

2. G. Benz: Ueber die primären und secundären Naphtylamine.

(Eingegangen am 23. December.)

Bis vor ein paar Jahren herrschte die Ansicht, dass das Ammoniak auf die normalen einwerthigen Phenole auch bei höherer Temperatur nicht oder doch so gut wie nicht einwirke.

Derart liefert das Benzolphenol, nach den Angaben von Laurent¹⁾, selbst bei mehrwöchentlichem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak unter Verschluss auf 100 bis 300°, nur Spuren von Anilin.

Auch hat Bolley²⁾ bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak keine viel günstigere Resultate erzielt.

Anderseits war für mehrwerthige Phenole allerdings schon bekannt, dass sie mit Ammoniak reagiren, bezw. Hydroxyl gegen Amid austauschen können.

Ich erinnere hier nur an die Ueberführung des Phloroglucins in Phloramin³⁾, des Aurins in Pararosanilin, der Rosolsäure in das gewöhnliche Rosanilin⁴⁾.

In neuerer Zeit haben V. Merz und W. Weith⁵⁾ gezeigt, dass die Umsetzung der einwerthigen Phenole mit Ammoniak und Anilin durch die Anwesenheit einer wasserentziehenden Substanz (Chlorzink) ungemein gefördert wird.

Sie erhielten beim Erhitzen von Phenol mit Anilin und Chlorzink auf 250° erhebliche Mengen von Diphenylamin; Phenol und Chlorzinkammoniak lieferten Anilin und zudem etwas Diphenylamin — letzteres zweifellos in Folge einer secundären Reaktion.

Aus β -Naphtol und Chlorzinkammoniak entstand bei 200—210° eine Mischung von nur wenig Mononaphtylamin mit vielem Dinaphtylamin.

Die Reaktionsverhältnisse des α -Naphtols unter solchen Umständen waren noch nicht ermittelt worden; auch lagen über das Verhalten der beiden Naphtole zu anderen Chlormetallammoniaken, so namentlich zum Chlorcalciumammoniak, noch keine Angaben vor, wesswegen ich auf Veranlassung der HHrn. Professoren V. Merz und W. Weith eine Bearbeitung der hier vorliegenden Aufgabe übernommen habe.

Zunächst einiges über die Darstellung des Chlorcalciumammoniaks.

Leitet man über wasserfreies kompaktes Chlorcalcium trockenes Ammoniakgas, so nimmt ersteres unter starker Wärmeentwicklung

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 32, 286.

²⁾ Jahresbericht für 1870, 540.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 119, 199.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1016 u. 1123.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 1298.

reichlich von letzterem auf und zerfällt in ein weisses Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlorcalcium war die Absorption nach etwa zwölf Stunden eine nur noch geringe, und ich bekam ein Präparat, das bis zu 47 pCt. Ammoniak enthielt.

Einwirkung von Chlorcalciumammoniak auf die beiden Naphtole.

I. β -Naphtol.

Da das Chlorcalcium bekanntlich viel weniger stark wasserentziehend wirkt wie das Chlorzink, so hoffte ich bei der Einwirkung des Chlorcalciumammoniaks auf β -Naphtol in überwiegender Menge β -Mononaphtylamin zu erhalten.

Eine Reihe von Versuchen haben diese Annahme in der That bestätigt.

β -Naphtol wurde mit Chlorcalciumammoniak im Verhältniss von 1 zu 4 Gewichtstheilen innig vermischt und im geschlossenen Rohre acht Stunden auf 260—270° erhitzt.

Der Röhreninhalt bestand aus einer oberen, rothgelben, strahlig krystallinischen und aus einer unteren weissen, anscheinend körnig krystallinischen Schicht. Beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser löste er sich bis auf geringe Mengen von einem dunkeln Körper, welcher abfiltrirt wurde.

Alles bei der Reaktion gebildete Mononaphtylamin musste wohl als Salzsäureverbindung im Filtrat enthalten sein, wo sich auch ein Theil des etwa noch unveränderten Naphtols befinden konnte.

Das Filtrat, welches beim Erkalten in grosser Menge kleine Blättchen absetzte, habe ich mit überschüssigem Ammoniak vermischt, mit Aether geschüttelt und diesen abgehoben. Der Aether wurde seinerseits, um alles β -Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge behandelt, wieder abgehoben und schliesslich abdestillirt. Dabei ergab sich ein blättrig krystallinischer Rückstand, der sich in vielem heissen Wasser löste und beim Erkalten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen wieder anschoss. — Die Krystalle schmolzen bei 112°; sie wurden von verdünnter kalter Salzsäure leicht und ohne Rückstand aufgenommen. Durch Essigsäureanhydrid entstand eine Acetylverbindung, welche aus heissem Wasser in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 132° schmolz.

