

**422. Ch. Ris: Ueber Reactionsverhältnisse des  
β-Dinaphtylamins.**

(Eingegangen am 14. Juli.)

Wie Versuche von E. Friedländer<sup>1)</sup> darthun, werden das Phenyl-, ferner das *o*- und *p*-Tolyl-β-naphtylamin beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure so gespalten, dass einerseits stets β-Naphtol und anderseits Anilin beziehungsweise *o*- und *p*-Toluidin<sup>1)</sup> entstehen.

Das β-Dinaphtylamin tritt bei der fabrikmässigen Darstellung des β-Naphtylamins als Nebenproduct auf, hat übrigens, wie es scheint, noch keine ausgiebige Verwerthung gefunden; es bot daher um so mehr Interesse festzustellen, ob es sich nicht nach Art der vorhin erwähnten secundären Amine, also unter Bildung des direct nutzbaren β-Naphtylamins und β-Naphtols spalten lasse.

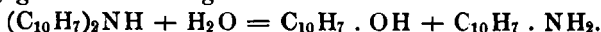
β-Dinaphtylamin wurde mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 150° erhitzt, aber irgend welche Reaction hatte nicht stattgefunden.

Ich erhöhte die Temperatur bei gleicher Operationsdauer auf 195 — 205°. Das erkaltete Versuchsrohr enthielt nun eine dunkle, krystallinisch erstarrte Masse und über dieser eine kaum gelbliche Flüssigkeit mit massenhaft ausgeschiedenen weissen Krystallblättchen. Die Krystallisation ging durch warmes Wasser leicht in Lösung; mit überschüssiger Natronlauge entstand ein nahezu weisser, krystallinisch-flockiger Niederschlag, den ich unter Ausschütteln mit Aether u. s. w. gesondert habe.

Nähere Untersuchung des Aetherrückstandes bestätigte, dass β-Naphtylamin vorlag. Schmelzpunkt einer aus heissem Wasser umkrystallisirten Probe wie bei obiger Base 112° und überhaupt völlig identische Eigenschaften.

Der vom warmen Wasser zurückgelassene Theil der Reactionsmasse wurde von verdünnter kochender Natronlauge partiell gelöst. Was zurückblieb, erwies sich als noch intactes β-Dinaphtylamin, die gelöste Substanz als β-Naphtol.

Dieses ist mit überschüssiger Säure ausgefällt und nach bekanntem Verfahren gereinigt worden. Weisse Krystallblätter vom normalen Schmelzpunkt 123° des β-Naphtols. Mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge gaben sie die für diesen Körper charakteristische blaue Farbenreaction. Also war durch die Salzsäure bei 200° wenigstens ein Theil des β-Dinaphtylamins nach Erwartung zersetzt worden, gemäss Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2088.

Ich habe nun die Mischung von secundärem Amin und concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Der Rohrinhalt sah nicht viel anders aus als nach dem Operiren bei  $200^{\circ}$ , aber er löste sich beim Digeriren mit salzsaurem, warmem Wasser, dann mit Natronlauge bis auf Spuren eines dunklen, schmierigen Körpers vollständig auf.

Ich erhielt auf 4 g  $\beta$ -Dinaphtylamin einmal mit 12, dann mit 6 g concentrirter Salzsäure 1.75 und 1.97 g primäres Amin und überdies in jedem Falle nahezu 2 g  $\beta$ -Naphtol.

Bemerkenswerther Weise wird das secundäre Amin bei  $240^{\circ}$  auch durch verdünnte und nur wenig überschüssige Salzsäure glatt gespalten.

So ergaben zwei Versuche mit je 4 g Dinaphtylamin und 7 g 12-procentiger Salzsäure bei sechsstündigem Erhitzen auf obige Temperatur einerseits 1.95 und 1.96 g Naphtylamin und andererseits 1.97 und 1.95 g Naphtol.

Auf Grund von in hiesigem Universitätslaboratorium gemachten Erfahrungen habe ich ferner versucht, aus dem  $\beta$ -Dinaphtylamin auch mit Chlorzinkammoniak und Salmiak primäres Amin darzustellen.

Das secundäre Amin wurde mit der doppelten Gewichtsmenge jedes der zwei andern Körper 8 Stunden auf  $370^{\circ}$  erhitzt.

Die Reactionsmasse bestand aus einer dunklen, krystallinischen obern und einer dichten, hellen, untern Schicht, sie trat an salzsaures, warmes Wasser in erheblicher Menge  $\beta$ -Mononaphtylamin ab, welches sich leicht rein darstellen liess.

Reactionsgleichung:



Ich erhielt unter erwähnten Umständen auf 14 und 7 g Dinaphtylamin 5.0 und 2.52 g primäres Amin, das sind 35.7 und 36 pCt. vom Gewicht des secundärenamins.

Salmiak allein wirkt auf das  $\beta$ -Dinaphtylamin (3 : 1 Gewichtstheile) bei  $300^{\circ}$  nicht, auch bei 8stündigem Erhitzen auf  $370^{\circ}$  noch nicht bedeutend ein, aber eine gut fassbare Menge  $\beta$ -Mononaphtylamin war doch entstanden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.