

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

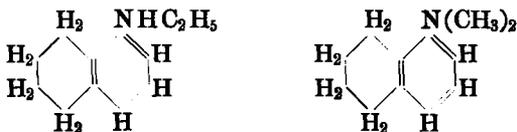
257. Eug. Bamberger und H. Helwig: Ueber Hydrirung secundärer und tertiärer Alkylderivate des α -Naphthylamins²⁾.

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

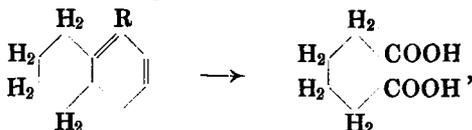
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[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.

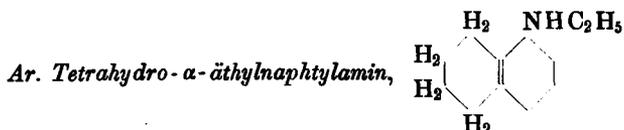
³⁾ Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1896.

ergab für beide Basen, dass die stickstofffreie Hälfte des Moleküls den Ort der Hydrirung darstellt.

Tetrahydro- α -äthylnaphtylamin zeigt alle charakteristischen Eigenschaften secundärer aromatischer Basen; unter anderen auch die erst kürzlich von Fischer und Hepp beobachtete intramolekulare Atomwanderung des Nitrosamins, welche sich bei der Einwirkung kalter, alkoholischer Salzsäure unter Austausch eines Wasserstoffatoms gegen die Nitrosogruppe vollzieht.

In gleicher Weise zeigt Tetrahydro- α -dimethylnaphtylamin die typischen Eigenschaften tertiärer Basen der Benzolreihe; daher bildet es auch unter der Einwirkung salpetriger Säure vierfach hydrirtes *p*-Nitrosodimethylnaphtylamin, dessen Reductionsproduct die bekannten Reactionen aromatischer *p*-Diamine zeigt.

Beide Basen besitzen — wie alle aromatischen Hydrobasen — stark reducirende Eigenschaften.



Da die Eigenschaften des α -Aethylnaphtylamins von früheren Beobachtern¹⁾ nicht oder nur sehr unvollständig beschrieben sind, so sei bemerkt, dass die Base — an sich wohl farblos — nach kurzem Verweilen an der Luft im auffallenden Licht stahlblau, im durchfallenden bräunlich-roth erscheint. In der Hitze verschwindet der Dichroismus, die Farbe geht bei steigender Temperatur von dunkelkirschroth in hellorange über. Der — in der Literatur nicht verzeichnete — Siedepunkt liegt unter einem Druck von 722.5 mm bei 303° (Th. i. D.).

Die Hydrirung geschah nach bekannter Methode. Auf 10 g Base verwendeten wir 12 g Natrium; es dürfte zweckmässig sein, etwas mehr — etwa 16 bis 17 g — zu nehmen. Die anfangs trübe, orange gefärbte Flüssigkeit hellt sich im Verlauf der Reduction auf; aus dem Kühlrohr entweicht Ammoniak resp. Aethylamin. In Bezug auf die Verarbeitung der Reactionsmasse darf auf frühere Arbeiten ähnlichen Themas verwiesen werden.

Die Hauptmenge der hydrirten Base geht bei erstmaligem Fractioniren zwischen 285—290° über; bei wiederholter Destillation verbleibt der Siedepunkt constant bei 286—287° (Th. i. D.) unter einem Druck von 717 mm.

¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 99, 117; Schiff, ibid. 101, 90; Bernathsen und Trompeter, diese Berichte XXI, 1761.

Tetrahydro- α -äthylnaphtylamin ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel von schwachem, dimethylanilinähnlichem Geruch, auch bei Winterkälte nicht erstarrend, wenig in Wasser, noch weniger in Natronlauge, leicht in organischen Solventien löslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe und ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure. Die Salze mit Mineralsäuren zeigen saure Reaction.