Der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften, sowohl der ursprünglichen Substanz wie auch ihres Acetylderivats, beweisen, dass sich primäres β -Naphtylamin gebildet hatte — und war die Menge eine ganz bedeutende.

Wie schon erwähnt, bleibt bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Wasser auf die Reaktionsmasse von β -Naphtol und Chlorcalcium-

ammoniak ein dunkler Körper ungelöst. Da β -Dinaphtylamin sich in Salzsäure nicht löst, so musste alles solches bei der Reaktion gebildete Amin in diesem Rückstande enthalten sein.

Derselbe wurde, um etwa noch vorhandenes β -Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge ausgekocht. Wirklich liess sich immer, und zwar je nach Umständen, mehr oder weniger Naphtol nachweisen. In Aether und Alkohol war der Rückstand nur wenig löslich, dagegen relativ leicht löslich in kochendem Benzol. Aus der dunkel gefärbten Benzollösung krystallisirten beim Erkalten kleine, durch anhängende Mutterlauge gefärbte Blättchen, welche beim Waschen mit kaltem Alkohol fast farblos wurden und ausgezeichneten Perlmutterglanz erlangten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 170—171°.

Genau die hier mitgetheilten Eigenschaften werden von Merz und Weith¹⁾ dem zuerst von ihnen dargestellten β -Dinaphtylamin zugeschrieben.

Beim Erhitzen einer Mischung von β -Naphtol und Chlorcalciumammoniak entsteht also sowohl das primäre wie das secundäre Naphtylamin.

Um den Einfluss verschiedener Temperatur sowie Operationsdauer auf die Ausbeutebeträge an den zwei Aminen kennen zu lernen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

Erhitzte ich β -Naphtol mit der doppelten und vierfachen Menge an Chlorcalciumammoniak während zwei Stunden auf 200°, so entstanden 20 und 22 pCt. vom Gewichte des ersteren an β -Naphtylamin; nach acht Stunden bei derselben Temperatur hatten sich dagegen 38 pCt. und wiederum nach acht Stunden, aber bei 240—250°, 50 pCt. primäres Amin gebildet. Die grösste Ausbeute an β -Naphtylamin (60 pCt.) erhielt ich beim achtstündigen Erhitzen von β -Naphtol mit der vierfachen Menge an Chlorcalciumammoniak auf 260—270°.

Was das Dinaphtylamin betrifft, so entstand es bei 200° in nur geringer Menge. Dieselbe belief sich nach zweistündigem Erhitzen auf 2 pCt., nach achtstündigem auf 4 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols. Dagegen betrug die Menge bei 240° und acht Stunden langer Operationsdauer bis 12 pCt., nach derselben Zeit jedoch bei 260—270° gegen 16 pCt., wiederum auf das Naphtol bezogen.

Es hatte Interesse festzustellen, wie die Ausbeute an β -Mononaphtyl- und β -Dinaphtylamin aus dem β -Naphtol sich gestaltet, wenn nicht anhydrisches, sondern noch wasserhaltiges Chlorcalciumammoniak benutzt wird.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1291.

Das mir in zwei Präparaten zur Verfügung stehende granulirte Chlorcalcium enthielt 16 und 19 pCt. Wasser. Es absorbirte innerhalb zwölf Stunden im trockenen Ammoniakstrom bis zu 90 pCt seines Gewichts an Ammoniak, so dass ein reichlich 45 procentiges Präparat erhalten wurde.

Ich habe das β -Naphthol mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an solcher Substanz unter Verschluss erhitzt.

Bei relativ niedriger Temperatur, so gegen 200° , entstand eine zusammengebackene, nur an der Oberfläche rothgelb gefärbte Masse; bei höherer Temperatur, beziehungsweise 260 — 270° , bildeten sich dagegen deutlich unterscheidbare Theile, nämlich eine obere rothgelbe, strahlig krystallinische und untere weisse, dichte Schicht.

Die Reaktionsmasse habe ich in der früher beschriebenen Weise verarbeitet und im Wesentlichen auch dieselben Beobachtungen gemacht.

Zunächst möge die Ausbeute an β -Naphthylamin besprochen werden.

Beim zweistündigen Erhitzen des β -Naphthols mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak auf 200° entstanden 25—26 pCt. vom Gewichte des erstern an Naphthylamin, nach acht Stunden 45, nach 32 Stunden 70 pCt. Erhitzte ich auf 240 — 250° , so belief sich die Ausbeute nach acht Stunden auf 55 pCt. Ihren Höhepunkt, mit 80 pCt. vom Gewichte des angewandten Naphthols, erreichte dieselbe, als ich ein Theil Naphthol mit vier Theilen Chlorcalciumammoniak zuerst zwei Stunden auf 230 — 250° und dann sechs Stunden auf 270 — 280° erhitzte.

