

**256. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber Hydrirung
alkylierter β -Naphtylamine.**

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

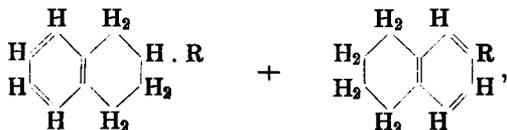
(XI. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bisher mitgetheilten Untersuchungen über hydrirte Naphtalinbasen haben sich ausschliesslich mit den primären Vertretern dieser Körperklasse beschäftigt und die Gesetze festgestellt, durch welche die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Constitution derselben geregelt werden.

Wir haben jetzt auch die secundären und tertiären Hydrobasen in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und die Ergebnisse dieser Studien in den nachfolgenden zwei Abhandlungen niedergelegt. Als Vertreter secundärer Basen diene — in der α - wie in der β -Reihe — das Monoäthylderivat, als Vertreter tertiärer das Dimethylderivat der Naphtylamine. Das zu unseren Versuchen benutzte Ausgangsmaterial wurde theils von uns selbst nach bekannten Vorschriften bereitet, theils haben wir es der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Eduard Hepp in Biebrich zu verdanken, ohne dessen gütige Unterstützung wir unseren Versuchen kaum diejenige Ausdehnung hätten geben können, welche zur Ableitung allgemeinerer Gesetzmässigkeiten unumgänglich nothwendig erschien.

Die alkylierten Abkömmlinge des β -Naphtylamins nehmen wie alle bisher untersuchten Basen bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff auf unter Bildung unsymmetrischer, einkernig hydrirter Basen. Von den beiden Benzolkernen aber, welche das Molekül der alkylierten β -Naphtylamine zusammensetzen, wird keiner unbedingt vor dem anderen bevorzugt: es entsteht — indem jeder von ihnen hydrirt wird — ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Hydrobasen,



deren Trennung nach den über diese Körperklassen gesammelten Erfahrungen keine ernstlichen Schwierigkeiten darbietet; die sehr verschiedene Basicität, auf welche das schon früher benutzte Kohlensäureverfahren gegründet ist, gestattete auch hier eine fast quantitative Trennung, deren Verlauf an der Hand empfindlicher Farbreactionen mit Sicherheit verfolgt werden kann. Wir wichen nur insofern von

der bisher angewendeten Methode ab, als wir die Fällung des Carbonats statt in ätherischer, in Ligroïnlösung vornahmen; Veranlassung zu dieser geringfügigen Aenderung war die Beobachtung, dass manche alicyclischen Hydrobasen in Form ihrer kohlen-sauren Salze von wasserhaltigem Aether nicht unbeträchtlich aufgenommen werden, während sie in Ligroïn unlöslich sind.

In jedem Falle aber ist eine mehrfache Wiederholung der Carbonat-fällung zur scharfen Trennung der aromatischen und alicyclischen Gemengtheile unerlässlich; erst dann hat die Methode ihre Aufgabe endgültig erfüllt, wenn eine Probe des kohlen-sauren Salzes beim Combiniren mit *p*-Diazobenzolsulfosäure oder beim Diazotiren und nachfolgender Behandlung »R-Salz« (β -naphtholdisulfosaurem Natrium R) nicht die geringste Farbenreaction mehr giebt.

Auf diese Weise überzeugt man sich, dass die alicyclische Hydrobase von den letzten Spuren ihrer aromatischen Begleiterin befreit ist, welche sich in den Ligroïnmutterlaugen der Carbonatniederschläge ansammelt; dass umgekehrt alle alicyclischen Beimengungen aus den aromatischen Hydrobasen entfernt sind, dafür bietet die sicherste Gewähr das Verhalten derselben gegen Pflanzenfarbstoffe, welche nicht verändert werden dürfen, besser noch das physiologische Experiment, mit dessen Hilfe noch Spuren alicyclischer Substanzen mit untrüglicher Sicherheit angezeigt werden¹⁾.

Da bei der Hydrirung des β -Aethyl-naphtylamins die Bildung des aromatischen Products gegen die des alicyclischen erheblich zurücktritt, während sich das Verhältniss bei der Hydrirung des β -Dimethylnaphtylamins gerade umkehrt, so scheint es fast, als ob die Anwesenheit der tertiären Stickstoffgruppe die Aufnahme additionellen Wasserstoffs im nichtsubstituirtten Benzolkern begünstige.

Das Verhalten der in dieser Mittheilung beschriebenen Körper ist aus der allgemeinen Charakteristik hydrirter Basen zu entnehmen, welche der Eine von uns kürzlich entworfen hat. Es sei daher auf diese verwiesen.

Nur ein Punkt möge hier betont werden. Die Amidogruppe primärer alicyclischer Substanzen, dem Complex $\begin{array}{c} \boxed{\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \text{H}_2 \end{array}} \end{array}$ angehörend,

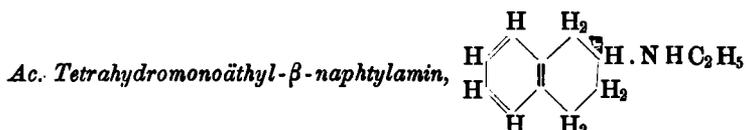
¹⁾ Bamberger und Filehne, diese Berichte XXII, 777. Das unten beschriebene aromatische Tetrahydrodimethyl- β -naphtylamin zeigte — obwohl ganz constant siedend — anfangs sehr schwache, aber immerhin — besonders beim Eintrocknen des Curcumapapiers — wahrnehmbare alkalische Reaction und sehr deutliche Mydriasis, welche viel sicherer als jene auf Spuren alicyclischer Beimengungen hindeutete; als man in Folge dessen zur Entfernung derselben eine Behandlung mit stark verdünnter Essigsäure folgen liess, war alkalische Reaction und mydriatische Wirkung verschwunden.

