

342. A. Windaus: Über einige Derivate des *ac.*-Tetrahydro- β -naphthylamins.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 2. September 1924.)

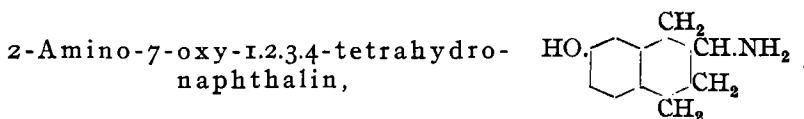
Beim Abbau des Colchicins sind Derivate eines partiell hydrierten β -Naphthylamins erhalten worden, die in dem hydrierten Ringe die Aminogruppe, in dem aromatischen Ringe Methoxygruppen enthalten¹⁾. Dieser Befund hat unser Interesse dem *ac.* Tetrahydro- β -naphthylamin zugewendet, das nach den Untersuchungen Filehnes²⁾, sowie Cloettas und seiner Mitarbeiter³⁾ eine pharmakologisch wichtige Verbindung ist. Wir haben darum die Synthese einiger Derivate dieser Base durchgeführt, die in dem aromatischen Ringe substituiert sind. Soweit uns bekannt, sind solche Stoffe noch nicht dargestellt worden.

I. Derivate des 2-Amino-7-oxy-naphthalins.

(Experimentell bearbeitet von O. Dalmer und H. Schreiterer.)

Bei der Reduktion des 2-Amino-7-oxy-naphthalins mit Natrium und Amylalkohol erhält man das 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin und das 2-Amino-7-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, von denen nur das erste in verd. Natronlauge löslich ist und sich so von dem in Alkalien unlöslichen 2-Amino-7-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin abtrennen läßt. Als Nebenprodukt entsteht — augenscheinlich durch Wasserabspaltung aus der aromatischen Base — ein *ar.*-2-Amino-dihydro-naphthalin.

Bei der Darstellung wurde folgendermaßen verfahren: 20 g 2.7-Amino-oxy-naphthalin wurden in 400 ccm wasserfreiem Amylalkohol unter Erwärmen gelöst; zu der siedenden Lösung wurden allmählich 40 g Natrium hinzugegeben; nach Verlauf von 4 Stdn., als alles Natrium gelöst war, wurde das noch heiße Reaktionsgemisch vorsichtig in das gleiche Volum kalten Wassers gegossen und das Ganze kräftig umgeschüttelt. Von den zwei sich bildenden Flüssigkeitsschichten enthält die untere wäßrig-alkalische das 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, die amylnalkoholische das 2-Amino-7-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, das weiter unten beschrieben wird.



Die wäßrig-alkalische Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und lieferte hierbei eine kleine Menge eines harzigen, dunkelgefärbten Niederschlags, der beseitigt wurde; die salzsaure Lösung wurde dann auf dem Wasserbad völlig zur Trockne eingedampft und der feingepulverte Rückstand 3 Stdn. mit absol. Alkohol extrahiert; die braune, alkohol. Lösung wurde wieder zur Trockne eingedampft und der Rückstand 4-mal mit je 25 ccm Aceton verrieben. Das Aceton löste gefärbte Verunreinigungen heraus; die Hauptmenge des Materials, die eine helle Farbe angenommen hatte, wurde in 100 ccm warmem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung tropfenweise mit konz.

¹⁾ A. 430, 68 [1924]. ²⁾ B. 22, 777 [1889].

³⁾ A. Pth. 73, 398 [1913], 98, 198 [1923].

Ammoniak versetzt. Zunächst fiel noch ein wenig Harz aus, auf weiteren Zusatz von Ammoniak schied sich dann die gesuchte Base krystallin ab; sie wurde abfiltriert, ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet, Ausbeute 5 g. Das 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 168,5°; es ist leicht löslich in Alkohol, schwerlöslich in Wasser und Äther. Als Phenol löst es sich leicht in Natronlauge, es ist ziemlich licht- und luftbeständig.

