

Die Prüfung, ob auch von den einfach hydroxylierten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe 4 Moleküle zur Condensation erforderlich sind, um ähnliche Verbindungen zu liefern, sowie das Studium der sich von den Sulfoptaleinen ableitenden Zersetzungs- und Substitutionsproducte, aus denen sich die Constitution mit völliger Sicherheit bestimmen lassen wird, behalten wir uns zum Gegenstand einer späteren Veröffentlichung vor.

Salbke, Westerhüsen a. d. Elbe, den 10. März 1889.

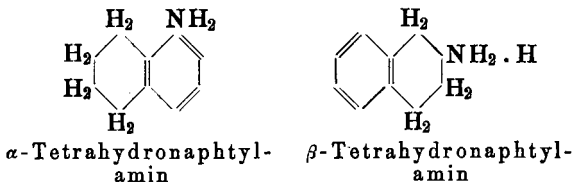
155. Eug. Bamberger: Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Constitution hydrirter Basen¹⁾.

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

(VII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die bisher beschriebenen Tetrahydronaphtylamine²⁾, deren Constitution erwiesenermaassen in den Schemen



Ausdruck findet, gehören zwei principiell verschiedenen Körperklassen an, deren abweichendes Verhalten in der Stellung jener vier additiven Wasserstoffatome gesucht wurde, welche jeder von beiden eigenthümlich ist. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen gipfelten in dem Satz³⁾: nicht der chemische Ort der Amidogruppe, sondern die Vertheilung der Wasserstoffatome ist maassgebend für die Signatur der

¹⁾ Diese und die folgende Abhandlung enthält die allgemeinen Ergebnisse, welche aus Specialuntersuchungen über verschiedenartige Hydrobasen abgeleitet sind. Ueber die mit einer Reihe von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführten Experimentalarbeiten lasse ich specielle Mittheilungen in Gemeinschaft mit diesen Herren nachfolgen.

²⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 847 und 1112. — Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786 und 1892.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1789.

hydrirten Körper. Sucht eines derselben beim Eintritt in eine aromatische Base dasjenige Kohlenstoffatom auf, welches mit dem Ammoniakrest verbunden ist, so ändert sich der Typus der Verbindung; im andern Falle bleibt er erhalten.

Dieser Satz — damals in Form einer zwar wahrscheinlich zutreffenden, indess nicht sicher erwiesenen Vermuthung ausgesprochen — darf heute als thatsächlich feststehend gelten.

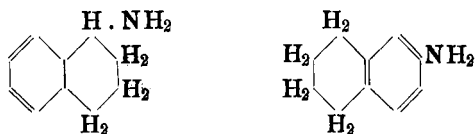
Um nämlich zu zeigen, dass das einem ringförmigen System angehörende, zugleich mit Wasserstoff und Amid beladene Kohlenstoffatom der alleinige Träger jener eigenthümlichen, im Grossen und Ganzen aliphatischen Functionen des Tetrahydro- β -naphtylamins ist, konnte man zwei Wege einschlagen; es war darzustellen:

entweder — ein β -Tetrahydronaphtylamin, dessen additive Wasserstoffatome dem nichtsubstituirten Benzolkern angehören,

oder — ein α -Tetrahydronaphtylamin, dessen additive Wasserstoffatome dem substituirten Benzolkern angehören.

Zeigte sich, dass der aromatische Charakter in jenem noch erhalten, in diesem dagegen zerstört ist, so war die Beweisführung, dass der Typus hydrirter Basen — unabhängig vom chemischen Ort der substituierenden Gruppe — lediglich durch die Stellung der Wasserstoffatome bestimmt wird, nach der positiven wie nach der negativen Seite hin gleichmässig durchgeführt.

