

199. **Eug. Bamberger und Rud. Müller:**
Ueber β -Tetrahydronaphtylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

[III. Mittheilung über Hydronaphtylamine]¹⁾.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den vorhergehenden Abhandlungen ist der Beweis geliefert worden, dass der chemische Charakter des vierfach hydrirten β -Naphtylamins im Grossen und Ganzen derjenige aliphatischer Basen ist. Diese nahen Beziehungen haben sich auch im

Verhalten gegen Diazobenzolchlorid

mit Sicherheit erkennen lassen.

Aus den Untersuchungen von Baeyer und Jäger²⁾ weiss man, dass die primären und secundären Basen der Grubengasreihe sich mit Diazosalzen zu wenig beständigen, öligen Combinationsproducten vereinigen, deren Verhalten keinen Zweifel lässt, dass sie als die aliphatischen Analoga des schon länger bekannten Griess'schen Diazoamidobenzols anzusprechen sind. Die schwache Basicität z. B. des »Diazobenzoldimethylamins«, seine unter dem Einfluss von Säuren schon in der Kälte erfolgende, von Stickstoffentwicklung begleitete Zersetzung in Dimethylamin und Phenol, seine Combinationsfähigkeit mit Anilin und Resorcin zu Azofarbstoffen³⁾, in welcher noch die hervorragende Reactionskraft wahrer Diazokörper zum Ausdruck kommt, endlich die Explosivität beim Erhitzen machen die Richtigkeit der von Baeyer und Jäger für diesen Körper gegebenen Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(CH_3)_2$ zur unumstösslichen Gewissheit.

Diazobenzoltetrahydro- β -naphtylamin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH(C_{10}H_{11})$.

Das vierfach hydrirte β -Naphtylamin verhält sich dem Diazobenzolchlorid gegenüber ähnlich dem Dimethylamin oder Aethylamin. Setzt man eine neutrale, aus 1.52 g Anilin mittelst Natriumnitrit dar-

¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen siehe diese Berichte XX, 2915 und XXI, 847.

²⁾ Diese Berichte VIII, 148, 893.

³⁾ Die HHrn. Heumann und Oekonomides theilen (diese Berichte XX, 372 und 904) die Bildung von Oxyazokörpern aus Diazoamidverbindungen und Phenolen als neue Beobachtung mit und die HHrn. B. Fischer und Wimmer reclamiren (diese Berichte XX, 1577) die Priorität dieser Entdeckung für sich. Den genannten Herren scheint eine Beobachtung von Baeyer und Jäger über die Einwirkung von Resorcin auf Diazobenzoldimethylamin entgegen zu sein.

Bamberger.

gestellte Lösung unter Kühlung zu in Wasser suspendirter Hydrobase, welche aus 3 g ihres Chlorhydrats bereitet ist, so verwandeln sich die farblosen leicht beweglichen Tropfen der letzteren fast augenblicklich in ein gelbrothes, äusserst zähflüssiges Oel, welches theilweise als halb feste Masse fest an Boden und Wandung des Gefässes haftet; man lässt zur Vollendung der Umsetzung unter häufiger wiederholtem Umschütteln noch etwa eine Stunde in der Kälte stehen und findet dann sowohl die alkalische Reaction der Flüssigkeit wie den intensiv ammoniakalischen Piperidingeruch der hydrirten Base vollständig verschwunden und durch den schwach süsslichen, aromatischen des neugebildeten Reactionsproducts ersetzt, welcher — wie auch derjenige des zweifach methylirten Diazoamidobenzols — entfernt an Diazobenzolimid erinnert.

Es wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und durch Abdestilliren des Lösungsmittels isolirt.

Da nach den Erfahrungen von Baeyer und Jäger die Darstellung derartiger Verbindungen in analysenreinem Zustande erheblichen Schwierigkeiten begegnet, so haben wir — ihrem Beispiel folgend — die Zusammensetzung des Combinationsproducts in Form der Pikrinsäureverbindung ermittelt, welche auf analoge Weise wie diejenige der Dimethylverbindung entsteht und sich von dieser durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Sie krystallisirt in rubinrothen, glänzenden Nadeln, welche — ohne weitere Reinigung — den Schmelzpunkt 118° zeigten. Die Darstellung geschah durch Vermischen ätherischer Lösungen, welche die Componenten im Verhältniss gleicher Moleküllzahl enthielten, und Abdestilliren des Lösungsmittels bis zu beginnender Krystallisation.

Eine Stickstoffbestimmung, mit lufttrockener Substanz ausgeführt, ergab zur Formel $C_{16}H_{17}N_3$ stimmende Werthe:

0.1905 g lieferten 29.9 ccm Stickstoff bei $b = 728$ mm und $t = 15^{\circ}$.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$	Gefunden
N 17.50	17.55 pCt.