0.1667 g Subst.: 0.4499 g CO₂, 0.1145 g H₂O. — 0.2506 g Subst.: 19 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1972 g Subst.: 14.7 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₀H₁₈ON. Ber. C 73.58, H 8.03, N 8.59. Gef. C 73.63, H 7.69, N 8.60, 8.42.

Das salzsaure Salz der Base fällt in Krystallen aus, wenn man zu einer alkohol. Lösung der Base konz. Salzsäure hinzufügt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 166.5°.

0.1231 g Subst.: 0.0854 g AgCl. — C₁₀H₁₄ONCl. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 17.56.

Das Pikrat entsteht, wenn man eine konz. alkohol. Lösung der Base mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung versetzt. Es schmilzt unter Dunkelfärbung nach vorherigem Sintern bei 205°.

0.1069 g Subst.: 13.4 ccm N (18.5°, 748 mm). — C₁₆H₁₈O₈N₄. Ber. N 14.29. Gef. N 14.45.

2-Acetylamino-7-oxy-tetrahydro-naphthalin: 1.2 g freie Base und 12 g Essigsäure-anhydrid wurden 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert und so in derben Krystallen vom Schmp. 195° erhalten; sie sind leicht löslich in Alkohol und Kalilauge, schwer löslich in Wasser und in Äther.

0.1717 g Subst.: 0.4426 g CO₂, 0.1096 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂N. Ber. C 70.21, H 7.37. Gef. C 70.32, H 7.14.

Das Dibenzoylderivat wurde durch Schütteln der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge bereitet; es krystallisiert aus Alkohol in feinen, durchsichtigen Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 174° schmelzen.

0.2030 g Subst.: 0.5792 g CO₂, 0.1013 g H₂O.

C₂₄H₂₁O₃N. Ber. C 77.60, H 5.70. Gef. C 77.84, H 5.58.

2-Amino-7-oxy-6.8-dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

Eine Lösung von 3 g 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin in 300 ccm Eisessig wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Brom in 60 ccm Eisessig versetzt. Schon während der Zugabe des Broms begann die Lösung sich zu trüben und schied allmählich einen Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen wurde. Die Krystalle stellen ein bromwasserstoffsäures Salz dar, und zwar sind sie das bromwasserstoffsäure Salz des 2-Amino-7-oxy-6.8-dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins; sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther. Zur Analyse wurden sie aus absol. Alkohol umkrystallisiert und so in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 284° erhalten.

0.1092 g Subst.: 0.1195 g CO₂, 0.0303 g H₂O.

C₁₀H₁₂ONBr₂. Ber. C 29.87, H 3.01. Gef. C 29.83, H 3.11.

Zur Darstellung der freien Base wurde das bromwasserstoffsäure Salz in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt. Die ausgefällte Base wurde abgesaugt und mit wäßrigem Alkohol ausgewaschen. Sie löst sich leicht in verd. Salzsäure, ist aber in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Beim Erhitzen färbt sie sich von 215° an dunkel und schmilzt bei etwa 251° unter Zersetzung.

0.1924 g Sbst.: 0.2249 g AgBr. — $C_{10}H_{11}ONBr_2$. Ber. Br 49.80. Gef. Br 49.74.

Das Diacetylderivat wurde durch Erhitzen der Base mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat bereitet; es schmilzt bei 187° .

0.1223 g Sbst.: 0.1848 g CO_2 , 0.0427 g H_2O .

$C_{14}H_{15}O_3NBr_2$. Ber. C 41.50, H 3.73. Gef. C 41.22, H 3.91.

Nitroderivate des 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins.

4 g 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit einem Gemisch von 6 ccm HNO_3 (D. 1.405 bei 18°) und 25 ccm Eisessig tropfenweise und unter Kühlung versetzt. Noch während des Zutropfens der Salpetersäure begann die Ausscheidung hellgelb gefärbter Krystalle (Produkt I), die nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen wurden. Produkt I, von dem 2 g erhalten wurden, stellt das salpetersaure Salz eines Mononitroderivates dar. Aus der Mutterlauge schieden sich im Laufe von 2 Tagen Krystalle von braungelber Farbe aus, die ebenfalls abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen wurden. Dieses Produkt, dessen Menge 3.8 g betrug, ist das salpetersaure Salz eines Dinitroderivates.

