

## Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

### CLXXXVI. Zur Kenntniss des $\beta$ -Naphtochinolins;

von

Ad. Claus und H. Bessler.<sup>1)</sup>

Die Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinolins gelingt leicht und mit befriedigender Ausbeute nach der ursprünglichen Skraup'schen<sup>2)</sup> Vorschrift, wenn genügend concentrirtes Glycerin zur Anwendung kommt und für ein richtiges Beschränken der Reactionstemperatur gesorgt wird. Beiläufig 135°—145° ist die günstigste Temperatur zum normalen Verlauf der Synthese. — Das durch Eingiessen der im Ganzen etwa  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden lang im Oelbad auf dieser Temperatur gehaltenen Reaktionsmasse in ihr doppeltes Volum Eiswasser und durch Uebersättigen mit Alkali<sup>3)</sup> abgeschiedene Rohprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt und der aus dem abgehobenen und mit Pottasche getrockneten ätherischen Auszug nach dem Abziehen des Aethers gebliebene Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die um 340° übergehende Fraction enthält wesentlich das  $\beta$ -Naphtochinolin, das bei nochmaliger Rectification als gelbes Oel übergeht und nach kurzer Zeit zu einer hellgelben, wachsähnlichen Masse erstarrt. Zur Reinigung löst man die rohe Base in möglichst wenig Schwefelsäurehydrat auf und giesst die kalte Lösung in Alkohol; nach kurzer Zeit krystallisirt das in Alkohol schwer lösliche Sulfat meist in schwach grünlich gefärbten Krystallen aus, und aus diesem Salz erhält man durch Zersetzen mit Soda die Base schon ziemlich rein mit dem Schmelzp. 89°—90°. Zur weiteren Reinigung durch Umkrystallisation eignet sich am besten heisser Petroläther, aus dem beim Erkalten das  $\beta$ -Naphtochinolin in fast farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen mit dem Schmelzp. 94° sich ausscheidet.

---

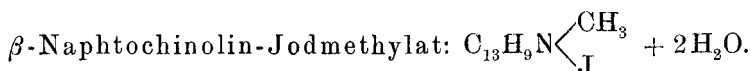
<sup>1)</sup> Heinrich Bessler, Inaugur.-Dissert. Freiburg i. B. 1897.

<sup>2)</sup> Wien. Mon. 4, 437.

<sup>3)</sup> Besondere Vorsichtsmassregeln vergl. Bessler, Dissert. S. 9.

Die so gereinigte Substanz, deren Reinheit die folgenden Analysen beweisen, zeigt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck am Stickstoffthermometer den Siedepunkt  $340^{\circ}$ .

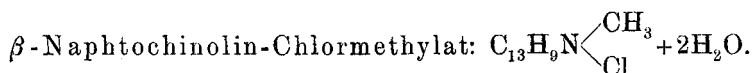
	Berechnet für $C_{13}H_9N$ :	Gefunden:
C	87,15	87,12 %
H	5,02	4,98 „
N	7,83	8,01 „



Diese schon von Skraup und Cobenzl dargestellte Verbindung entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die beiden Componenten im verschlossenen Gefäss etwa 24 Stunden lang stehen bleiben. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Nadeln, die bei  $186^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der kochend hergestellten wässrigen Lösung schon beim Abkühlen auf  $40^{\circ}$ – $50^{\circ}$  in gelben, glänzenden Krystallen ab, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für $C_{13}H_9N \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{J} \end{array} + 2H_2O$ :	Gefunden:
$H_2O$	10,08	10,13 %
J	35,57	35,81 „

	Berechnet für $C_{13}H_9N \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{J} \end{array}$ :	Gefunden:
J	39,56	39,80 %

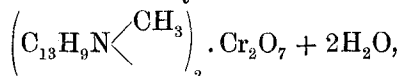


Diese Verbindung wurde sowohl durch directe Umsetzung des Jodmethylates mit frischgefälltem Chlorsilber dargestellt, wie auch durch Neutralisation der aus den verschiedenen Methylaten bei der Zerlegung theils mit Alkalien, theils mit feuchtem Silberoxyd, theils mit Barythydrat erhaltenen, unten näher beschriebenen Ammoniumbasen mit Salzsäure gewonnen. Das Chlormethylat ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, so dass man es aus der wässrigen Lösung erst beim vollständigen Eindunsten zur Trockne in fester Form, als krystallinische Masse erhält; deutlichere Krystalle in Gestalt farbloser

Nadeln gewinnt man aus der, freie Salzsäure enthaltenden, wässrigen Lösung, oder wenn man diese oder die alkoholische Lösung mit Aether überschichtet längere Zeit stehen lässt. Beim raschen Erhitzen in der Capillare schmelzen die so erhaltenen farblosen Krystalle gegen  $138^{\circ}$ — $140^{\circ}$  unscharf in ihrem Krystallwasser, während die bei  $120^{\circ}$  vollkommen getrocknete Substanz den bemerkenswerth hohen Schmelzp.  $236^{\circ}$  zeigt.

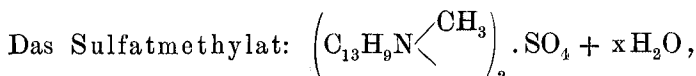
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	13,5	13,7 %
Cl	13,3	13,2 „
Berechnet für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Cl	15,40	15,28 %.

