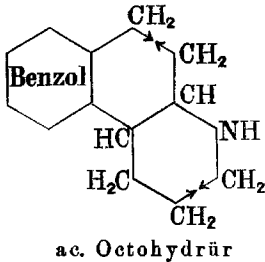
<sup>1)</sup> Nölting und Witt, diese Berichte XVII, 79.

die nothwendige Folge sowohl ihrer atomistischen Zusammensetzung als ihres gesammten Verhaltens ist.

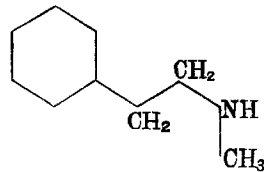
Dass das aromatische Oktohydro- $\beta$ -naphtochinolin gegenüber Diazosalzen die Eigenschaften einer Farbcomponente zeigt, das Tetrahydrür dagegen, aus welchem es hervorgegangen, dieselben vermissen<sup>1)</sup> lässt — beweist schlagender als alles Uebrige die mit der schrittweisen Reduction des  $\beta$ -Naphtochinolins Hand in Hand gehende Umwandlung erst in ein Naphtalin — dann in ein Benzolsystem. Das nämliche (in der Figur mit einem Stern versehene) Kohlenstoffatom, welches als Glied im Ringsystem des Tetrahydrürs der farbbildenden Diazogruppe den Eintritt verwehrt, nimmt diese Gruppe anstandslos auf, sobald es dem Kohlenstoffgerüst des Octohydrürs angehört; in jenem Falle untersteht es dem Kuppelungsgesetz der Naphtalinreihe, in diesem Falle demjenigen der Benzolreihe:



In seinen Functionen völlig verschieden vom aromatischen Oktohydrür des  $\beta$ -Naphtochinolins ist das alicyclisch Isomere. Wie in seiner Formel



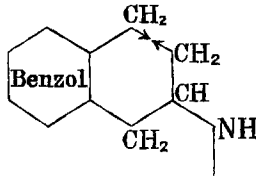
analog



angedeutet ist, zeigt es die Eigenschaften einer alicyclischen Methylaminbase: es zieht Kohlensäure an; bläut Lakmus; riecht basisch; bildet neutral reagierende Salze; combinirt sich mit Diazosalzen zu Diazoamidverbindungen, nicht aber zu Farbstoffen; ist nitrosirbar, aber schwieriger als die aromatischen Hydrobasen; giebt ein krystallinsirendes, gegen kochendes Wasser beständiges Nitrit etc.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 32; s. a. die vorangehende VIII. Mitth. über Hydrochinoline.

Derselben Kategorie organischer Basen wie dieses alicyclische Oktohydrür des  $\beta$ -Naphtochinolins gehören auch — man erinnere sich des Inhalts früherer Mittheilungen <sup>1)</sup> — die alicyclischen  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamine an:



ac.  $\beta$ -Tetrahydronaphtalinbase

welche bekanntlich alle durch einen bestimmten physiologischen Symptomencomplex <sup>2)</sup> charakterisirt sind. Interessant ist, dass diese constitutionelle Zusammengehörigkeit, deren Erkenntniss auf rein chemischem Wege gewonnen worden ist, nachträglich auch pharmakologisch festzustellen war — wieder ein Beweis, wie werthvoll das Studium physiologisch-chemischer Beziehungen für die chemische Forschung ist. Hr. Prof. Filehne, welcher die betreffenden Thierversuche auszuführen die Güte hatte, berichtet darüber:

»Das alicyclische Oktohydro- $\beta$ -naphtochinolin verhält sich dem entsprechenden  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin in den Hauptpunkten sehr ähnlich. Die Giftigkeit (gleicher Dosen) ist beim Chinolinkörper etwas grösser; einige Züge des Vergiftungsbildes sind wohl anders, im Allgemeinen handelt es sich aber nur um quantitative Unterschiede: z. B. die local-anaesthesirende Wirkung ist beim Naphtochinolin stärker ausgesprochen und sehr lange dauernd; die Pupillenwirkung ist im Wesentlichen die gleiche — etwas schwächer; die Temperatursteigerung ist sehr gering. Summa Summarum: Von Chinolinwirkung ist garnichts zu sehen, die Base ist pharmakologisch ein alicyclisches Hydro- $\beta$ -naphtylamin.«