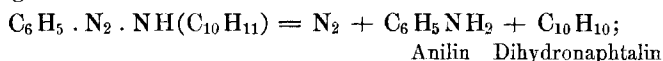
Das Diazoamido- β -tetrahydronaphtylamin ist explosiv, wie die von Baeyer und Jäger studirten Körper auch; bei einem mit einer sehr geringen Menge ausgeführten Destillationsversuch zersetzte es sich plötzlich unter heftiger Dampfexplosion, während der grösste Theil sich dabei in eine schwarze, pechartige Masse verwandelte. Mit den genannten Körpern theilt es ferner die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sowie die Rothfärbung schmelzenden Resorcins, welche ohne Zweifel auch hier ihre Erklärung in der Bildung von Dioxyazobenzol findet.

Das Diazoamido- β -tetrahydronaphtylamin zeigt — wie sein Pendant in der Grubengasreihe — den Charakter einer schwachen Base; wie dieses wird es durch Säuren bereits in der Kälte unter Stickstoff-

entwicklung zersetzt, welche sich beim Erwärmen bis zu stürmischem Aufwallen steigert; während sich die aliphatischen Diazoamidokörper dabei in Stickstoff, Phenol und die zu Grunde liegende Fettbase zersetzen, complicirt sich der Reactionsverlauf in unserem Falle in Folge der Zersetzbarkeit des Tetrahydronaphtylamins, ohne aber deswegen an Durchsichtigkeit zu verlieren.

Man verfuhr zum Nachweis der Spaltungsproducte in folgender Weise: nachdem die auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter beträchtlicher Harzbildung beginnende Zersetzung durch Erwärmen beendet war, was man am Aufhören der Stickstoffentwicklung erkannte, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit gesendet, welcher ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv nach Naphtalin riechendes Oel mitfortnahm; die Identität desselben mit Naphtalindihydriir konnte durch den Geruch sowohl wie durch das Verhalten gegen Brom, welches in Chloroformlösung schon in der Kälte momentan unter Bildung des in glänzenden Prismen krystallisirenden Dihydronaphtalindibromids vom Schmelzpunkt 73.5^o absorbirt wurde, leicht nachgewiesen worden. Die rückständige Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und die ätherische Schicht mit feuchter Kohlensäure behandelt, die geringe Mengen von β -Tetrahydronaphtylamin in Form des Carbonats ausfällte; das Filtrat von diesem enthielt Anilin, an seinen bekannten Farbreactionen leicht erkennbar.

Die Zersetzung des Diazoamidoproducts erfolgt also unter dem Einfluss von Säuren in der durch folgende Gleichung dargestellten Richtung:



ausserdem wird ein — freilich nur sehr geringer — Theil der hydrirten Base als solche abgeschieden — vermuthlich unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Menge Phenol, welches sich indess durch Verharzung der Beobachtung zu entziehen scheint und nur in vereinzelt Fällen am Geruch erkennbar war.

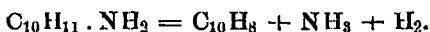
Dass die Verwandtschaft unserer Diazoamidoverbindung mit denjenigen der Fettreihe bei der Zersetzung durch Säuren nicht so klar zur Erscheinung kommt, wie im übrigen, ist ohne Zweifel auf die auch sonst häufiger beobachtete Neigung der hydrirten Base, sich in Dihydronaphtalin und Ammoniak zu spalten, zurückzuführen, auf welche zurückzukommen wir noch Gelegenheit haben werden.

Wir haben ferner — aus Gründen, welche sich aus späteren Betrachtungen ergeben — das

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure

in den Kreis unserer Versuche gezogen. Constant siedende Säure von 47.8 pCt. BrH) wirkt beim Kochpunkt selbst nach tagelanger

Digestion auf die Base nicht ein. Eine Zersetzung ist erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—160° zu bemerken, aber selbst dann findet man nach mehrtägiger Einwirkung noch beträchtliche Mengen unangegriffenen Ausgangsproducts vor. Das Rohr öffnet sich unter dem Druck eines brennbaren Gases; sendet man durch die mit Wasser verdünnte Masse einen Dampfstrom, so nimmt derselbe silberweisse, glänzende Blättchen auf, welche durch Geruch, Schmelzpunkt und die in langen goldgelben Nadeln (Schmelzp. 149°) krystallisirende Pikrinsäureverbindung als Naphtalin charakterisirt waren. Im Rückstand der Dampfdestillation ist Ammoniak nachweisbar. Die Wirkung der Bromwasserstoffsäure darf also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



In gleicher Richtung spaltet sich die hydrirte Base, wenn sie für sich erhitzt wird; in sehr geringem Maasse bereits bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck -- also bei circa 250°; in diesem Fall jedoch selbst nach mehrtägigem Kochen so minimal, dass die Spaltungsrichtung kaum mit Sicherheit festgestellt werden und nur reichliche Ammoniakbildung constatirt werden kann; erheblicher dagegen, wenn sie einige Tage einer 80—100° über ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur in geschlossenem Rohr ausgesetzt wird. Behandelt man den unter starkem Druck sich öffnenden, reichlich mit Krystallen durchsetzten und intensiv nach Ammoniak riechenden Rohrinhalt dann in der oben angegebenen Weise, so findet man neben viel unveränderter Base die gleichen Spaltungsproducte: Ammoniak, Wasserstoff und Naphtalin, welches letzteres durch Dampfdestillation und einmaliges Umkrystallisiren gereinigt bei 79° schmolz.