#### Das Bichromat-Methylat:



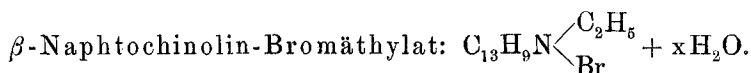
fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur wässrigen Lösung des Chlor-(Jod)methylates als gelber, pulveriger Niederschlag und liefert beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kleine, gelbe Nadelchen, die 2 Mol. Wasser enthalten und beim Erhitzen in der Capillare bei  $232^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für $\left( \text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{ } \end{smallmatrix} \right)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	5,6	6,12 %.
Berechnet für die entwässerte Substanz:		Gefunden:
Cr	17,4	18,01 %.



wird erhalten durch Zerreiben des Jodmethylates mit der äquivalenten Menge Silbersulfat unter Zugabe von etwas warmem Wasser oder warmem Alkohol. In Wasser ist das Sulfatmethylat ausserordentlich löslich und wird auch beim vollständigen Eindunsten dieser Lösung nicht als festes, krystallinisches Salz erhalten, sondern hinterbleibt als klebrige, gelbliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit Leichtigkeit löst und in Form dieser Lösungen für die mit dem Sulfatmethylat anzustellenden Reactionen geeignetes Material bietet.

Der Versuch, das Sulfat aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch Ueberschichten dieser Lösung mit absolutem Aether zur krystallinischen Abscheidung zu bringen, scheint irgendwie ohne Beobachtung des Resultates verloren gegangen zu sein. Jedenfalls soll dieser Versuch zunächst wiederholt werden, da es in einer ganzen Reihe anderer Fälle nach dieser Methode gelungen ist, die sonst nicht krystallisirbaren Sulfate in krystallisirter Form darzustellen.



Die Vereinigung des  $\beta$ -Naphtochinolins mit Bromäthyl erfolgt schon merkbar schwerer, wie die mit Jodmethyl; sie ist erst eine vollständige, wenn 3—4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf etwa  $95^\circ$  erhitzt wird.

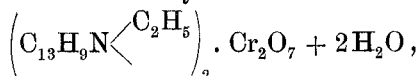
In Wasser ist das Bromäthylat sehr leicht löslich, so dass es aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten werden kann, sondern erst bei vollkommenem Eindampfen zur Trockne in fester Form hinterbleibt. Aus der Lösung der trocknen Verbindung in absolutem Alkohol dagegen werden leicht sehr schöne, massige Krystalle von gelber Farbe, wie es scheint, dem regulären System angehörend und Combinationen von Würfel und Oktaëder darstellend, gewonnen. Dieselben enthalten Krystallalkohol, den sie an der Luft unter Zerfall zu weissem Pulver sehr rasch verlieren, so dass die quantitativen Bestimmungen des Alkoholgehaltes für die immer mehr oder weniger verwitterten Präparate wenig übereinstimmende Resultate ergaben. Nur in ihrer Mutterlauge im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, lassen sich diese Krystalle längere Zeit unverändert erhalten. Beständiger an der Luft scheinen die aus absolutem Methylalkohol gewonnenen Krystalle zu sein, die im Uebrigen der Aethylalkohol-Verbindung sehr ähnlich sind. Mit Amylalkohol entsteht eine Krystallalkohol-Verbindung nicht, vielmehr krystallisiren aus diesem Lösungsmittel farblose Nadelchen, die bei  $238^\circ$  schmelzen, d. h. denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die verwitterten, resp. bei  $110^\circ$  getrockneten aus Aethylalkohol oder Wasser erhaltenen Präparate.

Die Brombestimmung der bei 110° entwässerten Substanz ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_9N.C_2H_5Br$ :	Gefunden:
Br	27,77	27,43 %.

Das  $\beta$ -Naphtochinolin-Jodäthylat entsteht durch directe Vereinigung der beiden Componenten auch bei mittlerer Temperatur. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in mässig löslichen gelben Nadelchen, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen.

Das Bichromat-Aethylat:

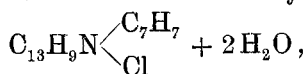


fällt aus der wässrigen Lösung des Bromäthylates auf Zusatz einer Kaliumbichromat-Lösung als gelber, pulveriger Niederschlag, und bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gelbe, mikroskopisch kleine Nadelchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und in der Capillare unter Zersetzung bei 212° schmelzen.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}N_2.Cr_2O_7 + 2H_2O$ :	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	5,04	5,8 %.

	Berechnet für die entwässerte Substanz:	Gefunden:
Cr	16,7	17,1 %.

Das  $\beta$ -Naphtochinolinchlorbenzylat:

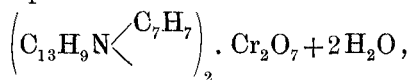


bildet sich in einigermaßen guter Ausbeute erst, wenn die Componenten 12—14 Stunden lang auf 100° erhitzt werden. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in derben, glasglänzenden Prismen und Säulen von bernsteinartiger Färbung, die nach dem Entwässern bei 196° schmelzen.

	Berechnet für $C_{13}H_9N.C_7H_7Cl + 2H_2O$ :	Gefunden:
H <sub>2</sub> O	10,55	10,87 %.

	Berechnet für das entwässerte Präparat:	Gefunden:
Cl	11,6	11,55 %.

Das  $\beta$ -Naphtochinolin-bichromatbenzylat:



fällt aus der Lösung des Chlorbenzylates in Wasser auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung als gelber, pulveriger Niederschlag, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann, ohne jedoch deutlichere Krystalle zu liefern. — Die entwässerte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei  $200^\circ$ .

Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	4,55	4,85 %.
Berechnet für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Cr	13,9	14,1 % — 14,08 %.

Zur Entscheidung der wichtigen Frage, in welchem Sinne die beschriebenen Alkylate bei der Einwirkung der verschiedenen Klassen von Metalloxyden zersetzt werden, d. h. welcherlei Art die, je nach Umständen, aus den  $\beta$ -Naphtochinolin-Alkylaten entstehenden Basen sind, wurde nach den schon vielfach und im Einzelnen ausgeführten Methoden verfahren. — Hier seien zunächst nur die thatsächlichen Resultate referirt, wie sie sich bei den einzelnen Untersuchungen ergeben haben. Auf die Besprechung ihrer theoretischen Bedeutung und Tragweite soll dagegen erst weiter unten zurückgekommen werden, wenn auch das Verhalten, welches die Alkylate des  $\alpha$ -Naphtochinolins unter den entsprechenden Umständen bei ihren Verseifungen zeigen, zugleich mit in die Betrachtungen gezogen werden kann.

### 1. Einwirkung von Alkalien in wässriger Lösung.

Versetzt man die wässrige Lösung eines der angeführten Alkylate bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkali, so entsteht, wenn anders die Lösungen nicht gar zu verdünnt sind, nach kurzer Zeit eine Trübung — eine immer mehr zunehmende, emulsionartige Ausscheidung, welche beim Durchschütteln mit Aether von diesem sogleich vollkommen aufgenommen wird. Wenn man die sorgfältig abgehobene ätherische Lösung mit

wässriger Salzsäure durchschüttelt, so wird hinwiederum von dieser die ganze Menge der in Aether gelösten Base aufgenommen und gebunden, und beim Eindampfen des so entstandenen salzsauren Salzes kennzeichnet sich dieses durch seine Eigenschaften als identisch mit demjenigen Chloralkylat, welches dem in Reaction genommenen Alkylat zugehört. — Hat man beispielsweise eins der  $\beta$ -Naphtochinolin-Methylate der Verseifung mit Natron oder Kali unterworfen und, um jedem Nebenvorgang, wie Oxydation der entstehenden Base, möglichst vorzubeugen, von vornherein die Reaction unter einer bedeckenden Schicht Aether ausgeführt, so gelingt es sogar, nahezu in quantitativer Ausbeute die ganze Menge des in Reaction gebrachten Methylates nach dem beschriebenen Verfahren in Form des  $\beta$ -Naphtochinolin-chlormethylates, an seinem charakteristischen hohen Schmelzp.  $236^{\circ}$  leicht nachweisbar, wiederzugewinnen.

Kann es hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Einwirkung der Alkalien in wässriger Lösung die Alkylate des  $\beta$ -Naphtochinolins genau ebenso, wie die Alkylate des einfachen Chinolins zerlegt werden, nämlich unter Bildung solcher eigenartiger, in Aether löslicher Ammoniumbasen, wie ich sie unter der Bezeichnung von quaternären Alkyliden-Chinoliniumbasen zusammengefasst und gekennzeichnet habe, so ist es uns andererseits leider noch nicht möglich gewesen, eine dieser  $\beta$ -Naphtochinoliniumbasen in Substanz rein zu isoliren. — Aus der ätherischen Auflösung dürfte dieses auch überhaupt kaum zu erreichen sein, denn ebenso wie die emulsionsartigen Ausscheidungen aus den wässrigen, alkalischen Flüssigkeiten schon nach einiger Zeit beim ruhigen Stehen an der Luft eine immer mehr zunehmende Rothfärbung erleiden, ebenso erweisen sich diese Basen auch in der trocknen, ätherischen Lösung so leicht veränderlich, oxydirbar, dass bei einem jeden Versuch aus derartigen, von vornherein schwach gelb gefärbten Lösungen durch Eindunsten, auch wenn es im Exsiccator geschieht, die Base zu gewinnen, schliesslich nichts als ein harzartiges, rothes, mehr oder weniger unzugängliches Zersetzungsprodukt hinterbleibt, in dem jedenfalls nur ein Theil der Alkylidenbase der Zersetzung entgangen noch unverändert enthalten ist, und aus dem sich wenigstens stets nur noch geringere Mengen

der Verbindung durch verdünnte Salzsäure ausziehen und in Form von Chloralkylat wiedergewinnen lassen.

So wenig man nach dem Gesagten also eigentlich auch noch einen Grund haben dürfte, gegenüber der Thatsache, dass diese Art von quaternären Alkylidenbasen aus den Alkylaten des  $\beta$ -Naphtochinolins wirklich entstehen, ein Bedenken geltend zu machen, so wesentlich muss es andererseits doch immerhin erscheinen, auch von den specielleren Eigenschaften dieser in mancher Hinsicht besonders interessanten Derivate des  $\beta$ -Naphtochinolins einige Kenntniss zu haben. Es sollen daher die Versuche von Neuem mit grösseren Mengen an Material wieder aufgenommen werden. Vielleicht dass es dann gelingt, aus ganz concentrirten, frisch ausgekochten wässrigen Lösungen der leichter löslichen Alkylate durch Zersetzen und gleichzeitiges Entwässern mit festem Alkali die Alkylidenbasen direct in Substanz abzuscheiden. Ebenso wird die Einwirkung der Alkalien in alkoholischer Lösung noch eingehend zu studiren sein, um der Frage näher zu treten, ob resp. unter welchen Umständen auch von diesen Alkylidenbasen die Alkoxy-Alkylate<sup>1)</sup> erhalten werden.

