

429. Eug. Bamberger und L. Strasser: Ueber Oktohydrüre des  $\beta$ -Naphtochinaldins.

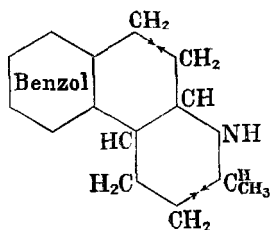
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

X. Mittheilung über hydrirte Chinoline.

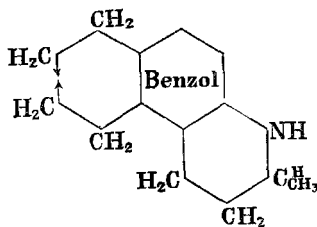
(Eingegangen am 1. August.)

Tetrahydro- $\beta$ -naphtochinaldin zeigt im Verhalten gegen Natrium und kochenden Amylalkohol eine derartige Uebereinstimmung mit dem homologen Hydro- $\beta$ -naphtochinolin<sup>1)</sup>, dass wir uns mit wenigen kurzen Angaben begnügen dürfen. Nur auf den vom aromatischen Oktohydrür derivirenden Farbstoff und seine Spaltungsproducte wird etwas näher einzugehen sein, weil die analogen Substanzen in der Naphtochinolinreihe aus zufälligen Gründen<sup>2)</sup> nicht so eingehend studirt werden konnten wie in der Chinaldinreihe. Wir bitten daher diesen Theil der vorliegenden Mittheilung als Ergänzung der vorhergehenden aufzunehmen.

Die Isolirung des Tetrahydrürs ist hier ebenso unnöthig wie beim Naphtochinolin. Man behandelt  $\beta$ -Naphtochinaldin (12 g) mit Natrium (32 g) und kochendem Amylalkohol (350 g zum Schluss nochmals 150 g) und erhält ein Gemenge von alicyclischem und aromatischem Oktohydrür



ac. Oktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin



ar. Oktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin

in welchem der Betrag an ersterem verschwindend klein ist. Die Aufarbeitung<sup>3)</sup> entspricht genau den beim  $\beta$ -Naphtochinolin gemachten Angaben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> s. die vorhergehende IX. Mittheilung.

<sup>2)</sup> Es standen uns von  $\beta$ -Naphtochinaldin grössere Mengen zur Verfügung als von  $\beta$ -Naphtochinolin.

<sup>3)</sup> Näheres in der Inaug.-Dissert. von Ludwig Straesser, München, 1890.

*Aromatisches Oktohydro- $\beta$ -naphthochinaldin,  $C_{14}H_{19}N$ ,*

krystallisirt aus Ligroin in glasglänzenden farblosen Prismen, aus verdünntem Alkohol in glimmerartigen Blättchen vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ . In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist es auch in der Kälte leicht löslich, in Ligroin schwieriger — aber beim Siedepunkt auch recht leicht — in Wasser ziemlich wenig und garnicht in Alkalien. Mit Wasserdämpfen ist es langsam flüchtig.

Es besitzt reducirende Eigenschaften; die alkoholische Lösung nimmt, mit Silbernitrat versetzt, eine intermediäre blaue Farbe an und scheidet dann metallisches Silber ab. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats beim Erwärmen eine gelbe, dann hellbraune, schliesslich schmutzig rothbraune Färbung; gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung rothbrauner Flocken. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen nach einigem Stehen eine schmutzig gelbbraune Farbe und Trübung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit rothbraun und klar.

I. 0.3628 g gaben — exsiccator trocken — 0.3105 g Kohlensäure und 1.1088 g Wasser.

II. 0.2811 g gaben 18.6 ccm Stickstoff, Barom. = 714 mm, Temp. =  $18^{\circ}$ .

	Ber. für $C_{14}H_{19}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	83.58	83.38	— pCt.
H	9.45	9.51	— »
N	6.97	—	7.17 »

Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{19}N, HCl$ , in heissem Wasser beträchtlich leichter wie in kaltem, schwer in Salzsäure und ziemlich leicht in Alkohol löslich, krystallisirt in weissen, glänzenden, federförmigen Krystallen von F. P.  $210^{\circ}$ , welche saure Reaction besitzen.