Ich habe beide Wege eingeschlagen — beide mit gleichem Erfolg. Es liessen sich in der That zwei weitere, den oben angeführten isomere Tetrahydronaphtylamine darstellen, welche den genannten Bedingungen entsprachen, da ihre Constitution auf Grund strenger Beweisführung den Formeln



Isom. α -Tetrahydronaphtylamin

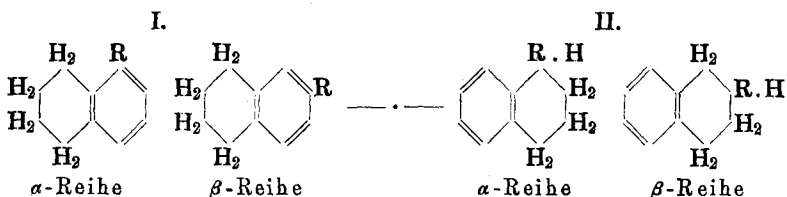
Isom. β -Tetrahydronaphtylamin

entsprechend gefunden wurde. Die beiden Hydrobasen verhalten sich nun in der That gerade umgekehrt wie die in Gemeinschaft mit Althausse und Müller früher von mir dargestellten: diejenige der α -Reihe ist in diesem Falle aliphatisch, die der β -Reihe aromatisch — genau entsprechend der jeweiligen Stellung der Wasserstoffatome.

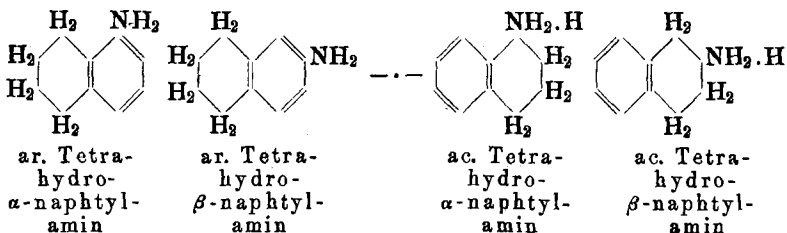
Durch umfassende, über die verschiedenartigsten basischen Naphthalinderivate ausgedehnte Untersuchungen hat sich jetzt herausgestellt, dass einerseits sämtliche Tetrahydrobasen, welche im stickstofffreien, andererseits sämtliche, welche im stickstoffhaltigen Kern hydrirt

sind, einen unter sich übereinstimmenden chemischen Charakter besitzen und zwar gleichgültig, ob sie primärer, secundärer oder tertiärer Natur sind, gleichgültig ferner, ob sie zur Klasse der Monamine oder derjenigen der Diamine gehören. Jene sind in vollem Sinne aromatische Substanzen, in ihrem Chemismus nicht wesentlich von den Muttersubstanzen abweichend; diese dagegen von eigenthümlichem, im Allgemeinen zwar aliphatischem, im Einzelnen aber durchaus originellem Typus. Der chemische Ort der substituierenden Gruppe ist in beiden Klassen ohne Einfluss auf das allgemeine Verhalten.

Um die mannichfachen, auf die hier charakterisirten Unterschiede zurückführenden Isomerien übersichtlich zusammenzufassen und schnellverständlich zu bezeichnen, unterscheide ich die Repräsentanten beider Kategorien:



als »aromatische« (abgekürzt ar.) und »alicyclische«¹⁾ (abgekürzt ac.) Tetrahydrobasen. So weist z. B. der Name der vier — thatsächlich erhaltenen — Tetrahydronaphtylamine:

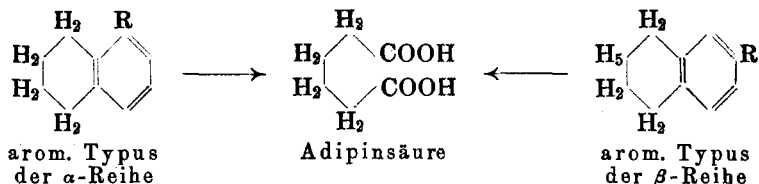


jedem einzelnen seine Stellung im System unzweideutig an.

Die aromatischen Hydrobasen sind durch ihre Bezeichnung hinreichend charakterisirt: sie entsprechen in ihrem Chemismus genau den »normalen«, um vier Wasserstoffatome ärmeren Gliedern der Benzolreihe und zwar die secundären und tertiären im selben Maasse

¹⁾ Contraction aus *ἀλειφαρ* und *cyclos* = fett ringförmig. — Zincke, diese Berichte XXI, 2720, bezeichnet theilweis oder ganz hydrirte Kohlenwasserstoffe von ringförmiger Structur wie die mit offener Kohlenstoffkette, setzt aber ein R (Ring) davor; diese Nomenclatur scheint mir unzweckmässig zu sein, weil das R nicht international verständlich ist.

wie die primären. Sie geben ausnahmslos bei der Oxydation Adipinsäure:



in welchen Formeln R durch NH_2 , $\text{NH C}_2\text{H}_5$ oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ substituiert werden kann.

