

323. Eug. Bamberger und M. Althausse: Ueber α -Tetrahydronaphtylamin.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai von Hrn. S. Gabriel.)

[IV. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Es ist kürzlich¹⁾ gezeigt worden, dass β -Naphtylamin unter geeignet gewählten Bedingungen vier Atome Wasserstoff aufnimmt, und dass diese in der Zusammensetzung so wenig hervortretende Veränderung eine bis zur Unkenntlichkeit gehende Umwandlung im chemischen Charakter der Base bewirkt. Die bedeutende Affinitätsgrösse, das Verhalten gegen Diazokörper, die Wirkungsart des Schwefelkohlenstoffs und der salpetrigen Säure, die physikalischen Eigenschaften — alles das unterscheidet das hydrirte β -Naphtylamin auf das Markanteste von seiner Muttersubstanz.

Ganz anders α -Naphtylamin. Dasselbe nimmt zwar unter den nämlichen Bedingungen ebenfalls vier Atome Wasserstoff auf und bildet eine flüssige Hydrobase, allein von der durchgreifenden Veränderung dieses Hydrirungsactes, welche für die β -Reihe so charakteristisch ist, ist hier keine Rede: der aromatische Typus des α -Naphtylamins bleibt auch in seinem Wasserstoffabkömmling vollständig erhalten. Wohl ist ein Einfluss der in das Molekül aufgenommenen Atome auch hier erkennbar; allein er beschränkt sich fast ausschliesslich auf physikalische Eigenschaften, auf Krystallformen, Schmelz- und Siedepunkte und — wo es sich um Farbstoffe handelt — auf Farbnuancen; die chemische Signatur bleibt im Grossen und Ganzen unverändert.

Ein Bild, welches das Verhalten des α -Tetrahydronaphtylamins wiedergibt, wird also im Wesentlichen dieselben Züge tragen, welche das α -Naphtylamin charakterisiren: die hydrirte Base besitzt nicht — wenigstens nicht qualitativ nachweisbar — stärkere Affinitätsgrösse als dieses, sie ist ohne ammoniakalischen Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Wirkung auf Kohlensäure; sie vermag nicht — wie das Isomere der β -Reihe — Schwefelkohlenstoff schon bei niedriger Temperatur unter Bildung eines Sulfocarbamins zu fixiren, sondern greift denselben erst beim Erwärmen an, um unter Schwefelwasserstoffentwicklung den betreffenden geschwefelten Harnstoff zu erzeugen; sie ist leicht der Combination mit Diazokörpern zugänglich und führt dieselben in hydrirte Azofarbstoffe über, deren Nuance sich in gesetzmässig bestimmter Weise von derjenigen der correspondiren-

¹⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 847 und 1112.

den α -Naphthylaminfarbstoffe unterscheidet; sie wird von salpetriger Säure unter den nämlichen Bedingungen und Reactionserscheinungen wie die Basen der Benzolreihe in ein hydrirtes Diazoderivat umgewandelt, in welchem sich alle Charaktere normaler Diazoverbindungen wiederholen: die Explosivität, die leichte Zersetzbarkeit unter Elimination von Stickstoff, die Erscheinungen der Sandmeyer'schen Reaction, die Combinationsfähigkeit mit Basen und Phenolen u. s. w.

Kein Wunder daher, dass auch das vierfach hydrirte α -Naphtol, welches wir auf normalem Wege aus hydrirtem α -Naphthylamin — durch Zersetzen seiner Diazoverbindung mit verdünnten Säuren — gewonnen haben, das getreue Abbild des α -Naphtols darstellt, dass es, wie dieses, von Alkalien aufgenommen und durch Kohlensäure wieder ausgeschieden wird, dass es — in seiner Eigenschaft als Phenol — mit Diazokörpern combinirbar ist und so zum Ausgangspunkt einer Reihe alkalilöslicher Farbstoffe gemacht werden kann, deren Nuance — verglichen mit derjenigen der α -Naphtolfarbstoffe — durch dasselbe Gesetz bestimmt wird, welches oben für die Hydro-naphthylaminfarbstoffe angedeutet wurde. Also auch hier wieder der schroffe Gegensatz zwischen α - und β -Reihe wie bei den Basen, denn β -Naphtol büsst beim Hydriren seine Eigenschaften als Phenol — wie demnächst gezeigt werden wird — vollständig ein und tauscht sie gegen diejenigen eines Alkohols aus.