unterscheidet sich bekanntlich von derjenigen aromatischer auch dadurch, dass sie nicht durch die Atomgruppe der Diazverbindungen ($-\text{N}=\text{N}-\text{R}$) substituirt werden kann; im Gegensatz dazu verhält

sich die alicyclische Imidogruppe, welche in der Form $\begin{array}{|c|} \hline \text{C} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \text{ H R} \end{array} \\ \hline \uparrow \end{array}$

auftritt, insofern normal, als sie den Ersatz ihres typischen Wasserstoffatoms durch das Radical der salpetrigen Säure zulässt; Abweichungen von dem Verhalten aromatischer Secundärbasen werden aber auch hier beobachtet, denn die Nitrosirung verläuft in verdünnter saurer Lösung und in der Kälte nur ausserordentlich langsam und unvollständig, so dass das verschiedenartige Verhalten secundärer aromatischer und alicyclischer Basen gegen salpetrige Säure sogar zur Grundlage einer Trennungsmethode gemacht werden konnte.

Im Gegensatz aber sowohl zu aromatischen als zu aliphatischen Secundärbasen sind die Nitrite der alicyclischen in neutraler Lösung auch in der Hitze gegen Wasser vollkommen unempfindlich und nicht im Stande, in Nitrosamine überzugehen.



Technisches Aethyl-β-naphtylamin wurde mit Hilfe seines gut krystallisirenden, in kaltem Wasser schwierig löslichen Chlorhydrats gereinigt. Die Base wurde aus dem bei 235° — in genauer Uebereinstimmung mit den Angaben von Henriques¹⁾ — schmelzenden Salz regenerirt und erwies sich als vollkommen einheitlich; sie siedet (der Siedepunkt ist in der Literatur nicht angegeben) unter einem Druck von 716 mm bei 305° , von 25 mm bei 191° als wasserhelles, zähflüssiges Liquidum, welches sich an der Luft bald oberflächlich bräunt. Mit diazotirter Sulfanilsäure giebt sie einen ponceaurothen Farbstoff.

Den bisherigen Angaben sei hinzugefügt, dass die Salzlösungen der Base durch Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert werden, während sie in der Wärme unter anfangs eintretender Trübung erst blässlich grau, dann — bei fortgesetztem Kochen — schmutzig braun und zuletzt grünbraun werden. Kaliumbichromat und Schwefelsäure bewirkt in der Kälte milchige Trübung und Gelbfärbung; allmählich wird die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Abscheidung gelbbrauner Flocken braun; nachheriges Erwärmen verändert die Farbe der Lösung nicht weiter.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2669.

Die Hydrirung erfolgte nach bekannter Methode; auf 15 g Base kamen 24 g Natrium in Portionen von je 3—4 g in Anwendung. Die anfangs rothe Lösung wird im Verlauf der Reduction citronengelb. Amylalkoholische und wässrige Schicht — letztere enthält übrigens nur wenig Substanz — werden jede für sich verarbeitet und die durch einen Dampfstrom daraus isolirten Basen — zum Zweck der Trennung in ihre aromatischen und alicyclischen Gemengtheile — vereinigt¹⁾. Auch hier ist vorangehende Behandlung der übergetriebenen und in Salzsäure aufgenommenen Basen mit Thierkohle ein wirksames Reinigungsmittel. Beim Durchleiten feuchter Kohlensäure durch die Ligroönlösung scheidet sich das alicyclische Carbonat in kurzer Zeit so reichlich in Form eines weissen, aus winzigen Nadelchen bestehenden Krystallniederschlags ab, dass leicht Verstopfung der Röhre eintritt. Da mit dem Carbonat auch geringe Mengen der isomeren aromatischen Hydrobase ausfallen, so wiederholt man die Behandlung mit Kohlensäure oder aber — und letzteres dürfte zweckmässiger sein — man löst das Carbonat in sehr verdünnter Salzsäure und fügt ein wenig Natriumnitrit hinzu: der aromatische Begleiter scheidet sich als gelbliches Oel in Form des Nitrosamins aus und kann durch Extraction mit Aether entfernt werden, während die alicyclische Base unverändert bleibt und durch Natronlauge wieder abgeschieden wird. Sollte bei einer Prüfung mit Diazobenzolsulfosäure noch irgendwelche Farbreaction bemerkbar sein, so wiederholt man das Verfahren. Bisweilen haben wir auch mit gleichem Erfolg stark verdünnte Essigsäure zur Trennung benutzt, welche die alicyclische Base leicht, die isomere aber garnicht aufnimmt.

Die aus dem Carbonat durch Lösen in Essigsäure und Wiederabscheiden mit Natronlauge freigemachte Base wurde in ätherischer Lösung zuerst mit Kaliumhydroxyd, dann mit Baryumoxyd getrocknet und destillirt. Sie geht vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb eines viertel Grades über.

Ac. Tetrahydromonoäthyl- β -naphtylamin ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel ohne Fluorescenz, welches bei einem Barometerstand von 724 mm bei 267° unzersetzt siedet; bei einer Druckverminderung auf 23 mm sinkt der Kochpunkt auf 153°. Sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 0.998. Es zeigt die bekannten Eigenschaften alicyclischer Hydrobasen: ammoniakalisch-piperidinähnlichen Geruch, Kratzen im Schlund erregende Wirkung, stark alkalische Reaction, energische Verwandtschaft zur Kohlensäure u. s. f. In Wasser — selbst warmem — löst es sich wenig; durch Natronlauge wird es in Oel-

¹⁾ Die gesonderte Behandlung der amyalkoholischen Schicht hat lediglich die Entfernung des durch seine Stossen beim Abdestilliren lästigen Chlornatriums zum Zweck.

tröpfchen wieder abgeschieden; organische Solventien nehmen es ohne Schwierigkeit auf. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Es zeigt das eigenartige physiologische Verhalten alicyclischer β -Basen¹⁾, und die Farbreaction derselben: als salzsaures Salz mit Eisenchlorid versetzt giebt es in der Kälte keine, in der Wärme eine tiefrothbraune Farbe. Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist ohne sichtbare Einwirkung.