*Alicyclisches Oktohydro- $\beta$ -naphtochinolin, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N.*

Es ist unnöthig, zum Zwecke der Oktohydrirung das Tetrahydrür zu isoliren. Man kann vielmehr  $\beta$ -Naphtochinolin direct der Behandlung mit Natrium und kochendem Amylalkohol unterwerfen. Es resultirt alsdann ein Gemenge von aromatischem und alicyclischem Oktohydrür, deren Quantitätsverhältniss von den Zufälligkeiten der

<sup>1)</sup> s. a. V. Mittheilung: »über Hydrochinoline«, diese Berichte XXIV, 2463 und den Anfang dieser Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 777.

Operation etwas abhängig ist; indess überwiegt unter allen Umständen der aromatische Bestandtheil erheblich. Man verfährt folgendermaassen:

Nachdem 10 g Base in der üblichen Weise mit 30 g Natrium und 250 g Amylalkohol in Reaction gebracht sind, wird die gelbgrün fluorescirende Amylalkoholschicht abgehoben, angesäuert und durch Destillation, welche zuletzt zweckmässig im Dampfstrom ausgeführt wird, vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird mit Natronlauge übergossen und die abgeschiedene Base der Reaktionsmasse durch Dampf entzogen; diese Operation, bei deren Beginn übrigens deutlicher Pyridingeruch bemerkbar wird, erfordert bei Verarbeitung von 50 g Naphtochinolin etwa 40 Stunden. Das Basengemenge erstarrt theilweise schon im Kühlrohr zu silberweissen Blättchen. Man sammelt es, indem man das angesäuerte Destillat hinreichend eindampft und nach Zusatz von Alkali erschöpfend ausäthert. Dieses Rohproduct, welches bei einem Druck von 80 mm vollständig zwischen 225—235° übergeht, zeigt intensiven Hyacinthengeruch, welcher durch basische Nebengerüche etwas verdeckt ist und keiner der absolut reinen Basen eigenthümlich ist. Es enthält neben den beiden Oktohydrüren in äusserst geringer Menge eine dritte Base<sup>1)</sup>, welche — in Ligroïn unlöslich — durch Auskochen mit diesem Lösungsmittel entfernt wird. Das Ligroïnfiltrat wird mit feuchter Kohlensäure zerlegt: die alicyclische Componente fällt als Carbonat in weissen Nadeln aus, die aromatische verbleibt in der Mutterlauge.

Diese Trennung ist indess keine durchgreifende. Dem kohlen-sauren Salze haften stets geringe Mengen der aromatischen Base an, welche durch Auswaschen mit Ligroïn nicht entfernt werden. Man muss daher die Ausfällung mit Kohlensäure öfters wiederholen oder aber — und das ist zweckmässiger — eine Behandlung mit salpetriger Säure nachfolgen lassen, welche in verdünnter Lösung und bei Zimmer-temperatur das alicyclische Product unberührt lässt, während es das aromatische augenblicklich in das zugehörige Nitrosamin überführt. Die Ausführung ergibt sich von selbst: man löst das Carbonat in verdünnter Säure, giebt etwas Natriumnitrit hinzu, entfernt das sich sofort emulsionsartig ausscheidende aromatische Nitrosoproduct durch Aether und versetzt die wässrige Schicht mit Natronlauge. Die sich ganz rein ausscheidende alicyclische Base wird mit wenig Wasser gewaschen, der geringe, im Filtrat verbleibende Rest in Aether gesammelt und der Rückstand dieser Lösung mit dem direct ausgefällten vereinigt.