Nach dem Gesagten scheint es fast selbstverständlich, dass auch die übrigen Derivate des α -Tetrahydronaphthylamins die Familienähnlichkeit mit ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen nicht verleugnen und wenn dieselben überhaupt zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wurden, so war dabei weniger das Interesse an den einzelnen Substanzen bestimmend als vielmehr der Wunsch, den Gültigkeitsnachweis jener oben angeführten Beziehungen zwischen den α -Derivaten des Naphtalins und ihren hydrirten Abkömmlingen über ein möglichst umfassendes Gebiet auszudehnen und dem Gesetz, durch welches die Abhängigkeit der Eigenschaften hydrirter aromatischer Substanzen von ihrer Constitution geregelt wird — es wird in späteren Abhandlungen davon die Rede sein —, eine breite und solide Grundlage zu geben.

Die im Bisherigen entworfene Skizze bedarf in einem Punkte der Ergänzung: der Einfluss der additionell zugeführten Wasserstoffatome tritt beim α -Tetrahydronaphthylamin auch in chemischer Beziehung nicht ganz zurück. Denn auch für dieses gilt, was in früheren Abhandlungen für das hydrirte β -Naphthylamin entwickelt wurde: die molecularen Festigkeitsverhältnisse, wie sie gegenüber oxydirenden Agentien hervortreten, sind durch den Process der Hydrirung völlig umgestaltet. α -Naphthylamin öffnet, wie bekannt, bei der Oxydation den einen seiner zwei Ringe, es wird unter Verlust zweier Kohlen-

stoffatome zu Phtalsäure abgebaut; α -Tetrahydronaphtylamin dagegen verliert alle vier Kohlenstoffatome des einen Benzolkerns, während der übrig bleibende ohne weitere Kohlenstoffeinbusse aufgespalten wird: es entsteht die normale Dicarbonsäure der sechsten Reihe, Adipinsäure

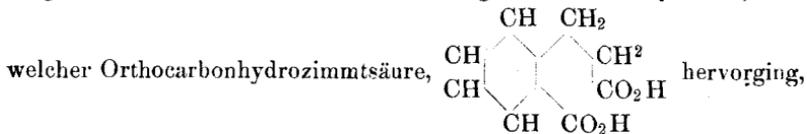
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$$

Die Bedingungen, unter welchen dieselbe erhalten wird, sollen ebenso wie die theoretischen Consequenzen dieses Oxydationsvorgangs in der nächstfolgenden Mittheilung erörtert werden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich die Unähnlichkeit der beiden Tetrahydronaphtylamine, welche übrigens auch in den physikalischen Eigenschaften, Geruch, specifischem Gewicht und Viscosität zu Tage tritt, ergibt sich die Verschiedenartigkeit der Beziehungen, durch welche jedes von ihnen mit seiner Muttersubstanz verknüpft wird.

Als Ursache dieser von vornherein nicht zu erwartenden Erscheinung wurde die verschiedenartige Vertheilung der zugeführten Wasserstoffatome im Molekül der beiden Isomeren erkannt.

Auf Grund des Verhaltens gegen Brom, welches nicht additionell aufgenommen wird, und durch das Ergebniss der Oxydation, aus



ist früher festgestellt worden, dass β -Tetrahydronaphtylamin sämtliche additionellen Wasserstoffatome in dem amidhaltigen Benzolkern trägt.

Bei der hydrirten α -Base dagegen suchen dieselben die stickstofffreie Hälfte des Naphtalinmoleküls auf; zur Ortsbestimmung dienten dieselben Methoden, welche in der β -Reihe die entscheidende Antwort geliefert haben.

Ein Blick auf die Formeln der zwei Isomeren, in welchen sich ihr Verhalten abspiegelt,



β -Tetrahydronaphtylamin, α -Tetrahydronaphtylamin,

genügt zum Verständniss der Thatsache, dass sich beide Reihen in so tiefgreifender Weise unterscheiden.

Von vornherein war die Annahme nicht ausgeschlossen, dass der chemische Charakter hydrirter aromatischer Basen durch die Stellung der Amidgruppe bestimmt wird; hat man doch auch sonst wesentliche

Unterschiede zwischen den α - und den β -Derivaten des Naphtalins genugsam beobachtet. Allein verschiedene Versuche, die in Zukunft noch ergänzt werden sollen, deuten schon jetzt mit Bestimmtheit darauf hin, dass nicht der chemische Ort der Amidgruppe, sondern die Art der Vertheilung der additionell eintretenden Wasserstoffatome maassgebend für die Signatur der hydrirten Base ist.