Die Ausbeute an chemisch reiner Substanz schwankte bei verschiedenen Operationen zwischen 35 und 40 pCt.

Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz sofort nach dem Destilliren in Kügelchen eingeschlossen.

- I. 0.1225 g gaben 0.3709 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.
 II. 0.1475 g gaben 0.4426 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.
 III. 0.1535 g gaben 0.4650 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}-NH C_2H_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82.28	82.57	81.83	82.6 pCt.
H	9.71	9.86	10.00	9.67 »

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{11}-NH C_2H_5, HCl$ krystallisirt bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung in glasglänzenden, flachen, zu Büscheln angeordneten Prismen ohne Krystallwasser, aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in kurzen, stark lichtbrechenden, glänzenden Nadeln. Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, garnicht in Ligroïn, sehr schwer in Salzsäure löslich; letztere scheidet es aus wässriger Lösung in silberweissen Blättchen ab.

Es reagirt neutral und schmilzt bei 223.5° .

0.1675 g gaben 0.113 g Chlorsilber, entsprechend 0.02795 g Chlor.

Ber. für $C_{10}H_{11}-NH C_2H_5, HCl$	Gefunden
Cl 16.78	16.68 pCt.

Das Nitrat $C_{10}H_{11}-NH C_2H_5, HNO_3$ ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser charakterisirt und wurde des Oefteren zum Nachweis der Base benutzt. Es fällt auf Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats oder zur ätherischen Lösung des freien Amins als glänzender Krystallbrei aus, welcher von heissem Wasser leicht aufgenommen wird, um sich bei langsamer Abkühlung in glasglänzenden, langen, flachen Nadeln, bei schnellem Erkalten in atlasglänzenden, silberweissen Blättchen abzuscheiden, welche bei 184° schmelzen.

0.1108 g gaben — bei 100° getrocknet — 12 ccm Stickstoff bei $b = 718$ mm und $t = 10^{\circ}$.

Ber. für $C_{10}H_{11}N_2O_3$	Gefunden
N 11.77	12.24 pCt.

¹⁾ Bamberger und Filehne, diese Berichte XXII, 777.

Das Nitrit $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5$, HNO_2 fällt beim Einleiten getrockneter salpetriger Säure in eine gut gekühlte Aetherlösung der Base als schwerer, weisser Krystallbrei aus, welcher sehr leicht von Wasser aufgenommen wird und sich in langen, seideglänzenden, wawellitartig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 180° daraus absetzt. Es ist bei Abwesenheit freier Säure durch kochendes Wasser unangreifbar und zeigte sich sogar gegen Säuren so wenig empfindlich, dass es ihrem Angriff in der Kälte und bei hinreichender Verdünnung längere Zeit Widerstand leisten konnte. (S. unten.)

0.1153 g gaben 12.4 ccm Stickstoff bei $b = 716$ mm und $t = 10^{\circ}$.

Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
N 12.61	12.11 pCt.

Das Pikrat $C_{10}H_{11}-NHC_2H_5$, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, durch Auflösen der Base in kochender, wässriger Pikrinsäurelösung zu erhalten, krystallisirt in zolllangen, hellorangerothern haarfeinen Nadeln von spinnewebartigem Aussehen und wolliger Structur, bei schnellem Erkalten in glänzenden Rosetten, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 183.5° schmelzen.

0.1425 g — bei 100° getrocknet — gaben 17.4 ccm Stickstoff bei $b = 726$ mm und $t = 10^{\circ}$.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_4O_7$	Gefunden
N 13.86	13.94 pCt.

Das Chloroplatinat ($C_{10}H_{11}-NHC_2H_5$, HCl) $_2PtCl_4$ fällt aus nicht zu verdünnten Salzlösungen in eigelben Flocken, welche von heissem Wasser wesentlich leichter als von kaltem aufgenommen werden und sich bei freiwilliger Verdunstung in Form orangegelber, glänzender Sternchen vom Schmelzpunkt 204° abscheiden.

I. 0.1195 g hinterliessen 0.0305 g Platin.

II. 0.2110 g hinterliessen 0.0540 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.58	25.52 — 25.59 pCt.

Es ist gegen kochendes Wasser vollkommen unempfindlich.

Das Oxalat, $(C_{10}H_{11} \cdot NHC_2H_5)_2(COOH)_2$, durch Eintragen der Base in verdünnte Oxalsäurelösung zu erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung, welche reichliche Mengen des Salzes enthält, in atlasglänzenden, flachen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln.

0.1794 g gaben bei $t = 9^{\circ}$ und $b = 702$ mm 9.75 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_4$	Gefunden
N 6.36	6.00 pCt.

Das Acetat, in Wasser leicht löslich, hinterbleibt als zäher Syrup, welcher auch nach wochenlangem Verweilen im kalten Raum nicht erstarrte.

Das Carbonat bildet glänzende, weisse Nadelchen, welche an der Luft ziemlich schnell zerfliessen.



