

**128. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber alicyclisches und aromatisches Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin.**

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

[XVI. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.]

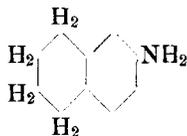
(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

$\beta$ -Naphtylamin war die erste aromatische Base, welche der Hydrirung unterworfen worden ist. Als Product der Reduction wurde — neben wechselnden Mengen unveränderten Ausgangsmaterials — aufgefunden: alicyclisches  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin, begleitet von geringen Quantitäten von Dihydronaphtalin und Ammoniak<sup>1)</sup>.

Nachdem in der Folge die Beobachtung gemacht worden war, dass die in der  $\beta$ -Stellung substituirtten Naphtalinabkömmlinge die vier additionellen Wasserstoffatome, welche ihnen bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol zugeführt werden, nicht nur im substituirtten, sondern gleichzeitig auch im benachbarten System aufnehmen, so dass ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Reactionsproducte resultirt<sup>2)</sup>, sind wir neuerdings noch einmal zur Reduction des  $\beta$ -Naphtylamins zurückgekehrt, in der Erwartung, auch unter seinen Hydrirungsderivaten — bei geeigneter Veränderung der Versuchsbedingungen — dem aromatischen Wasserstoffabkömmling zu begegnen.

Derselbe entsteht auch in der That, wenn man durch Vermehrung des Natriums dafür sorgt<sup>3)</sup>, dass sich möglichst wenig  $\beta$ -Naphtylamin der Reduction entzieht. Immer aber tritt die Menge desselben erheblich zurück gegenüber derjenigen des alicyclisch Isomeren.

Das aromatische Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin enthält die additionellen Wasserstoffatome im stickstofffreien Ring, wie es die Formel



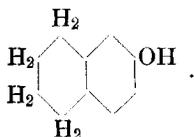
erkennen lässt. Denn es wird bei der Oxydation — gerade wie das aromatische  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin — zu Adipinsäure abgebaut.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 847 und 1112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1296 und 1380.

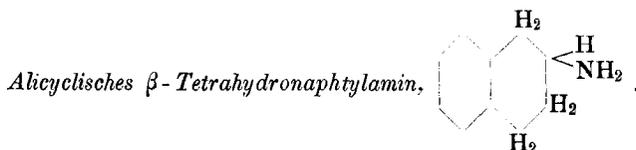
<sup>3)</sup> Vielleicht war derselbe auch unter den früheren Versuchsbedingungen entstanden, aber aus den grösseren Mengen von unverändertem  $\beta$ -Naphtylamin nicht herauszuarbeiten.

Seine Eigenschaften sind die typischen Eigenschaften eines aromatischen primären Monamins. Durch Einwirkung der salpetrigen Säure verwandelt es sich in ein Diazosalz, aus welchem ohne Schwierigkeit das correspondirende aromatische Tetrahydro- $\beta$ -naphthol bereitet werden kann:



Dasselbe erwies sich identisch mit demjenigen Körper, welcher bei der Hydrirung des  $\beta$ -Naphthols neben dem alicyclischen Hydro-naphthol erhalten wird<sup>1)</sup>.

Der Beschreibung dieser aromatischen Substanzen mögen einige Beobachtungen über das alicyclische  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin vorangeschickt werden, welche zur Ergänzung der früher<sup>2)</sup> gegebenen Charakteristik dienen.



Bezüglich der Darstellung ist zu beachten, dass wenn man die Quantität des Reduktionsmittels vermehrt — so, dass auf 15 g Naphtylamin 20 g Natrium kommen — der Ertrag an alicyclischer Base sich zwar nicht erhöht, die Menge des der Reduction entgehenden Ausgangsmaterials dagegen sinkt, indem ein Theil desselben aromatisch hydriert wird.

Zur Reindarstellung der alicyclischen Base behandeln wir ihre Lösung in Lignoïn — dieses ist zweckmässiger als Aether — mit Kohlensäure und, statt diese Operation des öfteren<sup>3)</sup> zu wiederholen, finden wir es vortheilhafter, das Carbonat in fünf- bis achtprocentiger Essigsäure zu lösen, wobei die aromatischen Begleiter als braunes, leicht trennbares Oel zurückbleiben. Man überzeugt sich durch Hinzufügen von etwas Diazobenzolsulfosäure, welche keine Färbung hervorbringen darf, ob die Trennung eine vollständige ist. Die weitere Verarbeitung ergibt sich aus der früheren Vorschrift.