Sucht eines derselben dasjenige Kohlenstoffatom auf, welches mit dem Ammoniakrest verbunden ist, so ändert sich der Typus der Verbindung; im andern Falle bleibt er erhalten.

Dieses Resultat, welchem durch Ansammlung eines reichlicheren Versuchsmaterials noch solidere Stützen gegeben werden sollen, lässt die Möglichkeit voraussehen, dass auch hydrirte Derivate des α -Naphtylamins unter Umständen die eigenthümlichen Functionen des β -Tetrahydronaphtylamins zeigen. In der That sind solche Körper darstellbar.

Führt man dem $\alpha_1 = \alpha_2$ -Naphtylendiamin durch die vermittelnde Wirkung des Natriums in der oft beschriebenen Weise Wasserstoff aus Amylalkohol zu, so entsteht eine Hydrobase, welche die Charaktere des hydrirten α - und des hydrirten β -Naphtylamins in sich vereinigt — obwohl beide Amidgruppen, wie man mit aller Strenge bewiesen hat, die α -Stellung einnehmen. Von den Eigenschaften des in vieler Beziehung interessanten Körpers wird in einer späteren Abhandlung die Rede sein. Die angeführte Thatsache beweist — und darauf kommt es hier zunächst nur an —, dass auch α -Derivate des Naphtalins in Folge der Hydrirung ihren Typus ändern können. Als Ursache wird sich wahrscheinlich herausstellen — die bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen —, dass eines der incorporirten Wasserstoffatome dem amidtragenden Kohlenstoffatom zugewandert

ist und dadurch die charakteristische Atomgruppe $\begin{array}{c} \boxed{\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}} \end{array}$ hervorge-

bracht hat, welche früherer Ausführungen zufolge als Trägerin der aliphatischen Functionen hydrirter Benzolbasen zu betrachten ist.

α -Tetrahydronaphtylamin, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$

Die Lösung von 15 g käuflichem α -Naphtylamin in 160—170 g kochendem Amylalkohol wird mit 12 g Natrium in der früher bei Beschreibung der isomeren β -Base angegebenen Weise in Reaction gebracht. Die Erscheinungen und die Art der Aufarbeitung sind fast genau die gleichen. Auch hier führt Ausschütteln der amyalkoholischen Schicht mit Salzsäure aus dem dort angeführten Grunde nicht zum Ziel. Man hebt daher die erstere ab — die wässrige Lösung kann wieder ihres geringen Basengehaltes wegen vernachlässigt werden —, säuert mit Salzsäure an, destillirt das Lösungsmittel bis auf geringe Mengen ab, filtrirt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen

Chlorhydrate, wäscht sie sorgfältig zur Entfernung des Amylalkohols und der färbenden Materie mit Aether und führt sie dann in bekannter Weise in die Basen über. Die Reduction ist beim α -Naphthylamin eine so durchgreifende, dass sich derselben nur verhältnissmässig geringe Mengen entziehen, welche auf dem Wege der fractionirten Destillation ohne Schwierigkeit entfernt werden können — erfreulicher Weise, denn die elegante Methode, welche beim hydrirten β -Naphthylamin so schnell und verlustlos zu einem reinen Product führt, Behandlung des Basengemisches mit Kohlensäure, ist begreiflicher Weise bei der geringeren Basicität der hydrirten Base in der α -Reihe nicht anwendbar.

Bei der Destillation, welche zweckmässig unter Benutzung eines Glinsky'schen Fractionirsaufsatzes ausgeführt wird, geht der weitaus grösste Theil zwischen 274^o und 277^o (Th. i. D.) als schwach gelbliches Oel über, welches durch seinen Geruch noch die Anwesenheit geringer Mengen unhydrirter Base verräth. Durch nochmaliges Fractioniren gewinnt man eine farblose, constant siedende Flüssigkeit, die nunmehr frei ist von dem ekelhaften Geruch, welcher dem α -Naphthylamin anzuhafte pflegt.

Man kann die letzten Spuren unveränderten Ausgangsmaterials auch mit Hülfe von Quecksilberchlorid entfernen; das Doppelsalz der hydrirten Base ist etwas schwerer in Wasser löslich als das der anderen; doch haben wir uns mit der Methode der fractionirten Destillation im Allgemeinen begnügt, da sie bei der Siedepunktsdifferenz der Gemengtheile von 25^o — zumal bei mehrfacher Wiederholung — selbst für die Zwecke eines ganz reinen Präparates ausreicht.