Diesem Oxydationsgesetz fügen sich auch die hydrirten Diamine der aromatischen Gruppe: sowohl vierfach hydrirtes ar. Ortho- wie Paranaptylendiamin verwandeln sich bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in Adipinsäure.

Die aromatischen Hydrobasen sind leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, ohne Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure und der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei niederen Temperaturen — wenigstens bei nicht allzulanger Versuchsdauer — unzugänglich. Dass ihre Salze mit Mineralsäuren saure Reaction zeigen, versteht sich wohl von selbst. Allen gemeinsam ist ein kräftiges Reduktionsvermögen, welches den Lösungen edler Metalle gegenüber zum Ausdruck kommt. Im Zusammenhang damit stehen die Farbreactionen, welche sie sowohl mit Eisenchlorid als mit Kaliumbichromat in saurer Lösung geben und deren specielle Nuance von der Natur der betreffenden Base abhängig ist (s. Schluss der Abhandlung). Die basische Gruppe verleiht jedem einzelnen Gliede seinen eigenthümlichen Charakter: die primären aromatischen Hydrobasen werden durch salpetrige Säure in Diazokörper, die secundären in Nitrosamine, die tertiären in *p*-Nitrosobasen verwandelt. Jedes der genannten Derivate ist noch im Vollbesitz der bekannten Reactionsrichtungen der Körperklasse, zu welcher es gehört.

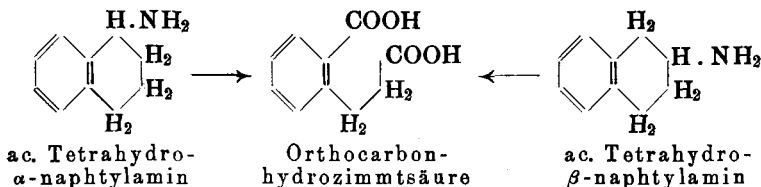
Mit Diazokörpern sind die aromatischen Tetrahydrobasen zu Farbstoffen combinirbar, deren Nuance sich in gesetzmässiger, früher erörterter Weise¹⁾ von derjenigen der »normalen« unterscheidet.

Die alicyclisch hydrirten Basen verhalten sich absolut anders: in ihnen ist der aromatische Typus der Muttersubstanz bis auf die letzte Spur zerstört. Im allgemeinen schliessen sie sich den Vertretern der Fettreihe auf's engste an: sie sind äusserst starke, curcumbräunende und ammoniakatreibende Basen, alle von eigenthümlich scharfem, piperidinähnlichem Geruch und Kratzen im Schlund erregender Wirkung; sie geben neutral reagirende Salze, ziehen mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an, sind nicht durch Vereinigung mit Diazokörpern zur Farbstoffbildung fähig, treten mit letzteren vielmehr zu

¹⁾ Bamberger und Bordt, diese Berichte XXII, 634.

fetten Diazoamidverbindungen von der allgemeinen Formel $R \cdot N_2 \cdot NHR'$ zusammen und verbinden sich — wenigstens die primären¹⁾ — mit explosionsartiger Heftigkeit mit Schwefelkohlenstoff schon bei 0° . Was ihnen aber ihr eigenthümliches Gepräge aufdrückt und sie von sämtlichen Kategorien bekannter Basen unterscheidet, ist die Wirkungsart der salpetrigen Säure, gegen welche sie in neutraler Lösung vollkommen unempfindlich sind; sie erzeugen mit derselben prächtig krystallisierende, leicht lösliche Nitrite, welche ohne Gefahr irgend welcher Zersetzung aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigen die primären Vertreter — die secundären und tertiären wurden darauf nicht untersucht — übereinstimmendes Verhalten: sie öffnen einen ihrer Benzolringe und bilden eine Säure, die noch den ganzen Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Base besitzt — Orthocarbonhydrozimmtsäure:



Sämtliche alicyclischen Basen zeigen in Form ihrer salzsauren Salze dieselbe Reaction mit Eisenchlorid: in der Kälte tritt gar keine, in der Hitze eine tief rothbraune Färbung auf. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird keine von ihnen — weder kalt noch warm — sichtbar verändert.