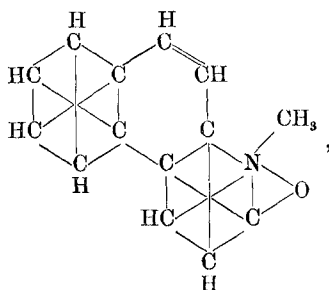
Dass durch Oxydation die Alkylidenbasen des  $\beta$ -Naphtochinolins, wie überhaupt die entsprechenden Derivate der Chinolinalkylate, welche bei der Zersetzung durch Alkalien nicht Ammoniumhydroxydbasen bilden, in sogenannte Alkyl-Chinolone, nach der von mir gegebenen Interpretation:  $\alpha$ -Phenol-betaïne<sup>2)</sup>, übergehen, haben wir durch besondere Versuche festgestellt. Zur Ausführung dieser Oxydation haben wir ausser der schon länger bekannten Methode durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung auch die Verseifung der Jodalkylate mit Quecksilberoxyd als oft brauchbares Verfahren aufgefunden, bei welchem in Folge der Abscheidung von Quecksilberjodür der Oxydationsvorgang besorgt wird: Ob auch bei genügender Verharzung der ätherlöslichen, quaternären Basen an der Luft in diesen Fällen wenigsten in geringen Mengen dieselben Oxydationsprodukte erhalten werden können, ist noch nicht endgültig festgestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. Claus u. Kassner, dies. Journ. [2] 56, 322, resp. 332.

<sup>2)</sup> Siehe dies. Journ. [2] 53, 398.



Das Methyl- $\beta$ -Naphtochinolon:



nach der gewöhnlichen Methode aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, oder aus Eisessig in kleinen, glänzenden, grünlichgelben Kryställchen, die bei  $183^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Von dem Präparat, dessen Untersuchung fortgesetzt wird, erhielt Dr. Bessler bei einer Stickstoffbestimmung das folgende Ergebniss:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$ :	Gefunden:
N	6,69	6,92 %.

## 2. Zersetzung der Halogenalkylate durch feuchtes Silberoxyd und der Sulfat-, resp. Bichromat-Alkylate durch Barythydrat.

Wird das Jodmethylat mit einem kleinen Ueberschuss über die berechnete Menge feuchten Silberoxyds und etwas warmem Wasser zusammengerieben, so nimmt in dem Grade, wie die Jodsilber-Bildung vorschreitet, die alkalische Reaction der Flüssigkeit zu und man erhält schliesslich eine jodfreie, stark basische, wässrige Lösung, welche beim Schütteln mit Aether nichts an diesen abgibt, so dass auch der schon vor Beginn der Reaction übergeschichtete Aether, nach tüchtigem Durchschütteln von der umgesetzten Reactionsmasse abgehoben, beim Eindunsten keinen Rückstand hinterlässt. — Wird die stark alkalische, wässrige Lösung, nach dem Abfiltriren vom Jodsilber, zum Eindunsten an der Luft sich selbst überlassen oder auch durch Erwärmen eingedampft, so tritt bald intensive Roth- und Braun-Färbung ein, und unter merkbar zunehmender Einbusse der basischen Reaction hinterbleibt schliesslich eine harzig klebrige, braune Masse, der Hauptsache nach aus Zer-

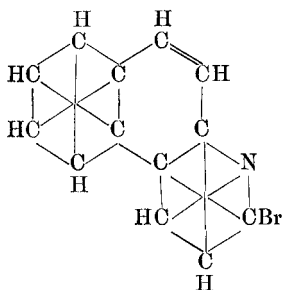
setzungsprodukten bestehend, die in Folge von Oxydation entstanden sind, eine Masse, aus der durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure nur mehr geringe Mengen der Base ausgezogen und in Form des Chlormethylates wieder erhalten werden. — Wird dagegen die frisch aus der Verseifung mit Silberoxyd erhaltene Basenlösung sofort nach der Entfernung des Jodsilbers mit Salzsäure neutralisirt und dann eingedampft, dann erhält man unverkennbar die ganze Menge des als Jodmethylat in die Reaction eingeführten  $\beta$ -Naphtochinolinpräparates in Gestalt von Chlormethylat mit den (S. 51) angeführten Eigenschaften (Schmelzp.  $139^{\circ}$ , resp.  $236^{\circ}$ ) wieder.

Wird die mit Silberoxyd erhaltene wässrige Basenlösung mit einigen Tropfen Alkali versetzt und nun mit Aether durchgeschüttelt, dann zeigt sich, dass jetzt unter der Einwirkung des Aetzalkalis die ätherlösliche Alkylidenbase gebildet worden ist. Ohne Zusatz von Alkali aber geht von der Ammoniumhydroxydbase aus  $\beta$ -Naphtochinonalkylat nichts in die Aetherlösung und also auch nichts in die ätherlösliche Alkylidenbase über, und in dieser Beziehung zeigen eben diese Alkylatderivate aus  $\beta$ -Naphtochinolin einen wesentlichen und bedeutsamen Unterschied gegenüber den entsprechenden Derivaten aus Chinolin, denn die, durch Silberoxyd z. B. aus dem Chinolinjodmethylat unter den sonst gleichen wie den oben beschriebenen Umständen erhaltene, wässrige alkalische Lösung giebt beim Schütteln mit Aether schon für sich auch ohne Zugabe von Alkali sofort die ätherlösliche Methylenchinoliniumbase an diesen ab.