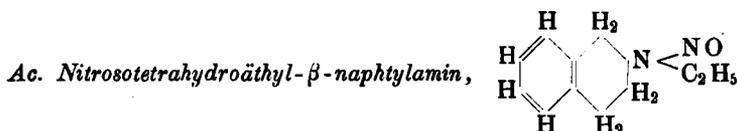
durch Digeriren des salzsauren Salzes oder der freien Base mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium auf dem Wasserbad zu erhalten, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als schweres, zähflüssiges, farbloses Oel, welches von den organischen Solventien leicht, von Wasser garnicht aufgenommen wird. Es war auch bei wochenlangem Verweilen im Eisschrank nicht im starren Zustande zu erhalten. Unter einem Druck von 718 mm siedet es ohne Zersetzung bei 328° (uncorr.).

Es nimmt in Chloroformlösung kein Brom additionell auf — ein Zeichen, dass seine vier Wasserstoffatome in einem Kern vereinigt sind.

0.1314 g gaben 7.4 ccm Stickstoff bei $b = 716$ mm und $t = 10^{\circ}$.

Ber. für $C_{14}H_{19}NO$
N 6.45

Gefunden
6.35 pCt.



Die Bildung dieser Substanz ist an die Einhaltung bestimmter Bedingungen geknüpft. In stark verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie sich garnicht oder doch nur sehr unvollständig. Als man zu einer mit sehr vielem salzsäurehaltigem Wasser versetzten Lösung des Chlorhydrats der Base die berechnete Menge Natriumnitrit gab, war die Flüssigkeit noch nach 24 Stunden vollkommen klar; Natronlauge schied unverändertes Hydroäthyl-naphtylamin ab, welches als solches und in Form des bei 184° schmelzenden Nitrats identificirt werden konnte. Aber selbst stärkere Concentration vermag nicht, quantitative Umsetzung herbeizuführen; in allen Fällen war noch naveränderte Base nachzuweisen.

Zur Darstellung des Nitrosamins ist es daher — um Verluste an salpetriger Säure zu vermeiden — rathsam, im geschlossenen Gefäss zu operiren; bei richtig gewählter Concentration scheidet sich das Reactionsproduct in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Wärme augenblicklich als schwach gelbes Oel aus; es wurde der sauren Lösung durch Aether entzogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium direct analysirt.

I. 0.1444 g gaben 17.8 ccm Stickstoff bei $b = 720$ mm und $t = 10^{\circ}$.

II. 0.1647 g gaben 20 ccm Stickstoff bei $b = 715$ mm und $t = 9^{\circ}$.

Ber. für $C_{10}H_{11} - N \begin{cases} NO \\ C_2H_5 \end{cases}$		Gefunden	
		I.	II.
N	13.73	13.96	13.73 pCt.

In heissem Wasser ist es wahrnehmbar löslich, sehr viel weniger in kaltem.

Mit Phenol und Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge behandelt, giebt es eine hell grasgrüne Färbung, welche bezüglich der Intensität mit der Liebermann'schen Reaction nicht verglichen werden kann. Mit Wasserdämpfen ist es nur ausserordentlich schwierig flüchtig.

Diazobenzoltetrahydro- β -äthylnaphtylamin, $C_6H_5 - N_2 - N(C_2H_5)C_{10}H_{11}$.

Hydrirtes β -Aethylnaphtylamin erzeugt mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe, sondern — wie alle alicyclischen Basen — fette Diazoamidverbindungen. Das in der Ueberschrift bezeichnete Combinationsproduct wurde erhalten, als man ein Molekül Base, in Eiswasser suspendirt, mit einer gut abgekühlten Lösung von einem Molekül krystallisirtem Diazobenzolnitrat versetzte; die sich durch Ausscheidung einer gelben Emulsion trübende Flüssigkeit war nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank — indem gleichzeitig der Geruch und die alkalische Reaction der Base verschwand — mit schwefelgelben, fest am Boden haftenden Nadelchen und weingelben, die ganze Masse durchsetzenden Blättchen erfüllt. Jene sind in Aether sehr leicht und in Wasser garnicht, diese dagegen in Wasser sehr leicht und in Aether garnicht löslich. Das ätherlösliche Product ist das gesuchte Diazobenzoltetrahydroäthylnaphtylamin, das ätherunlösliche das salpetersaure Salz der Hydrobase, am Schmelzpunkt, Krystallhabitus und Löslichkeitsverhältnissen leicht erkennbar. Die Bildung beider Körper erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$2(C_{10}H_{11}-NH C_2H_5) + (C_6H_5-N_2-NO_3) \\ = C_6H_5-N_2-N(C_2H_5)C_{10}H_{11} + C_{10}H_{11}-NHC_2H_5, HNO_3,$$

welche zeigt, dass es zweckmässiger ist, auf ein Molekül Diazobenzolsalz zwei Moleküle Hydrobase anzuwenden, da das erstere sonst im Ueberschuss ist und unverbraucht bleibt.

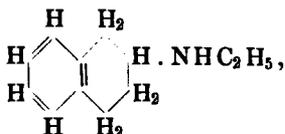
Das Combinationsproduct wird aus der Reactionsmasse durch Aether entfernt, welcher es als röthlichbraunes Oel hinterlässt; nach kurzem Verweilen in einer Kältemischung erstarrt dasselbe zu prachtvollen, sechseitigen, flachen Tafeln von schwefelgelber Farbe, welche bei 58° schmelzen. Sie entwickeln beim Erwärmen mit Säuren — sich anfangs lösend — Stickstoff, indem gleichzeitige Harzbildung und intensiver Phenolgeruch auftritt. Schmelzendes Resorcin wird roth gefärbt.