Reducirende Eigenschaften fehlen ihnen gänzlich; ihre Chloroplatinate — alle schön krystallisirend — werden durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Sie scheinen auch²⁾ — neben den normal gebauten Platindoppelsalzen — basische Platinat³⁾ bilden zu können, welche durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der freien Base entstehen und in Wasser schwierig, leicht aber in verdünnten Säuren löslich sind; im Gegensatz zu den normalen Doppelsalzen werden diese durch kochendes Wasser zersetzt.

Der Einfluss des chemischen Orts der Amidogruppe auf das allgemeine Verhalten aromatischer Basen, welcher bei den unhydrierten Gliedern bekanntlich in unverkennbarer Weise hervortritt, wird durch die Aufnahme von Wasserstoff im substituirten Kern, also beim Uebergang in die alicyclische Reihe erheblich vermindert; ein Vergleich zwischen α - und β -Naphthylamin auf der einen, und zwischen ihren

¹⁾ Die secundären wurden daraufhin nicht untersucht.

²⁾ Soweit sie daraufhin geprüft wurden.

³⁾ S. z. B. Bamberger und Hoskyns-Abrahall, »über Tetrahydro-1,5-naphthylendiamin« (demnächst erscheinend).

alicyclischen Hydroderivaten auf der anderen Seite lässt darüber keinen Zweifel. Während jene in mehr als einer Hinsicht von einander abweichen, sind sich diese überraschend ähnlich: kein Unterschied im Aussehen, Geruch, Oxydationsverhalten und Farbreactionen, auch kaum im Siedepunkt. Nur im physiologischen Charakter äussert sich der bestimmende Einfluss der Amidstellung — hier allerdings in deutlich sprechender Weise¹⁾.

Noch ist eines wesentlichen Unterschiedes zu gedenken, welcher zwischen aromatischen und alicyclischen Hydrobasen in physikalischer Hinsicht besteht. Beide sieden — wie nach älteren Erfahrungen auf dem Gebiete hydrirter Körper nicht anders zu erwarten war — niedriger als die aromatischen Muttersubstanzen; die Depression des Kochpunkts ist aber ungleich stärker, wenn der additionelle Wasserstoff im substituirten, als wenn er im Nachbarkern aufgenommen wird, so dass also bereits im Siedepunkt ein Fingerzeig für die Stellung der additiven Wasserstoffatome gegeben ist. An der Hand nachstehender tabellarischer Uebersicht kann man sich von der Richtigkeit dieses Satzes überzeugen:

Unhydrirte		Hydrirte			
		aromatische	alicyclische		
α -Naphtylamin	300 ⁰	Tetrahydro- α -naphtylamin	275 ⁰	Tetrahydro- α -naphtylamin	246.5 ⁰
β -Naphtylamin ²⁾	299.5 ⁰	Tetrahydro- β -naphtylamin	276.5 ⁰	Tetrahydro- β -naphtylamin	249.5 ⁰
α -Aethylnaphtylamin	303 ⁰	Tetrahydro- α -äthyl-naphtylamin	286—87 ⁰	—	—
β -Aethylnaphtylamin	305 ⁰	Tetrahydro- β -äthyl-naphtylamin	291.5 ⁰	Tetrahydro- β -äthyl-naphtylamin	267 ⁰
α -Dimethylnaphtylamin ³⁾	274.5 ⁰	Tetrahydro- α -dimethylnaphtylamin	261—62 ⁰	—	—
β -Dimethylnaphtylamin	305 ⁰	Tetrahydro- β -dimethylnaphtylamin	287 ⁰	Tetrahydro- β -dimethylnaphtylamin	?

¹⁾ S. die folgende (achte) Abhandlung von Bamberger und Filehne.

²⁾ Den Siedepunkt des β -Naphtylamins habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Kitchelt noch einmal bestimmt und zu 299.5⁰ (Th. i. D.) gefunden; die Angabe von Liebermann und Jacobson: 294⁰ (Ann. Chem. Pharm. 211, 41) ist zu niedrig.

³⁾ Ueber den Siedepunkt dieses Körpers siehe die demnächst in Gemeinschaft mit H. Helwig zu publicirende Arbeit.

Die Siedepunkte der drei Glieder einer Horizontalen bilden eine regelmässig absteigende Reihe; bei den Hydronaphtylaminen selbst beträgt die alicyclische Depression etwa das Doppelte der aromatischen.