Ist somit der experimentelle Nachweis für diesen wichtigen Unterschied, durch welchen sich die einerseits aus dem  $\beta$ -Naphtochinolin, andererseits aus dem Chinolin derivirenden, quaternären Ammoniumhydroxydbasen in ihrem Verhalten gegen einander abheben, auf das Bestimmteste und Sicherste festgestellt, so ist es uns andererseits leider noch nicht gelungen, einer dieser Ammoniumhydroxydbasen des  $\beta$ -Naphtochinolins in fester Form darzustellen und im reinen isolirten Zustand seinen allgemeinen Eigenschaften nach zu definiren. — Unsere Erwartung, dass dieses Ziel am besten, abgesehen von der Umsetzung der Halogenalkylate mit Silberoxyd, dadurch zu erreichen sein werde, dass man die Sulfat-, resp. Bichromat-Alkylate mit

absolutem Alkohol und der berechneten Menge Aetzbaryt unter Erwärmen und Zerreiben zur Umsetzung bringt und dann die vom Barytsalz getrennte, in jedem Falle stark alkalisch reagirende, alkoholische Lösung mit der nöthigen Menge Aether versetzt, um das quaternäre Ammoniumhydroxyd im festen, event. im krystallisirten Zustand abzuscheiden, hat sich leider nicht so leicht und einfach erfüllt. Wie es scheint, und wie es auch bei analog ausgeführten Versuchen, z. B. bei den Untersuchungen behufs der Darstellung der quaternären, aus den Chinaalkaloiden sich ableitenden Ammoniumhydroxydbasen im krystallisirten Zustand, constatirt werden konnte, kommt es, damit die Ausscheidung dieser Basen durch den Aether in fester, krystallinischer Form erfolgen kann, wesentlich darauf an, dass eine bestimmte Menge Wasser und nicht mehr in der alkoholischen Lösung vorhanden ist; dass also, absoluten Alkohol vorausgesetzt, der zu verwendende Aetzbaryt von ganz bestimmtem Wassergehalt gewählt wird. — Dass unter den angegebenen Umständen aus den Sulfat- und Bichromat-Alkylaten durch Aetzbaryt wenigstens vorwiegend die Ammoniumhydroxydbase und nicht Alkylidenbase gebildet wird, geht ohne Weiteres daraus hervor, dass beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser keinerlei Ausscheidung oder Trübung eintritt. Und im Uebrigen erhielten wir ja auch in allen unseren bezüglichlichen Versuchen stets eine der Menge nach unseren Erwartungen durchaus entsprechende, stark alkalisch reagirende, in Wasser sehr leicht lösliche, geradezu zerfließliche Ausscheidung, deren salzsaures Salz mit dem entsprechenden Chloralkylat identisch ist, und z. B. bei dem mit Sulfatmethylat ausgeführten Versuche sich als das bei  $139^{\circ}$ , resp. bei  $236^{\circ}$  schmelzende Chlormethylat ergab; allein diese Abscheidungen hatten bisher stets die Consistenz von dicken, syrupförmigen Flüssigkeiten, und unsere Bestrebungen, sie durch weiteres Trocknen in die gewünschte feste Form überzuführen, haben bisher noch nicht zu bestimmten Resultaten geführt.

$\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinolin:  
( $\beta$ -Brom-2-naphtochinolin)



Bei den Versuchen, Brom substituierend in das Molekül des  $\beta$ -Naphtochinolins einzuführen, bewährt diese Base in Betreff ihrer Bromirbarkeit die weitestgehende Analogie mit dem einfachen Chinolin. — Auch die Neigung des  $\beta$ -Naphtochinolins, Brom in sein Molekül substitutionell aufzunehmen, muss hier nach als eine sehr beschränkte erscheinen, denn es gelingt nach unseren Erfahrungen auf keinem anderen Wege, eine mit auch nur annähernd brauchbarem Resultat verlaufende Bromirung zu erzielen, als auf dem Wege der Claus-Collischonn'schen Methode, und selbst auch nach diesem Verfahren ist die Ausbeute an dem gewünschten Monobromderivat immerhin noch eine verhältnissmässig recht bescheidene.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinolinhydrobromats wird am besten gleich von vornherein die Chloroformlösung der Base in Anwendung genommen und, nachdem diese mit trockenem Bromwasserstoffgas gesättigt ist, sogleich mit 1 Mol. Brom (in reichlicher Abmessung) unter lebhafter Durcharbeitung versetzt. Das sich darauf hin ausscheidende Bibromadditionsprodukt bietet, in dieser Weise dargestellt, den nicht zu übersehenden Vortheil, dass es leicht alles ihm anhängende Chloroform abgiebt, während bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinolinhydrobromat-dibromids in Eisessiglösung diese Verbindung allerdings ebenso leicht und wohl noch schöner krystallisirt erhalten wird. Allein bei dem auf diese Weise aus Eisessig gewonnenen Präparat ist es viel schwieriger, das anhaftende Lösungsmittel ganz vollständig aus den Krystallen zu entfernen; Dass aber gerade das letztere möglichst exact geschehen ist, ist für den ganzen Verlauf des Zersetzungsprocesses bezüglich einer günstigen Ausbeute an gebromtem Naphtochinolin von der grössten Bedeutung.