0.2720 g gaben 0.8161 g Kohlensäure und 0.2325 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}NHC_2H_5$	Gefunden
C 82.28	81.83 pCt.
H 9.71	9.5

Die Base reducirt alkoholisches Silbernitrat schon bei Handwärme; die über dem Silber stehende Flüssigkeit ist chromgrün gefärbt. — Mit Diazobenzolsulfosäure ist sie zu einem orangerothern Farbstoff combinirbar. — Eisenchlorid und Salzsäure färben in der Wärme erst bordeauxroth, dann grünlich-gelb; Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen kalt einen schmutzig-gelben Niederschlag, warm eine himbeerrothe, dann grünbraune Färbung. Auf Zusatz von mehr Bichromat scheidet sich blauschwarze Flocken ab, vielleicht das Aethylderivat eines Naphtameins.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}NHC_2H_5, HCl$, scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit rauchender Salzsäure als Syrup ab, welcher beim Reiben mit dem Glasstab zu einer schneeweissen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es in grossen, glasglänzenden, dicken Prismen von der Länge einiger Centimeter, bei schnellem Erkalten in Büscheln radiär gestellter Nadeln, welche nach Hrn. Helwig's Beobachtung unter Verlust von Krystallwasser bei 80—90° verwittern und bei 118° schmelzen.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes — besonders schnell beim Reiben mit dem Glasstab — in goldgelben, glänzenden Blättchen ab, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind, von diesem aber bald unter Abscheidung metallischen Platins zersetzt werden.

0.1374 g gaben 0.0349 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NHC_2H_5)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.58	25.04 pCt.

Tetrahydronitroso- α -äthylnaphtylamin, $C_{10}H_{11}N(NO)C_2H_5$, scheidet sich beim Vermischen einer wässrigen, mit Salzsäure versetzten Lösung von 4 g Chlorhydrat mit 1.7 g Natriumnitrit als schweres, gelbes Oel ab, welches einen eigenthümlichen, etwas betäubenden Geruch besitzt. Es wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und

nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum analysirt.

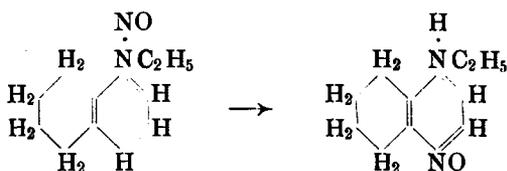
0.1368 g gaben 17.7 ccm Stickstoff, $t = 17^{\circ}$, $b = 716$ mm.

Ber. für $C_{10}H_{11}N(NO)C_2H_5$	Gefunden
N 13.73	14.13 pCt.

Der Körper zeigt die Liebermann'sche Reaction. Zinn und Salzsäure führen ihn beim Erwärmen in Tetrahydroäthylnaphtylamin zurück, welches als solches, sowie als chlorwasserstoffsäures Salz identificirt wurde.

Tetrahydro-*p*-nitrosoäthylnaphtylamin.

Löst man das Nitrosoprodukt in alkoholischer Salzsäure auf, so entsteht eine tief rothbraune Lösung, aus welcher sich nach eintägigem Stehen — wofern die Lösung nicht zu verdünnt ist — prachtvoll glänzende, goldgelbe, dicke Prismen eines Chlorhydrats abscheiden, welche — dem Chlornatrium ähnlich — terrassenförmig über einander geschichtet sind; der in der Lösung verbliebene Rest des nämlichen Körpers scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols in langen, seideglänzenden, goldgelben Nadeln ab. Man löst sie in Wasser auf, von welchem sie leicht aufgenommen werden, kocht mit Thierkohle und fällt die Basis durch Ammoniak in gelben, krystallinischen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die Form seideglänzender, messinggelber Nadeln vom Schmelzpunkt 119° annehmen. Dass die Entstehung dieser Base durch das Schema



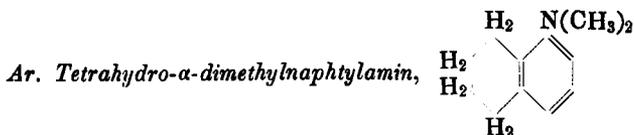
auszudrücken ist, ergibt sich aus ihren Eigenschaften und Umsetzungen. Zinkstaub und Salzsäure entfärbt die gelbe Lösung, indem sich Tetrahydro-*p*-äthylnaphtylendiamin bildet; dasselbe zeigt die bekannten Reactionen der Paradiamine (Methylenblau, Saffranin u. s. w.).