0.2100 g lieferten 0.1298 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{14}H_{20}NCl$	Gefunden
Cl	14.94	15.28 pCt.

Ferrocyanalium bringt einen gelblich weissen, beim Schütteln krystallisirenden Niederschlag hervor.

Platinchlorid scheidet gelbe Nadeln eines Chloroplatinats ab, welches sich beim Kochen der Lösung in Folge von Platinbildung schwärzt.

Das Sulfat ist ausserordentlich leicht löslich.

Das Nitrat  $C_{14}H_{19}N, HNO_3$  in Wasser und verdünnter Salpetersäure in der Kälte schwer, beim Kochen leicht löslich, krystallisirt in glänzend weissen Nadeln, welche bei  $170^{\circ}$  schmelzen, aber schon  $10^{\circ}$  vorher unter Bräunung zusammensintern.

0.3460 g gaben 34.4 ccm Stickstoff, Temp. =  $16^{\circ}$ , Barom. = 714 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_3$	Gefunden
N	10.60	10.88 pCt.

*Ar. Nitrosooktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin*,  $C_{14}H_{18} = N - NO$ ,

— ein öliges, schnell erstarrender Niederschlag — bildet strohgelbe, glänzende Nadeln von F. P. 86°. Es löst sich in Aether, Benzol, Chloroform leicht, ebenso in kochendem Alkohol, wesentlich schwieriger in kaltem und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

0.2614 g gaben 30 ccm Stickstoff, Barom. = 712 mm, Temp. = 17°.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 12.17	12.46 pCt.

*Ar. Acetyloktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin*,  $C_{14}H_{18} = N - C_2H_3O$ ,

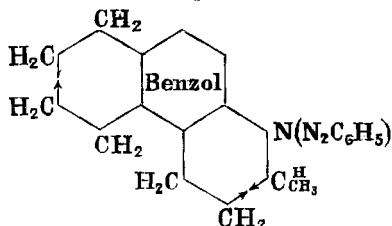
bildet — aus Ligroin umkrystallisirt — worin es kochend sehr viel mehr als in der Kälte löslich ist, strahlen- und warzenförmig gruppirte glänzende Nadeln vom F. P. 92°. In organischen Solventien ist es leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

0.2280 g gaben 3 ccm Stickstoff, Temp. = 16°, Barom. = 713 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{21}NO$	Gefunden
N 5.76	6.23 pCt.

Die Chloroformlösung absorbiert kein Brom in der Kälte. Die Substanz enthält also keine Aethylenbindungen.

*Diazoamido-ar. oktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin*



Aromatisches Oktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin zeigt Diazoverbindungen gegenüber — der obigen Formel entsprechend — das Verhalten eines alkylirten Anilins. Sorgt man für Abwesenheit freier Mineralsäuren, so findet die Substitution (wenigstens vorzugsweise) in der Seitenkette<sup>1)</sup> statt und es entstehen Diazoamidokörper; im anderen Falle (s. unten) tritt die Diazogruppe in das Ringsystem ein und es bilden sich Farbstoffe.

Die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz erhält man daher auf folgende Weise:

0.5 g aromatisches  $\alpha$ -Oktohydrür werden in stark verdünntem Alkohol gelöst, mit 1—1½ g wasserfreiem Natriumacetat und darauf mit einer Diazobenzolchloridlösung versetzt, zu deren Bereitung 2 g

<sup>1)</sup> Wir bezeichnen das alicyclische System als Seitenkette, welche es ja seinen Functionen nach ist.

Anilin, 5 g Salzsäure (38 pCt.) und 1.6 g Natriumnitrit dienen. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich momentan in gelben Flocken ab. Man sammelt sie in Aether und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein — in Folge geringer Farbstoffbildung — roth gefärbtes Oel, welches beim Verreiben mit Ligroin sofort krystallinisch erstarrt und durch Krystallisation aus kochendem Sprit oder zweckmässiger Ligroin leicht rein zu erhalten ist.