Das trockne Hydrobromatdibromid wird, nachdem ihm mit Vortheil noch einige Tropfen Brom zugesetzt sind, im geschlossenen Rohr, und zwar am besten in mässig beschränktem Raum, 10—12 Stunden lang auf  $190^{\circ}$ — $200^{\circ}$  erhitzt. Nach beendigter Reaction wird die ganze Masse, die einen mehr oder weniger zusammengeschmolzenen braunen Kuchen oder Klumpen bildet, in heisser Salzsäure von mittlerer Concentration aufgenommen. Aus der filtrirten Lösung fallen zunächst beim Verdünnen mit Wasser die verharzten und die höher bromirten Produkte aus, nach deren Entfernung aus der verdünnten Lösung der nichtdissociirten Salze dann durch wiederholte fractionirte Fällung mittelst Alkali, resp. Ammoniak schliesslich das  $\beta$ -Brom-2-naphtochinolin als ein blendendweisser, flockiger Niederschlag erhalten wird, der nach der Sublimation den Schmelzp.  $117^{\circ}$  zeigt. — In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. ist die neue Verbindung ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schönen, mit deutlich ausgesprochener Crème färbung seidenglänzenden, langen Nadeln, welche gleichfalls bei  $117^{\circ}$  bis  $118^{\circ}$  schmelzen. In Petroläther löst sich unser Präparat weniger leicht, in Wasser ist es unlöslich. In feinvertheiltem Zustand stellt es ein schneeweisses Pulver dar, das den nämlichen Schmelzp.  $117^{\circ}$  zeigt. — Bei den von Dr. Bessler ausgeführten Brombestimmungen wurden folgende Werthe erhalten.

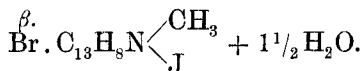
	Berechnet für $C_{13}H_8BrN$ :	Gefunden:
Br	31,00	31,49    30,85 %.

Um für das Bromatom in unserem neuen  $\beta$ -Naphtochinolinderivat den Stellungsnachweis zu liefern, haben wir uns einer Erfahrung bedient, die wir bei Gelegenheit einiger allgemeiner Versuche über die Oxydirbarkeit des  $\beta$ -Naphtochinolins gemacht hatten. In der That, wie wir im Anfang unserer Untersuchungen (s. weiter unten) constatirt hatten, dass bei der Einwirkung der nöthigen Menge Chromsäure auf  $\beta$ -Naphtochinolin in Schwefelsäurelösung unter den geeigneten Umständen in befriedigender Ausbeute Pyridindicarbonsäure und Nicotinsäure erhalten werden, so wird auch unser neues Brom-

derivat in der gleichen Weise oxydirt, und da hierbei in entsprechender Ausbeute die nämliche  $\beta$ -Brompyridindicarbonsäure und die nämliche  $\beta$ -Bromnicotinsäure, wie bei der Oxydation des  $\beta$ -Bromchinolins, entstehen (die erstere kennbar an ihrem bei  $164^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt, der unter Kohlensäureentwicklung allmählich auf  $186^{\circ}$ , den Schmelzpunkt der letzteren steigt), so ist mit diesem Nachweis wohl einwurfsfrei festgestellt, dass auch in unserem Brom- $\beta$ -naphtochinolin das Bromatom die  $\beta$ -Stellung des Pyridinringes einnehmen muss.

Zur Ausführung des Oxydationsvorganges sei noch folgendes Nähere angeführt. Auf 1 Gewichtstheil Bromnaphtochinolin werden etwa  $2-2\frac{1}{2}$  Gewichtstheile reine Chromsäure in einem Ueberschuss von Schwefelsäure mittlerer Concentration zur Reaction gebracht. Nach etwa vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird die saure Flüssigkeit genau neutralisirt und aus den durch Fällern mit Bleiacetat, resp. Kupferacetat erhaltenen Niederschlägen die Brompyridincarbonsäure in der bekannten Weise gewonnen.

$\beta$ -Brom-2-naphtochinolin-jodmethylat:

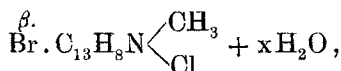


Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung der beiden Componenten bei gewöhnlicher Temperatur, doch ist die Addition wohl auch nach 24stündigem Stehen kaum eine vollständige. — In Wasser ist das Jodmethylat wenig löslich und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung als gelbes Krystallpulver aus. In Alkohol löst es sich leichter, doch erhält man auch aus solcher Lösung nur kleine, lichtgelbe Nadelchen. Beide Präparate schmelzen bei  $225^{\circ}$ . — Bei den Analysen gelangte Dr. Bessler zu folgenden Ergebnissen.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrN} \cdot \text{CH}_3\text{J} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	6,32	6,28 %.
In der entwässerten Substanz:		Gefunden:
J	31,75	30,65 %.