Produkt I wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt; es fiel ein hellgelbes Hydrochlorid aus, das aus Salzsäure umkrystallisiert wurde; es bildet hellgelbe Nadelchen, die in Wasser leicht, in absol. Alkohol und konz. Salzsäure schwer löslich sind und sich ohne zu schmelzen zwischen $260-310^{\circ}$ unter Schwarzfärbung zersetzen.

0.2268 g Sbst.: 0.1337 g AgCl. — $C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 14.50. Gef. Cl 14.59.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Ammoniak zersetzt; hierbei fiel sie als zinnober-rotes Pulver aus, das abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wurde; sie ist fast unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, dagegen löslich in Ammoniak und in verd. Säuren. Schmp. 236° (unt. Zers.).

0.0516 g Sbst.: 0.1088 g CO_2 , 0.0279 g H_2O .

$C_{10}H_{13}O_3N_2$. Ber. C 57.67, H 5.81. Gef. C 57.52, H 6.05.

Das in der üblichen Weise bereitete Diacetylderivat schmolz bei 178° und war in Alkohol leicht, in Wasser und Äther sehr schwer löslich; es war blaßgelb gefärbt.

0.1397 g Sbst.: 0.2958 g CO_2 , 0.0687 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 57.52, H 5.52. Gef. C 57.76, H 5.50.

Produkt II wurde genau so behandelt wie Produkt I; es wurde zunächst in das salzsaure Salz verwandelt, das braungelbe Nadelchen bildete und sich beim raschen Erhitzen zwischen $220-290^{\circ}$ zersetzte.

0.2202 g Sbst.: 0.1085 g AgCl. — 0.1777 g Sbst.: 0.0895 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 12.24. Gef. Cl 12.19, 12.46.

Die freie Dinitrobase stellte ein gelbrotes Pulver dar und schmolz unter starker Zers. bei 243° .

0.1288 g Sbst.: 0.2241 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

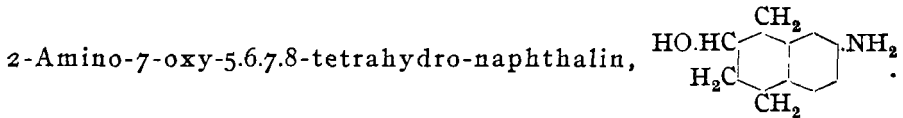
$C_{10}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 47.42, H 4.38. Gef. C 47.47, H 4.66.

Die beiden Nitrogruppen dürften die Stellungen 6 und 8 (*o* und *o'* zur Phenolgruppe) einnehmen.

Das Diacetylderivat war bräunlich gelb gefärbt und schmolz unter schwacher Zersetzung bei 193° .

0.1212 g Sbst.: 0.2216 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$C_{14}H_{15}O_7N_3$. Ber. C 49.84, H 4.48. Gef. C 49.88, H 4.62.



Die oben erwähnte Amylalkohol. Lösung, der das 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin durch verd. Kalilauge entzogen war, wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, der Amylalkohol wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen und die zurückbleibende Lösung, nach dem Abfiltrieren von etwas ausgeschiedenem Harz, mit Natronlauge alkalisch gemacht; der ausfallende weiße Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen und der Rückstand des Äther-Auszuges unter Durchleiten von Wasserstoff einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 160° und 15 mm Druck begann die Substanz überzugehen, bis 225° war die Hauptmenge des Materials überdestilliert, im Kolben verblieb nur eine ziemlich geringe Menge eines braunschwarzen, zähflüssigen Rückstandes. Das Destillat, das größtenteils krystallin erstarrt war, wurde mittels niedrig siedenden Petroläthers in einen unlöslichen und einen leichter löslichen Anteil getrennt, Produkt A und Produkt B.