Alicyclisches Oktohydro- $\beta$ -naphtochinolin ist in Wasser, besonders heissem, erheblich löslich und wird durch Natronlauge in krystallinischen,

<sup>1)</sup> Diese dritte Base, welche in Ligroïn nicht löslich ist, wurde nur bei einzelnen Darstellungen und auch dann nur in Spuren beobachtet. Sie giebt mit  $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  beim Kochen intensiv violettblaue Färbung.

weissen Flocken abgeschieden; versetzt man die wässrige Lösung mit Alkali bis zur eben beginnenden Trübung, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach kurzem Stehen mit prachtvollen, langen, seideglänzenden, stark verfilzten Nadeln. In den gebräuchlichen organischen Solventien — auch Ligroin — ist die Base leicht löslich; letzteres setzt sie in zolllangen, glasglänzenden Prismen ab, während aus ätherischer Lösung häufig dicke, charakteristische Knollen herauswachsen.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $91^{\circ}$ ; der Siedepunkt — mit einem Thermometer von bei  $70^{\circ}$  beginnender Theilung bestimmt — bei  $321^{\circ}$  (Barometerstand 727 mm). Der Geruch, welcher besonders beim Kochen der wässrigen Lösung bemerkbar wird, ist ebenso wie die Reaction basisch, aber sehr viel schwächer als bei den alicyclischen Hydronaphtylaminen. Dass die Base mit Wasserdampf flüchtig ist, geht aus ihrer Darstellungsweise hervor. — Die Ausbeute, auf das Gewicht des Naphtochinolin bezogen, beträgt nicht mehr als etwa 3 Procent.

Seinen Reactionen nach fügt sich das hydrirte Naphtochinolin in die Gruppe der alicyclischen Hydronaphtylamine ein. Kaliumbichromat und Schwefelsäure veranlassen — auch beim Kochen — nicht die geringste Färbung und sind daher ein geeignetes Mittel zum Nachweis geringer Mengen der isomeren, aromatischen Hydrobase. Eisenchlorid ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen färbt es die Lösung citronengelb. — Diazosalze geben keine Farbreactionen.

Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_{13}H_{13}N$ :

- I. 0.1370 g, exsiccator trocken, lieferten 0.57 g Kohlensäure und 0.1592 g Wasser.  
 II. 0.0957 g lieferten 0.0822 g Wasser (die Kohlenstoffbestimmung verunglückte).

	Ber. für $C_{13}H_{13}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	83.42	83.13	— pCt.
H	9.10	9.46	9.54 »

Die Base vereinigt sich mit starken Mineralsäuren zu schön krystallirenden Salzen von neutraler Reaction.

Das Chlorhydrat  $C_{13}H_{13}N, HCl$  löst sich leicht in Wasser und Alkohol; weniger leicht in Chloroform — aber auch darin beträchtlich, sehr schwer in Salzsäure. Bei freiwilliger Verdunstung setzt es sich in glasglänzenden, dicken Prismen des monoklinen Systems ab, welche bei  $252^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab:

0.2715 g gaben 0.1750 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_1 HCl$	Gefunden
Cl	15.88	15.92 pCt.

Das Chloroplatinat fällt in flimmernden, hellgelben Blättchen aus, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer, wesentlich leichter in heissem auflösen und bei langsamer Ausscheidung die Form atlas-



glänzender, gezackter, dünner Tafeln von goldgelber Farbe annehmen. Die Lösung ist auch beim Kochen beständig. Der Schmelzpunkt liegt bei  $250^{\circ}$ , doch beobachtet man bereits gegen  $240^{\circ}$  Schwärzung.

Das Nitrat ist wie die meisten alicyclischen Nitrate in kaltem Wasser nicht eben leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Prismen. Aus concentrirten Salzlösungen wird es durch Salpeter als Nadelbrei gefällt.

Das Nitrit fällt als krystallinischer Niederschlag beim Einleiten salpetriger Säure in eine trockene und gekühlte ätherische Lösung des Oktohydrürs. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in kurzen, dicken, glasglänzenden Prismen, welche zum Theil zu undurchsichtigen, parallelepipedischen Gebilden über- und nebeneinander gelagert sind. Es wird durch kochendes Wasser ebenso wenig wie durch kalte Mineralsäuren zerlegt. Schmelzpunkt  $238^{\circ}$ .