Nachdem sich das hydrirte β -Naphtylamin bisher durchgängig als das getreue Abbild der Grubengasbasen gezeigt hatte, durfte man hoffen, es unter der Einwirkung der salpetrigen Säure in ein Hydro-naphtol übergehen zu sehen, welches seinen Eigenschaften nach -- so war zu erwarten -- nicht mehr den Phenolen, sondern den Alkoholen an die Seite zu stellen war.

Die Erfahrung hat diese Hoffnung getäuscht: das

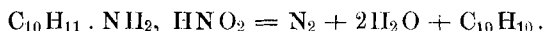
Verhalten des Hydronaphtylamins gegen salpetrige Säure

ist weder dasjenige einer aromatischen noch das einer fetten Base, sondern steht ganz ohne Analogie da.

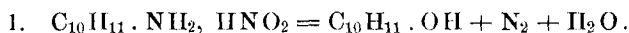
Das Nitrit der Base ist schon unter den Salzen aufgeführt worden; es scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten nitroser Gase als weisser Krystallbrei aus. Auch die Beständigkeit sowohl

beim Erhitzen für sich wie gegen kochendes Wasser ist früher hervor-
gehoben.

In der Hoffnung, durch Steigerung der Temperatur eine Zer-
setzung zu erzielen, welche uns das gesuchte Hydronaphtol liefern
sollte, wurde das Nitrit im Oelbade einige Zeit — bis zum Aufhören
der bei ca. 160° beginnenden Stickstoffentwicklung — auf 180—190°
erhitzt; neben der Bildung von Wasser und einem gleich zu er-
wähnenden Oel konnte auch diejenige geringer, secundär gebildeter
Ammoniakmenge constatirt werden. Man entfernte nicht basische
Producte, indem man auch die angesäuerte Reaktionsmasse einen
Dampfstrom führte; derselbe nahm ein stark nach Naphtalin riechendes
nicht erstarrendes Oel auf, welches in Chloroformlösung schon bei 0°
Brom absorbirte, um damit ein in weissen, bei 73.5° schmelzenden
Prismen krystallisirendes Additionsproduct zu bilden, welches sich
durch alkoholisches Kali glatt in Naphtalin und Bromwasserstoff
spalten liess, daher Dihydronaphtalindibromid darstellte. Das ölige
Product der Zersetzung des Nitrits war damit als Naphtalindihydrür
charakterisirt und der Reactionsverlauf klargelegt:



In Folge secundärer Prozesse entsteht etwas Ammoniak; von dem
gewünschten Hydronaphtol dagegen keine Spur. Dasselbe mag wohl
in der ersten Phase des Processes gebildet, aber im Moment des Ent-
stehens einer spontanen Zersetzung zum Opfer gefallen sein:



Wir haben dann unser Ziel unter Zuhilfenahme des Wassers zu
erreichen gesucht. Nachdem sich wässrige Lösungen von salzsaurer
Hydrobase und neutralem Natriumnitrit — abgesehen von geringer
Harzbildung und schwachem Naphtalingeruch — selbst bei tagelangem
Kochen am Rückflusskühler völlig indifferent gezeigt hatten, wurden
dieselben 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt,
ohne dass auch so die Hauptmenge der angewandten Base angegriffen
wäre; ein nur geringer Theil hatte sich — wieder unter Bildung von
Naphtalin — zersetzt.

Weniger resistent erwies sich dieselbe in saurer Lösung. Man
trug 3.2 g in 2.2 g mit dem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnte
Schwefelsäure ein und liess zu dem als Krystallbrei ausgeschiedenen
Sulfat die verdünnte Lösung von 1.6 g Natriumnitrit langsam und unter
sorgfältiger Kühlung hinzutropfen. Auch hier findet in der Kälte
nicht die geringste Einwirkung statt; wohl aber beim Erwärmen. Die
anfangs klare Lösung trübt sich in Folge von Oelabscheidung, ver-
ändert ihre Farbe durch Gelb zum Braun und eine regelmässige Stick-
stoffentwicklung scheint den normalen Verlauf der Reaction anzu-

zeigen. Nach dem Erkalten erstarrt das abgeschiedene Oel blättrig krystallinisch; durch fractionirte Destillation im Dampfstrom ist es leicht zu reinigen. Es scheidet sich in silberweissen perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche durch Geruch, Schmelzpunkt und Pikrat (goldgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 149°) leicht als Naphtalin zu erkennen sind.