Dieses Jodmethylat war wesentlich zu dem Zwecke dargestellt, um festzustellen, ob durch den Eintritt eines Bromatoms in das Molekül des  $\beta$ -Naphtochinolins in dem charakteristischen Verhalten der Alkylate dieser Base eine nachweisbare Veränderung bedingt würde. Wie der Versuch gezeigt hat, ist das durchaus nicht der Fall. Durch die Einwirkung der Alkalien in wässriger Reaction entsteht mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften, genau wie aus den Alkylaten des unbromirten Naphtochinolins, die in Aether lösliche Methylenammoniumbase, während durch Silberoxyd nur das Ammoniumhydroxyd (ohne jede Spur einer ätherlöslichen Verbindung) erzeugt wird. Beide Arten von Basen liefern beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösungen dasselbe

$\beta$ -Brom-2-naphtochinolin-chlormethylat:



welches auch aus dem Jodmethylat direct durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt wurde. Dasselbe wird nur als undeutlich krystallinische Masse erhalten, deren Schmelzpt. bei  $237^\circ$  liegt. — Die Analyse ergab Hrn. Bessler:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrN} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ :	Gefunden:
Cl	11,37	11,22 %.

#### Nitro- $\beta$ -Naphtochinolin.

Wenn man die Nitrirung des  $\beta$ -Naphtochinolins in der Weise ausführt, dass man in die unter  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von 10 Gewichtsth. der Base in 40 Gewichtsth. Schwefelsäurehydrat unter guter Kühlung und unter ständigem Inbewegunghalten des ganzen Reaktionsgemisches ein Nitrirungsgemisch von  $7\frac{1}{2}$  Gewichtsth. rauchender Salpetersäure und 15 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat nach und nach einträgt, dann kann man leicht und in befriedigender Ausbeute ohne erwähnenswerthe Nebenprodukte das im Folgenden beschriebene Nitroderivat des  $\beta$ -Naphtochinolins als einziges Produkt erhalten.

Nachdem das Eintragen des Nitrirungsgemisches beendet ist, giesst man die Reaktionsmasse in so viel Eiswasser, dass eine etwa entstehende Ausscheidung wieder vollkommen klar

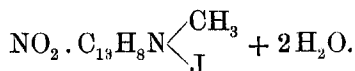
aufgelöst wird, und stumpft alsdann die saure Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak oder Natronlauge ab. Erst dadurch wird das gebildete Nitro- $\beta$ -naphtochinolin als gelbbrauner, flockiger Niederschlag ausgeschieden und nach dem Abfiltriren und Trocknen wird nun der letztere zur Reinigung längere Zeit mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gekocht.

Die in dieser Weise präparirte Nitroverbindung krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, lichtbräunlich gelben Nadeln, welche einheitlich bei  $165^{\circ}$  schmelzen. — Bei der Stickstoffbestimmung hat Dr. Bessler erhalten:

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$ :	Gefunden:
N	12,50	12,21 %.

Bei der Oxydation dieses Nitronaphtochinolins, die in der oben beschriebenen Weise mit Chromsäure in Schwefelsäurelösung ausgeführt wurde, resultirte in entsprechender Menge Pyridindicarbonsäure, resp. Nicotinsäure. Daraus folgt mit Bestimmtheit, dass in Uebereinstimmung mit der bisher noch ausnahmslos als zutreffend befundenen Regel auch in diesem Fall die Nitrirung nicht am Pyridinring erfolgt ist, sondern hier also den Naphtalinkern betroffen hat. Die nähere Bestimmung des von der Nitrogruppe am Naphtalinkern eingenommenen Ortes muss vor der Hand noch vorbehalten bleiben, doch sind darauf hinzielende Untersuchungen, die dieses Ziel theils mehr, theils weniger direct zu erreichen suchen, schon seit einiger Zeit und in verschiedener Richtung in meinem Laboratorium im Gange.

Nitro- $\beta$ -naphtochinolin-jodmethylat:



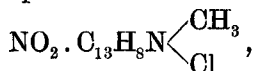
Durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Naphtochinolinmolekül ist die Fähigkeit, Jodmethyl zu addiren, merkbar geschwächt; erst nach mehrstündigem Erhitzen der beiden Componenten im Rohr auf Wasserbadtemperatur hat sich die Vereinigung vollzogen. Das Jodmethylat, in der üblichen Weise gereinigt, krystallisirt aus Wasser in schönen gelben, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen in der Capillare, nach-



dem sie ihr Krystallwasser verloren haben, bei  $150^{\circ}$  sich zu bräunen beginnen und bei  $210^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet für $C_{13}H_9N_2O_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$ :	Gefunden:
$H_2O$ 8,95	8,44 %.
Berechnet für das entwässerte Präparat:	Gefunden:
J 34,69	34,76 %.

#### Das Nitro- $\beta$ -naphtochinolin-chlormethylat:



wurde zunächst direct aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber dargestellt, nachher aber auch aus den mittelst Alkali und Silberoxyd aus dem Jodmethylat abgeschiedenen Basen indirect durch Neutralisiren mit Salzsäure erhalten; alle drei, in den verschiedenen Weisen gewonnenen Präparate erwiesen sich als dieselbe Verbindung: In Wasser sehr leicht löslich und aus dieser Lösung nicht gut krystallisirt zu erhalten, aus absolutem Alkohol dagegen in schönen, glänzenden, durchsichtigen Säulchen und Prismen krystallisirend, die bei  $218^{\circ}$  schmelzen. — Bei der Chlorbestimmung fand Dr. Bessler:

Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2 \cdot CH_3Cl$ :	Gefunden:
Cl 12,77	12,71 %.

