

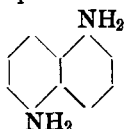
190. Eug. Bamberger und John Hoskyns-Abrahall:
Ueber 1, 5-ac. Tetrahydronaphtylendiamin.

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

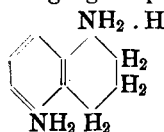
(Eingegangen am 30. März.)

(IX. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

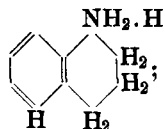
Die specielle Veranlassung zur nachfolgenden Untersuchung ist in der VII. Mittheilung¹⁾ über Hydronaphtylamine entwickelt worden. Zur Befestigung der dort niedergelegten Theorie war es nothwendig, ein ac. Tetrahydro- α -naphtylamin darzustellen. Die directe und einfachste Lösung dieses Problems — Hydrirung des α -Naphtylamins im substituirten Benzolkern — war nicht ausführbar, denn der Wasserstoff tritt ausschliesslich in die stickstofffreie Hälfte des Moleküls ein²⁾. Deshalb mussten wir uns zu einem Umweg bequemen.

Wir gingen vom 1, 5-Naphtylendiamin  aus, welches

durch Reduction des Dinitronaphtalins vom Schmelzpunkt 212° erhalten werden kann. Durch Vermittlung des Natriums haben wir demselben vier Atome Wasserstoff incorporirt, und zwar — wie das Verhalten der Acetverbindung gegen Brom ergeben hat — alle vier in ein und demselben Benzolkern. Bei dem symmetrischen Bau des Ausgangskörpers ist damit die Constitution des Hydroproductes

 eindeutig bestimmt; eine Bestätigung dieses Structur-

beweises ist überdies in dem Verhalten des aus Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin darstellbaren ac. Tetrahydro- α -naphtylamins³⁾ enthalten; denn, da dasselbe bei der Oxydation Orthocarbonhydrozimmtsäure liefert, so vereinigt es seine vier additionellen Wasserstoffatome im

substituirten Benzolkern, entspricht also dem Schema ; er-

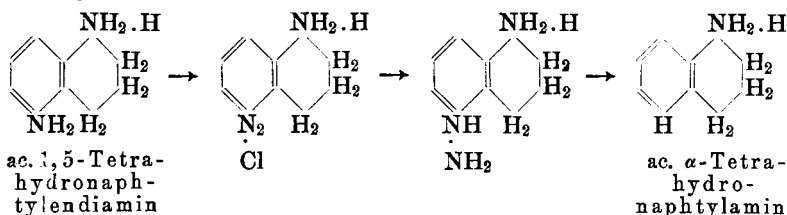
¹⁾ Bamberger, diese Berichte XXII, 768, 773.

²⁾ Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1899.

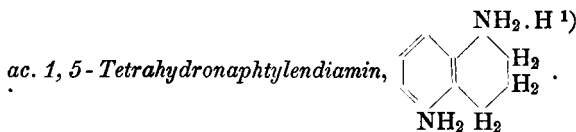
³⁾ Siehe die nächstfolgende (X.) Abhandlung.

setzt man das links geschriebene Wasserstoffatom durch den Amidrest, so resultirt die gleiche Formel des Diamins wie oben.

Der Weg vom ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin zum alicyclischen α -Tetrahydronaphtylamin führte über das Diazopproduct und das Hydrazin:



In dieser Abhandlung ist das erste, in der darauf folgenden die drei übrigen Glieder dieser Reihe nebst einigen Derivaten beschrieben, welche, obwohl nicht auf unserem eigentlichen Wege liegend, dennoch untersucht wurden, da ihre originellen Eigenschaften einen kleinen Absteher gerechtfertigt erscheinen liessen.



Die Hydrirung des 1, 5-Naphtylendiamins vom Schmelzpunkt 189°, welches eine Zeit lang von der Badischen Anilin- und Sodafabrik käuflich zu beziehen war, geschah nach bekannter Methode; 14 g technische (graugrün gefärbte) Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18—20 g in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g versetzt²⁾; die anfangs dunkelblutrothe Farbe schlug während der Reduction in ein helleres Braun um. Die weitere Verarbeitung³⁾ vereinfacht sich im vorliegenden Falle durch

¹⁾ Ausführlicheres über diesen Körper findet man in der Inauguraldissertation von Johannes Bammann, München 1889.