*Ac. Acetyloктоhydro-β-naphtochinolin*,  $C_{13}H_{16} = N - C_2H_3O$ ,

scheidet sich nach kurzem Stehen aus der gekochten und nach dem Erkalten mit Wasser versetzten Lösung des Oktohydrürs in Essigsäureanhydrid in eisblumenartigen Nadeln ab, welche in heissem Ligroin erheblich leichter löslich sind als in kaltem und daher gut daraus umkrystallisirt werden können. Sie setzen sich nur langsam — schneller, wenn man mit dem Glasstabe reibt — in stark lichtbrechenden, glasglänzenden Prismen ab. Kochendes Wasser nimmt sie ziemlich reichlich auf und setzt sie beim Erkalten in kleinen Nadelchen ab. Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sind vorzügliche Lösungsmittel. Natronlauge fällt sie aus wässriger Lösung in krystallinischen Flocken.

Sie schmelzen bei  $110.5^{\circ}$ , in Wasser suspendirt schon unter  $100^{\circ}$ .  
0.1258 g gaben 7.2 ccm Stickstoff, Barom. = 718 mm, Temp. =  $10^{\circ}$ .

Ber. für $C_{15}H_{19}NO$	Gefunden
N 6.22	6.46 pCt.

Die Acetylgruppe wird bei gelindem Erwärmen mit ganz verdünnter Säuren eliminirt. Die Chloroformlösung nimmt kein Brom additionell auf — ein Beweis für die Abwesenheit von Aethylenbindungen.

*Ac. Diazoamidooctohydro-β-naphtochinolin*,  $C_{13}H_{16} = N . N_2C_6H_5$ ,

scheidet sich beim Vermischen wässrig-alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle Diazobenzolchlorid, Natriumacetat und Octohydrür als grünlich gelbe, beim Reiben oder Schütteln zu fadenziehendem Harz von süßlichem Geruch erstarrende Emulsion ab.

Das Harz wird beim Anreiben mit Aether augenblicklich hart und krystallinisch. Ohne vorherige Filtration wird es mit Aether

ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als schnell erstarrendes Oel gewonnen. Man löst es in Alkohol, versetzt mit etwas Wasser, kocht mit Thierkohle auf und erhält nun die Diazoamidoverbindung durch Abkühlen in prachtvoll atlasglänzenden, silberweissen, platten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 95°. Bei schnellerem Erkalten gewinnt man naphthalin-ähnliche Blättchen. In den organischen Solventien ist sie leicht löslich.

Die Substanz zeigt alle typischen Eigenschaften der Diazoamidokörper. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren zerlegt sie sich in Stickstoff, Phenol und das ursprüngliche Oktohydrür.

In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, scheidet sie das in Aether kaum lösliche Pikrat in goldgelben, glänzenden Nadelchen ab, von welchen uns nicht mehr als 0.095 g zur Verfügung standen.

Dieselben lieferten 12 ccm Stickstoff, Temp. = 8°, Barom. = 725 mm.

Ber. für $C_{19}H_{21}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 16.10	14.54 pCt.

*Ac. Nitrosooktohydro- $\beta$ -naphthochinolin*,  $C_{13}H_{16} = N-NO$ .