Die Diazoamidoverbindung bildet — aus langsam verdunstendem Petroläther krystallisirend — schwach gelbe, herrliche, glasglänzende, dicke Prismen von tafelförmiger Ausbildung, welche ähnliche Schraffirung wie Kochsalz zeigen. Hr. Professor Haushofer, welcher die Güte hatte, dieselben krystallographisch zu untersuchen, berichtet darüber:

Diazoamidooktohydro- $\beta$ -ar. naphtochinaldin.

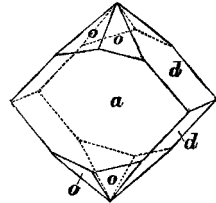
Krystalssystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.8037 : 1 : 0.5600.$$

Kleine, in der Regel sehr unvollkommen ausgebildete Krystalle von der Farbe des Kaliumplatinchlorids.

Beobachtete Formen:

$$2P \infty (021) = d, P(111) = 0.$$



Die mit  $a$  bezeichnete Fläche gehört einem tonnenförmig gewölbten Flächencomplex an, welcher keine Messungen gestattetete.

	Gemessen	Berechnet
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$*130^{\circ} 38'$	—
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$*117^{\circ} 24'$	—
$d : d = 021 : 0\bar{2}1 =$	$83^{\circ} 34'$	$83^{\circ} 32'$

Von den optischen Eigenschaften konnte nur constatirt werden, dass die Auslöschungsrichtungen auf den Flächen  $d$  parallel und senkrecht zur Kante  $dd$  liegen.

Die Substanz ist in Ligroin leicht löslich — bei Siedetemperatur noch erheblich mehr als in der Kälte; ähnlich wirkt Alkohol, welcher sie in glasglänzenden kleinen Prismen absetzt. In Aether, Chloroform, Benzol ist sie ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daher erst, wenn diese Solventien fast ganz verdunstet sind. Sie schmilzt bei  $97.5-98^{\circ}$ .

Beim Kochen mit Mineralsäuren erleidet sie die typische Spaltung:



Beim Erhitzen, ferner gegen Resorcin,  $\alpha$ -Naphtylamin etc. zeigt sie das charakteristische Verhalten der Diazoamidverbindungen.

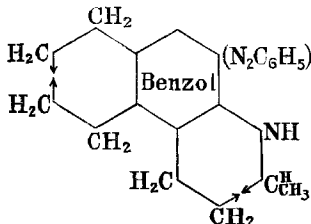
In alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt, färbt sie sich nicht, denn die Bedingung der Umlagerungsfähigkeit zu dem isomeren Azofarbstoff — Zugänglichkeit der Parastellung — ist nicht erfüllt.

0.1391 g gaben 17.4 ccm bei Barom. = 721 mm und Temp. = 13°.

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

Gefunden  
14.01 pCt.

*Phenylazo-ar. oktohydro- $\beta$ -naphthochinaldin,*



entsteht wie die eben beschriebene Diazoamidverbindung, wenn man den Zusatz von Natriumacetat unterlässt.

Eine verdünnt alkoholische Lösung des Chlorhydrats wurde unter Kühlung mit der berechneten Menge krystallisirten Diazobenzolnitrats versetzt. Der Farbstoff fällt sofort in dunkelrothen, sich harzig zusammenballenden Massen aus. Man entfernt ihn möglichst schnell aus der Lösung, zerreibt ihn mit wenig Alkohol, saugt ihn ab und zerdrückt ihn auf porösem Porzellan; auf diese Weise beugt man der sonst leicht erfolgenden Verharzung vor und erhält ihn in Form eines scharlachrothen, trocknen, krystallinischen Pulvers, welches unter dem Druck des Pistills einen rothen Strich mit grünem Reflex zeigt und nun ohne alle Zersetzungsgefahr aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man gewinnt durch Abkühlung herrliche, diamantglänzende, dunkelrubinrothe, wohlausgebildete Prismen von grünem, bronzartigem Oberflächenschimmer.