²⁾ Diese Methode, portionenweises Eintragen des Natriums, (zu je 4—5 g) ist unstreitig zweckmässiger als das Einfließenlassen der amyalkoholischen Schicht zur Gesamtmenge des Natriums, weil letzteres dabei langsamer und daher ergiebiger zur Wirkung gelangt; ich wende sie daher jetzt meistens an. Nur in denjenigen Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, um längeres Erhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es rathsamer sein, das gesammte Natrium auf einmal in Reaction zu bringen. In allen Fällen muss man gegen das Ende der Operation — sobald die Auflösung des Metalls anfängt träge zu werden, — durch nachträglichen Zusatz kochenden Amylalkohols der Reaction zu Hülfe kommen.

³⁾ Ein Theil des Naphtylendiamins entzieht sich immer der Hydrirung — namentlich wenn man unzureichende Mengen Natrium anwendet; derselbe

den Umstand, dass das Chlorhydrat der hydrirten Base in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol dagegen äusserst schwer löslich ist. Man kann dieselbe daher der amyalkoholischen Schicht durch mehrfach wiederholtes Ausschütteln¹⁾ mit verdünnter Salzsäure quantitativ entziehen; nachdem man sich durch Verdampfen einer Probe auf dem Uhrglas überzeugt hat, dass die Extraction fast vollständig ist, concentrirt man die salzsaure Flüssigkeit bis zur Abscheidung der grössten Menge des Chlornatriums, filtrirt heiss von letzterem ab und fällt die Hydrobase durch Zusatz von Natronlauge in schwach gelblichen, öligen Flocken aus²⁾. Man extrahirt erschöpfend mit Aether und sendet einen mit Wasserdampf beladenen Kohlensäurestrom so lange durch die ätherische Lösung, bis nichts mehr ausfällt: das Carbonat der hydrirten Base scheidet sich dann in weissen, krystallinischen Flocken ab. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt., bezogen auf das Gewicht der angewendeten Rohbase.

Um das hieraus regenerirte Hydrodiamin, welches noch sehr geringe Mengen unhydrirter Substanz enthält, im Zustande absoluter Reinheit zu gewinnen, kann man zwei Wege einschlagen:

Entweder — man löst die Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure und fügt viel Alkohol hinzu; beim Erkalten scheidet sich dann das Sulfat nahezu vollständig in schön ausgebildeten, wasserhellen farblosen Prismen ab, welche mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, gewaschen werden können.

Oder — man reinigt die Tetrahydrobase durch Destillation im Vacuum. Zu diesem Zweck trocknet man ihre Lösung in Benzol oder Aether erst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd, entfernt das Lösungsmittel und fractionirt; unter einem Druck von 60 mm geht sie bei 264° als wasserhelle, viscose, fluorescenzfreie Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer prachtvollen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Während der Destillation hat man für sorgfältige Kühlung der Vorlage zu sorgen, da sonst die Gefahr plötzlicher Ammoniakentwicklung — ein Symptom partieller Zersetzung — nicht ausgeschlossen ist.

scheidet sich als Chlorhydrat beim Eingiessen der amyalkoholischen Lösung in die verdünnte Salzsäure zwischen beiden Schichten ab und findet bei folgenden Operationen Verwendung.

¹⁾ Die amyalkoholische Schicht enthält — nachdem ihr durch verdünnte Salzsäure die Hydrobase entzogen ist — noch etwas unhydrirter Substanz, deren Chlorhydrat beim Abdestilliren des Fuselöls zurückbleibt.

²⁾ Zweckmässig ist es, partiell mit Natronlauge zu fällen; die ersten Tropfen schlagen die färbenden Verunreinigungen mit nieder und man benutzt erst die folgenden Fällungen.

Welcher Reinigungsmethode man sich auch bedient — in der Reaction gegen Eisenchlorid (s. u.) steht stets ein untrügliches Erkennungsmittel auch für sehr geringe Beimengungen unhydrirter Base zur Verfügung.

Die Analyse der durch Destillation im Vacuum gewonnenen Substanz ergab das folgende Resultat:

I. 0.2878 g Substanz gaben 0.7765 g Kohlensäure und 0.2231 g Wasser.

II. 0.2889 g Substanz gaben 0.7812 g Kohlensäure und 0.2225 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.07	73.58	73.75 pCt.
H	8.64	8.61	8.56 »

Dass das Naphtylendiamin auch bei Einwirkung eines sehr grossen Ueberschusses von Natrium nicht mehr als vier Atome Wasserstoff aufnimmt, bewies man durch Verwendung der doppelten Menge Metall. Auch die so erhaltene Hydrobase zeigte die unten beschriebenen Eigenschaften und ergab bei der Analyse die Procentzahlen des Tetraderivats:

0.2281 g gaben 0.6208 g Kohlensäure und 0.1796 Wasser.