Zur Charakteristik der alicyclischen Base fügen wir nachträglich noch die Beschreibung zweier Salze hinzu, des essigsauren, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 197 und die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 847 und 1112.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1296.

durch seine hervorragend schöne Krystallform und des salpetersauren, welches durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist und sich daher — wie das Quecksilberdoppelsalz<sup>1)</sup> — zum Nachweis der Base eignet.

Essigsäures ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{10}H_{11}.NH_2$ ,  $CH_3.COOH$ , krystallisirt in dicken, glasglänzenden, wasserhellen Säulen vom Schmelzpunkt  $155.5-156^{\circ}$ , welche sich in Aether schwer, leicht in Alkohol, am leichtesten in Wasser lösen.

Hrn. Dr. Muthmann verdanken wir folgende Angaben:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.4835 : 1 : 1.8018.$$

$$\beta = 78^{\circ} 24'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P; r = (101) - P \infty; \varrho = \{\bar{1}01\} + P \infty; c = \{001\} \infty P.$$

Letztere Fläche tritt manchmal garnicht, meist jedoch als ganz schmale Abstumpfung auf; die übrigen Formen sind ungefähr gleich entwickelt, wie aus der Figur ersichtlich. Da die Flächen mit Aetzfiguren bedeckt waren, gaben sie am Goniometer nur sehr lichtschwache Bilder:

	Gemessen	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	* $110^{\circ} 56'$	—
$c : r = (001) : (101)$	* $43^{\circ} 43'$	—
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	* $57^{\circ} 34'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$83^{\circ} 4'$	$83^{\circ} 27'$
$m : r = (110) : (101)$	$62^{\circ} 8'$	$62^{\circ} 13'$
$m : \varrho = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$66^{\circ} 6'$	$65^{\circ} 57'$

Farblos. Die Schwingungsrichtung bildet auf (110) rechts oben mit der Prismenkante einen Winkel von etwa  $16-17^{\circ}$ . Näheres konnte nicht festgestellt werden, da die Krystalle zu trübe waren.

Spaltbar nach dem negativen und positiven Hemidoma ziemlich vollkommen; nach letzterem jedoch etwas weniger gut als nach ersterem.

Die Krystalle verwittern bei längerem Verweilen an der Luft. Zum Zweck der Analyse wurden sie über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2240 g gaben 15.4 ccm Stickstoff;  $b = 718$  mm,  $t = 20^{\circ}$ .

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
N 7.49	7.42 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 856.

Salpetersaures *ac.*  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin,  $C_{10}H_{11}NH_2$ ,  $HNO_3$ , scheidet sich auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure zur Lösung der leichter löslichen Salze in weissen Blättchen ab, welche sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem lösen und in silberweissen, lebhaft atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt  $210-212^\circ$  krystallisiren. Concentrirte Salpetersäure löst sie leicht auf und lässt sie bei Wasserzusatz wieder ausfallen.

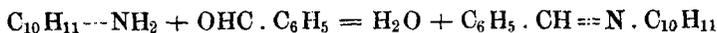
Auf etwa  $220^\circ$  erhitzt, zersetzen sich die Krystalle mit explosionsartiger Heftigkeit, indem (neben Wasser und Naphtalin) ein bald erstarrendes Oel überdestillirt, welches sich als — dissociirtes und wieder zurückgebildetes — Nitrat herausstellte.

0.2310 g lieferten 28 ccm Stickstoff;  $b = 707$  mm,  $t = 8^\circ$ .

Ber. für $C_{10}H_{11}N_2O_3$	Gefunden
N 13.33	13.5 pCt.

*ac.* Benzylidentetrahydro- $\beta$ -naphthylamin,  
 $C_6H_5-CH=N \cdot C_{10}H_{11}$ ,

entsteht aus der alicyclischen Base und Benzaldehyd unter Selbsterwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir erhitzten 6 g des kohlen-sauren Salzes mit 2 g Benzaldehyd auf dem Wasserbad — entsprechend der Gleichung:



und krystallisirten den beim Erkalten erstarrenden, rothgefärbten Kolbeninhalt aus Alkohol um.