Das Produkt A, der in Petroläther unlösliche Anteil, bestand aus einem weißen Pulver, das bei 141.5° schmolz; zur weiteren Reinigung wurde es nochmals destilliert und ging bei 12.5 mm zwischen 200—210° über; der Schmelzpunkt des vollständig krystallin erstarrten Destillats lag wieder bei 141.5°. Die neue Base ist leicht löslich in Alkohol und in verd. Säuren, unlöslich in Wasser und verd. Alkalien; sie ist geruchlos und an der Luft ziemlich unbeständig. Aus der Analyse und aus den Eigenschaften der Verbindung ergibt es sich, daß sie das erwartete isomere Amin, das 2-Amino-7-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin darstellt.

0.2030 g Sbst.: 0.5490 g CO₂, 0.1499 g H₂O.

C₁₀H₁₄ON. Ber. C 73.58, H 8.03. Gef. C 73.78, H 8.26.

Das Hydrochlorid wurde mit konz. Salzsäure bereitet und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert; es schmilzt bei 236°.

0.1573 g Sbst.: 0.1132 g AgCl. — C₁₀H₁₄ONCl. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 17.80.

Das Pikrat krystallisiert in dunkelgelben Nadeln und schmilzt bei 181°.

5.300 mg Sbst.: 0.645 ccm N (21°, 758 mm). — C₁₆H₁₆O₈N₄. Ber. N 14.29. Gef. N 14.00.

Das Produkt B schied sich aus der konz. Petroläther-Lösung krystallin aus und wurde ebenfalls im Vakuum destilliert; es ging bei 14 mm zwischen 150—155° über und erstarrte in der Vorlage zu einer Masse, die bei 53° schmolz und in Alkohol und Äther leicht löslich war. Auf Grund der Analyse besitzt der neue Stoff die Formel C₁₀H₁₁N und ist ein *ar*-2-Amino-dihydro-naphthalin. Augenscheinlich ist er durch Wasserabspaltung aus dem 2-Amino-7-oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin entstanden.

0.1428 g Sbst.: 0.4318 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

C₁₀H₁₁N. Ber. C 82.71, H 7.64. Gef. C 82.49, H 7.91.

Das Pikrat der Base krystallisiert in feinen, rotgelben Nadelchen, die bei 194° (unt. Zers.) schmelzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.193 mg Sbst.: 0.280 ccm N (13°, 760 mm). — C₁₆H₁₄O₇N₄. Ber. N 14.98. Gef. N 15.24.

Das zum Vergleich dargestellte Pikrat des *ar*-2-Amino-tetrahydro-naphthalins schmilzt unter Zersetzung bei 204° und ist viel schwerer löslich in Wasser als das Pikrat des Dihydroderivats.

0.1166 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 758 mm). — C₁₆H₁₆O₇N₄. Ber. N 14.89. Gef. N 14.90.

Wird eine Lösung von 1 g *ar.*-2-Amino-dihydro-naphthalin in 5 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 1.1 g Brom in 12 ccm absol. Äther tropfenweise bei 0° versetzt, wird das Brom aufgenommen, nach mehrstündigem Stehen scheiden sich Krystalle ab, die, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, feine, weiße Nadeln vom Schmp. 62° bilden.

3.504 mg Sbst.: 0.142 ccm N (14°, 748 mm). — $C_{10}H_{11}NBr_2$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.74.

II. Derivate des 2-Amino-7-methoxy-naphthalins.

(Experimentell bearbeitet von O. Dalmer und R. Hupe.)

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente der Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins; er wurde nach dem Verfahren von Bucherer in das 2-Amino-7-methoxy-naphthalin verwandelt; letzteres gab bei der Reduktion nach Bamberger die beiden möglichen Tetrahydroderivate.

2-Amino-7-methoxy-naphthalin.