Dinaphthylamin entstand bei diesen Versuchen nicht ganz so viel, wie bei denen mit dem wasserfreien Chlorcalciumammoniak. Bei 200° , nach zwei Stunden, war die Menge sehr gering; nach acht Stunden, bei derselben Temperatur, wurden 2—3, nach 32 Stunden gegen 10 pCt. vom Gewichte des Naphthols an secundärem Amin erhalten, dagegen bei 250° und 260 — 270° , je nach acht Stunden, 8 beziehungsweise 14 pCt.

Um über die aus dem β -Naphthol unter verschiedenen Umständen erlangte Ausbeute an primärem, sowie secundärem Naphthylamin ein übersichtliches Bild zu geben, habe ich meine Versuche tabellarisch zusammengestellt, und zwar geordnet: a) nach steigenden Temperaturen, b) bei gleichen Temperaturen nach der Dauer der Erhitzung. Die in der Tabelle bei den Aminen angegebenen Procentzahlen beziehen sich auf Procente vom Gewichte des angewandten Naphthols:

Ausbeute an β -Naphthylamin und Dinaphthylamin.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Stunden	2	2	2	2	8	8	32	8	8	8	8	8	8
Temperatur	200 ^o	200 ^o	200 ^o	200 ^o	200 ^o	200 ^o	200 ^o	240— 250 ^o	240— 250 ^o	260— 270 ^o	260— 270 ^o	260— 270 ^o	270— 280 ^o
β -Naphthol	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	5 g	10 g	10 g
Wasserfreies Chlorcalcium- ammoniak	20 g	—	40 g	—	20 g	—	—	20 g	—	40 g	—	—	—
Wasserhaltiges Chlorcalcium- ammoniak	—	20 g	—	40 g	—	20 g	20 g	—	20 g	—	20 g	40 g	40 g
β -Naphthylamin	20 pCt.	25 pCt.	22 pCt.	26 pCt.	38 pCt.	45 pCt.	70 pCt.	50 pCt.	55 pCt.	60 pCt.	70 pCt.	75 pCt.	80 pCt.
β -Dinaphthylamin	2 pCt.	wenig	2 pCt.	wenig	4 pCt.	2—3 pCt.	10 pCt.	12 pCt.	8 pCt.	16 pCt.	14 pCt.	—	12—13 pCt.

Das β -Naphthylamin geht bekanntlich, wenn auch nur langsam, schon mit gewöhnlichem Wasserdampf über und war daher bei Benutzung von überhitztem Dampf eine rasche Verflüchtigung zu erwarten.

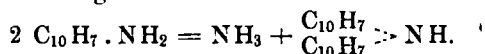
Ich habe nun versucht, das in der Reaktionsmasse des β -Naphthols mit dem Chlorcalciumammoniak enthaltene primäre Amin einfach durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf vom Chlorcalcium und β -Dinaphtylamin zu trennen.

Zu dem Behufe wurde eine Reaktionsmasse, welche beim achtstündigen Erhitzen von 15 g β -Naphthol mit 60 g wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 270° entstanden war, in einen Kolben gebracht, im Oelbad auf 240° erhitzt und dann bei vorgelegtem Kühler mit Wasserdampf behandelt, welcher ein auf 260° erhitztes Schlangenrohr durchstrichen hatte. Zunächst entwichen Ströme von Ammoniak, dann erschienen im wässerigen Destillate glänzende, weisse Blättchen; auch bildeten sich im Kühlrohr, in Folge vorausgegangener Schmelzung, kompakte Parteen, später folgte eine ziemlich roth gefärbte Substanz. Damit ging die Destillation zu Ende.

Im Destillationskolben hinterblieb eine dunkle Masse, welche, wie üblich verarbeitet, 3 g β -Dinaphtylamin, aber nur Spuren von primärem Amin lieferte.

Das weisse, blätterig krystallinische Destillat färbte sich an der Luft bald röthlich. Ich habe es in Aether aufgenommen, diesen mit Lauge geschüttelt, dann abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieben 10.3 g β -Naphthylamin.