Auch die Viscosität unterscheidet aromatische und alicyclische Hydrobasen; bei jenen ist sie grösser als bei diesen; und — wenn es erlaubt ist, aus nur zwei Vergleichsdaten einen verallgemeinernden Schluss zu ziehen —, so wären die aromatischen Glieder den alicyclischen auch in Bezug auf spezifisches Gewicht überlegen.

Der Ort, welchen das Molekül der aromatischen, nichthydrirten Basen dem eintretenden Wasserstoff zur Verfügung stellt, steht in deutlich erkennbarer Beziehung zur Stellung des substituierenden Atom-complexes — derart, dass die Basen der α -Reihe¹⁾ der Hydrirung nur einen und zwar den nichtsubstituirten Benzolkern, diejenigen der β -Reihe dagegen alle beide darbieten. So wurden ausschliesslich aromatische Abkömmlinge erhalten aus:

α -Naphtylamin, α -Aethylnaphtylamin, α -Dimethylnaphtylamin,
 α_1 - α_1 -Naphtylendiamin (1, 4)

während:

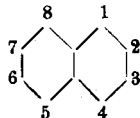
β -Naphtylamin, β -Aethylnaphtylamin, β -Dimethylnaphtylamin,
 α_1 - β_1 -Naphtylendiamin (1, 2)

ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Derivate lieferte, deren Mengenverhältniss von der Natur der verwendeten Base abhängig ist: während beim β -Dimethylnaphtylamin und beim α_1 - β_1 -Naphtylendiamin (1, 2) vorwiegend der nichtsubstituirte Kern hydrirt wird, ist es bei den übrigen umgekehrt.

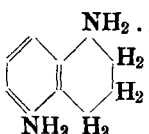
Zum Beweise des eingangs aufgestellten Satzes über die Abhängigkeit der Eigenschaften hydrirter Basen von ihrer Constitution war die Untersuchung eines alicyclischen α - und eines aromatischen β -Tetrahydronaphtylamins nothwendig; während die Darstellung des letzteren auf directem Wege möglich war, bedurfte es — um das erstere zu gewinnen — eines langen und mühseligen Umwegs. Als Ausgangspunkt diente 1, 5-Naphtylendiamin²⁾. Dasselbe wurde mittelst Natrium und Amylalkohol in ein Tetrahydroproduct übergeführt, von welchem

¹⁾ Es kann natürlich nicht behauptet werden, dass bei diesen nicht auch alicyclische Derivate entstehen, wenn aber, dann jedenfalls in so minimaler Quantität, dass wir sie bei den von uns verwendeten Mengen nicht fassen konnten. — Bei einkernigen Benzolbasen — z. B. Anilin — entstehen dem Geruch nach jedenfalls auch hydrirte Basen, aber in so geringer Menge, dass man zur Isolirung Versuche in grösserem Maassstabe anstellen müsste.

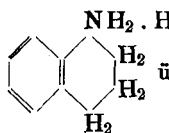
²⁾ Zu Grunde gelegt ist das Schema



der Beweis geliefert wurde, dass es alle vier Wasserstoffatome im

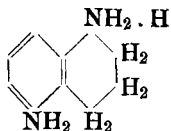
nämlichen Kern enthält, also der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{H}$ entsprechend

zusammengesetzt ist. Durch successiven Ersatz der einen Amidgruppe durch den Diazo-, den Hydrazinrest und endlich durch Wasserstoff, ging diese Base schliesslich in das — dem früheren von Bamberger und Althausse dargestellten isomere — ac. Tetrahydro- α -naphthylamin

 $\text{NH}_2 \cdot \text{H}$ über, welches den anfangs postulirten Bedingungen ge-

nügte und in Wirklichkeit alicyclischen Charakter besass.

