

an, sobald der Speichel einige Minuten mit festem Kochsalz in Berührung war und nun erst mit Eisessig versetzt wird.

Diese Farbstoffbildungen sind zu Vorlesungsversuchen sehr geeignet.

Berlin, den 5. Juli 1889.

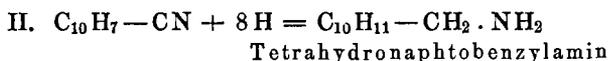
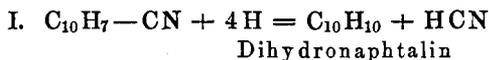
Physiologisches Institut (Gad's vivisectorische Abtheilung).

**362. Eug. Bamberger und Herm. Helwig:
Zur Kenntniss hydrirter Naphtobenzylamine.**

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

(Eingegangen am 22. Juli.)

Vor einigen Jahren¹⁾ wurde beobachtet, dass die bei gemeinsamer Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol auf die beiden Naphtonitrile stattfindenden Vorgänge sich aus zwei nebeneinander verlaufenden Processen zusammensetzen, deren arithmetischer Ausdruck in den Gleichungen



enthalten ist.

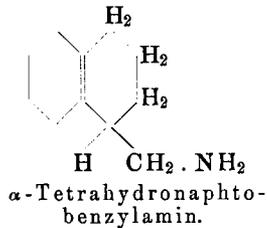
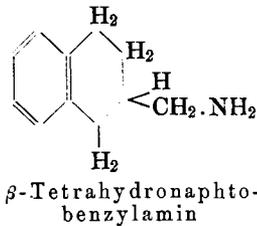
Die gemäss der zweiten Gleichung gebildeten Hydrobasen — als die ersten Repräsentanten ihrer Gattung damals von besonderem Interesse, gleichwohl bisher nur flüchtig skizzirt — erfahren im Folgenden die schon zur Zeit ihrer Entdeckung in Aussicht gestellte Charakteristik.

Das Resultat unserer Versuche ist: der Eintritt additionellen Wasserstoffs in Basen der Naphtalinreihe folgt anderen Gesetzen, wenn der basische Atomcomplex der Seitenkette als wenn er dem Kern angehört. Im letzteren Falle steht er in bestimmter, genau präcisirbarer Abhängigkeit²⁾ von der Stellung der stickstoffhaltigen Gruppe, im ersteren dagegen erfolgt er stets in der substituirtten Hälfte

¹⁾ Diese Berichte XX, 1702, 1703 und 1711.

²⁾ Diese Berichte XXII, 773.

des Moleküls — gleichviel ob das Amin der α - oder der β -Reihe entspricht. Die beiden Naphtobenzylamine erhalten die Symbole:



β -Tetrahydronaphtobenzylamin.

Zur Ergänzung der früher ¹⁾ gegebenen Charakteristik sind von Hrn. Helwig die folgenden Körper dargestellt worden:

Phenyl- β -tetrahydronaphtobenzylharnstoff,
 $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{array} \right.$, aus gleichen Gewichtstheilen der Base und Phenylcyanat in Benzollösung bereitet, scheidet sich in sternförmigen Büscheln ab, welche aus Alkohol in feinen, glasglänzenden, bei 141° schmelzenden Nadeln krystallisiren. Er wird von Wasser kaum, leicht von Aceton, Alkohol und Chloroform aufgenommen.

0.1484 g lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei $t = 11^\circ$ und $b = 725$ mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 10.03	10.26 pCt.

Phenyl- β -tetrahydronaphtobenzylthioharnstoff,
 $\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{array} \right.$, wie der vorige Körper aus der Base und Phenylsenföhl hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Rosetten. Die bei 139.5 — 140° schmelzenden Krystalle sind in den üblichen organischen Solventien leicht löslich.

0.1813 g gaben 15.3 ccm Stickstoff bei $t = 9^\circ$ und $b = 722$ mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
N 9.48	9.63 pCt.

Monotetrahydro- β -naphtobenzylharnstoff,
 $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{array} \right.$, scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung, welche 2.3 g salzsaure (keine freie Säure enthaltende) Base und 0.95 g Kaliumcyanat enthält, in Form weisser Blättchen ab, die aus Wasser in atlasglänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 135 — 135.5° krystallisiren. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kochendes Wasser sind gute Lösungsmittel.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1711.

0.1862 g lieferten 23.7 ccm Stickstoff bei $t = 12^{\circ}$ und $b = 714$ mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$	Gefunden
N . . . 13.76	14.1 pCt.

Ditetrahydro- β -naphthobenzylharnstoff $CO < \begin{matrix} NH(CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \\ NH(CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \end{matrix}$

wurde unter denselben Bedingungen wie der vorige Körper erhalten, nur dass ein wenig freie Salzsäure zugegen war. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit von wenigen beim Erkalten sich auscheidenden Kryställchen, welche sich durch Schmelzpunkt und Krystallhabitus als identisch mit dem oben beschriebenen monosubstituirten Harnstoff erwiesen, abfiltrirt. Nach hinreichender Concentration fielen nun anders aussehende Krystalle aus, welche aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $225.5 - 226^{\circ}$ anschossen.