Die Bildung dieser Substanz ist wie diejenige des ac. Nitrosoäthyl- $\beta$ -naphtylamins an die Einhaltung bestimmter Bedingungen geknüpft — im Gegensatz zum aromatischen Nitrosokörper (s. unten), welcher sich auch aus verdünntesten Lösungen in der Kälte sofort ausscheidet. Eine salzsaure Lösung der alicyclischen Base bleibt — mit der berechneten Menge Nitrit versetzt — auch nach mehrtägiger Einwirkung unverändert. Die Abscheidung des Nitrosamins erfordert eine gewisse Concentration und vor allem erhöhte Temperatur. Unter diesen Bedingungen fällt es als gelbliche, in der Kälte zu glänzenden Nadeln erstarrende Emulsion aus. Zur Erzielung einer schnellen Umsetzung verfährt man auf folgende Weise:

Man schliesst ein Molekül der Base, in überschüssiger Säure gelöst, zusammen mit einem Molekül Natriumnitrit, welches sich in einem besonderen Röhrchen befindet, ein, vereinigt nach dem Zerschmelzen den Inhalt durch Neigen der Röhre und erhitzt 5 Stunden auf 110—120°. Beim Erkalten findet man das Nitrosamin in glänzenden Nadeln abgeschieden; ein Theil der Base bleibt unangegriffen in der Lösung und kann leicht zurückgewonnen werden. Durch Ausäthern und Abdunsten erhält man den Nitrosokörper in prächtigen Rosetten.

Aether, Chloroform, Benzol und kochender Alkohol nehmen ihn spielend leicht auf; letzterer setzt ihn bei schnellem Erkalten in atlasglänzenden, flachen, sägeartig gezackten, silberweissen Tafeln, bei langsamerer Ausscheidung in sehr charakteristischen, kochsalzähnlich

schräffirten Platten von anscheinend quadratischem Querschnitt ab. Der Schmelzpunkt liegt bei  $122.5^{\circ}$ .

0.239 g gaben 30 ccm Stickstoff, Barom. = 715, Temp. =  $15^{\circ}$ .

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$	Gefunden
N	12.96	13.8 pCt.

Das Nitrosamin löst sich — bei der Affinitätsgrösse der Muttersubstanz nimmt das nicht Wunder — in concentrirten Mineralsäuren auf und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Bei successivem Zusatz von Phenol, Schwefelsäure und Alkalilauge tritt keine Farbreaction auf.

*Aromatisches Oktohydro- $\beta$ -naphthochinolin*,  $C_{13}H_{17}N$ ,

das Hauptproduct der Hydrirung, befindet sich in den Mutterlaugen des alicyclischen Carbonats und wird durch Abdestilliren des Ligoins und Umkrystallisiren bis zur Constanz des Schmelzpunktes erhalten.

Die Base ist mit hervorragendem Krystallisationsvermögen begabt. In der Regel erhält man glasglänzende, wasserhelle Prismen, deren Länge lediglich durch den Krystallisationsraum bedingt ist, bisweilen werden — und zwar durch langsames Abkühlen concentrirter Ligoïn-lösungen — zolldicke, schwach weingelbe, kürzere Prismen beobachtet, welche theilweise terrassenförmig übereinandergeschichtet waren, häufig aber auch in einzelnen, geradezu modellartig ausgebildeten Individuen auftraten, welche mono- oder wahrscheinlicher triklone Prismen mit schiefer Endfläche darstellen. Genauere krystallographische Bestimmung war Hrn. Professor Groth leider unmöglich, weil die Substanz, sobald sie aus der Lösung herausgenommen war, — offenbar in Folge entweichenden Krystall-Ligoins — innerhalb weniger Sekunden weiss und undurchsichtig wurde. Die von den luftempfindlichen Prismen abgegosene Mutterlauge erstarrte nach einigen Minuten zu einem Brei von seideglänzenden, centimeterlangen, dünnen, durchaus beständigen Nadeln, welche in allen übrigen Beziehungen mit den genannten Krystallen identisch waren und sich offenbar nur durch den fehlenden Gehalt an Krystall-Ligoïn von demselben unterscheiden.

Alkalien fällen die Base aus ihren Salzlösungen als krystallinischen Niederschlag, welcher von selbst in einigen Augenblicken die Form seideglänzender Nadeln annimmt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $60.5^{\circ}$ ; der Siedepunkt<sup>1)</sup> unter einem Druck von 727 mm bei  $325^{\circ}$ . Die geschmolzene Masse erstarrt zu breiten, flachen Nadeln von beträchtlicher Länge und schönem Perlmutterglanz.