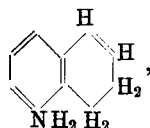
	Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$	Gefunden
C	74.07	74.23 pCt.
H	8.64	8.75 »

Das alicyclische 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin ist ein weisser, prächtig krystallisirender, sich an der Luft allmählich gelb und schliesslich braun färbender Körper, welcher bei 77° schmilzt und bei 264° unter einem Druck von 60mm unter kaum nennenswerther Zersetzung siedet; bei gewöhnlichem Barometerstand destillirt er oberhalb der Thermometergrenze unter stürmischer Ammoniakentwicklung¹⁾. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich — aber nur langsam.

Aus Aether krystallisirt er in zu Büscheln gestellten, glasglänzenden, wasserhellen Prismen, aus Lignoïn in kleineren, dendritisch gruppirten Nadeln, besonders schön aber aus dem Schmelzfluss, welcher die

¹⁾ In diesem Fall ist das Destillat stark gelb gefärbt, im Kolben hinterbleibt ein beträchtlicher Rückstand verkohlter Substanz. Wenn man dieses Destillat in ätherischer Lösung mit feuchter Kohlensäure behandelt, um ihm alles Tetrahydronaphtylendiamin zu entziehen, so hinterbleibt noch im Aether eine zweite, durch Salzsäuregas fällbare Base, welche vielleicht als

ein durch Ammoniakverlust entstandenes Dihydrmonoamin,



anzusprechen ist. Es wurde nicht eingehender untersucht.

erstarrende Substanz in langen eisblumenartigen Figuren absetzt, die sich als glänzender Ueberzug über die ganze Kolbenwandung ausbreiten.

Organische Solventien lösen die Base schon in der Kälte sehr leicht auf — mit Ausnahme von Ligroin, welches nur in der Hitze reichlich davon aufnimmt und sich daher gut zum Umkrystallisiren eignet. Ziemlich leicht wird sie auch von heissem Wasser, erheblich schwieriger von kaltem gelöst; concentrirte Kali- oder Natronlauge scheiden sie aus wässriger Lösung in krystallinischen Flocken ab.

Der ammoniakalisch piperidinähnliche, scharfe Geruch der Krystalle, ihre Kratzen im Schlund erregenden Dämpfe erinnern sehr an das alicyclische β -Tetrahydronaphtylamin.¹⁾ Mit diesem theilt die Diaminbase auch die Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, die Fähigkeit, Ammoniak zu deplaciren und die energische Verwandtschaft zu Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff.

Die kräftige Basicität verhindert aber nicht, dass sie — im Gegensatz zum alicyclisch hydrirten β -Naphtylamin — noch diazotirbar und ebenso noch mit Diazokörpern combinirbar ist²⁾.

Charakteristisch sind die Farbreactionen der hydrirten, freien Diaminbase. Während die unhydrirte mit Eisenchlorid momentan eine tief blaue Färbung giebt, wird die hydrirte dadurch in der Kälte garnicht verändert; in der Hitze dagegen tritt — wie bei rein alicyclischen Basen, wenn dieselben als Chlorhydrate angewendet werden³⁾ — eine tiefrothbraune Färbung auf. Diese Reaction gestattet es, die Anwesenheit der kleinsten Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zu erkennen.

Mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung versetzt, giebt das Hydrodamin bei gewöhnlicher Temperatur keine, bei längerem Kochen eine tief bordeauxrothe Farbe — eine Reaction, welche andeutet, dass in der Base kein rein alicyclischer³⁾ Körper vorliegt.

Die

Salze des ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamins

unterscheiden sich von denjenigen der correspondirenden nichthydrirten Base durch ihre erheblich grössere Löslichkeit und durch überlegenes Krystallisationsvermögen. In Wasser unlösliche haben wir — abgesehen von dem basischen Platinat — überhaupt nicht kennen gelernt; wohl aber mehrere, welche von Aethyl- und Amylalkohol in nur geringem Maasse aufgenommen werden.

Das Carbonat fällt — wie bereits erwähnt — beim Einleiten feuchter Kohlensäure in die Lösung der Base in Aether, Benzol oder

¹⁾ Bamberger-Müller, diese Berichte XXI, 852.

²⁾ s. die nächstfolgende zehnte Abhandlung.

³⁾ s. Bamberger, diese Berichte XXII, 776.

