

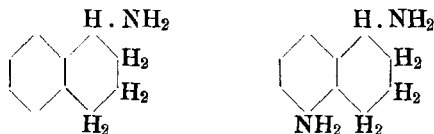
43. Eug. Bamberger: Spaltung des alicyclischen 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamins in seine optisch activen Componenten.

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

15. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Unter den hydrirten Naphtalinbasen, welche ich im Lauf der letzten Jahre kennen gelehrt habe, zeichnen sich zwei dadurch aus, dass sie asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten: das alicyclische α -Tetrahydronaphtylamin¹⁾ und das alicyclische 1, 5-Tetrahydronaphtylendiamin²⁾:



Wie nicht anders zu erwarten, erwiesen sich dieselben als optisch inactiv. Denn — zufolge ihrer künstlichen Bildungsweise — stellen sie Verbindungen enantiomorpher Theilmolecüle dar.

Da bei dem heutigen Standpunkte unserer Theorien jede künstliche Darstellung optisch activer Substanzen von Interesse ist, so versuchte ich die Zerlegung der oben erwähnten Basen in ihre optisch gleich und entgegengesetzt wirksamen Componenten.

Von dem Monamin standen nur wenige Centigramme zur Verfügung; als Versuchsobject diente daher das Diamin. Die Pasteur'sche Methode, welche auf den Löslichkeitsunterschieden von Salzen der Rechts- und Linksweinsäure mit optisch activen Körpern beruht und welche in der Hand von Hrn. Ladenburg zur Synthese³⁾ des Coniins geführt hat, bewährte sich auch in unserem Falle.

Ich trug das hydrirte Naphtylendiamin in eine Lösung von Rechtsweinsäure ein, welche die zur Bildung des Bitartrats erforderliche Substanzmenge enthielt. Die Base löste sich sofort darin auf. Nach hinreichendem Eindampfen verdickte sich die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem zähen Syrup, welcher auch nach mehrtägigem Stehen keine Ansätze zur Krystallbildung erkennen liess. Als man aber ein unwägbares Krystallfragment von rechtsweinsäurem Coniin einsäete, begannen nach wenigen Augenblicken prächtig glänzende Nadelchen des sauren weinsäuren Salzes hervorzuwachsen, welche sich in kurzer Zeit so vermehrten, dass der Gefässinhalt in einen steifen Krystallbrei verwandelt war. Krystalle und Syrup wurden mit Hilfe der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 963.

²⁾ Diese Berichte XXII, 944.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2582.

Saugpumpe so gut als möglich getrennt und die ersteren, nachdem sie auf porösem Porzellan vollends getrocknet waren, in die Base zurückverwandelt. Letztere wurde in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt und das ausfallende Chlorhydrat durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhielt es in Form dicker, wasserheller, glasglänzender Prismen.

Dieses Salz erwies sich als linksdrehend¹⁾, als man es mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat prüfte.

$$\begin{array}{ll} c = 3.96 & \alpha = -18' \\ d = 1.0105 & t = 17.5^{\circ} \\ l = 1 \text{ dcm} \end{array}$$

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = -7^{\circ} 29' 50''.$$

Die enantiomorphe, rechtsdrehende Form des alicyclischen Tetrahydronaphtylendiamins war in dem von den Krystallen des Bitartrats abgesaugten Syrup zu suchen. Erst nach wochenlangem Stehen zeigte er Ansätze zur Krystallbildung und nach Verlauf von zwei bis drei Monaten war der gesammte Gefässinhalt in einen Brei glänzender Nadeln verwandelt. Dieselben wurden von wenigen Tropfen Mutterlauge abgesaugt und in der oben angegebenen Weise in das Chlorhydrat übergeführt.

Die prachtvollen Krystalle dieses Salzes drehten die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

$$\begin{array}{ll} c = 2.44 & \alpha = 12' \\ d = 1.006 & t = 17.5^{\circ} \\ l = 1 \text{ dcm} \end{array}$$

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = +8^{\circ} 8' 49''.$$

Die correspondirenden Drehungswerthe sind annähernd, nicht genau gleich, da man wegen Mangel an Material sehr verdünnte Salzlösungen benutzen musste und in Folge dessen nur Minuten abgelesen werden konnten.

Die Enantiomorphie der optisch entgegengesetzt sich verhaltenden Moleküle wird sich jedenfalls auch in entsprechenden krystallographischen Beziehungen nachweisen lassen. Ich bin damit beschäftigt, das dazu erforderliche Krystallmaterial herzustellen.

Auf dem früher²⁾ beschriebenen Wege wird man zweifelsohne sowohl vom rechts- als vom linksdrehenden ac. Tetrahydronaphtylendiamin zu den entsprechenden optisch activen ac. Tetrahydro- α -naphtylaminen gelangen.

¹⁾ Die Ablesungen verdanke ich der Freundlichkeit der Hrn. Brehmer und His.

²⁾ Diese Berichte XXII, 963.