Das auffallend viele β -Dinaphtylamin im Destillationsrückstande (20 pCt. vom Gewicht des angewandten β -Naphthols), sowie die gegenüber andern Versuchen etwas geringe Ausbeute an β -Mononaphtylamin (70 pCt.) mussten die Annahme hervorrufen, dass sich das β -Naphthylamin in Gegenwart von Chlorcalcium bei höherer Temperatur theilweise zersetze, unter Bildung von secundärem Amin und Ammoniak im Sinne der Gleichung:



Diese Annahme wurde bestätigt, als ich 10 g reines β -Naphthylamin mit der doppelten Gewichtsmenge an Chlorcalcium 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 270 — 280° erhitzte. Die Reaktionsmasse hinterliess beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser 4 g graugelbes β -Dinaphtylamin. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, bildete es perlmutterglänzende Blättchen, die den erwarteten Schmelzpunkt 170 — 171° zeigten.

Durch Chlorzink wird das β -Naphthylamin noch weit durchgreifender zersetzt wie durch Chlorcalcium. Bei einem Versuch, welcher, unter Anwendung des ersteren Chlormetalls, im Uebrigen

genau so wie oben ausgeführt wurde, blieben nur 32 pCt. des primärenamins unverändert.

Weiter zeigte sich, dass das β -Naphtylamin schon beim Erhitzen für sich allein in Dinaphtylamin übergeht.

10 g des Mononaphtylamins wurden während acht Stunden bei 280—300° erhalten. Druck fand sich im Versuchsrohr nicht vor, aber der Geruch nach Ammoniak war unverkennbar. Die gebräuchliche Verarbeitungsweise lieferte 0.35 g Dinaphtylamin, also 3.5 pCt. vom Gewicht des primärenamins.

Dieser Betrag scheint übrigens, wenigstens unter den vorhin ausgeführten Verhältnissen, ein Grenzbetrag zu sein, da ich bei 16 stündigem Erhitzen von Mononaphtylamin wieder auf 280—300° keine grössere Ausbeute an Dinaphtylamin erhielt.

II. α -Naphtol.

Wird eine Mischung von α -Naphtol und Chlorcalciumammoniak auf 240—270° erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge α -Mononaphtylamin.

Bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalciumammoniak bildete der Röhreninhalt eine weisse, stellenweise rothgelbe Masse, hingegen war er, wenn wasserhaltiges Chlorcalciumammoniak genommen wurde, nur an der Oberfläche gefärbt; in diesem letzten Falle hatte offenbar complete Schmelzung stattgefunden, aber eine Schichtenbildung liess sich nicht erkennen.

Die Röhreninhalte habe ich, wie früher beim β -Naphtol angegeben worden ist, verarbeitet. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte sich ein geringer Druck, was ich bei den Röhren mit β -Naphtol nie beobachtet habe.

Das rohe, noch nicht krystallisirte α -Naphtylamin war stets dunkelgrau gefärbt, aber es schoss aus seiner Lösung in warmem Petroläther ohne Weiteres in farblosen, glänzenden Nadeln an.

Schmelzpunkt, wie normal, bei 50°.

Aus dem α -Naphtol entsteht, neben dem primären, gleichfalls secundäres Amin. Doch war dessen Menge eine geringe; auch bot die Reinigung des secundärenamins, welches zunächst bloß als eine dunkle, zähe Masse erhalten wurde, grosse Schwierigkeiten, so dass ich mich begnügt habe, die Ausbeute an primärem Amin zu bestimmen.

Zwei Versuche, bei denen α -Naphtol mit der doppelten Gewichtsmenge, im einen Falle an wasserfreiem, im anderen an wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak acht Stunden lang auf 240—250° erhitzt wurde, ergaben 55 bezw. 60 pCt. vom Gewicht des Naphtols an primärem Amin. Die grösste Ausbeute an solchem Amin, nämlich

74 pCt., erhielt ich beim Erhitzen des Naphtols mit der vierfachen Menge an wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak während 8 Stunden auf 270°.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass sich das α -Naphtylamin beim Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° analog zersetzt, wie das β -Naphtylamin, also in Ammoniak und α -Dinaphtylamin, jedoch ist die Menge an gebildetem Dinaphtylamin viel kleiner, als bei der isomeren β -Verbindung und ist dasselbe sehr unrein.

Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf die beiden Naphtole.

I. β -Naphtol.

Wie Versuche, welche dem hiesigen Universitätslaboratorium angehören, zeigen, entsteht beim Erhitzen einer Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak auf 200° nur wenig primäres, aber viel secundäres Amin. Ich habe das Verhalten jener Mischung bei noch höherer Temperatur untersucht.

10 g β -Naphtol werden mit 40 g Chlorzinkammoniak unter Verschluss auf 280° erhitzt. Die Reaktionsmasse bestand aus einer unteren gelblichen, durchscheinenden und aus einer oberen weissen, anscheinend krystallinischen Schicht. Beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser blieb viel Rückstand. Derselbe lieferte nach dem Ausziehen mit Natronlauge u. s. w. 8.2 g nur schwach gelblich gefärbtes, ziemlich reines Dinaphtylamin. Aus der sauren Lösung wurden, nach bekanntem Verfahren, 0.4 g Mononaphtylamin erhalten.