Chloroform aus — meist in fester Form, zuweilen aber als dickflüssiges, später erstarrendes Oel. Es bildet ein weisses, glänzendes, in Wasser erheblich lösliches Krystallpulver vom Geruch der freien Base. Zahlreiche, von Hrn. Abrahall ausgeführte Analysen zeigen, dass dasselbe — auf die angegebene Weise bereitet — nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird. Denn es lieferten z. B.:¹⁾

- I. 0.0420 g frisch hereteter, zwischen Fliesspapier gepresster Substanz nach der Bunsen'schen Differenzmethode: 0.1768 g Kohlensäure.
- II. 0.9724 g: 0.1635 g Kohlensäure.
- III. 0.9050 g desselben aber nach mehrstündigem Stehen analysirten Präparats: 0.1425 g Kohlensäure.
- IV. 0.9651 g eines andern, frisch bereiteten, lufttrocken gepressten Präparats: 0.1731 g Kohlensäure.
- V. 0.9412 g desselben Präparats: 0.1674 g Kohlensäure.

Daraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

	Gefunden				
	I.	II.	III	IV.	V.
CO ₂	16.97	16.81	15.75	17.93	17.79

Es scheint demnach, dass sich Gemenge eines primären und secundären Carbonats bilden; für das erstere berechnen sich 19.63, für das zweite 11.4 pCt. Kohlensäure. Damit stimmt auch das Verhalten des Chlorhydrats zu kohlensaurem Natrium; secundäres Natriumcarbonat giebt in concentrirter Lösung eine Fällung, primäres nicht.

Das Sulfat C₁₀H₁₄N₂,H₂SO₄+2H₂O wurde nach der oben (bei der Reinigung der Base) beschriebenen Methode dargestellt. Es ist in Wasser leicht, in Aethyl- und Amylalkohol sehr wenig löslich. Analyse:

0.4274 g lufttrockne Substanz verloren bei 120°, bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, 0.0516 g Wasser.

Ber. für C ₁₀ H ₁₄ N ₂ ,H ₂ SO ₄ +2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O 12.16	12.07 pCt.

0.3758 g wasserfreies Salz lieferten 0.3342 g Baryumsulfat, entsprechend 0.4589 g Schwefel.

Ber. für C ₁₀ H ₁₄ N ₂ ,H ₂ SO ₄	Gefunden
S 12.31	12.21 pCt.

Aus Wasser scheidet sich das Sulfat in dicken, wasserhellen, glasglänzenden Prismen aus, deren krystallographische, von dem Einen von uns (A) im hiesigen mineralogischen Institut der Universität ausgeführte Untersuchung Folgendes ergab:

¹⁾ Herr Abrahall hat im Ganzen 16 Kohlensäurebestimmungen ausgeführt, deren extreme Werthe 20.46 und 15.49 sind und welche sich grösstentheils sehr nahe um den Mittelwerth 17.58 bewegen.

Krystallsystem: asymmetrisch

$$a : b : c = 0.8239 : 1 : 0.8285$$

$$\alpha = 66^\circ 35' \quad \beta = 95^\circ 39' \quad \gamma = 97^\circ 50'$$

Beobachtete Formen:

$$(100) \infty \bar{P} \infty; (010) \infty \bar{P} \infty; (001) 0P; (110) \infty P'; (101) 'P' \infty;$$

$$(405) \frac{4}{5} ' \bar{P}' \infty; (011) , \bar{P}' \infty.$$

Prismatisch nach der Verticalaxe, das Brachypinakoid herrscht vor; die Krystalle sind ausnahmslos Zwillinge nach dieser Fläche. Fast sämtliche Flächen sind gekrümmt, weshalb die Resultate nicht besonders genau sind; auch wurden häufig Vicinalflächen beobachtet und liegen die zu einander gehörigen Flächen nie genau in einer Zone. (101) ist immer stark gestreift. Spaltbarkeit: nach (100) und (010) vollkommen, nach (011) unvollkommen.

	Gemessen	Berechnet
(100):(010)	* 101° 5'	—
(100):(001)	* 80° 20'	—
(010):(001)	* 114° 38'	—
(100):(110)	* 46° 38'	—
(100):(101)	* 41° 53'	—
(100):(405)	47° 6'	47° 12'
(010):(101)	114° 50'	112° 46'
(110):(101)	71° 45'	71° 26'
(100):(011)	87° 10'	87° 0'
(011):(101)	70° 33'	74° 37' (?)

In Folge innerer Spannungen war die Auslöschung an den Krystallen unregelmässig; auch sind sie meistens trübe und eignen sich nicht zu einer optischen Untersuchung.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in prächtig ausgebildeten Formen des rhombischen Systems; aus mässig verdünnter wässriger Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure in wenig Augenblicken in glasglänzenden, wasserhellen, stark lichtbrechenden Prismen ausgeschieden.