Der Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins wurde nach der Methode von O. Fischer und Hammerschmidt⁴⁾ bereitet. 26 g des Monomethyläthers wurden mit 60 ccm 40-proz. Ammoniumsulfid-Lösung und 60 ccm konz. Ammoniak (25 %) 7 Stdn. im Autoklaven auf 150–160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die gelbbraunen Krystalle abfiltriert und mit heißer verd. Salzsäure digeriert. Aus der salzsauren Lösung wurde das gesuchte 2-Amino-7-methoxy-naphthalin mittels Natronlauge ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Zur Reinigung wurde es noch unter vermindertem Druck destilliert. Aus Alkohol krystallisiert die destillierte Base in Blättchen vom Schmp. 143°; sie ist in Alkohol und Äther löslich.

0.0917 g Sbst.: 0.2266 g CO₂, 0.1049 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{11}H_{11}ON$. Ber. C 76.25, H 6.40, N 8.06. Gef. C 76.35, H 6.41, N 8.09.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht, in konz. Salzsäure schwer löslich, es krystallisiert in glänzenden Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 222–223°.

0.1001 g Sbst.: 0.0677 g AgCl. — $C_{11}H_{11}ONCl$. Ber. Cl 16.91. Gef. Cl 16.76.

Das pikrinsaure Salz krystallisiert in dunkelgelben Prismen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und zersetzt sich bei 165° unter Dunkelfärbung.

0.1476 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 750 mm). — $C_{17}H_{14}O_8N_4$. Ber. N 13.94. Gef. N 13.72.

Das *N*-Acetylderivat des 2-Amino-7-methoxy-naphthalins wird beim Erwärmen der Base mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid erhalten; es krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 156°.

0.0927 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 750 mm). — $C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.52. Gef. N 6.54.

Reduktion des 2-Amino-7-methoxy-naphthalins.

5 g der Base wurden in 200 ccm Amylalkohol gelöst und die Lösung allmählich in der Siedehitze mit 15 g Natrium versetzt. Die zunächst dunkel gewordene Lösung hellte sich während der Reaktion wieder auf. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde die amyalkoholische Lösung vorsichtig in überschüssige verd. Salzsäure eingegossen und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen; die zurückbleibende wäßrig-salzsäure Lösung wurde zur Entfernung von etwas Harz filtriert und mit Tierkohle entfärbt; dann wurde sie mit überschüssiger Natronlauge versetzt, die ausgeschiedenen Basen wurden mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wurde kurze Zeit

⁴⁾ J. pr. [2] 94, 24 [1916].

über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann mit Kohlendioxyd behandelt; hierbei schied sich das Carbonat (oder Carbaminat) des 2-Amino-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins in weißen Flocken aus (Produkt A). In Lösung blieb ein durch Kohlendioxyd nicht fällbares Material, das vermutlich größtenteils aus dem 2-Amino-7-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin bestand (Produkt B).

Produkt A: 2-Amino-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

Das Carbonat (oder Carbaminat) wurde mit verd. Salzsäure eingedampft und der Rückstand aus konz. Salzsäure umkrystallisiert, das so gewonnene Hydrochlorid bildet schöne, farblose Blättchen, die bei 213° schmelzen.

0.1637 g Sbst.: 0.3725 g CO₂, 0.1139 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2744 g Sbst.: 0.1823 g AgCl.
C₁₁H₁₆ONCl. Ber. C 61.80, H 7.55, N 6.86, Cl 16.62. Gef. C 62.08, H 7.78, N 6.99, Cl 16.44.

Aus dem salzsauren Salz wurde die freie Base mit Natronlauge freige-
macht und im Vakuum bei 15 mm Druck und einer Temperatur des Luftbades von 200° destilliert; sie ging als wasserhelle Flüssigkeit über und zog an der Luft begierig Kohlendioxyd an.

Das Pikrat der Base bildet schöne, tiefgelbe Nadeln und zersetzt sich nach vorherigem Sintern gegen 212°.