Ein zweiter Versuch, wieder mit 10 g β -Naphtol, ergab 0.7 g Mono- und 7.7 g β -Dinaphtylamin.

Die Versuche sind übrigens in geschlossenen Gefässen vorzunehmen. Wenigstens erhielt ich beim Erhitzen der üblichen Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak im offenen Kolben und im Oelbad auf 240—250° nur schwarze, schmierige Substanz, und diese lieferte zunächst blos dunkles, pechiges Dinaphtylamin, das schon unter warmem Wasser ölig wurde. Durch Destillation im luftverdünnten Raume, hierauf Lösen des rothgelben Destillats in warmem Benzol, aus dem weisse Blättchen anschossen, lässt sich derartige Dinaphtylamin rein erhalten.

Auch beim Erhitzen von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak während acht Stunden auf 240—250° in einem Wasserstoffstrom bildete sich schmierige Masse, und gelang die Reingewinnung des Dinaphtylamins nur auf umständlichem Wege.

Durch Zugabe von Wasser zur Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak hoffte ich deren Wechselwirkung so abändern zu

können, dass mehr primäres und weniger secundäres Amin entstehen würde.

10 g β -Naphthol, 40 g Chlorzinkammoniak und 20 g Wasser wurden acht Stunden lang auf 260° erhitzt. Ausbeute: 3.6 g Dinaphtylamin und 0.45 g Mononaphtylamin.

Unter dem Einflusse des Wassers war also der gesammte Reaktionsbetrag kleiner geworden, aber das Verhältniss des primären zum secundären Amin hatte sich nicht wesentlich geändert.

II. α -Naphthol.

α -Naphthol wurde mit seinem vierfachen Gewicht an Chlorzinkammoniak auf 260° erhitzt.

Der Röhreninhalt bestand aus einer gelblich gefärbten, durchscheinenden, unteren und einer braunrothen, zähen, oberen Schicht.

Die übliche Verarbeitung (s. β -Naphthol und Chlorzinkammoniak) desselben unter Auskochen mit Salzsäure, dann mit Natronlauge, lieferte eine braungelbe, zähe Masse, welche wohl alles bei der Reaktion gebildete α -Dinaphtylamin enthalten musste. Ihr Gewicht betrug bei einem Versuch 60, bei einem anderen 67 pCt von demjenigen des angewandten Naphthols. Ich habe diese Masse, behufs Reingewinnung des secundären Amins, wiederholt im luftverdünnten Raum destillirt, so hell gefärbt erhalten und hierauf aus Weingeist umkrystallisirt. Doch waren quadratische Blättchen vom Schmelzpunkt 111°, wie Landshoff¹⁾ für das α -Dinaphtylamin angiebt, auch beim öfteren Umkrystallisiren nicht zu erzielen, sondern immer entstanden zwar weisse, aber nur krystallinische, warzenförmige Bildungen, welche unregelmässig von 70—76° schmolzen. Durch Darstellung des Pikrats dieser Substanz, Umkrystallisiren desselben und dann Zersetzung durch Ammoniak erhielt ich einen Körper, welcher aus warmem Weingeist in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt nun zwischen 109 und 110°.

Diese Verbindung zeigte die Reaktionen des α -Dinaphtylamins. Sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure gelb auf, und diese Farbe ging allmählich, beim Erwärmen rasch, ins Grüne über. Auch wurde die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

Spurenweiser Gehalt meines Präparates an einer fremden Verbindung wird wohl der Grund seiner besonderen Krystallisation gewesen sein.

Die Analyse des später besprochenen Acetylderivats bestätigte übrigens, dass das obige Präparat wirklich ein Dinaphtylamin war.

¹⁾ Diese Berichte XI, 638.

Dinaphtylamine aus den Mononaphtolen und Mononaphtylaminen.

α -Dinaphtylamin und β -Dinaphtylamin.

Die beiden einfachen Dinaphtylamine habe ich auch durch Erhitzen der einander entsprechenden Naphtole und Naphtylamine mit wasserentziehenden Agentien dargestellt.

5 g β -Naphtylamin, ebensoviel β -Naphtol und 10 g Chlorcalcium lieferten beim achtstündigen Erhitzen auf 270—280° 6.3—6.7 g β -Dinaphtylamin.