Der Farbstoff löst sich mit dunkel himbeerrother Farbe in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten grossentheils wieder ab. Von Eisessig, Aether, Chloroform wird er spielend aufgenommen, von Wasser garnicht.

Seine rothen Lösungen werden auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure prachtvoll smaragdgrün gefärbt — eine für Orthofarbstoffe charakteristische Reaction<sup>1)</sup> —; setzt man zu dieser, das Salz des Farbstoffs enthaltenden, grünen Lösung (z. B. in Alkohol) Wasser, so scheidet sich der freie, rothe Farbstoff aus und zwar in

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

so fein vertheiltem Zustand, dass die Flüssigkeit rosa und gelbgrün fluorescirend — ähnlich wie eine Rhodaminlösung — erscheint.

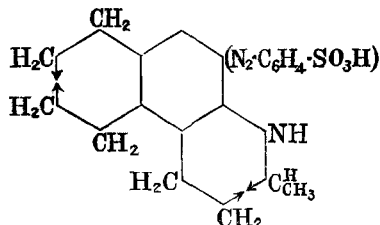
Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit himbeerrother Farbe auf; setzt man zu dieser Lösung wenig Wasser hinzu, so wird sie prachtvoll smaragdgrün, durch mehr Wasser aber in Folge der Abscheidung des Farbstoffs rosa und scheinbar fluorescirend (s. oben).

0.0971 g des Farbstoffs gaben, exsiccator-trocken, 12.3 ccm Stickstoff bei Barom. = 715 mm und Temp. = 7°.

Ber. für $C_{20}H_{23}N_3$	Gefunden
N 14.43	14.44 pCt.

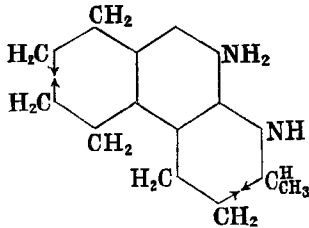
Um die Orthonatur der vom ar. Oktohydro- $\beta$ -naphthochinaldin derivirenden Azofarbstoffe noch sicherer als durch Farbreactionen zu erweisen, haben wir die Sulfosäure der Phenylazoverbindung dargestellt und durch Reductionsmittel in ihre Spaltungsstücke zerlegt.

*Sulfophenylazo-ar. oktohydro- $\beta$ -naphthochinaldin,*



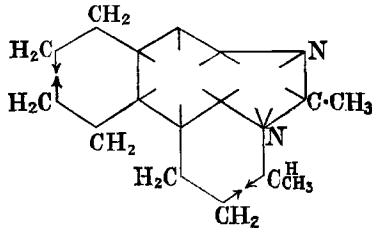
1 g Oktohydrür wurde in 1 g 40procentiger Salzsäure und 40 g Wasser gelöst und allmählich unter Kühlung mit 0.9 g fein verriebener und in 30 g Wasser suspendirter *p*-Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich violettroth — je länger sie steht, um so intensiver — und nach kurzer Zeit findet man den Farbstoff in dunkelrothen, stark verharzten Flocken abgeschieden. Bei längerem Stehen gehen dieselben freiwillig in krystallinischen Zustand über und werden hart und spröde. Filtrirt man sie nach 6—8 Stunden von der dunkelgefärbten, in Folge geringer Gasentwicklung mit blasigem Schaum bedeckten Mutterlauge ab, so stellen sie nach dem Auswaschen und Trocknen ein grünschwarzes, krystallinisches Pulver von rothem Strich dar, welches sich in Alkohol und Wasser — wenn auch schwierig — mit tief himbeerrother, in Alkalien mit dunkelbordeauxrother Farbe auflöst. Das Natriumsalz wird in tief roth gefärbten Flocken durch Chlornatrium ausgesalzen und verwandelt sich bei längerem Stehen in flimmernde Blättchen von grünem Oberflächenschimmer.

Die rothe Lösung der Säure wird auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure grünbraun; durch Natriumacetat wird die ursprüngliche Farbe wiederhergestellt.