Das Analysenergebniss entsprach der Zusammensetzung eines dinaphthobenzylirten Harnstoffs:

0.1460 g gaben bei $t = 9^{\circ}$ und $b = 711$ mm 10.2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O$	Gefunden
N . . . 8.05	7.67 pCt.

Tetrahydro- β -naphthobenzylthiocarbaminsaures Tetrahydro- β -naphthobenzylamin $CS < \begin{matrix} NH(CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \\ SH \cdot (NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \end{matrix}$

fällt beim Vermischen gekühlter, absolut ätherischer Lösungen von Base und Schwefelkohlenstoff in weissen Flocken aus, welche beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch werden. Sie sind leicht in Alkohol, schwierig in Wasser löslich und krystallisiren aus ersterem bei freiwilliger Verdunstung in dendritisch angeordneten, glasglänzenden Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 128° schmelzen.

0.1257 g geben (exsiccator trocken) 8.1 ccm Stickstoff bei $b = 711$ mm und $t = 13^{\circ}$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}N_2S_2$	Gefunden
N . . . 7.04	7.12 pCt.

Ditetrahydro- β -naphthobenzylthioharnstoff, $CS < \begin{matrix} NH(CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \\ NH(CH_2 \cdot C_{10}H_{11}) \end{matrix}$, durch Kochen der alkoholischen Lösung des

eben beschriebenen Körpers bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung bereitet, krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei $142.5 - 143^{\circ}$ schmelzenden Blättchen, welche sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Aether und garnicht in Wasser löslich sind.

0.1182 g lieferten bei $b = 718$ mm und $t = 12^{\circ}$ 8.4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2S$	Gefunden
N . . . 7.7	7.96 pCt.

Acetyltetrahydro- β -naphthobenzylamin $C_{10}H_{11}-CH_2$. $NH(CO \cdot CH_3)$ schied sich nach mehrstündigem Erhitzen von 6 g Chlorhydrat, 3 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid auf kochendem Wasserbad als braungelbes Oel ab, welches trotz mehrfacher Reinigungsversuche nicht krystallisiren wollte. Als dasselbe jedoch destillirt wurde, erstarrten die oberhalb der Thermometergrenze übergehenden Antheile (d. h. fast das gesammte Reactionsproduct), welche zunächst ein zähflüssiges, im durchfallenden Licht goldgelbes, im auffallenden olivgelb gefärbtes, nach Mäuseexcrementen riechendes Oel darstellten, nach etwa viertägigem Verweilen im Vacuum zu wavelitartigen Krystallgruppen; dieselben wurden durch Aufstreichen auf Thonplatten von etwas anhaftendem Oel befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, welcher sie anfangs auch wieder als Oel absetzte, das nach kurzer Zeit zu langen, glänzenden Nadeln erstarrte.

Die Krystalle schmelzen bei $64-65^{\circ}$ und sind sehr leicht in Benzol, Aceton, Chloroform und Alkohol, leicht in heissem Wasser und warmem Lignoïn löslich.

0.1613 g gaben 10.5 ccm Stickstoff bei $b = 711$ mm und $t = 10^{\circ}$.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO$	Geunden
N 6.92	7.28 pCt.

Die Acetylverbindung nimmt in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom additionell auf — ein Beweis, dass die vier hinzugetretenen Wasserstoffatome in einem Benzolkern vereinigt sind. Dass dieser der substituirt ist, darf man aus dem Ergebniss der

Oxydation der Base

folgern. 13 g ihres salzsauren Salzes wurden mit 4 g Aetzkali und etwas kohlenurem Natrium in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit 33 g Kaliumpermanganat (in Form dreiprocentiger Lösung) versetzt. Das Braunsteinfiltrat wurde neutralisirt, stark eingedampft und nach dem Ansäuern wiederholt ausgeäthert. Der Aetherrückstand erwies sich als ein Gemenge von Phtalsäure und o-Hydrozimmtcarbonsäure, deren Trennung — durch blosses fractionirtes Krystallisiren aus Wasser oft nicht ganz leicht ausführbar — durch das folgende Verfahren, welches unter Umständen des öfteren zu wiederholen ist, zu einer einfachen Operation wird. Nachdem durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser die Hydrozimmtcarbonsäure angereichert ist, was man am Schmelzpunkt ungefähr erkennen kann, werden die trocknen Krystalle zu einem feinen Pulver zerrieben und mit etwas mehr als der für reine Hydrozimmtcarbonsäure berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbad erwärmt bis zur Beendigung der die Chloridbildung anzeigenden Reaction; dann wird zum erkalteten Reactionsproduct tropfenweis Alkohol hinzugefügt, bis keine freiwillige Erwärmung mehr eintritt, mit Wasser versetzt und das

dadurch abgeschiedene gelbbraune Oel in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, wiederholt längere Zeit mit Sodalösung durchgeschüttelt und das als Aetherrückstand hinterbleibende dicke, gelbe Oel mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol auf dem Wasserbad verseift. Durch Ausäthern der angesäuerten Flüssigkeit und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Wasser erhält man die Orthohydrozimmtsäure in glasglänzenden, dendritisch verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°.