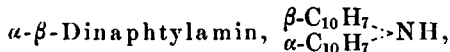
Chlorzink wirkt nur zu heftig und erhielt ich bei dessen Anwendung ein zunächst ganz dunkel gefärbtes β -Dinaphtylamin, welches unter 100° schmolz. Doch konnte es durch Destillation im Vacuum, dann Krystallisation unschwer rein erhalten werden.

α -Dinaphtylamin entstand nie so ausgiebig, wie das isomere β -Amin. Die Ausbeute betrug beim achtstündigen Erhitzen von 5 g α -Naphtol, 5 g α -Naphtylamin und 10 g Chlorcalcium auf 260° nur 2.2 g.

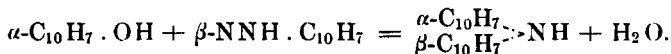
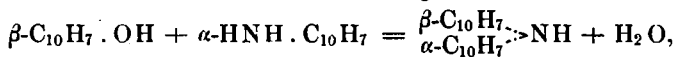
Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Isolirung des α -Dinaphtylamins wegen der sehr unerquicklichen Beschaffenheit des Rohprodukts Umstände macht und nicht ohne viele Einbusse gelingt.

Ich machte bei diesen Versuchen die merkwürdige Beobachtung, dass die Ausbeute an den beiden Dinaphtylaminen stets etwas höher war, wenn ich als wasserentziehendes Mittel statt wasserfreies Chlorcalcium das schon früher erwähnte, noch wasserenthaltende anwandte. Es kann dieses wohl nur von einer innigeren Berührung der auf einander einwirkenden Substanzen mit dem wasserhaltigen Chlorcalcium herrühren.

Durch Einwirkung von β -Naphtol auf α -Naphtylamin und von α -Naphtol auf β -Naphtylamin sollte ein und derselbe Körper, das



entstehen, nämlich im Sinne der Gleichungen:



Das gemischte Dinaphtylamin scheint noch nicht bekannt zu sein.

Um es zu erhalten, erhitze ich zunächst je 1 Theil α -Naphtylamin und β -Naphtol mit 2 Theilen Chlorcalcium unter Verschluss und während 8 Stunden auf 280°.

Das Reaktionsprodukt erschien als eine zweischichtige, oben honigfarbene syrupöse, unten weisse, krystallinisch erstarrte Masse. Dieselbe wurde mit salzsäurehaltigem Wasser erhitzt, wobei ein dickes, dunkles Oel sich ausschied, während das unveränderte Naphtylamin, sowie ein Theil des noch vorhandenen Naphtols in Lösung ging.

Das Oel habe ich mit Lauge gekocht, um alles Naphtol zu entfernen, und hierauf wiederholt im Vacuum destillirt. Derart erhielt ich eine nur noch wenig gelbe, syrupöse Masse, die bald erstarrte.

Sie wurde in einer warmen Mischung von Aether mit wenig Weingeist gelöst. Die grün gefärbte Lösung lieferte beim Abdunsten flache, zusammengewachsene Prismen, später, auf den ersten Bildungen sitzend, wiederum gleiche Gestalten, aber auch lange, dicke und glasglänzende Prismen. Die Krystalle waren eine Spur grünlich gefärbt. Sie lösten sich reichlich namentlich in warmem Benzol, Aether und Weingeist, nur spärlich in Petroläther. Schmelzpunkt constant 110° bis 111°.

Die Elementaranalyse führte zur erwarteten Formel eines Dinaphtylamins, $C_{20}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	89.22	89.37	89.17 pCt.
Wasserstoff	5.58	5.96	5.66 »

Die Ausbeute an α - β -Dinaphtylamin war nicht gerade sehr bedeutend. Sie betrug ungefähr 35 pCt. vom Gewicht des angewandten β -Naphtols mehr α -Naphtylamins.

Als ich auf die Mischung von β -Naphtol und α -Naphtylamin nicht Chlorcalcium sondern Chlorzink wirken liess, entstand mehr gemischtes Amin; aber seine Reinigung war wegen vieler Schmiere eine weit umständlichere und ist deshalb das Chlorcalcium vorzuziehen.

Wasserhaltiges Chlorcalcium erwies sich übrigens, wie bei der Darstellung der einfachen secundären Naphtylamine (aus den primären Naphtolen und Naphtylaminen) so auch hier als noch wirksamer wie das wasserfreie Salz. Die Ausbeute an α - β -Dinaphtylamin stellte sich um etwa 3 pCt. höher.

Durch Erhitzen von β -Naphtylamin und α -Naphtol mit Chlorcalcium, übrigens unter Wahrung derselben Verhältnisse wie für das α -Naphtylamin und β -Naphtol, habe ich das gemischte secundäre Naphtylamin nicht erhalten.