<sup>1)</sup> Mit demselben Thermometer wie der der alicyclischen Base (s. o.) ermittelt.

Organische Solventien nehmen die Base sehr leicht auf; Wasser — selbst siedendes — schwierig; Natronlauge garnicht. Die Lösungen reagiren neutral.

Die reine Base riecht kaum, die rohe stark nach Hyacinthen.

Die Reactionen entsprechen denjenigen aromatisch hydrirter Naphtylamine. Eisenchlorid bewirkt in sauren Lösungen in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen eine anfangs gelbe, später braungrüne Färbung, dann Trübung und bei längerem Kochen Abscheidung rothbrauner Flocken. — Kaliumbichromat bringt in der schwefelsauren Lösung eine grünlich gelbe, bei anhaltendem Erhitzen in Rothbraun umschlagende Färbung hervor; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit. Wir bemerken ausdrücklich, dass diese Färbungen nicht blauviolett sein dürfen — was der Fall ist, wenn etwas von jener dritten Base beigemischt ist, welche zuweilen neben dem alicyclischen und aromatischen Oktohydrür beobachtet wurde. Die geringsten Spuren derselben, welche weder durch Analyse, noch durch Schmelzpunktsbestimmung erkannt werden können, verrathen sich durch den Farbenton der Bichromatreaction, — selbst dann, wenn dieselben durch Eisenchlorid nicht mehr angezeigt werden.

Das aromatische Oktohydrür besitzt auch die reducirenden Eigenschaften aromatischer Hydrüre. Alkoholisches Silbernitrat wird in wenigen Augenblicken zu Metall reducirt, ebenso Platinchlorid beim Erwärmen.

Endlich fehlt der Base auch nicht die Fähigkeit, sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen zu vereinigen. Der mit *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehende ist dunkel bordeauxroth. Wir haben von eingehender Untersuchung desselben Abstand nehmen dürfen, da der homologe Farbstoff, welcher aus dem entsprechenden Hydronaphtochinaldin auf gleiche Weise entsteht, genauer studirt worden ist. Es sei daher auf die nachfolgende Abhandlung über Oktohydrüre des  $\beta$ -Naphtochinaldins verwiesen.

Die Elementaranalyse der Hydrobase beweist ihre Isomerie mit dem alicyclischen Oktohydrür.

- I. 0.1436 g lieferten 0.4401 g Kohlensäure und 0.122 g Wasser.  
 II. 0.2344 g lieferten 0.717 g Kohlensäure und 0.1969 g Wasser.  
 III. 0.1563 g lieferten 0.1295 Wasser.

Ber. für $C_{13}H_{13}N$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 83.42	83.58	83.41	—	
H 9.10	9.43	9.39	9.14	»

Die Mineralsalze des aromatischen Hydronaphtochinolins reagiren sauer und sind leicht in Wasser löslich.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{13}N, HCl$ , welches auch von Alkohol und Chloroform — von letzterem wesentlich leichter als das alicyclische

Isomere — aufgenommen wird, scheidet sich in atlasglänzenden, silberweissen Blättern oder glasglänzenden, langen Prismen ab, welche in Büscheln von einem Centrum ausstrahlen. Salzsäure fällt es aus wässriger Lösung in flachen breiten Nadeln. Es schmilzt bei 219°, sintert aber bereits bei 214°.

0.10725 g lieferten 0.07 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{13}N, HCl$	Gefunden
Cl 15.88	16.14 pCt.

Das Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , scheidet sich momentan in helleigelben, stark glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 178° ab, welche sich beim Erwärmen sofort durch Metallabscheidung schwärzen.

0.09175 g verloren 0.0045 g Wasser bei 120°.

Ber. für 2 $H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.39	4.75 pCt.

0.0845 g entwässertes Salz lieferten 0.021 g Platin.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.80	24.85 pCt.