Trockenes Salzsäuregas schlägt es aus der ätherischen Lösung der Base als glänzendes Krystallpulver nieder. Von Aethyl- und Amylalkohol wird es nur spärlich aufgenommen. Das durch Ausfällen gewonnene Präparat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3307 g gaben 0.4029 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$	Gefunden
Cl 30.21	30.14 pCt.

Die goniometrische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.574 : 1 : 0.906.$$

Beobachtete Formen:

$$(010) \infty \check{P} \infty; (110) \infty P; (101) \bar{P} \infty; (011) \check{P} \infty.$$

Vorherrschend sind namentlich Prisma und Macrodoma; zuweilen sind diese beiden Flächen gleich stark ausgebildet und sehen dann die Krystalle wie tetragonale Pyramiden aus. Die Flächen sind meist gekrümmt, (101) fast immer matt.

	Gemessen	Berechnet
(101):(10 $\bar{1}$)	*64° 46'	—
(010):(110)	*60° 7 $\frac{1}{2}$ '	—
(110):(101)	43° 0'	43° 15'
(010):(011)	47° 26'	47° 49'

Farblos, zuweilen jedoch roth gefärbt. Die optische Axenebene ist die Basis (001); die erste Mittellinie tritt durch das Brachypinakoïd aus und sieht man im Polarisationsinstrument durch diese Fläche beide optischen Axen. Der Winkel derselben wurde in Glas für Natriumlicht bestimmt und = 56° 23' (+ 0° 7') gefunden.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoïd, unvollkommen nach den beiden andern Pinakoiden.

Das Chloroplatinat ($C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$)PtCl₄ scheidet sich beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten, stark salzsauren Lösung der Base in herrlichen, orangefarbigem, dicken, glasglänzenden Prismen aus, welche — in Folge von Krystallwasserverlust — über Schwefelsäure von selbst in ein hellgelbes, lockeres Pulver zerfallen.

0.1383 g entwässerte Substanz gaben 0.0472 g Platin.

Ber. für ($C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$)PtCl ₄	Gefunden
Pt 34.01	34.13 pCt.

Das basische Platinat ($C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$)PtCl₄ + $C_{10}H_{14}N_2$ fällt als ockergelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung der freien Hydrobase mit Platinchlorid versetzt. Es ist in Wasser kaum, leicht in Mineralsäuren löslich; von kochendem Wasser wird es zwar unschwer mit tiefrothbrauner Farbe aufgenommen, beim Erkalten aber nicht wieder abgeschieden — offenbar in Folge eingetretener Zersetzung. Auch durch Erhitzen auf 100° wird es verändert, wenigstens konnte kein bei dieser Temperatur constant werdendes Gewicht der Analysen-Substanz erzielt werden. Das Salz wurde daher in exsiccator-trockenem Zustand zur

Analyse verwendet, deren Ergebnisse auf obige Formel hinzudeuten scheinen:

- I. 0.5869 g gaben 0.1530 g Platin.
 II. 0.3913 g gaben 0.1011 g Platin.
 III. 0.1906 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei $t = 5^{\circ}$ und $t = 717$ mm.
 IV. 0.1953 g gaben 0.2191 g Kohlensäure und 0.0826 g Wasser.

für $2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	26.49	26.06	25.84	—	— pCt.
N	7.64	—	—	7.68	— »
C	32.72	—	—	—	30.69 »
H	4.09	—	—	—	4.7 »

Dieses basische Salz beobachtet man auch zuweilen bei der Darstellung des normalen Chloroplatinats, wenn nämlich die Flüssigkeit nicht hinreichende Mengen freier Salzsäure enthält; es scheidet sich dann vor jenem aus und muss durch Filtration entfernt werden.

Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser leicht löslich.

191. Eug. Bamberger und Joh. Bammann: Weiteres über ac. 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin und über ac. Tetrahydro- α -naphtylamin ¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. K. Akadem. der Wissensch. in München.]

(X. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Eingegangen am 30. März.)

Zur Feststellung der Constitution des in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Tetrahydronaphtylendiamins verwandelten wir dasselbe in seine Acetylverbindung und unterwarfen diese der Einwirkung des Broms; die Unfähigkeit, dasselbe additionell aufzunehmen, zeigte uns, dass man es nicht mit einer partiell hydrirten ²⁾ Base zu

¹⁾ Hr. Abraham hatte — wie er glaubt, in Folge längerer Beschäftigung mit der hydrirten Base — ein Ekzem an Händen und Gesicht davongetragen, welches sich allmählich über den ganzen Körper verbreitete und ihn bedauerlicher Weise schliesslich zwang, die Arbeit im Laboratorium aufzugeben. An seine Stelle trat später Hr. Bammann.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 838.