Oxydation. 12 g α -Tetrahydroäthylnaphtylamin wurden in sodahaltigem Wasser suspendirt und tropfenweise mit 4 procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt; da gelinde Selbsterwärmung stattfindet, wird mit Wasser gekühlt. Die violette Farbe verschwindet anfangs momentan, später langsamer; während der Oxydation tritt deutlicher Isonitrilgeruch auf. Nach Verbrauch von 63 g übermangansäurem Kalis wurde filtrirt, der Braunstein wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt und im Uebrigen so verfahren, wie es Bamberger und Althausse für die Oxydation des α -Tetrahydroäthylnaphtylamins be-

geschrieben haben. Auf diese Weise wurden auch hier zwei Säuren isolirt, eine durch Aether extrahirbar, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, vom Schmelzpunkt 149° — Adipinsäure — und eine zweite, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche — Oxalsäure. Beide wurden an ihren charakteristischen Eigenschaften nachgewiesen. Die Adipinsäure ist auch analytisch in Form des Silbersalzes identificirt worden. 0.2002 g gaben 0.1205 g Silber.

Ber. für $C_6H_8Ag_2O_4$
Ag 60.00

Gefunden
60.19 pCt.



α -Dimethylnaphtylamin ist von Landshoff¹⁾, Hantzsch²⁾, Monnet, Reverdin und Nölting³⁾ und neuerdings von Friedländer und Welmans⁴⁾ beschrieben worden; der Siedepunkt der Base wird von allen verschieden angegeben, von Landshoff zu 297° , von Hantzsch zu 267° , von Monnet, Reverdin und Nölting zu 265 — 266° und von Friedländer und Welmans zu 272 — 274° ; in naher Uebereinstimmung mit der Angabe der letzteren zeigte das von uns nach der Hantzsch'schen Vorschrift aus salzsaurem Naphtylamin und Methylalkohol bei 170° dargestellte Product den scharfen Siedepunkt 274.5° (Th. i. D.) bei einem Druck von 711 mm; es destillirte als wasserhelles, schwach gelbes, an der Luft sich bräunendes Oel von petroleumähnlicher Fluorescenz und schwachem, dimethylanilinähnlichen Geruch; die von L. Landshoff angegebene Blaufärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid konnten wir ebensowenig constatiren wie Monnet, Reverdin und Nölting.

Die Hydrirung geschah nach bekannter Methode; auf 10 g Base werden 16 g Natrium und 220—250 g Amylalkohol verwendet. Beim Eintragen des Natriums färbt sich die Flüssigkeit orange, verblasst aber wieder im Verlauf der Operation. Die ätherische Lösung des rohen Hydrokörpers ist stark fluorescirend, und zeigt im auffallenden Licht eine dunkelblattgrüne, im durchfallenden eine schmutzig rothe Farbe. Der grösste Theil derselben geht beim Destilliren zwischen 261 — 263° , ein kleinerer bei 263 — 360° , der geringe Rest oberhalb der Thermometergrenze unter Zurücklassung braunschwarzen Pechs über. Die bei 261 — 263° übergegangene Hauptmenge wurde durch nochmaliges Fractioniren gereinigt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 644.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1348.

³⁾ Diese Berichte XII, 2305.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 3124.

Ar. Tetrahydro- α -dimethylnaphtylamin ist ein wasserhelles, farbloses, nicht fluorescirendes Oel von eigenthümlich laugenartigem Geruch, welches unter 721 mm bei 261—262° — also 13° niedriger als das wasserstoffärmere Analogon — siedet. An der Luft bräunt es sich; es zeigt wie α -Dimethylnaphtylamin starkes Lichtbrechungsvermögen.