Ausser dem Naphtalin bildet sich ein eigenartig riechendes Oel — jedoch in so minimalen Quantitäten, dass eine Untersuchung ausgeschlossen war. In dem sauren Rückstand der Dampfdestillation finden sich erhebliche Mengen unveränderter Base vor, obwohl man mit äquimolecularen Mengen gearbeitet hatte.

Das Entstehen von Naphtalin lässt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dass gewisse Mengen des Hydronaphtylamins an dem Process unbetheiligt bleiben, eine sehr einfache Deutung des Vorgangs zu: die Reaction verläuft zunächst bei einem Theil der Base normal unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Hydronaphtol, welches letzteres — wie oben — sofort in Wasser und Hydronaphtalin zerfällt; dieses wird aber von salpetriger Säure zu Naphtalin oxydirt, so dass ein Theil der in die Reaction eingeführten Base nicht mehr die zur Hydroxylierung erforderliche Menge salpetriger Säure vorfindet und in Folge dessen unverändert aus dem Process hervorgeht.

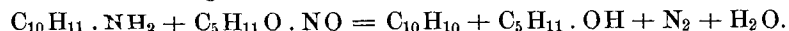
Nachdem die salpetrige Säure auch in dieser Form den von ihr gewünschten Dienst versagt hatte, wurde sie in Gestalt von Amylnitrit angewendet — in der Erwartung, dass die primären Producte in Folge niedererer Reactionstemperatur keiner weiteren Veränderung unterliegen und daher als solche fixirbar sein würden.

Im Verhältniss gleicher Molekülzahl stehende Mengen von hydrirtem β -Naphtylamin (1 g) und reinem, frisch destillirtem Amylnitrit (0.8 g) wurden langsam und unter Kühlung vermischt. In der Kälte ist keine Einwirkung bemerkbar: schon bei gelindem Erwärmen aber kündigt sich dieselbe durch Gelb- — später Braunfärbung der Flüssigkeit und lebhafte, auch bei Entfernung der Wärmequelle andauernde Stickstoffentwicklung an. Man erwärmte, bis diese aufhörte, und behandelte die in verdünnte Salzsäure eingetragene Reaktionsmasse mit Wasserdampf. Das von demselben aufgenommene Oel wurde in ätherischer Lösung mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und der fractionirten Destillation unter Benutzung eines Glinsky'schen Aufsatzes mit Kugelventil unterworfen. Nach wenig Vorlauf destillirte ein Theil bei 125—132°, der folgende bei 132—215°, der Rest bei 215—260°. Die ersten beiden Fractionen wurden durch Wiederholung der Operation auf die constanten Siedepunkte 129° resp. 211° gebracht; die niedriger bei 129° siedende stellte sich als Amylalkohol, die höher bei 211° siedende als Dihydronaphtalin heraus; der Nachweis des letzteren geschah auch noch zum Ueberfluss durch Ueberführung in

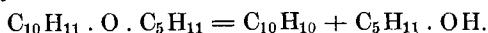
die schönen, bei 73.5° schmelzenden Prismen des Dihydronaphtalin-dibromids. Die höher, bei $215-260^{\circ}$ siedenden, Oele waren zu gering, um untersucht werden zu können.

Im Rückstand der Dampfdestillation wurden nur äusserst winzige Mengen unzersetzter Base vorgefunden.

Die Auffindung von Amylalkohol, Dihydronaphtalin, Stickstoff und Wasser gestatten einen klaren Einblick in den Verlauf der Reaction, welcher durch folgende Gleichung wiederzugeben ist:



Auch hier mag der primär erzeugte Hydronaphtolamyläther freiwillig in Amylalkohol und Dihydronaphtalin zerfallen sein:



Die Thatsache, dass — gleichviel in welcher Form die salpetrige Säure zur Einwirkung gelangt — niemals das Tetrahydro- β -Naphtol, sondern stets nur seine Bruchstücke, Dihydronaphtalin und Wasser, erhalten werden konnte, scheint darauf hinzuweisen, dass im vorliegenden Fall der Ersatz der Amid — durch die Hydroxylgruppe auf normale Weise überhaupt nicht ausführbar ist.

Der Misserfolg, von welchem diese mit salpetriger Säure angestellten Versuche begleitet waren, hat den Einen von uns veranlasst, die Darstellung des hydrirten β -Naphtols auf directem Wege — durch Wasserstoffzufuhr zum Naphtol — in Angriff zu nehmen; eine Methode, die in der That auf mühelose Weise zu dem gewünschten Körper geführt hat. Das Nähere darüber bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Nachdem durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, der chemische Charakter des Tetrahydro- β -naphtylamins mit hinreichender Schärfe festgestellt war, drängte sich begreiflicherweise die Frage nach der eigenthümlichen Atomgruppierung auf, durch welche derselbe bedingt sein mochte.