*Orthoamido-ar. oktohydro-β-naphtochinaldin,*

Beim Kochen der alkalischen Lösung der Farbsäure mit Zinkstaub wird die dunkle Bordeauxfarbe bald durch eine hellgelbe ersetzt, welche sich auch bei fortgesetzten Reduktionsversuchen nicht weiter verändert.

Der erkalteten Flüssigkeit wurde die in der Ueberschrift bezeichnete Spaltbase durch wiederholtes Ausäthern entzogen. Der Aetherrückstand verrieth sich schon durch die intensiven Rothfärbungen, welche Eisenchlorid oder Kaliumbichromat auch bei starker Verdünnung in seinen sauren Lösungen erzeugten, als Orthodiamin des Benzols. Um dies sicher darzuthun, wurde er ohne vorhergehende Reinigung durch Kochen mit Eisessig in das Imidazol,

*α-Methyl-ar. oktohydro-β-naphtochinaldimidazol*

übergeführt. Wie in früheren Fällen ward auch diesmal ein wenig Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die erkaltete Lösung übersättigte man, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung nichtbasischer Producte wiederholt ausgeäthert war, mit Natronlauge. Das sich sofort ausscheidende Imidazol wurde ohne vorgehende Filtration in Aether aufgenommen und durch Salzsäuregas unter Kühlung als Chlorhydrat abgeschieden. Dieses Salz — in unreinem Zustand an der Luft schnell verschmierend — wird möglichst rasch in alkoholische Lösung gebracht und durch Verdunstung des Lösungsmittels — eventuell ist durch etwas Aether nachzuhelfen — in hübschen glasglänzenden Prismen erhalten, welche durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen farblos werden. Sie schmelzen constant bei 262° unter Zersetzung und zeigen die Zusammensetzung der salzsauren Anhydrobase.

I. 0.1630 g gaben 0.0838 g Chlorsilber.

II. 0.1376 g gaben 13.1 ccm Stickstoff, Barometerstand = 719 mm, Temperatur = 13°.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	pCt.
Cl	12.84	12.72	—	
N	10.13	—	10.63	»

Das Imidazol zeigt die typischen Eigenschaften dieser Körperklasse; es ist eine sehr beständige, leicht in Säuren lösliche Base, deren saure Lösungen nicht die geringsten Färbungen mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat geben und der jedwedes Reduktionsvermögen abgeht.

Das Chromat scheidet sich auf Zusatz von saurem, chromsaurem Kali zu den sauren Lösungen des Imidazols als gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich ist.

Das Pikrat bildet schwefelgelbe Flocken, welche von kaltem Wasser fast garnicht, von kochendem mässig leicht aufgenommen werden.

*Alicyclisches Oktohydro- $\beta$ -naphtochinaldin, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N,*

begleitet das aromatische Isomere in so geringer Menge <sup>1)</sup>, dass wir uns auf folgende Angaben beschränken müssen: Es krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, ist in den üblichen organischen Solventien leicht, in Wasser ziemlich schwer, in Natronlauge fast garnicht löslich, reagirt stark alkalisch und verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

Es besitzt keine reducirenden Eigenschaften und zeigt gegen Eisenchlorid und Kaliumbichromat das Verhalten der alicyclischen Basen.

Das Chlorhydrat, in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich, bildet atlasglänzende, silberweisse Blättchen und reagirt neutral.

Das Chlorplatinat scheidet sich in orangerothern, flachen Nadeln aus, welche gegen kochendes Wasser vollkommen beständig sind.

Das Pikrat bildet gelbe, krystallinische, in der Hitze leicht lösliche Flocken.

Im Uebrigen entsprechen die Eigenschaften der Basen in jeder Beziehung denen des alicyclischen Oktohydro- $\beta$ -naphtochinolin.

Hrn. Dr. Wulz, welcher uns bei der Untersuchung des zuletzt erwähnten Farbstoffs auf das Erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir herzlichen Dank.

<sup>1)</sup> Bei einer Darstellung wurden nicht mehr als Spuren erhalten.