#### Amido- $\beta$ -naphtochinolin: $NH_2 \cdot C_{13}H_8N$ .

Die Ueberführung des Nitro- $\beta$ -naphtochinolins in die Amidoverbindung vollzieht sich leicht durch Reduction mit Zinnchlorür in Lösung von conc. Salzsäure. Nach 3—4stündigem Erhitzen einer Lösung von 5 Grm. der Nitroverbindung in 20 Ccm. conc. Salzsäure, in welche 15 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür eingetragen werden, auf dem Dampfbad ist die Umsetzung beendet. Die mit Eiswasser genügend verdünnte, rothe Reactionsflüssigkeit wird mit Aether überschichtet und sodann durch Uebersättigen mit Natronlauge die gebildete Amidoverbindung aus dem Zinndoppelsalz abgeschieden. Dieselbe löst sich beim Durchschütteln im Aether auf und aus der abgehobenen, gelbgrün gefärbten ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem langsamen Verdunsten des Aethers das

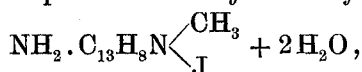
Amido- $\beta$ -naphtochinolin in langen, glänzenden, intensiv

gelben Krystallen, die im vollständig reinen Zustand bei  $158^{\circ}$  schmelzen, beim Aufbewahren aber, wie es scheint, besonders unter dem Einfluss des Lichtes allmählich eine Veränderung unter Verlust ihres Glanzes und unter Annahme einer dunkleren, mehr grünbraunen Farbe erleiden. — Die Base löst sich, wie das ja für so ziemlich alle amidirte Chinolinabkömmlinge gilt, in überschüssigen Säuren mit rother Farbe auf; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt aber z. B. doch nur das Salz mit 1 Mol. Salzsäure in Form von feinen, hellgelben Nadelchen aus. — Bei den Elementarbestimmungen der krystallisirten Base erhielt Dr. Bessler folgendes Ergebniss:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$ :	Gefunden:
C	80,41	80,25 %
H	5,15	5,93 „
N	14,43	14,12 „

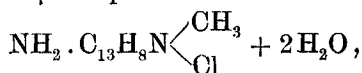
Es sei noch bemerkt, dass sich dieses Amido- $\beta$ -Naphtochinolin glatt diazotirt und dass sich beim Umkochen des Diazosulfates in verdünnter Schwefelsäure ohne Schwierigkeit die entsprechende Oxyverbindung erhalten lässt, die im reinen Zustand bei  $208^{\circ}$ — $211^{\circ}$  schmilzt, und für die Definition und den Stellungsnachweis dieser Serie von aus dem beschriebenen Nitroderivat des  $\beta$ -Naphtochinolins erhaltenen Abkömmlingen wohl einmal den Ausgangspunkt zu bilden verspricht.

#### Amido- $\beta$ -Naphtochinolin-jodmethylat:



entsteht durch directe Vereinigung der beiden Componenten, wenn dieselben in berechneten Mengen im Rohr etwa 1 Stunde lang auf Wasserbadtemperatur zusammen erhitzt werden. — Das Jodmethylat krystallisirt aus der wässrigen Lösung in granatrothen, glänzenden Säulchen und Prismen, deren Schmelzpunkt sich zu  $237^{\circ}$  bestimmt. — Die Krystallwasser- und die Halogenbestimmung liessen Dr. Bessler finden:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$ :	Gefunden:
$H_2O$	9,6	9,3 %
J	37,7	37,51 %

Das Amido- $\beta$ -Naphtochinolin-chlormethylat:

wurde sowohl direct aus dem Jodmethylat mit Chlorsilber dargestellt, wie indirect aus den durch Kali und durch Silberoxyd abgeschiedenen Basen bei der Neutralisation mit Salzsäure erhalten. — Es krystallisirt in kleinen, rothen Krystallen, die bei  $256^\circ$  schmelzen. — Die analytischen Bestimmungen haben Dr. Bessler zu den folgenden Resultaten geführt:

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ :		Gefunden:
$\text{H}_2\text{O}$	12,85	12,51 %.
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ :		Gefunden:
Cl	14,52	14,54 %.

Auch die Alkylate des nitrirten sowohl, wie des amidirten  $\beta$ -Naphtochinolins zeigen in ihrem Verhalten bei der Zersetzung durch Alkalien einerseits, durch feuchtes Silberoxyd andererseits noch ganz unverändert die Eigenthümlichkeiten, welche für die Alkylate des  $\beta$ -Naphtochinolins im Gegensatz zu den Alkylaten des Chinolins charakteristisch sind. Speciell wurde namentlich für die aus der nitrirten sowohl wie aus der amidirten Verbindung sich ableitende Methylammoniumhydroxydbase durch besondere Versuche festgestellt, dass keine derselben ohne Behandlung mit Alkali in die entsprechende ätherlösliche Methylenammoniumbase überzugehen vermag.

Es sind diese letzteren Thatfachen in theoretischer Beziehung von ganz besonderer Wichtigkeit und Bedeutung, weil sie, wie in späteren Betrachtungen noch eingehender ausgeführt werden soll, darauf hinweisen, dass für die Verschiedenheit, welche Chinolin und  $\beta$ -Naphtochinolin in der Reactionsfähigkeit ihrer Alkylate zeigen, ein Unterschied in der Constitution anzunehmen ist, demgegenüber die Einführung bestimmter Substituenten in das Molekül des  $\beta$ -Naphtochinolins ohne jeden modificirenden Einfluss bleibt.

Freiburg i. B., Anfang Januar 1898.