Das Problem der

Constitution des Tetrahydro- β -naphtylamins

gliederte sich naturgemäss in zwei Fragen; erstens: suchen die vier in das Molekül des β -Naphtylamins eintretenden Wasserstoffatome nur einen oder beide Benzolkerne auf? zweitens: wenn einer der bevorzugte ist, ist es der stickstoffführende oder der stickstofffreie?

Zur Beantwortung der ersten Frage benutzten wir das

Verhalten gegen Brom.

Der eine von uns hat kürzlich¹⁾ in Gemeinschaft mit W. Lodter aus einer längeren Versuchsreihe den Satz abgeleitet, dass partiell

¹⁾ Diese Berichte XXI, 838.

hydrirte aromatische Substanzen durch die (schon bei 0° erfolgende) Aufnahme von Brom unter Bildung von Additionsproducten charakterisirt sind, welchen das aufgenommene Halogen durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Gestalt vom Bromwasserstoff leicht wieder entzogen werden kann.

Die Anwendung dieses Satzes auf das hydrirte β -Naphthylamin ergab, dass dasselbe nicht der Klasse partiell hydrirter Körper angehört, mit anderen Worten, dass seine vier additionellen Wasserstoffatome nur einem der beiden Benzolkerne des Naphtalinmoleküls incorporirt sind.

Wir verwendeten zu diesem Zweck die Base in Form ihres schön krystallirenden Acetylderivats. Ein Molekül desselben (1 g) wurde in Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom (0.8 g) - ebenfalls mit Chloroform verdünnt — tropfenweis unter Eiskühlung vermischt. Von einer Absorption des Broms war nichts bemerkbar. Man liess die braune Flüssigkeit einige Stunden stehen und dann freiwillig verdunsten; es hinterbleibt ein rothbraunes, im Vacuum allmählich strahlig krystallinisch erstarrendes Liquidum. Nachdem die feste Masse durch Aufstreichen auf poröses Porzellan von anhaftendem Oel befreit ist, wird sie mit grossen Mengen kochenden Wassers extrahirt; dasselbe nimmt fast die ganze Menge des Reactionsproducts auf; das Unlösliche — ein bromhaltiges, allmählich erstarrendes Oel — stellt nur eine äusserst geringe Quantität dar. Die wässrige Lösung setzt den weitaus grössten Theil ihres Substanzgehalts in flachen, glasglänzenden Prismen ab, welche am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften leicht als unverändertes Acetylproduct zu erkennen waren.

Die äusserst winzige Menge Brom, welche überhaupt aufgenommen war, war nicht additionell eingetreten, wie die Prüfung mit alkoholischem Kali zeigte.

Damit war die erste Frage nach dem Ort der vier eingetretenen Wasserstoffatome beantwortet; zur Lösung der zweiten: welcher der beiden Benzolkerne dieselben aufnimmt, diente das

Verhalten bei der Oxydation,

welches eine ebenso einfache wie eindeutige Entscheidung lieferte.

Als Oxydationsmittel wurde Kaliumpermanganat in Form einer vierprocentigen Lösung benutzt. Man suspendirte 3 g der hydrirten Base in etwa 250 g Natriumcarbonathaltigem Wasser und setzte unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10—12° stieg, — denn die Oxydation ist von merkbarer Wärmeentwicklung begleitet — 9—10 g der Permanganatlösung in kleinen Portionen hinzu, derart, dass die neue erst folgte, wenn die vorhergehende vollständig verbraucht war. Die Entfärbung tritt anfangs sehr schnell, zum Schluss langsamer ein, während der Operation bilden sich reichliche Mengen Ammoniak.

Man filtrirt vom Braunstein ab, kocht denselben — da er die entstandenen Salze hartnäckig zurückhält — wiederholt mit Wasser aus, bis die Extracte nahezu farblos sind, neutralisirt die vereinigten Filtrate und dampft sie ein, um das Volumen zu reduciren. Die concentrirte Lösung wird angesäuert und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Aetherrückstand erstarrt meist sofort nach dem Erkalten, bisweilen erst nach längerem Stehen zu braun gefärbten, kleinen Nadeln. Sie werden entweder aus kochendem Wasser umkrystallisirt unter Zuhilfenahme von Thierkohle, welche die färbenden Verunreinigungen fast vollständig aufnimmt oder zweckmässiger durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt. Zu dem Ende löst man sie in Barytwasser, kocht einige Zeit mit Thierkohle, entfernt überschüssige Base mit Kohlensäure und fällt das hinreichend concentrirte Filtrat mit Salzsäure. Der grösste Theil der gebildeten Säuren scheidet sich dadurch als glänzender Krystallbrei aus, der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man das Hauptproduct der Oxydation in flachen, glasglänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 165.5° (Quecksilberfaden ganz im Bad¹), welche von einem Centrum zu Büscheln gruppirt ausstrahlen; bei langsamer Ausscheidung wurden silberweisse, perlmutterglänzende Täfelchen erhalten.