Wir haben die Diazoamidoverbindung ebenso wie diejenige des Tetrahydro- β -naphthylamins ¹⁾ in Form ihres Pikrats analysirt, welches beim Vermischen der Componenten in ätherischer Lösung sofort als ein Haufwerk rubinrother, glänzender Nadelchen ausfällt. In Aether sind sie garnicht, leicht dagegen in Alkohol löslich. Ihre Empfindlichkeit gegen Licht, welches das schöne Rubinroth der Krystalle in kürzester Zeit in ein schmutziges Tabaksbraun und schliesslich in Schwarz verwandelt, ist bei der Analyse zu berücksichtigen. Sie zersetzen sich schon gegen 100° unter Aufblähen und Schwarzfärbung. 0.1204 g gaben 18 ccm Stickstoff bei b = 713 mm und t = 10°.

Ber. für C ₁₈ H ₂₁ N ₃ , C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ . OH	Gefunden
N 16.54	16.78 pCt.

Die Constitution des ac. Tetrahydroäthyl- β -naphthylamins,

schon aus dem gesammten Chemismus der Base — auf Grund früherer Erörterungen ²⁾ — eindeutig hervorgehend, ist auf einfache Weise aus seiner Beziehung zum aromatischen Isomeren abzuleiten. Da dieses, wie unten bewiesen wird, seine vier additiven Wasserstoffatome im stickstofffreien Benzolkern vereinigt, müssen dieselben bei der alicyclischen Base den benachbarten Kern aufgesucht haben, denn die Möglichkeit symmetrisch erfolgender, auf beide Molekülhälften sich gleichmässig erstreckender Hydrirung ist durch das Verhalten der Acetylverbindung gegen Brom ausgeschlossen ³⁾. Die sich dadurch ergebende Formel



ausserdem noch auf dem Wege der Oxydation zu beweisen, ist uns leider bisher noch nicht geglückt. Der Angriff des Kaliumpermanganats scheint hier auf andere Weise zu erfolgen als bei den primären Vertretern der alicyclischen Gruppe; wenigstens war es nicht möglich, das Oxydationsproduct der letzteren — Orthocarbonhydrozimmtsäure — zu isoliren. Indem wir der früher ⁴⁾ für das ac. Hydro- β -naphthylamin mitgetheilten Vorschrift folgten, gelangten wir zu einer in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, welche trotz wiederholter Behandlung mit Thierkohle stets als zähflüssiges, farbloses, schweres Oel abgeschieden wurde, selbst wenn sie zuvor in Form des prächtig kry-

¹⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1113.

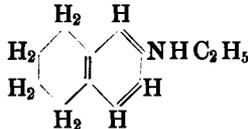
²⁾ Bamberger, diese Berichte XXII, 769.

³⁾ Bamberger u. Lodter, diese Berichte XXI, 838.

⁴⁾ Bamberger u. Müller, diese Berichte XXI, 1120.

stallisirenden, aus langen, seideglänzenden Büscheln zusammengesetzten und in Wasser leicht löslichen Baryumsalzes gereinigt worden war. Die Natur dieser Säure zu entschleiern, deren Einheitlichkeit nicht einmal über jeden Zweifel erhaben war¹⁾, dazu wären grössere Substanzmengen erforderlich gewesen als die, welche uns für Oxydationszwecke verblieben waren. Auch bei dieser Oxydation, welche auf 10 g salzsaurer Base 30 g Kaliumpermanganat in Anspruch nahm, war intensiver Carbylamingeruch bemerkbar; wir wollen nicht unterlassen anzuführen, dass die Operation mit besonderer Vorsicht erfolgte: in sehr starker Verdünnung, unter sorgfältiger Kühlung und äusserst langsam — unter Benutzung einer Rührurbine —, so dass die Oxydation von 10 g salzsaurem Salz nahezu vier Tage erforderte.

Ar. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin,



Neben der Hydrirung im substituirten Benzolkern findet — wenn auch nur in untergeordnetem Maasse — gleichzeitig Wasserstoffaufnahme im benachbarten, stickstofffreien Kerne statt. Das Product dieses die Hauptreaction accessorisch begleitenden Vorganges ist aus den Mutterlaugen des alicyclischen Carbonats auf sehr einfache Weise durch Abdestilliren des Ligoins und Fractioniren des vorher sorgfältig mit Baryumoxyd getrockneten Rückstands zu isoliren; es geht, abgesehen von wenigen Tropfen Vor- und Nachlauf, vollständig innerhalb 291 und 293° über; unverändertem Ausgangsmaterial sind wir nicht begegnet.

Die Menge der aromatischen Hydrobase beträgt etwa 4 pCt. des angewendeten Aethylnaphtylamins, so dass der Hydrirungsprocess im Ganzen ein erhebliches Manco ergibt, welches zum grössten Theil auf die schon öfters erwähnte und bei derartigen Operationen nie zu vermeidende Harzbildung zurückzuführen sein dürfte.

Ar. Tetrahydromonoäthyl-β-naphtylamin stellt ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel dar, das sehr an seine wasserstoffärmere Muttersubstanz erinnert. In den organischen Solventien ist es leicht, in Wasser sehr wenig, in Natronlauge gar nicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es besitzt schwachen, aromatischen Geruch, reagirt neutral, ist ohne Affinität zur Kohlensäure, giebt mit salpetriger

¹⁾ Es scheint sogar, als läge ein Gemenge zweier Säuren vor; denn als man zwei Fractionen des Baryumsalzes bereitete, gab die erste, in Wasser anscheinend leichter lösliche eine ölige, nach mehrtägigem Stehen in der Kältemischung und im Vacuum erstarrende Säure, während die aus der zweiten Fraction gewonnene Säure unter gleichen Bedingungen flüssig blieb.