*ar. Acetyloktohydro- $\beta$ -naphtochinolin*,  $C_{13}H_{16} = N-C_2H_3O$ ,

mit Hilfe von Essigsäureanhydrid auf kochendem Wasserbade bereitet, scheidet sich als schweres Oel am Boden ab und erstarrt selbst bei Winterkälte nur langsam, da es ausgesprochene Neigung zum Uberschmelzen besitzt. Berührung mit einem Krystalsplitter verwandelt dasselbe momentan in einen Brei glänzender Nadeln.

Es krystallisiert in atlasglänzenden Blättchen oder flachen, silberweissen Prismen vom Schmelzpunkt 68.5—69°; aus Chloroform scheidet es sich in eisblumenartigen Gebilden ab. Alle organischen Solventien — auch Ligroin — nehmen es leicht, schwierig dagegen Wasser auf.

Es absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung kein Brom, denn es hinterließ beim Verdunsten des Lösungsmittels in den nämlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 68.5—69°.

0.1245 g lieferten 7 ccm Stickstoff, Barom. = 718 mm, Temp. = 9°.

Ber. für $C_{13}H_{12}N \cdot C_2H_3O$	Gefunden
N 6.22	6.38 pCt.

*ar. Nitrosooktohydro- $\beta$ -naphtochinolin*,  $C_{13}H_{16} = N(NO)$ ,

wird aus den sauren Lösungen der Base auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit augenblicklich in Form einer milchigen, beim Schütteln zu strohgelben, feinen Nadelchen erstarrenden Trübung abgesondert. Alkohol, welcher in der Hitze sehr viel mehr aufnimmt als in der Kälte, setzt sie bei langsamer Abkühlung in langgestreckten, parallel aneinander gereihten flachen Tafeln von strohgelber Farbe ab.

Durch sehr allmähliches Verdunsten entstehen kurze, dicke, glasglänzende Prismen, welche Hr. Dr. Muthmann folgendermassen charakterisirt hat:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

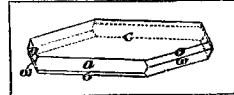
$$a : b : c = 2.4245 : 1 : 2.75495 \quad - \beta = 85^{\circ} 0'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} o P; \quad a = \{100\} \infty P \infty; \quad o = \{111\} - P; \quad \omega = \{\bar{1}11\} + P; \\ \sigma = \{\bar{2}01\} + 2 P \infty.$$

Tafeln nach der Basis;  $\{\bar{2}01\}$  tritt immer nur ganz schmal auf.

	Gemessen	Berechnet
$c : o = (001) : (111)$	*69° 41'	—
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	*73° 7'	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	*42° 30'	—
$a : c = (100) : (001)$	84° 51'	85° 0'
$a : o = (100) : (111)$	67° 14'	67° 16'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	120° 25'	120° 13'
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	124° 20'	124° 24'
$c : \sigma = (001) : (\bar{2}01)$	70° 23'	70° 29'
$\omega : \sigma = (\bar{1}11) : (\bar{2}01)$	63° 57'	64° 11'



Farbe blassgelb; die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Durch die Basis tritt unter einem Winkel von etwa 15° eine Bisectrix, wahrscheinlich die spitze, aus, doch sieht man im Polarisationsinstrument die Axen nicht mehr im Gesichtsfeld.

Muthmann. 27. Januar 1889.«

Das Nitrosamin schmilzt bei 106°. Die Liebermann'sche Reaction tritt in typischer Weise auf.

0.1823 g gaben 21.3 cem Stickstoff, Barom. = 722 mm, Temp. = 10°.

Ber für  $C_{13}H_{26}N_2O$

N 12.96

Gefunden

13.28 pCt.

Durch Oxydation des aromatischen Oktohydro- $\beta$ -naphthochinolins mit Kaliumpermanganat entsteht eine in braunrothen Flocken ausfallende, in getrocknetem Zustande wie Caput mortuum aussehende Säure, über welche man Näheres an anderem Orte<sup>1)</sup> findet. Sie scheint eine Chinoncarbonsäure zu sein.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation von C. Goldschmidt, München 1890.