Die Säure löst sich sehr leicht in kochendem, bedeutend weniger in kaltem Wasser, sehr schwierig in Benzol, erheblich leichter in Aether.

Bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, zeigte sie die der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ entsprechende Zusammensetzung:

0.2152 g gaben 0.4857 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.85	61.55 pCt.
H	5.15	5.25 »

Die Bestimmung des Metallgehalts im Silber- und Baryumsalz bewies, dass die Säure zweibasisch ist. Das erstere wird durch Lösen derselben in Ammoniak, und Fällen der neutralen Flüssigkeit mit Silbernitrat als flockiger, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten.

0.1056 g gaben — exsiccator trocken — 0.113 g Kohlensäure, 0.0185 g Wasser und 0.0559 g Silber²).

¹) Der Schmelzpunkt liegt bei Anwendung gewöhnlicher Thermometer, bei denen der grösste Theil der Quecksilbersäule aus dem Schwefelsäurebad herausragt, bei 163.5° .

²) Das Silber wurde durch Zurückwägen des Schiffchens bestimmt.

	Ber. für $C_{10}H_9Ag_2O_4$	Gefunden
C	29.42	29.19 pCt.
H	1.96	1.94 »
Ag	52.94	52.93 »

Das Baryumsalz — in Wasser ausserordentlich leicht löslich — krystallisirt beim Verdunsten in — häufig mikroskopisch — kleinen weissen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen, welche bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden:

0.3339 g gaben 0.234 g Baryumsulfat, entsprechend 0.13756 g Baryum.

	Ber. für $C_{10}H_9BaO_4$	Gefunden
Ba	41.64	41.2 pCt.

Zusammensetzung und Eigensehaften der durch Oxydation des Tetrahydro- β -Naphtylamins erhaltenen Säure machen es zur Gewissheit, dass sie identisch mit der Orthohydrozimmtcarbonsäure

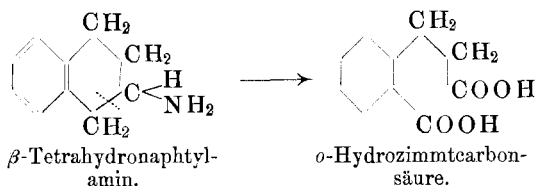
$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}$ ist, welche schon vor längerer Zeit von

Gabriel und Michael¹⁾ durch Reduction von Derivaten der Phtalylessigsäure und kürzlich wieder von Johannes Wislicenus²⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus Benzylmalonorthocarbon-

säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}$ (durch Reduction von Phtalylmalon-

säureester und nachherige Verseifung des entstandenen Esters bereitet) erhalten wurde.

Die von den genannten Forschern beobachtete Entstehungsweise der Säure schliesst jeden Zweifel an der oben angeführten Formel und damit auch an dem Mechanismus der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das hydrirte β -Naphtylamin aus:



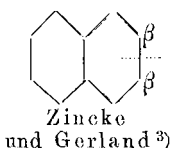
Die Natur des Oxydationsproducts ist also eine sichere Gewähr, dass der stickstoffführende Benzolkern derjenige ist, in welchen die vier Wasserstoffatome des Tetrahydro- β -Naphtylamins eingetreten sind. Mit der in diesen Worten ausgedrückten Constitutionsformel der hydrirten Base stehen ihre Eigenschaften durchaus in Einklang: das einem ringförmigen Atomsystem angehörende, zugleich mit Wasserstoff und mit der Amidgruppe beladene Kohlenstoffatom $\left\{ C < \begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix} \right\}$ ist der Träger der eigenthümlichen, im Grossen und Ganzen als aliphatische

¹⁾ Diese Berichte X, 2204.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 40.

zu bezeichnenden Functionen des hydrirten β -Naphtylamins¹⁾. Der strenge Beweis für diese Behauptung ist allerdings in dem bisher Mitgetheilten noch nicht enthalten, er ergibt sich aber einwurfsfrei aus Untersuchungen über das isomere α -Tetrahydronaphtylamin und über das hydrirte α_1 - α_2 -Naphtylendiamin, über welche der Eine von uns in nächster Zeit in Gemeinschaft mit den Herren Althausse und Abraham berichten wird.