Zur Entfernung geringer Mengen nicht hydrirter Base kann auch zweckmässig Salpetersäure verwendet werden; das Nitrat des α -Tetrahydronaphthylamins ist in kaltem Wasser schwierig, dasjenige des α -Naphthylamins leicht löslich.

Die Ausbeute ist wesentlich günstiger als in der β -Reihe: aus 225 g technischem α -Naphthylamin wurden 213 g rohes Chlorhydrat und 135 g chemisch reiner Hydrobase erhalten.

α -Tetrahydronaphthylamin stellt ein farbloses, in reinem Zustande fluoreszenzfreies, zähflüssiges Oel dar von schwach aromatischem, dem des Dimethylanilins ähnlichen Geruch, welches auch bei monatelangem Stehen in der Winterkälte — die isomere β -Base verhält sich ebenso — keine Neigung zum Erstarren zeigt und sich bei Zutritt von Luft allmählich braun färbt. Ihr Siedepunkt liegt unter einem Druck von 712 mm bei 275^o; das specifische Gewicht ist bei 16^o gleich 1.0625. In den organischen Solventien ist sie leicht, in Wasser sehr viel schwieriger, in Natronlauge gar nicht löslich. Letztere scheidet sie aus wässriger Lösung als ölige Emulsion ab.

Die ausgeprägt starke Basicität — für die hydrirte β -Base so charakteristisch — fehlt ihr: sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und ist nicht im Stande, Koblenssäure zu fixiren. Dagegen besitzt sie — wieder im Gegensatz zur Isomeren — stark reducirende Eigenschaften: alkoholische Silberlösung wird beim Erwärmen, Gold- und Platinsalze schon in der Kälte reducirt; es war daher nicht möglich, die Doppelsalze der Edelmetalle in Substanz zu isoliren.

Fehling'sche Lösung dagegen bleibt selbst beim Kochen unverändert.

Salze des α -Tetrahydronaphtylamins

sind, soweit wir sie kennen lernten, in Wasser mehr oder minder leicht löslich; einzelne sind mit hervorragendem Krystallisationsvermögen ausgestattet.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2, HCl$ — am einfachsten durch Zusatz von etwas rauchender Salzsäure unter Kühlung zur ätherischen Lösung der Base als Krystallbrei erhältlich — ist in Wasser, Aethyl- und Amylalkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Tafeln, über deren Form Hr. Prof. Groth folgendes mitzuthellen die Güte hatte:

»Krystallsystem: tetragonal.

Quadratische Tafeln, gebildet von der Basis und dem Prisma. Durch die Basis sieht man das etwas gestörte Interferenzbild der Airy'schen Spiralen; die Tafeln bestehen also aus Aneinanderlagerungen von rechts- und linksdrehender Substanz.«

Salzsäure fällt das Salz aus wässriger Lösung in silberweissen, glänzenden Blättchen.

0.2838 g — exsiccator trocken — gaben 0.2223 g Chlorsilber entsprechend 0.05499 g Chlor.

Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot NH_2, HCl$	Gefunden
Cl 19.33	19.37 pCt.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ — analog wie das Chlorhydrat darstellbar — zeigt je nach den Krystallisationsbedingungen die Form atlasglänzender, flacher Nadeln oder kleiner silberweisser Blättchen, welche nach Hrn. Althausse's Bestimmung aus Wasser, wovon sie erheblich schwieriger aufgenommen werden wie das salzsaure Salz, mit einem halben Molekül Krystallwasser anschliessen, das unter Verlust des Flächenglanzes vollständig über Schwefelsäure entweicht.

0.579 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0160 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2 H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$	Gefunden
H_2O 2.24	2.76 pCt.

0.1385 g wasserfreie Substanz gaben 0.0850 g Baryumsulfat entsprechend 0.02918 g Schwefelsäure.

Ber. für $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2, H_2SO_4$	Gefunden
SO ₃ 20.4	21,06 pCt.

Das Quecksilbersalz, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2), HCl + HgCl_2$, krystallisiert in unregelmässig begrenzten, atlasglänzenden, flachen Tafeln von silberweisser Farbe aus Wasser, welches dasselbe in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht aufnimmt — aber immerhin weniger reichlich als das analoge Doppelsalz des nicht hydrierten α -Naphthylamins. Die von Hrn. Althausse gefundene Procentzahl des Quecksilbergehaltes führte zu obiger Formel:

0.3525 g lieferten 0.1815 g Schwefelquecksilber entsprechend 0.15647 g Quecksilber.