0.3429 g gaben 1.0328 g Kohlensäure und 0.2842 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_2$	Gefunden
C	82.28	82.14 pCt.
H	9.71	9.25 »

Die Basicität ist kaum anders als diejenige der nichthydrirten Base; mit *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehen Farbstoffe, deren Absorptionszone — verglichen mit derjenigen der »normalen« — nach

Bla u verschoben ist; das Natriumsalz, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} N_2 C_{10}H_{10} \cdot N(CH_3)_2, \\ SO_3Na \end{array} \right.$

bildet glänzende gelbe Blättchen, welche aus wässriger Lösung ausgesalzen werden können.

Die reducirenden Eigenschaften aromatischer Hydrobasen fehlen auch dem ar. Tetrahydro- α -dimethylnaphtylamin nicht. Alkoholische Silbernitratlösung wird in der Wärme momentan unter Spiegelbildung reducirt; saure Eisenchloridlösung erzeugt in der Hitze eine himbeerrothe, bei weiterem Erwärmen wieder verschwindende Farbe; Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte einen schmutzig gelben Niederschlag, heiss Braunfärbung unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. — Die Base ist nicht fähig, Brom additionell aufzunehmen.

Das Chlorhydrat ist — wie dasjenige des α -Dimethylnaphtylamins — syrupös.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base in harzigen Klumpen aus, welche sich beim Reiben mit dem Glasstab augenblicklich in orange gelbe, krystallinische Flocken verwandeln. Eine Platinbestimmung ergab die normale Zusammensetzung:

0.1497 g gaben (exsiccator trocken) 0.0384 g Platin.

	Ber. für 2 $(C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_2)PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.59	25.65 pCt.

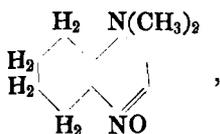
Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, viel leichter in heissem löslich; von letzterem wird es schnell unter Abscheidung metallischen Platins zersetzt.

Das Jodmethylat, $C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_3J$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Base und Jodmethyl auf 90—100°; der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Röhreninhalt wird durch Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftendem Oel befreit und nach dem Auswaschen mit Aether aus Wasser umkry-

stallisirt. So wird es in prachtvollen, glasglänzenden, zu Büscheln gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 164.5° erhalten, welche in Alkohol und in heissem Wasser sehr leicht, beträchtlich schwieriger in kaltem Wasser, garnicht in Aether löslich sind. Eine von Hrn. Schieffelin ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}N(CH_3)_2J$	Gefunden
N 4.42	5.08 pCt.

In circa 25 procentiger Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Natriumnitritlösung (im Verhältniss von 1 : 1 Molekül) bei 0° versetzt, gibt α -Tetrahydrodimethylnaphtylamin eine gelbe, harzige Ausscheidung, welche sich bei längerem Stehen (in Eiswasser) wieder löst. Die gelbe Flüssigkeit enthält das *p*-Nitrosoderivat



welches sich auf Zusatz von Natriumacetat in gelben, bald schmutzigbraun werdenden Oeltröpfchen ausscheidet. Die Substanz wurde wegen Substanzmangel zwar nicht rein isolirt, ihre Gegenwart aber durch Reduction mittels Zink und Salzsäure erwiesen. Die dadurch erzeugte, farblose Lösung zeigt nämlich das charakteristische Verhalten aromatischer *p*-Diamine: Sie gibt mit salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat eine grüne Indaminlösung, deren Farbe beim Erwärmen in die rothe der Saffranine umschlägt. Mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff entsteht eine tiefgrüne Färbung.

Oxydation.

3 g Tetrahydro- α -dimethylnaphtylamin wurden in 2 L Wasser suspendirt, auf $30 - 40^{\circ}$ erwärmt und tropfenweis mit einer 3 proc. Lösung von 10 g Kaliumpermanganat versetzt. Die Aufarbeitung — nach bekannter Methode ausgeführt — lieferte eine beim Abdestilliren des Aethers in glasglänzenden Nadeln hinterbleibende Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmelzpunkt 149.5° zeigte und auch sonst keine der charakteristischen Eigenschaften der Adipinsäure vermissen liess. Auch hier wurde das eigenthümliche Verhalten des Kupfersalzes beobachtet, welches sich als blaugrüner, voluminöser Niederschlag abschied, bei mehrtägigem Stehen unter Wasser aber in die schweren, himmelblauen Krystalle der wasserreicheren Modification übergang.

München, im Mai 1889.