Sie wurde in das in weissen Flocken ausfallende Silbersalz verwandelt und als solches analysirt:

I. 0.0885 g gaben 0.0475 g Silber.

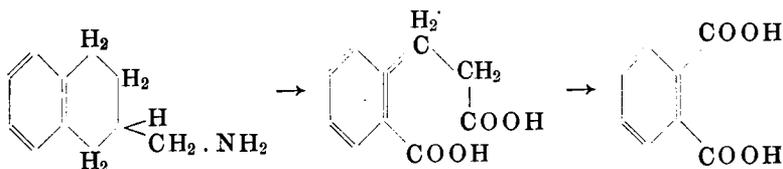
II. 0.0951 g gaben 0.0509 g Silber.

	Berechnet	Gefunden	
für C_6H_4	$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOAg \\ COOAg \end{matrix}$	I.	II.
Ag	52.94	53.67	53.52 pCt.

Die der Säure beigemengt gewesene Phtalsäure findet man in der sodahaltigen Flüssigkeit; sie wurde sowohl als solche als auch in Form des bei 128° schmelzenden Anhydrids identificirt.

Die angegebene Trennungsmethode gründet sich auf das verschiedene Verhalten beider Säuren gegen Chlorphosphor und Alkohol; Orthocarbonhydrozimmtsäure wird dadurch in den Aethyläther, Phtalsäure zum grossen Theil in das Anhydrid übergeführt¹⁾.

Die Bildung beider Säuren erfolgt entsprechend den Symbolen:



α-Tetrahydronaphthylamin.

Diese Base ist — neben Dihydronaphtalin und Blausäure — früher von Bamberger und Lodter²⁾ aus α -Naphtonitril bei Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol erhalten worden. Die im folgenden beschriebenen Versuche, welche von Hrn. C. Burgdorf angestellt wurden, mögen als Ergänzung der damaligen Mittheilung betrachtet werden.

¹⁾ Vermuthlich wird sich auch eine Trennung — nach v. Baeyer's Vorgang — auf die Anwendung von Acetylchlorid gründen lassen, durch welches Phtalsäure in sein Anhydrid übergeführt wird, während Hydrozimmtsäure unverändert bleiben und mit verdünnter Sodalösung extrahirbar sein wird.

²⁾ Diese Berichte XX, 1703.

Phenyl- α -tetrahydronaphtobenzylharnstoff, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{matrix}$, aus 1.25 g Base und 1 g Phenylecyanat in absolut ätherischer Lösung bereitet, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche in Aether und warmem Alkohol leicht löslich sind und bei 126.5° schmelzen.

0.0806 g gaben 7.7 ccm Stickstoff bei $b = 705$ mm und $t = 13.5^\circ$.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 10.03	10.4 pCt.

Acetyltetrahydro- α -naphtobenzylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11} - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{COCH}_3)$, aus 19 Theilen Base, 10 Theilen Natriumacetat und 15 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem kochenden Wasserbad bereitet, wurde als Oel erhalten, welches sich durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Abkühlen in perlmutterglänzende Blättchen verwandeln liess. Nach öfterem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt von 66° auf 88.5° . Zu weiteren Reinigungsversuchen reichte das Material nicht.

0.0761 g gaben 7.93 ccm Stickstoff bei $b = 710$ mm und $t = 10^\circ$.

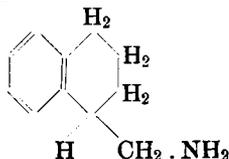
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden
N 6.92	7.93 pCt.

Die

Oxydation der Base

wurde ähnlich ausgeführt wie die der isomeren Verbindung. Auf 5.5 g derselben wurden 18.4 g Kaliumpermanganat verwendet, d. h. so viel, dass die violette Farbe der Flüssigkeit auch nach halbstündigem Stehen nicht verschwand. Es resultirte ein Gemisch von Oxalsäure und Phtalsäure, von welchen die erstere in Form ihres Calciumsalzes, die letztere als solche und als Anhydrid isolirt und identificirt wurde. Die Trennung beider gründete sich auf ihre verschiedene Löslichkeit in Aether. Orthohydrozimmtcarbonsäure konnte in diesem Fall nicht isolirt werden. Adipinsäure, welche voraussichtlich gebildet worden wäre, wenn der additionelle Wasserstoff dem stickstofffreien Benzolkern angehörte, war unter den Oxydationsproducten nicht vorhanden.

Die Bildung von Phtalsäure zeigt — unter Berücksichtigung der v. Baeyer'schen Arbeiten über partiell hydrirte Phtalsäuren — dass auch hier der additionelle Wasserstoff dem substituirten Benzolkern angehört, wie es die Formel



zum Ausdruck bringt.