Ber. für $C_{10}H_{14}NHgCl_3$	Gefunden
Hg 44.00	44.38 pCt.

Das oxalsaure Salz, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2, \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, fällt auf Zusatz

von oxalsaurem Ammoniak zur Salzlösung der Base in glänzenden, weissen Nadelchen aus, welche in kaltem Wasser schwierig löslich sind und durch heisses unter Abscheidung von Oeltropfen zersetzt werden, welche intensiv nach α -Naphthylamin riechen.

0.2463 g (exsiccator trocken) lieferten 16.1 ccm Stickstoff bei $b = 720$ mm und $t = 10.7^\circ$.

Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_4$	Gefunden
N 7.29	7.37 pCt.

Das pikrinsaure Salz, $(C_{10}H_{11}NH_2), C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniumpikrat in blassgelben, feinen Nadeln aus, welche aus heissem Wasser — dasselbe löst sie sehr leicht auf — in netzartig verzweigten, glänzenden Prismen krystallisiren.

0.2458 g (exsiccator trocken) gaben 33.6 ccm Stickstoff bei $b = 716$ mm und $t = 12^\circ$.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
N 14.89	15.25 pCt.

Das salpetersaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Salpeter zu nicht zu verdünnten Salzlösungen der Base in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen aus, welche sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwierig lösen.

Ferrocyankalium erzeugt einen weissen, bald blaugrün werdenden Niederschlag, der aus heissem Wasser, worin er leicht löslich ist, beim Erkalten in glänzenden, kleinen Nadeln ausfällt.

Goldchlorid verändert die Lösung der Salze des α -Tetrahydro-naphthylamins im ersten Augenblick nicht; nach wenigen Minuten aber trübt sie sich und es beginnt die Abscheidung metallischen Goldes.

Platinchlorid scheidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst nach einigem Stehen einen schwarzgrünen bis dunkelvioletten

Niederschlag ab, welcher durch Chloroform in metallisches Platin einerseits und ein amorphes, grünlich-violettes Pulver andererseits zerlegt werden konnte; letzteres ist in Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Chloroform mit grüner Farbe leicht löslich und seinen Eigenschaften nach mit dem Naphtamäin identisch, jenem räthselhaften Oxydationsprodukt des α -Naphtylamins, über welches trotz mehrfacher Untersuchungen bisher kein Licht verbreitet zu werden vermochte. Ueber diese Naphtameinbildung aus der hydrirten Base wird später noch die Rede sein.

Kaliumbichromat erzeugt schon in der Kälte Ausscheidung dunkelbraunvioletter Flocken.

Eisenchlorid fällt beim Erwärmen nach wenigen Augenblicken blauviolette Flocken. Auch diese Ausscheidungen, die wir nicht alle einzeln untersucht haben, dürften sich als Naphtamäin herausstellen.

Derivate des α -Tetrahydronaphtylamins.

α -Tetrahydroacetnaphtalid, $C_{10}H_{11} \cdot NH(C_2H_5O)$.

12 g der hydrirten Base wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid vermischt. Die sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beginnende Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad vollendet. Der Kolbeninhalt erstarrt Anfangs zu wawellitartigen Nadeln, welche sich allmählich wieder auflösen. Nach achtstündigem Erhitzen liess man erkalten, zersetzte das in dem ausgeschiedenen Krystallbrei vorhandene Essigsäureanhydrid durch warmes Wasser und krystallisirte den ausgewaschenen Rückstand mehrere Male aus Alkohol um, bis die beim Erkalten sich ausscheidenden langen seideglänzenden Nadeln den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Einfacher ist folgende Darstellungsmethode: Man erwärmt ein Gemisch von 6 g salzsaurem Hydronaphtylamin, 3 g essigsäurem Natrium und 6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 1—2 Stunden am Luftkühler. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird aus dem oben angeführten Grunde einige Zeit mit Wasser erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt, und aus Alkohol, Benzol oder kochendem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunkts umkrystallisirt.