0.1364 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 16.9 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1046 g Sbst.: 12.65 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₇H₁₈O₈N₄. Ber. C 50.24, H 4.46, N 13.80. Gef. C 50.40, H 4.59, N 14.04, 14.13.

Das orange gefärbte Pikrolonat zersetzt sich gegen 252°.

Die Überführung des 2-Amino-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins in das entsprechende Oxy-amin (Amino-naphthol) gelingt leicht mittels Jodwasserstoffsäure: 2 g 2-Amino-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-Hydrochlorid wurden mit 10 ccm Eisessig und 5 ccm Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 1½ Stdn. erwärmt; nach Zusatz von Wasser wurde der Phosphor abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und die freie Base mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde in das salzsaure Salz verwandelt, das bei 166° schmolz und sich mit dem salzsauren Salz des 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins als identisch erwies.

0.1688 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.1076 g H₂O.

C₁₀H₁₄ONCl. Ber. C 60.50, H 7.04. Gef. C 60.0, H 7.15.

Das Produkt B, das mit Kohlendioxyd nicht reagiert, besteht vermutlich in der Hauptsache aus dem 2-Amino-7-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin. Die Analyse der Base und ihrer Derivate stimmen auch sehr gut auf diese Formel. Wir sind aber nicht ganz sicher, ob wir die aromatische Base ganz frei von dem *ac.*-Isomeren erhalten haben und begnügen uns darum damit, die von uns erhaltenen Schmelzpunkte mit Vorbehalt wiederzugeben. Salzsaures Salz, Blättchen, Schmp. 225°; Pikrat, lange gelbe Nadeln, Schmp. 183° unt. Zers.; *N*-Acetylderivat, farblose Nadeln, Schmp. 93°.

Anhang: 2-Oxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

Bei der Reduktion des 2-Oxy-7-methoxy-naphthalins mit Natrium und Amylalkohol war die Ausbeute an krystallisiertem Reaktionsprodukt gering. Bei der katalytischen Hydrierung haben wir 3 g Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins in wenig Äther gelöst und mit 2 g in Eisessig verteiltem Pd-Mohr im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nachdem im Laufe einiger

Stunden die für 2 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war, haben wir den Versuch unterbrochen und das Reaktionsgemisch mit viel Äther aufgenommen und filtriert. Die ätherische Lösung wurde erst mit Wasser und dann, zur Entfernung phenol-artiger Verbindungen, mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, schließlich nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Petroläther umkrystallisiert und so in prächtigen Nadeln vom Schmp. 71° erhalten; sie sind leicht löslich in Äther, Essigester und Alkohol, wenig löslich in Wasser und Natronlauge. Nach der Analyse und ihren Eigenschaften stellen sie das gesuchte 2-Oxy-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin dar.

5.472 mg Subst.: 14.854 mg CO_2 , 3.915 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 7.87. Gef. C 74.04, H 8.01.

III. Derivate des 2.7-Diamino-naphthalins.

(Experimentell bearbeitet von O. Dalmer und H. Köcher.)

Das 2.7-Diamino-naphthalin haben wir aus dem 2.7-Dioxy-naphthalin nach der Methode von Bucherer bereitet; es schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 158° . Das Di-pikrat bildet glänzende goldgelbe Nadeln vom Schmp. 210° .

Das Diacetylderivat krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in Blättchen vom Schmp. 261° .

0.1428 g Subst.: 14.3 ccm N (19° , 750 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 11.57, Gef. N 11.63.

Das Dibenzoylderivat krystallisiert in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 267° .