Schon der Röhreninhalt sah ganz anders aus. Syrupöse Theile waren nicht zu erkennen.

Die Destillation der von Naphtol und primärem Amin befreiten Masse lieferte eine hellgelbe, sofort erstarrende Substanz; sie löste sich in warmem Benzol und krystallisirte daraus in weissen, glänzenden Blättchen, welche alle Eigenschaften des β -Dinaphtylamins hatten, so

bei 170—171° schmolzen. Auch die Mutterlauge lieferte dieselbe Verbindung.

Es war also gegen alle Erwartung nicht α - β -Dinaphtylamin, sondern das β -Dinaphtylamin entstanden, was wohl nur von der Tendenz des β -Mononaphtylamins, sich unter Hervorgehen von β -Dinaphtylamin und von Ammoniak zu zersetzen, herrühren kann. In der That enthielt das Versuchsrohr nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak.

Ueber die Pikrate und Acetylalkömmlinge der secundären Naphtylamine.

Pikrat des α - β -Dinaphtylamins.

Werden α - β -Dinaphtylamin und Pikrinsäure in ätherischer Lösung vermischt, so färbt sich diese sofort dunkel und scheidet sich ein braunrother, glänzender, krystallinischer Körper aus. Aus verdünnten Lösungen erhält man kleine braunschwarze, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 172—173° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Aether zeigten.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



Dinaphtylamin	37.00	37.12 pCt.
Pikrinsäure	63.00	63.36 »

Acetyl- α - β -Dinaphtylamin.

α - β -Dinaphtylamin und Choracetyl entwickeln schon in der Kälte Chlorwasserstoff; die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Die hierbei erhaltene braune Flüssigkeit habe ich in überschüssiges Wasser gegossen und einige Zeit damit gekocht. Das zunächst ausgeschiedene braune Oel ging in eine zähe Masse über, welche auch beim Erkalten nicht erstarrte.

Aus Lösungsmitteln, so aus einer warmen Mischung von Benzol und Ligroin, kann diese Masse krystallisirt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren desselben aus obiger Mischung bekam ich dicke, farblose und nahezu sternförmig gruppirte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 124.5—125° lag und beim weiteren Umkrystallisiren, auch aus andern Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, sich nicht änderte.

Durch die Analyse wurde die erwartete Formel $(C_{10}H_7)_2NC_2H_3O$ bestätigt.

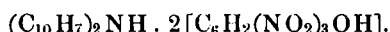
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	85.05 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.66 »

Pikrat des α -Dinaphtylamins.

Das bei der Bereitung dieser Verbindung benutzte α -Dinaphtylamin war aus α -Naphthol durch Chlorzinkammoniak dargestellt, möglichst gereinigt und schliesslich im Vacuum destillirt worden.

Die Lösung des Präparates in Aether schied auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung kleine, schwarze, glänzende Nadeln aus. Sie erlangten nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Benzol, in dem sie sich weniger lösen als in Aether, einen constanten Schmelzpunkt, nämlich 168—169°.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte nur annähernd auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	63.00	64.30 pCt.

Analysen anderer Präparate lieferten noch etwas höhere Werthe.

Acetyl- α -Dinaphtylamin.

α -Dinaphtylamin und Chloracetyl reagiren leicht; schliesslich wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsmasse lieferte, in Wasser gegossen, ein dunkel gefärbtes Oel, welches beim Aufkochen hellgelb, auch zäh wurde und nun beim Erkalten erstarrte. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildete diese Substanz kleine, ein wenig gelblich gefärbte, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

Die Verbrennung des Präparates stimmte auf die Formel:

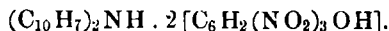


	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	84.82 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.79 »

Pikrat des β -Dinaphtylamins.

Durch Pikrinsäure entsteht in einer Lösung des β -Dinaphtylamins in Benzol eine rothbraune, voluminöse Ausscheidung; sie löste sich in vielem siedenden Benzol und schoss daraus beim Erkalten in langen, haarfeinen und zu Büscheln gestellten Nadeln an. Schmelzpunkt 164—165°.

Ihre Analyse führte zur Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pikrinsäure	63.00	62.28	62.19 pCt.

Acetyl- β -Dinaphtylamin.

Dargestellt aus β -Dinaphtylamin durch Chloracetyl. Das in überschüssiges Wasser gegossene Reaktionsprodukt setzte eine braungelbe,

zähe Masse ab, welche beim Aufkochen erstarrte und nahezu weiss wurde. Aus ihrer Lösung in Benzol und Petroläther krystallisirten kleine, farblose Nadeln oder auch weisse Warzen. Bildungen der letzten Art entstehen namentlich bei der Krystallisation aus concentrirten Lösungen. Schmelzpunkt constant 114—115°.