Das hydrirte α -Acetnaphtalid bildet seideglänzende, nach Art des Asbests verfilzte, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 158° , welche von Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol sehr leicht, ziemlich leicht von siedendem, sehr viel schwieriger von kaltem Wasser aufgenommen werden. Von Kaliumpermanganat wird es in sodahaltiger Lösung momentan oxydirt. Die Analyse ergab:

0.1485 g (100° trocken) gaben 10.3 ccm Stickstoff bei $b = 711$ mm und $t = 12^{\circ}$.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N 7.41	7.69 pCt.

Durch Brom wird ein Monobromtetrahydroacetonaphthalid gebildet, von welchem an späterer Stelle die Rede sein wird.

Phenyl- α -tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS < \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ NH(C_{10}H_{11}) \end{matrix}$.

Aequimoleculare Mengen von hydrirter Base und Phenylsenföhl wurden auf dem Wasserbad erwärmt und die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden weissen Nadeln durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper stellt dicke, stark glänzende, concentrisch gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt 153° dar, welche leicht von Benzol-Alkohol aufgenommen werden.

0.1623 g (exsiccator trocken) gaben 14.1 ccm Stickstoff bei $b = 720$ und $t = 7^\circ$.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2S$	Gefunden
N 9.92	9.97 pCt.

Phenyl- α -tetrahydronaphtylharnstoff, $CO < \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ NH(C_{10}H_{11}) \end{matrix}$,

wurde analog der vorigen Verbindung mit Hülfe von Phenylcyanat erhalten. Man mischt langsam und unter Kühlung. Der sich sofort ausscheidende Krystallbrei wird durch Verdunsten der Benzollösung in radial angeordneten, spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 193° erhalten. Bei langsamem Erkalten des Lösungsmittels pflegen sich zunächst kleine kugelförmige Aggregate auszuscheiden, aus welchen allmählich spitze Nadelchen herauswachsen. Die Substanz — in Benzol und Alkohol leicht löslich — ergab folgende analytische Zahlen:

0.1209 g (exsiccator trocken) lieferten 11.6 ccm Stickstoff bei $b = 708$ mm und $t = 7^\circ$.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 10.53	10.83 pCt.

Di- α -tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS < \begin{matrix} NH(C_{10}H_{11}) \\ NN(C_{10}H_{11}) \end{matrix}$.

Während hydrirtes β -Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff, selbst wenn man die Einwirkung durch Eiskühlung zu mässigen sucht, heftig aufeinander einwirken, indem sich das entsprechende sulfo-carbaminsaure Hydronaphtylaminsalz bildet, verhält sich die hydrirte α -Base demselben Agens gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Vermischt man sie in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt sie nach dem Verdunsten der flüchtigen Bestandtheile in unverändertem Zustande zurück. Wohl aber ist energische Einwirkung bemerkbar, wenn man die alkoholischen Lösungen erwärmt: unter

Schwefelwasserstoffentwicklung entsteht der geschwefelte Harnstoff, dessen Vorläufer — das Sulfocarbaminat — hier so wenig festzuhalten gelingt wie bei den übrigen aromatischen Basen.

Man kochte die alkoholische Lösung von 6 g Base mit 3.4 g Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung — d. h. einige Stunden — am Rückflusskühler und krystallisirte die beim Erkalten ausgeschiedenen, concentrisch gruppirten, seidglänzenden Nadeln, welche von Alkohol und Chloroform leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen werden, so lange um, bis sie den constanten Schmelzpunkt 170° zeigten.

0.172 g (exsiccator trocken) gaben 13.4 ccm Stickstoff bei $b = 703$ mm und $t = 7^{\circ}$.

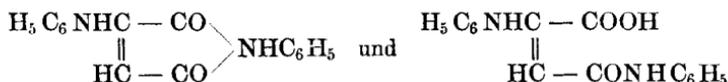
Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S$	Gefunden
N 8.34	8.73 pCt.

324. Julius Gorodetzky und Carl Hell: Ueber Dianilidobbernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure ist schon vor zwei Jahren von A. Reissert und F. Tiemann¹⁾ untersucht worden.

Dieselben erhielten beim Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Anilin zwei Producte, welche von der erwarteten Dianilidobbernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 1 resp. 2 Molekülen Wasser unterschieden waren und welche sich nach einer späteren Mittheilung von Reissert²⁾ identisch mit den von Michael³⁾ kurz vorher durch Einwirkung des Anilins auf die Brommalein- und Chlorfumarsäure erhaltenen Producte



d. h. dem Anilid bzw. der Anilsäure der Anilidomaleinsäure erwiesen. Durch Behandeln mit Kalilauge wird daraus nach den neuesten Mit-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 626.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1644.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1377.