Man erhält so glasglänzende, farblose Tafeln oder Säulen vom Schmelzpunkt  $51.5-52^\circ$ , über welche Hr. Prof. Haushofer uns folgende Mittheilung zu machen die Güte hatte:

»Krystallsystem: triklin.

Dünne Täfelchen von rhombischen oder rhomboïdischen Umrissen, durch drei Flächenpaare gebildet, deren Kantenwinkel =  $96^\circ 12'$ ,  $111^\circ 30'$  und  $113^\circ 57'$ .

Die Substanz ist in Ligroïn, Aether und Benzol leicht löslich, ebenso in kochendem Alkohol; erheblich weniger in kaltem; unlöslich in Wasser.

Während sie gegen Alkalien von bemerkenswerther Beständigkeit ist, wird sie durch Säuren ausserordentlich leicht in ihre Generatoren gespalten.

0.1217 g gaben 6.7 ccm Stickstoff;  $b = 713$  mm,  $t = 6^\circ$ .

Ber. für $C_{17}H_{17}N$	Gefunden
N 5.95	6.28 pCt.

Oxydation des ac.  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins.

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat wird aus der alicyclischen Base ein Gemenge von Phtalsäure und Orthocarbonhydrozimmtsäure erhalten<sup>1)</sup>.

In der Hoffnung, die Atomgruppe  $C \begin{smallmatrix} H \\ < \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  durch Carbonyl ersetzen zu können, brachten wir auch sonstige Oxydationsmittel in Anwendung. Die Reaction nahm indess einen anderen, unerwarteten Verlauf.

1 g kohlen-saures Hydronaphtylamin wurde mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) am Rückflusskühler gekocht und langsam eine Lösung von 4 g Kaliumbichromat in 30 g Wasser hinzugefügt. Nachdem die Lösung grün geworden, wurden ihr die flüchtigen Producte durch einen Dampfstrom entzogen. Das gelb gefärbte, nach Chinon riechende, und sich durch Zusatz von Alkalien braun färbende Destillat giebt seinen Inhalt leicht an Aether ab, welcher ein Gemenge goldgelber, glasglänzender Nadeln und weisser, eisblumenartig aussehender Aggregate hinterlässt. Auf Zusatz weniger Tropfen kalten Ammoniaks bleiben erstere unverändert, während letztere in Lösung gehen und durch Salzsäure in Form silberglänzender Blättchen wieder ausgeschieden werden können.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin beide leicht löslich sind, steigt der Schmelzpunkt der gelben Nadeln auf 123.5°, derjenige der weissen Blättchen auf 95°.

Jene erwies sich als  $\alpha$ -Naphtochinon<sup>2)</sup>, diese als  $\alpha$ -Naphtol. Analysen waren überflüssig.

Beide Körper lassen sich annähernd schon während der Dampfdestillation trennen, indem das leichtflüchtige Chinon zuerst übergeht.

Da die Bildung derselben aus alicyclischem  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin sehr überraschend war und überdies nur in geringem Maasse stattfand, so glaubten wir, dieselbe auf einen Gehalt des technischen, ursprünglich zur Hydrirung verwendeten  $\beta$ -Naphtylamins an  $\alpha$ -Naphtylamin zurückführen zu sollen und wiederholten den Versuch mit diesem  $\beta$ -Naphtylamin — ohne indess die beiden Glieder der  $\alpha$ -Reihe erhalten zu können. Immer noch misstrauisch gegen das zuerst beobachtete Resultat, unterwarfen wir abermals chemisch reines alicyclisches  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin, welches aus reinem  $\beta$ -Naphtylamin dargestellt, mittelst des Carbonats und Acetats gereinigt und im Vacuum destillirt war, der Oxydation mit Kaliumbichromat und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1119.

<sup>2)</sup> Wir fanden übrigens auch den Schmelzpunkt des auf gewöhnlichem Wege dargestellten  $\alpha$ -Naphtochinons bei 123.5° — nicht bei 125°.

Schwefelsäure. Der Erfolg war der gleiche:  $\alpha$ -Naphtochinon und  $\alpha$ -Naphtol.

Um die Frage zu entscheiden, ob beide Substanzen unabhängig von einander oder aber die eine aus der anderen gebildet werden, studirten wir auch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf  $\alpha$ -Naphtol, konnten indess bei Anwendung von 10 g nicht mehr als Spuren von  $\alpha$ -Naphtochinon — am Geruch und der Phenylhydrazinreaction erkennbar — beobachten. Das  $\alpha$ -Naphtol ist also nicht die Quelle des letzteren.