Säure momentan ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction zeigt, und verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen; die Combination mit *p*-Diazobenzolsulfosäure führt zu einem hellen Scharlach.

Es siedet unzersetzt bei 291.5° unter einem Druck von 724 mm. 0.1911 g gaben 0.5787 g Kohlensäure und 0.1706 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot NHC_2H_5$	Gefunden
C 82.28	82.58 pCt.
H 9.71	9.91 »

Eisenchlorid giebt, zur Lösung des salzsauren Salzes gesetzt, in der Kälte keine, in der Wärme eine gelbe, später tiefrothbraune Färbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht verändernd, warm ruft es zuerst Trübung, dann eine rothbraune Färbung hervor; bei längerem Kochen hellt sich die Flüssigkeit wieder auf.

Die reduzierenden Eigenschaften der aromatischen Hydrobasen fehlen auch dem äthylirten β -Körper nicht: giebt man ammoniakalisches Silbernitrat zur Lösung des salzsauren Salzes, so scheiden sich zunächst weisse Flocken aus, welche bei längerem Kochen in Folge von Silberabscheidung schwarz werden, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine rothe Farbe annimmt. Das Platinsalz (s. unten) wird beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach längerem Stehen reducirt.

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{11} \cdot NHC_2H_5, HCl$, von saurer Reaction, krystallisirt aus langsam erkaltender Lösung in langen, glasglänzenden Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 173.5° ; Wasser nimmt es leicht auf und scheidet es auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche sich in feuchtem Zustand an der Luft oberflächlich rosa färben.

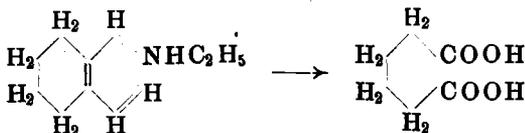
Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{11} \cdot NHC_2H_5, HCl)_2PtCl_4$ fällt in feinen, flimmernden Nadelchen von eigelber Farbe aus, welche in kaltem Wasser schwierig löslich sind. Die zersetzende Wirkung des Wassers ist schon oben erwähnt worden.

0.1195 g gaben 0.0305 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.58	25.52 pCt.

Die Constitution des ar. Tetrahydroäthyl- β -naphthylamins

wird an seinem Oxydationsproduct — Adipinsäure — erkannt, welches sich im Sinne der Zeichen



bildet.

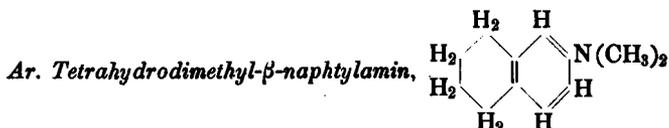
Auf 4 g Base, welche in anderthalb Liter Wasser suspendirt wurden, kamen 5 g Kaliumpermanganat in dreiprocentiger Lösung. Man verfuhr wie in ähnlichen Fällen. Auch hier trat deutlicher Isotrilgeruch auf.

Die nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden Nadeln hinterbleibende Adipinsäure zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmelzpunkt 149.5° und den Erstarrungspunkt 144° . Phtalsäure war nicht zu beobachten.

Hydrirung des β -Dimethylnaphtylamins.

Die Darstellung des Dimethyl- β -naphtylamins ist eine weniger einfache Operation als diejenige des isomeren α -Körpers, welcher in der folgenden Mittheilung behandelt wird. Die Vorschrift von Hantzsch¹⁾ ist zur Bereitung grösserer Quantitäten nicht geeignet. Wir haben durch mehrstündiges Erhitzen von β -Naphtylamin, Jodmethyl, Natriumhydrat und Wasser im Einschmelzrohr bei 120° das in schönen, silberweissen Tafeln aus Wasser krystallisirende, quaternäre Ammoniumjodid dargestellt und dieses entweder direct der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol unterzogen, oder aber dasselbe zuvor durch Destillation mit Kali oder durch Kochen mit amylnalkoholischem Natron in die tertiäre Base übergeführt, welche die von Hantzsch angegebenen Eigenschaften zeigte. Trockene Destillation des Jodids ohne Zusatz die Zersetzung begünstigender Substanzen ist wegen mangelhafter Ausbeute nicht rathsam.

Auch β -Dimethylnaphtylamin stellt dem eintretenden Wasserstoff jeden seiner zwei Benzolkerne zur Verfügung; nur mit dem Unterschiede, dass hier der nichtsubstituirt der entschieden bevorzugte ist. Das Hauptproduct der Reaction ist dabei



Zur Hydrirung kann die Base in Form ihres Jodmethylates verwendet werden; das Jodmethyl spaltet sich während der Reaction ab; auf 15 g des Salzes kamen 12 g Natrium. Die anfangs fleischrothe Farbe der Flüssigkeit verblasst im Verlaufe des Processes und geht beim Eingiessen in Wasser und Umschütteln in Graublau über. Wenn die Base als solche hydrirt wird, ist die Ausbeute wesentlich besser.

Die Verarbeitung geschah nach bekannter Methode und führte — nach Abscheidung des alicyclischen Products in Form seines

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2054.

kohlensauren Salzes — zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper, welcher innerhalb dreier Grade als farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel ohne Fluorescenz übergang, dessen Eigenschaften denjenigen des oben beschriebenen ar. Hydroäthyl- β -naphthylamins zu ähnlich sind, als dass sie besondere Erwähnung verdienen. In einzelnen Fällen haben wir die Base dann noch in das schön krystallisirende und scharf schmelzende Quecksilbersalz (s. u.) übergeführt und sie durch Natronlauge und Behandlung mit Wasserdampf wieder daraus abgeschieden.