Die Entstehung der Orthohydrozimmtcarbonsäure aus hydrirtem β -Naphtylamin lässt den Einfluss der additionellen Wasserstoffatome auf die Festigkeitsverhältnisse des Naphthalinmoleküls besonders scharf hervortreten: in Folge ihres Eintritts ist eine Aufspaltung des einen Benzolkerns ohne gleichzeitige Elimination von Kohlenstoff ermöglicht. Derartige Auflösung des Kohlenstoffringes ist — kürzlich — zuerst von Zincke und Gerland beobachtet worden — nur mit dem Unterschiede, dass es dort eines viel gewaltsameren Eingriffs in das Naphthalinmolekül bedurfte und in Folge dessen die Producte dieser Ringsprengung nicht mehr in so einfacher Beziehung zu dem ringförmigen System stehen wie bei uns. Die genannten Forscher²⁾ erhielten aus Diamido- α -Naphthol — auf dem Umwege vom Naphtochinonimid sich ableitender Zwischenproducte — durch Einwirkung von Brom ein »Tribromid« $C_{10}H_6Br_3NO_3$, dessen Bruttoformel sie in die Zeichen $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CBr_3 \\ C(NH) \cdot COOH \end{matrix}$ auflösen, weil durch Alkalien eine Spaltung in Bromoform, Phtalimid und Ameisensäure (deren Nachweis übrigens noch zu erbringen ist) bewirkt wird. Man sieht, dass — falls sich die Thatsache dieser Ringsprengung bestätigt — die Stelle der Aufspaltung eine andere ist wie bei uns; dort werden 2 β , hier ein α und ein β Kohlenstoff von einander getrennt:



¹⁾ Wenn die vier Wasserstoffatome in den stickstofffreien Benzolkern des Naphtylamins eintreten, so verändern sie den chemischen Charakter der Base wenig oder garnicht, wie die demnächst mitzutheilende Untersuchung des α -Tetrahydronaphtylamins zeigt. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XX, 1515.

³⁾ Wie ich aus dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte (XXI, 494) ersehe, hat Zincke aus Tetrachlordiketohydronaphtalin Trichlorvinylbenzoylameisensäure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ CCl = CCl_2 \end{matrix}$ erhalten: doch ist diese Säure nicht in reinem Zustand isolirt und auf ihre Formel wird lediglich aus Oxydationsproducten geschlossen.

In dem Filtrat der Orthohydrozimmtcarbonsäure findet sich noch eine zweite, durch wiederholtes Umkrystallisiren event. unter Zuhilfenahme der Baryumsalze zu reinigende, in farblosen Prismen vom constanten Schmelzpunkt 186° krystallisirende Säure, welche durch das in zolllangen, bei 128° schmelzenden Nadeln sublimirende Anhydrid sowie durch die Fluoresceïnreaction als Phtalsäure charakterisirt ist. Bei genauer Einhaltung der von uns gegebenen Vorschrift ist die Menge derselben jedoch so verschwindend, dass sie die Reindarstellung der als Hauptproduct entstehenden Orthocarbonhydrozimmtsäure durchaus nicht beeinträchtigt.

Versuche anderer Darstellungsmethoden des hydrirten β -Naphtylamins.

Zur Steigerung der Ausbente an hydrirter Base haben wir eine grössere Reihe vergleichender Versuche ausgeführt -- meist in der Absicht, durch Wahl einer höher siedenden Wasserstoffquelle die Reactionstemperatur zu steigern. Cetylalkohol, Phenol, Glycerin, Gemische von Amylalkohol und Vaseline u. a. wurden durchprobt und erwiesen sich sämmtlich aus verschiedenen Gründen als unzuweckmässig. Auch Valeriansäure führte nicht zum Ziel; die Einwirkung der siedenden Säure auf Natrium ist zwar ruhig genug, um der praktischen Anwendung keine Hindernisse darzubieten; indess wird die Säure leichter reducirt als die Base; man findet sie daher zum Theil in Gestalt von Amylalkohol -- der an seinem Geruch nicht zu verkennen war -- wieder, während das β -Naphtylamin überwiegend als solches, zum kleineren Theil als Valerylverbindung aus dem Process hervorgeht. Man erhält letztere -- nachdem alle basischen und sauren Producte in geeigneter Weise entfernt sind -- in ätherischer Lösung, welche das -- bisher nicht beschriebene -- Valerylnaphtylamin bei langsamem Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden, wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt 138.5° absetzt. Alkoholisches Kali zerlegt es beim Kochen in β -Naphtylamin und Valeriansäure.

Die Analyse ergab annähernd zur Formel $C_{10}H_7 - NH(CO . C_4H_9)$ stimmende Werthe:

0.1457 g gaben 9.22 ccm Stickstoff bei $t = 16^{\circ}$ und $b = 715$ mm.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO$	Gefunden
N 6.17	6.9 pCt.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, welche ausgeführt wurden, um die Grösse der Ausbente in ihrer Abhängigkeit von der Art der Ausführung des Reductionsprocesses festzustellen. Man operirte vergleichsweise sowohl mit Aethyl- wie mit Amylalkohol und zwar einmal, indem das Natrium stückweis und allmählich eingetragen wurde, dann auch, indem man die alkoholische Basenlösung möglichst

schnell zur Gesamtmenge des Metalls fließen liess. Diese Versuche ergaben, dass der Amylalkohol dem Aethylalkohol — wenn es sich um den Zweck einer guten Ausbeute handelt — in Folge der höheren Reactionstemperatur weit überlegen ist; ferner, dass auch die Methode des raschen Hinzugebens der Flüssigkeit zum Natrium der anderen vorzuziehen ist — nicht nur wegen der entschieden reichlicheren Bildung von hydrirter Base, sondern auch wegen der kürzeren Zeitdauer und der grösseren Bequemlichkeit der Operation. Man wird die Zahlen der Ausbeute sicherlich noch erhöhen können, indem man den Amylalkohol durch eine Flüssigkeit höheren Siedepunkts, etwa Octylalkohol ersetzt; leider steht aber der practischen Anwendung desselben sein hoher Preis entgegen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über hydrirtes β -Naphthylamin sind auch einige andere Basen reducirt worden, deren Hydroproducte demselben Typus angehören. Die Charakteristik derselben werden wir bald nachfolgen lassen.