2.7-Diamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

Bei der Reduktion kann — wegen des symmetrischen Baus des Moleküls — nur ein Tetrahydroderivat entstehen: Eine Lösung von 5 g reinem 2.7-Diamino-naphthalin in 100 ccm wasserfreiem Amylalkohol wurde zum Sieden erhitzt; dazu wurden innerhalb kurzer Zeit 8.5 g Natrium gegeben. Nachdem im Laufe einer Stunde alles Natrium in Lösung gegangen war, wurde die alkalische Lösung in ein Gemisch von 300 ccm 2-n. Salzsäure und 30 ccm konz. Salzsäure gegossen. Aus diesem Gemisch wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückbleibende salzsaure Lösung mit Tierkohle digeriert, filtriert und auf 200 ccm eingedampft. Aus dieser Lösung wurde die hydrierte Base mit Kalilauge ausgefällt und mit Äther aufgenommen. In die getrocknete ätherische Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet und so das Carbonat (oder Carbaminat) in weißen Flocken ausgefällt. Das Carbonat wurde mit verd. Salzsäure eingedampft und das zurückbleibende salzsaure Salz aus konz. Salzsäure umkrystallisiert. Es wurde so in büschelförmig angeordneten Nadeln erhalten, die erst gegen 360° unt. Zers. schmolzen; es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und konz. Salzsäure, unlöslich in Äther.

0.1061 g Subst.: 0.1300 g AgCl . — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 30.31.

Um aus dem salzsauren Salz die freie Base zu erhalten, wurde es in Wasser gelöst und die Lösung mit konz. Kalilauge versetzt und mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde im Vakuum destilliert und ging fast vollständig bei 20 mm Druck und 162° über; das Destillat erstarrte in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die gegen 60° schmolz. Die Base ist in Petroläther sehr schwer, in Wasser schwer löslich, in Alkohol, Aceton, Essigester ist sie leicht löslich.

0.1277 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 755 mm).

C₁₀H₁₄N₂. Ber. C 74.02, H 8.70, N 17.28. Gef. C 74.32, H 9.37, N 17.32.

Das Diacetylderivat der hydrierten Base krystallisiert aus verd. Alkohol in rhombischen Blättchen vom Schmp. 203°.

0.1094 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 757 mm). — C₁₄H₁₈O₂N₂. Ber. N 11.38, Gef. N 11.55.

Das Dibenzoylderivat krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 255.

C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. N 7.76. Gef. N 7.59.

Überführung des 2.7-Diamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins in das 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

2 g des Dihydrochlorids C₁₀H₁₄N₂, 2 HCl wurden in 20 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 0.68 g reinem Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt; dann wurden 50 ccm n/5-Salzsäure hinzugegeben, die Lösung wurde nach Zusatz von Blutkohle bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erwärmt, filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ einen krystallinischen Rückstand, der in das salzsaure Salz verwandelt wurde. Dieses schmolz bei 166° und erwies sich beim Vergleich als identisch mit dem salzsauren Salze des 2-Amino-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins.

0.2119 g Sbst.: 0.1554 g AgCl. — C₁₀H₁₄ONCl. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 18.14.

IV. Derivate des 2.6-Dioxy-naphthalins.

Der Monomethyläther des 2.6-Dioxy-naphthalins wurde nach der von O. Fischer und Hammerschmidt für das Isomere ausgearbeiteten Vorschrift bereitet. Er krystallisiert aus verd. Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 136—137° und ist unzersetzt im Vakuum destillierbar; er ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.1309 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.1340 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.93, H 5.89. Gef. C 75.94, H 5.76.

Das 2-Amino-6-methoxy-naphthalin wurde nach dem Verfahren von Bucherer dargestellt. Es ist unzersetzt im Vakuum destillierbar und krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmp. 139—140°.

0.1723 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 760 mm). — C₁₁H₁₁ON. Ber. N 8.06. Gef. N 8.32.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus verd. Salzsäure in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 181°.

0.0948 g Sbst.: 0.0643 g AgCl. — C₁₁H₁₁ONCl. Ber. Cl 16.91. Gef. Cl 16.77.

Das Acetylderivat krystallisiert aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmp. 159—160°.

0.1155 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 750 mm). — C₁₃H₁₁O₂N. Ber. N 6.52. Gef. N 6.53.