0.1505 g lieferten 0.4565 g Kohlensäure und 0.1185 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}-N(CH_3)_2$	Gefunden
C 82.28	82.72 pCt.
H 9.71	8.75 »

Die Analyse, deren Wiederholung wir leider seiner Zeit unterlassen haben¹⁾, lässt allerdings an Schärfe zu wünschen übrig; wir glauben indess an der oben gegebenen Formel eines Tetraderivates um so weniger zweifeln zu sollen, als das unten mitgetheilte Ergebnis der Oxydation wohl nur mit der Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff auf ungezwungene Weise in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Die Base siedet bei einem Barometerstand von 718 mm unzersetzt bei 287°, welche Temperatur bei einer Druckverminderung von 695 mm auf 168° sinkt. Sie besitzt starkes Reduktionsvermögen: die salzsaure Lösung, mit Goldchlorid versetzt, färbt sich erst gelb, dann grün, schliesslich im durchfallenden Licht blau, im auffallenden violett; beim Erwärmen scheidet sich momentan metallisches Gold ab, welches sich als rothes Pulver fest an die Gefässwandung anlegt. Die alkoholische Lösung der Base bleibt auf Zusatz von Silbernitrat im ersten Augenblick farblos, dann aber wird sie vorübergehend blau, um schliesslich metallisches Silber abzuscheiden. Diese Farbenwandlungen vollziehen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Eisenchlorid, zur warmen salzsauren Lösung der Base gesetzt, bewirkt Trübung und Gelbfärbung; Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt einen gelben Niederschlag (des Chromats?); beim Erhitzen wird die Lösung schmutzig grau-grün.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}-N(CH_3)_2, HCl$, scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in eine sorgfältig getrocknete ätherische

¹⁾ Wir haben von der sehr mühevollen nochmaligen Darstellung dieser ar. Hydrobase zum Zwecke wiederholter Analyse auch deshalb abgesehen, weil die Untersuchung des Hrn. Williamson, welcher mit der Hydrirung des β -Diäthyl-naphthylamins beschäftigt ist, eine Controlle obiger Formel bilden wird.

Lösung der Base als weisser Krystallbrei aus; es ist so hygroskopisch, dass es nach kurzem Verweilen an feuchter Luft vollständig zerflossen ist.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}-N(CH_3)_2, HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid in helleigelben, etwas harzigen Flocken aus, welche beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Platin.

0.1535 g gaben 0.0395 g Platin.

Ber. für $(C_{12}H_{16}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.58	25.73 pCt.

Das Pikrat fällt in gelben, harzigen Flocken aus, welche beim Erwärmen momentan krystallinisch werden; aus Wasser, welches in der Kälte wenig, in der Hitze reichlich davon aufnimmt, scheiden sich beim Erkalten wollige, glänzende Nadeln ab.

Das Ferrocyanat scheidet sich in gelblichweissen, krystallinischen Flocken aus, welche beim Kochen ölig werden, indem sich freie Base — am Geruch erkennbar — zurückbildet.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid als milchige Trübung aus, welche beim Umrühren oder Schütteln sofort zu silberweissen, stark glänzenden Blättchen erstarrt. Dieselben lösen sich in heissem Wasser leicht, sehr schwer in kaltem auf und krystallisiren bei langsamer Abscheidung in glasglänzenden, haarfeinen, langen Nadeln, welche bei 127.5° zu einer rothvioletten Flüssigkeit schmelzen.

Die Constitution des ar. Tetrahydrodimethyl- β -naphthylamins

wurde aus dem Verlauf der Oxydation erschlossen, welche auch hier zur Adipinsäure führte.

Auf 7 g Base kamen 28 g Kaliumpermanganat in Anwendung. In Bezug auf Details darf auf frühere analoge Angaben verwiesen werden. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden glasglänzenden Nadeln zeigten alle Eigenschaften der genannten Säuren. Da genügend Material vorhanden war, so vervollständigte man den Identitätsnachweis durch eine Analyse.

0.1049 g lieferten 0.188 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$		Gefunden
C	49.31	48.90 pCt.
H	6.85	7.03



begleitet das aromatische Isomere nur in äusserst geringer Menge. Es wird durch Auflösen seines Carbonats in verdünnter Essigsäure, Ausfällen durch Natronlauge u. s. w. isolirt. Seine Eigenschaften und sein Reactionsverhalten sind diejenigen alicyclischer Basen und daher in der allgemeinen Charakteristik dieser enthalten. Wir verfügten über wenig Material, so dass wir uns auf eine einzige Analyse der Base beschränken mussten.

Unter einem Druck von 22 mm siedet sie bei 166.5°. Sie wird übrigens auch bei der Destillation unter gewöhnlichen Druckverhältnissen nicht zersetzt.

Die eigenthümlichen physiologischen Wirkungen des Tetrahydro-β-naphtylamins zeigt sie, wie es scheint, in noch stärkerem Grade als dieses.

0.1685 g gaben 0.51 g Kohlensäure und 0,142 g Wasser.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ N(CH ₃) ₂	Gefunden
C	82.28	82.55 pCt.
H	9.71	9.36 »

Das Chlorhydrat, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen, glasglänzenden Nadeln, welche im Gegensatz zum aromatischen Isomeren luftbeständig sind.

Das Chloroplatinat, in Wasser — besonders warmem — leicht löslich, scheidet sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in orangegelben, glänzenden Nadeln ab, welche durch kochendes Wassers nicht zersetzt werden.