Zum Schluss sei es gestattet, auch die

Physiologischen Eigenschaften des Tetrahydro- β -Naphthylamins

mit einigen Worten zu berühren. Dieselben stehen den chemischen an Originalität nicht nach. Hr. Prof. Filehne in Breslau, welcher die Güte hatte, die bezüglichen Untersuchungen auszuführen, wird darüber an anderer Stelle ausführlich berichten. Hier mögen nur folgende, einer brieflichen Mittheilung desselben entnommene Angaben Platz finden, welche auch für den Chemiker Interesse besitzen dürften:

»Unter den physiologischen Wirkungen des Tetrahydro- β -Naphthylamins erscheint die Mydriasis von besonderem Interesse. Bei Einträufung z. B. einer 1—5 procentigen Lösung zeigt sich die Pupillenerweiterung nur an diesem Auge; dagegen erscheint sie auf beiden Augen, und zwar in besonders starkem Grade, sobald genügende — übrigens sehr kleine — Mengen irgendwie (z. B. nach subcutaner Injection) zur Resorption gelangt sind. Die Pupillen werden grösser als nach Atropin und eine durch maximale Gaben Atropin erweiterte Pupille wird durch Ihre Substanz noch mehr erweitert. Dieser Körper greift nicht an denselben physiologischen Punkten an, von denen aus die Tropeine die Mydriasis erzeugen: letztere lähmen die motorischen Nervenendigungen im Schliessmuskul der Pupille, während Ihre Substanz 1) bei örtlicher Anwendung auf ein Auge erregend nur auf die (sympathischen) Nervenendigungen der musculösen Erweiterungs- vorrichtung und 2) bei resorptiver Wirkung einerseits ebenda, andererseits und hauptsächlich aber auf die (im Centralnervensystem gelegenen) Centralorgane dieser (sympathischen) Endigungen und zwar eben-

falls direct erregend einwirkt. Das β -Tetrahydronaphtylamin ist der erste Körper, an welchem derartige Wirkungen bekannt werden.

Ausserdem zeigt diese Substanz auch im Circulationsapparat interessante Wirkungen, über welche ich ausführlichere Mittheilung machen werde. Viele Wirkungen, insbesondere die auf die motorische Peripherie sind fast ganz die gleichen wie die des Anilins, Acetanilids u. s. w.«

200. Eugen Bamberger: Zur Formulirung der Campherbasen.

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

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe vor Kurzem darauf hingewiesen, dass »das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro- β -naphtylamins und des unlängst von Leuckart und Bach¹⁾ aus Campher dargestellten Bornylamins auf eine constitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinweist.«

Diese bereits dem oberflächlichen Blick auffallende Aehnlichkeit schien mit Rücksicht auf die Constitutionsfrage des Camphers bedeutungsvoll genug, um sie einer sorgfältigeren Prüfung zu unterziehen.

Dieselbe ergab in allen Punkten, welche von der vergleichenden Untersuchung berührt wurden, eine so unzweideutige Analogie des chemischen Verhaltens, dass dieselbe ohne Bedenken auf verwandte Atomgruppierung beider Körper zurückgeführt werden kann.

Vor Allem theilt das Bornylamin mit dem hydrirten β -Naphtylamin den eigenthümlich piperidinartigen Geruch²⁾ und die äusserst starke Alkalität, welche sich sowohl gegen Pflanzenfarbstoffe wie gegen Ammoniaksalze und gegen Kohlensäure äussert.

Beiden gemeinsam ist ferner das Verhalten gegen Diazoverbindungen. Hydro- β -naphtylamin vereinigt sich mit Diazobenzolchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit Rud. Müller zeigte³⁾, zu einem gelben leicht zersetzlichen Oel, welches der Gruppe der von Bacyer und Jäger entdeckten aliphatischen Diazoamidverbindungen angehört; Bornylamin verhält sich ähnlich: es ist ebenso wenig der Bildung von Farbstoffen fähig wie die Naphtalinbase, sondern wird gleich dieser in ein gelbes Oel übergeführt, dessen Reactionen — ich nenne vor

¹⁾ Diese Berichte XX, 104.

²⁾ Ausser diesem zeigt es auch den des Camphers.

³⁾ s. die vorangehende Abhandlung.