Die Entstehung dieser Substanzen ist vielleicht auf vorübergehende Bildung von Dihydronaphtalin zurückzuführen, welches sich zum Theil zu  $\alpha$ -Naphtol, zum Theil zu  $\alpha$ -Naphtochinon oxydiren könnte. Dass alicyclisches  $\beta$ -Hydronaphtylamin unter gewissen Umständen in Dihydronaphtalin und Ammoniak zerfällt, ist ja früher<sup>1)</sup> nachgewiesen worden.

Die saure Lösung, aus welcher diese beiden Körper durch Destillation mit Wasserdampf entfernt sind, enthält neben unverändertem Hydronaphtylamin Phtalsäure.

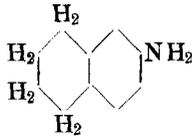
Oxydirt man alicyclisches  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin mit kochender verdünnter Salpetersäure — wir verwendeten auf 2 g des essigsauren Salzes 4 g 75procentiger Säure und 14 g Wasser — so bildet sich Naphtalin, welches sowohl als solches wie in Form des Pikrats isolirt wurde, Phtalsäure und eine Reihe anderer, nicht näher untersuchter Körper, unter welchen eine gelbe, mit Wasserdampf flüchtige und stark nach Zimmt riechende Substanz unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahm, ohne dass es bei dem in nur kleinem Maassstabe angestellten Versuche gelungen wäre, ihrer habhaft zu werden.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass alicyclisches Acetyl-tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin sich gegen alle Versuche zur Nitrirung sehr spröde verhielt. Ein gut charakterisirtes Product wurde nur in einem Fall erhalten, als wir 2 g der acetylirten Base in 5 ccm Eisessig lösten und unter sorgfältiger Eis-Kühlung ein Gemisch von  $\frac{3}{4}$  ccm Eisessig und  $\frac{3}{4}$  ccm Salpetersäure (V. G. 1 · 516) langsam hinzutropfen liessen. Nach mehrtägigem Stehen begannen sich einige gelbe, tafelförmige Krystalle in rosettenartiger Anordnung abzuscheiden, welche sich durch Zusatz von Schneewasser und längeres Digeriren noch vermehrten, ohne dass indess die Menge derselben auch nur annähernd dem verwendeten Ausgangsmaterial entsprochen hätte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig wird der Schmelzpunkt auf 117.5<sup>o</sup> gebracht, auf welchem Punkt er stehen bleibt. Die Substanz krystallisirt in glänzenden, schwach gelben, rhombischen Tafeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1117 auch 859.

oder Prismen. Beim Erwärmen derselben beobachtet man einen eigenthümlich süßlichen Geruch, der auch bei ihrer Bildung hervortritt. Sie ist unlöslich in Natronlauge und schmilzt beim Erhitzen damit zu rothgelben Oeltröpfchen. Einer Stickstoffbestimmung zufolge, welche 9.96 Procent ergab, ist sie kein Nitroderivat der acetylrirten Base.

*Aromatisches Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin.*



Um diesen Begleiter der alicyclischen Base zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise:

Der Krystallbrei, welcher nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels aus der mit Salzsäure versetzten amyalkoholischen Schicht erhalten wird und welcher aus den Chlorhydraten von etwas  $\beta$ -Naphthylamin und seiner beiden Tetrahydroproducte besteht, wird in Wasser gelöst und vorsichtig bis eben zur alkalischen Reaction mit Natronlauge versetzt. Auf diese Weise werden die schwächeren, aromatischen Basen deplacirt, während die alicyclische (bis auf geringe mitausgefällte Mengen) in der Lösung verbleibt. Man treibt die Basen mit einem Dampfstrom ab, engt das Destillat nach Zusatz von Säure zur Verminderung des Volumens ein, macht alkalisch, äthert aus und trocknet mit Kaliumhydroxyd. Die gelbe ätherische Lösung zeigt dunkelblaue Fluorescenz. Nach Entfernung des Aethers wird der Rückstand in Ligroin aufgenommen und zur Entfernung geringer Mengen der alicyclischen Base mit feuchter Kohlensäure behandelt. Das Filtrat des kohlensauren Salzes wird vom Ligroin befreit und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem wenige Tropfen zwischen 260 und 275° übergegangen war, destillirte die Hauptmenge bei 275 bis 277°; was nachfolgte, wurde nicht berücksichtigt, da es im Wesentlichen aus  $\beta$ -Naphthylamin bestand. Die Fraction 275 bis 277° erstarrte nach kurzer Zeit freiwillig zu warzigen, von einem Centrum ausstrahlenden Kryställchen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, welches wesentlich leichter löst als kaltes, verwandeln sie sich in silberweisse, stark glänzende, flache Nadeln, welche von den üblichen organischen Solventien unschwer aufgenommen werden, schwach anilinartig riechen und bei 38° schmelzen. Der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 713 mm bei 275—277° (F. i. D.).