Das 2.6-Diamino-naphthalin stellten wir ebenfalls nach der Methode von Bucherer aus 2.6-Dioxy-naphthalin dar, es besitzt den in der Literatur angegebenen Schmp. 216—217°.

Die Reduktion des 2.6-Diamino-naphthalins wurde genau so vorgenommen wie diejenige des 2.7-Isomeren. Auch hier ist — wegen des symmetrischen Baues — nur ein Tetrahydroderivat möglich. Zur Reinigung des 2.6-Diamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins wurde die Base im Vakuum destilliert, das Destillat erstarrte zu einer Krystallmasse, die gegen 61° schmolz.

0.1347 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1783 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₄N₂. Ber. C 74.02, H 8.70, N 17.28. Gef. C 73.64, H 9.22, N 17.57.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in konz. Salzsäure und in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1806 g Sbst.: 0.2156 g AgCl. — C₁₀H₁₄N₂Cl₂. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 29.53.

Das Diacetylderivat bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 240°.

Das Dibenzoylderivat krystallisiert in Blättchen vom Schmp. 258°. 0.0774 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 750 mm). — C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. N 7.77. Gef. N 7.70.

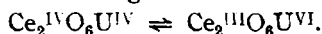
Den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., die auch die pharmakologische Prüfung der neu dargestellten Verbindungen übernommen haben, danken wir verbindlich für die Überlassung des 2.7- und des 2.6-Dioxy-naphthalins.

343. Eduard Zintl und August Rauch: Zur Theorie der konstitutiven Färbung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. August 1924.)

Schon A. Werner¹⁾ wies darauf hin, daß gewisse Komplexe des zweiwertigen Platins mit solchen des vierwertigen Platins Additionsverbindungen liefern, die im Gegensatz zu den wenig gefärbten Komponenten intensive Farbe zeigen. Bei ihrer Untersuchung über das Berlinerblau kamen K. A. Hofmann und F. Resenscheck²⁾ zu dem Schluß, daß das Vorhandensein von 2- und 3-wertigem Eisen im selben Molekül Bedingung für intensive Lichtabsorption und damit für charakteristische Färbung sei. Sie weisen auf die Analogie hin, die in dieser Beziehung zwischen dem Berlinerblau und dem Äthiops martialis, der Mennige, sowie dem Schwefelsesquioxid besteht. Auch im Ultramarin scheinen vielleicht nach K. A. Hofmann und W. Metzener³⁾ angesichts seiner Beständigkeit gegen hochkonzentrierte Säuren ähnliche Verhältnisse für die Färbung maßgebend zu sein wie im Schwefelsesquioxid. Das Cer-uran-blau von K. A. Hofmann und K. Hörschele⁴⁾ zeichnet sich ebenfalls durch eine auffallend tiefe Färbung gegenüber seinen Komponenten aus, und die genannten Autoren nehmen an, daß in ihm unter der Wirkung des absorbierten Lichtes ein oszillierender Wechsel der Oxydationsstufe erfolgen kann nach dem Schema:



Sie führen weiterhin ganz allgemein die konstitutive Färbung auf die Möglichkeit zurück, daß zwischen den Atomen eines und desselben Moleküls im Licht ein oszillierender Austausch der Wertigkeit erfolgen kann: „Um konstitutive Färbung zu erzeugen, d. h. solche, die sich nicht durch Addition der Einzelfarben der Komponenten ergibt, sondern erst bei der Vereinigung unerwartet hervortritt, ist es erforderlich, daß die Verteilung des Oxydationszustandes innerhalb des Moleküls unter dem Antrieb gewisser Lichtarten wechseln kann, um so die Lichtabsorption und somit die Färbung zu bewirken. Dieser Fall tritt in der anorganischen Chemie am häufigsten dann ein, wenn dasselbe Element in mehreren Oxydationsstufen im Molekül verkettet wird.“

¹⁾ Z. a. Ch. **12**, 46 [1896].

²⁾ A. **342**, 364 [1905].

³⁾ B. **38**, 2486 [1905].

⁴⁾ B. **48**, 20 [1915].