Das nur als Hülfssubstanz dienende Tetrahydro-1, 5-naphthylendiamin



verdient nun auch an sich einiges Interesse. Es ist gewissermassen der Prüfstein der hier entwickelten Theorien. Die Formel desselben zeigt zwei verschieden functionirende Benzolkerne: einen — es ist der rechts geschriebene — von alicyclischem und einen anderen von aromatischem Charakter. Diese Zwitternatur kommt in der That in dem Verhalten der Base aufs deutlichste zum Ausdruck. Von äusserst kräftiger Basicität, lacmusbläuend, Ammoniak deplacirend, mit Begierde Kohlensäure fixirend, explosionsartig sich mit Schwefelkohlenstoff verbindend, ist dieselbe gleichwohl im Stande, eine normale Diazoverbindung zu erzeugen und mit Diazokörpern zu schön gefärbten Azoverbindungen zusammenzutreten. Von den merkwürdigen Reactionen dieses Mischlings wird in späteren Abhandlungen ausführlicher die Rede sein. Hier sei nur erwähnt, dass je nach den Reactionsbedingungen, welchen man denselben aussetzt, entweder die eine oder die andere seiner zwei Naturen zur Aeusserung gelangt. Bei specifisch aliphatischen Reactionen tritt die rechte Molekülhälfte in Action und die linke bleibt unbeschäftigt; bei specifisch aromatischen ist es umgekehrt und bei allgemeineren endlich, den Benzol- und den Grubengasbasen gemeinsamen Reactionen betheiltigt sich das gesammte Molekül. Aus diesen wenigen Andeutungen ergibt sich ein Ausblick auf Derivate von höchst merkwürdigen Eigenschaften¹⁾, für welche sich schwerlich Analogien auffinden lassen dürften.

¹⁾ Siehe die neunte und zehnte Abhandlung.

Anhangsweise seien die Farbreactionen tabellarisch zusammengestellt, welche die aromatischen und alicyclischen Hydrobasen in Form ihrer Chlorhydrate mit Eisenchlorid sowohl wie mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure geben:

A. Aromatisch hydrirte Amine.

Name	Mit Fe Cl ₃	Mit K ₂ Cr ₂ O ₇ und H ₂ O ₄ S
ar. Tetrahydro- α -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: Ausscheidung violetter Flocken (Naphtamein).	kalt: keine Färbung, warm: Naphtamein-Bildung.
ar. Monäthyltetrahydro- α -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: bordeauxroth, dann grünlichgelb.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: himbeerroth, dann grünlich braun. Bei Zusatz von mehr Cr ₂ O ₇ H ₂ blauschwarze Flocken (Naphtamein?)
ar. Dimethyltetrahydro- α -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: erst himbeerroth, dann wieder entfärbt.	kalt: schmutzig gelber Niederschlag, warm: braun, unter Abscheidung braunschwarzer Flocken.
ar. Tetrahydro-ortho-Naphtylendiam in (1,2)	kalt: prachtvoll himbeerroth, warm: tief dunkel bordeaux, fast undurchsichtig.	kalt: tief dunkel bordeaux, warm: schmutzig rothbraun unter Ausscheidung von Flocken.
ar. Tetrahydro-para-Naphtylendiamin (1,4)	kalt ¹⁾ : im ersten Moment smaragdgrün, dann gelb, warm: gelbbraun.	kalt: tief chromgrüne Färbung, bei Zusatz von mehr Reagens grüner Niederschlag, warm: der Niederschlag löst sich in brauner Farbe auf.
Theils aromatisch, theils alicyclisch:		
Tetrahydro-1,5-Naphtylen-diamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: keine Färbung, warm: beim Kochen braunroth.

1) Bei Gegenwart freier Salzsäure bleibt die Reaction aus.

B. Alicyclisch hydrirte Amine.

Name	Mit Fe Cl ₃	Mit K ₂ Cr ₂ O ₇ und H ₂ SO ₄
ac. Tetrahydro- β -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
ac. Monäthyltetrahydro- β -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
ac. Dimethyltetrahydro- β -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
ac. Tetrahydro- α -Naphtylamin.	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
ac. Tetrahydro- $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphtol (1,5)	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
Bornylamin ¹⁾ (Leuckart).	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }
ac. Tetrahydro-ortho-Naphtylendiamin (1,2)	kalt: keine Färbung, warm: braunroth.	kalt: } keine Färbung. warm: }

¹⁾ Diese Berichte XX, 104. Ueber die Zugehörigkeit des Bornylamins zur alicyclischen Gruppe vergl. Bamberger »Zur Formulirung der Campherbasen« diese Berichte XXI, 1125. Vielleicht wird sich herausstellen, dass auch ein-kernige Hydrobasen unter dem hier für alicyclische Körper entwickelten Gesetz stehen, wenn sie die charakteristische Gruppe $C < \begin{smallmatrix} H \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ enthalten; alsdann wird man die zunächst nur für Naphtalinbasen eingeführte Bezeichnung »alicyclisch« auch auf jene ausdehnen dürfen.