Um auch das Verhalten von Naphtylaminen kennen zu lernen, deren typische Wasserstoffatome durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, haben wir die

Hydrirung des p-Tolyl-β-naphtylamins

ausgeführt, von welchem uns eine vor längerer Zeit von Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin gütigst übersandte Probe zur Verfügung stand. Die Reaction, welche unter den so häufig beschriebenen Farbenerrscheinungen verlief, lud nicht zur Wiederholung in grösserem Maassstab ein. Es bildeten sich ausserordentlich grosse Mengen spröden, schwarzbraunen Peches, aus welchem nur mit grosser Mühe eine geringe Menge hydrirter Base herausgearbeitet werden konnte. Die stark basischen Eigenschaften, welche dieselbe erkennen lässt, zeigen, dass sie im substituirten Kern hydrirt ist. Ob daneben auch — wie bei den alkylirten Derivaten des β-Naphtylamins — Wasserstoffauf-

nahme im benachbarten Benzolkern stattgefunden hat, vermögen wir nicht mit Sicherheit anzugeben.

Das hydrirte ac.¹⁾ *p*-Tolyl- β -naphtylamin kann durch Auskochen mit verdünnten Mineralsäuren isolirt werden, in welchen es — im Gegensatz zum Ausgangskörper und zu etwaigen aromatisch hydrirten Begleitern — leicht löslich ist. Es wird zweckmässig durch Destillation im Dampfstrom und mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute dürfte kaum mehr als ein halbes bis ein Procent betragen.

Die Base siedet im Vacuum unzersetzt — unter einem Druck von 18 mm bei 93°. In der Vorlage erstarrt sie blättrig krystallinisch. Heisses Wasser nimmt sie sehr leicht auf und setzt sie beim Erkalten in flachen, silberweissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 44° ab; kaltes Wasser löst sie schwieriger, Natronlauge gar nicht, organische Solventien leicht. Sehr eigenthümlich ist ihr Geruch: neben der piperidinähnlichen, stechenden, Schärfe der alicyclischen Basen lässt sie deutlich den angenehmen Duft der Narzisse erkennen.

Vor den übrigen bisher dargestellten hydrirten Basen zeichnet sie sich durch ihre grosse Flüchtigkeit aus, welche derjenigen des Camphers kaum nachstehen dürfte; wir mussten sie zu unserem Schaden erfahren, als wir einige Krystalle zum Zweck der Analyse über Schwefelsäure aufbewahrten: dieselben waren nach wenigen Stunden verschwunden.

Zum Schluss wollen wir nicht unerwähnt lassen, dass auch ein-kernige Basen dem Versuch der Hydrirung unterworfen wurden — indess mit wesentlich anderem Resultat als die sich vom Naphtalin ableitenden. Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Pseudocumidin, Benzidin wurden sämtlich der gleichen Behandlung mit Natrium und Amylalkohol unterzogen, ohne dass es jedoch bei den von uns verwendeten Quantitäten gelungen wäre, hydrirte Abkömmlinge in Substanz zu isoliren. Wir zweifeln — dem Geruch nach — nicht, dass dieselben auch hier entstehen — allein in so untergeordnetem Maasse, dass wir in allen Fällen den weitaus grössten Theil des Ausgangskörpers unverändert zurückgewonnen haben. Zur Isolirung derselben müssten Versuche in grösserem Maasstabe ausgeführt oder aber die Methode der Reduction modificirt werden. Ersatz des Amyl- durch Octyl-

¹⁾ Die Bezeichnung »alicyclisch« darf man wohl auch auf aromatisch substituirte Naphtylamine ausdehnen, wenn dieselben den additionellen Wasserstoff im substituirten Kern enthalten. Natürlich werden diese — in Folge der negativen Atomgruppe — an Basicität den sonstigen alicyclischen Körpern nachstehen.

alkohol ¹⁾ hat bei Hydrirungsversuchen, welche mit Anilin angestellt wurden, nichts wesentliches geändert. Uebrigens war dabei intensiver Carbylamingeruch zu beobachten.

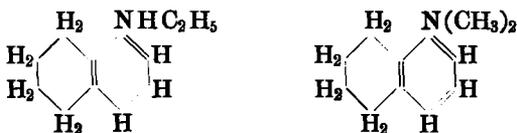
257. Eug. Bamberger und H. Helwig: Ueber Hydrirung secundärer und tertiärer Alkylderivate des α -Naphthylamins²⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

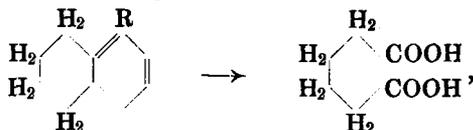
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[XII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Aus der vorstehenden Mittheilung ergibt sich, dass bei der Hydrirung sowohl des monoäthylirten, als des dimethylirten β -Naphthylamins ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Basen entsteht; im Nachfolgenden wird gezeigt, dass die correspondirenden Basen der α -Reihe sich insofern anders verhalten, als sie — in genauer Uebereinstimmung mit α -Naphthylamin — den eintretenden Wasserstoff ausschliesslich in einem Benzolkern, und zwar in dem nichtsubstituirten, aufnehmen; wie alle aromatischen Hydrobasen schliessen sich auch die hier entstehenden von den Formeln



auf's engste an ihre wasserstoffärmeren Muttersubstanzen an. Die Constitution wurde unter Benutzung derselben Methode abgeleitet, welche für die Untersuchung des α -Tetrahydronaphtylamins³⁾ gedient hatte. Der Abbau zu Adipinsäure,



¹⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde übrigens beobachtet, dass salzsaures Anilin bei der Siedetemperatur des Octylalkohols bereits grossentheils dissociirt ist, so dass man den letzteren nicht durch einfaches Abdestilliren, sondern mit Hülfe eines Dampfstromes entfernen muss.

²⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von Hermann Helwig, Göttingen 1888.

³⁾ Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1896.