Der acetylrte Körper löst sich reichlich in warmem Benzol, Alkohol und Aether, in Petroläther nur wenig.

Seine Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	84.51 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.60 »

Zusammenfassung.

Wird β -Naphthol mit überschüssigem Chlorcalciumammoniak erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge, nämlich bis zu 80 pCt. vom Gewicht des Naphthols, Mononaphtylamin, daneben etwas Dinaphtylamin.

Aehnlich verläuft auch die Reaktion des Chlorcalciumammoniaks mit α -Naphthol.

Die Benutzung von Chlorzinkammoniak an Stelle des Chlorcalciumammoniaks veranlasste, wie beim α , so auch beim β -Naphthol, dass die Bildung des primären Amins sehr abnahm, das secundäre dagegen in grossen Mengen auftrat — bis zu 65 pCt. vom Gewichte des angewandten α -Naphthols und bis zu 80 pCt. von demjenigen des β -Naphthols.

Die secundären Dinaphtylamine entstehen auch beim Erhitzen der Naphtole mit den Mononaphtylaminen und Chlorcalcium, das α -Dinaphtylamin spärlich, dagegen das β -Isomere in grosser Menge bis zu 65 pCt. vom Gewicht des β -Naphthols + β -Naphthylamins.

Wird statt des Chlorcalciums Chlorzink angewandt, so ist die Ausbeute an den beiden Dinaphtylaminen eine grössere, aber ihre Reinigung bietet mehr Schwierigkeiten.

Durch Erhitzen von α -Naphthol und β -Naphthylamin mit Chlorcalcium war das gemischte secundäre Amin nicht zu erhalten, sondern es entstanden, in Folge einer ausschliesslichen Zersetzung des β -Naphthylamins, β -Dinaphtylamin und Ammoniak.

Diese Metamorphose erfährt das primäre Amin beim Erhitzen schon für sich allein, in grösserem Betrage mit Chlorcalcium und endlich in einer beinahe erschöpfenden Weise mit Chlorzink.

Dagegen lässt sich das gemischte secundäre Amin durch Erhitzen von β -Naphthol und α -Naphthylamin mit Chlorcalcium unschwer darstellen. Die Ausbeute beträgt etwa 35 pCt. vom Gewicht der organischen Mischung.

Das α - β -Dinaphtylamin, welches noch nicht beschrieben worden ist, krystallisirt aus Aether-Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt $110-111^{\circ}$. Es schliesst sich im Gesamtcharakter den beiden ungemischten Dinaphtylaminen an.

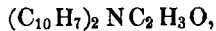
Die drei secundären Amine liefern mit Pikrinsäure insgesamt wenig lösliche und gut krystallisirte Verbindungen, welchen die Collectivformel:



zukommt.

Der Schmelzpunkt des Pikrats vom α -, β -, ferner α - β -Dinaphtylamin liegt bei $168-169^{\circ}$, $164-165^{\circ}$ und $172-173^{\circ}$.

Durch Chloracetyl werden die drei secundären Amine in Acetyldinaphtylamine:



übergeführt, welche unschwer krystallisiren und bei 217° (2α -), $114-115^{\circ}$ (2β -), sowie $124-125^{\circ}$ (α - β -Verbindung) schmelzen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

3. W. Staedel: Bromacetophenon- und Acetophenonabkömmlinge.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen über das Bromacetophenon habe ich das Folgende nachzutragen: Die Bromirung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gelöst verläuft unter Beobachtung der von mir näher bezeichneten Vorsichtsmaassregeln¹⁾ dann sehr glatt, wenn das Brom rein ist. Aus meinen Notizen ersehe ich, dass ich bei verschiedenen Versuchen der Darstellung des Bromacetophenons Ausbeuten bis zu 94 pCt. der Berechnung erhielt. Ganz constant sind die Resultate nicht, was wohl darin seinen Grund hat, dass es sehr schwierig ist, die für die Reingewinnung des Bromacetophenons höchst lästige Bromwasserstoffsäure aus der Reaktionsmasse vollkommen zu entfernen, ehe man zum Verjagen des Schwefelkohlenstoffs schreitet. Das neuerdings von R. Möhla²⁾ beschriebene Verfahren zur Darstellung des Bromacetophenons ist ein sehr eleganter Versuch, der sich in Vorlesungen zur Demonstration des Substitutionsvorgangs anstellen lässt; es ist einfach und ohne grosse Mühe auszuführen. Dass dieses Verfahren jedoch eine bessere Ausbeute gäbe als die von Hunnius zuerst empfohlene und von mir später modificirte

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2464.