0.2850 g gaben 0.8550 g Kohlensäure und 0.2255 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}NH_2$		Gefunden
C	81.63	81.79 pCt.
H	8.84	8.80 »

Das aromatische Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin begleitet sein Isomeres bei der Hydrirung des  $\beta$ -Naphtylamins in der geringen Menge von etwa 3 bis 4 Procent. Wir haben uns deshalb auf ein sehr spärliches Untersuchungsmaterial beschränkt gesehen.

Zur Charakteristik der Base sei bemerkt, dass sie sich im Wesentlichen verhält wie das aromatische Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin <sup>1)</sup>: sie reagirt neutral, bildet mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze, lässt sich auf normale Weise diazotiren, combinirt sich leicht mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen etc. . . .

*Die Constitution des aromatischen  $\beta$ -Hydronaphtylamins*

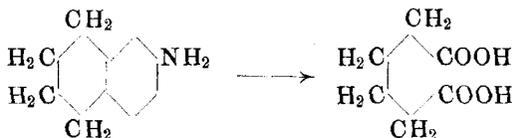
ergibt sich aus dem Verlauf der Oxydation.

2 g der Base, in einem Liter Wasser suspendirt, wurden allmählich unter Kühlung mit der dreifachen Menge Kaliumpermanganat — letzteres in Form einer dreiprocentigen Lösung — versetzt. Die Art der Verarbeitung war die bei ähnlichen Operationen angewandte und des öfteren beschriebene. Man erhielt Adipinsäure, aus erkaltendem Wasser in den bekannten glasglänzenden Prismen krystallisirend, welche bei  $148^\circ$  schmolzen, bei  $144^\circ$  wieder erstarrten und bei der Analyse die folgenden Werthe lieferten:

0.0560 g gaben 0.1006 g Kohlensäure und 0.0360 g Wasser.

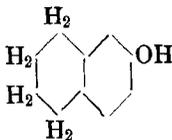
Ber. für $C_6H_{10}O_4$		Gefunden
C	49.31	48.99 pCt.
H	6.85	7.14 »

Der Process entspricht folgenden Symbolen:



Die Richtung des Oxydationsverlaufs ist also unabhängig vom Ort der Amidogruppe, denn auch aus aromatischem  $\alpha$ -Tetrahydro-naphtylamin ist — wie man sich erinnert — Adipinsäure erhalten worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1786 und 1892.

*Aromatisches Tetrahydro-β-naphtol*

entsteht aus der Base bei Einwirkung von salpetriger Säure und darauffolgender Behandlung mit heissen Mineralsäuren.

10 g des Amins wurden mit 8 g conc. Schwefelsäure und 80 g Wasser übergossen, das Sulfat fein zertheilt und tropfenweise unter Kühlung mit einer Lösung von 4.8 g Natriumnitrit in 25 g Wasser versetzt. Erst entstand eine klare Lösung, auf deren Oberfläche geringe Mengen eines orange gefärbten Schaums schwammen. Sie zeigte alle Reactionen der Diazosalze.

Nach halbstündigem Stehen auf Eis wurde sie — nach Zusatz von 30 g conc. Schwefelsäure und 30 g Wasser — aufgekocht bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und durch einen Dampfstrom von flüchtigen Producten befreit. Das Destillat riecht nach Naphtalin und Kreosot und giebt an Aether ein Gemenge von aromatischem Tetrahydro-β-naphtol und Naphtalin ab, welche durch Natronlauge getrennt werden. Das erstere scheidet sich aus der gelbrothen, alkalischen Lösung beim Durchleiten von Kohlensäure als gelbgrünes Oel ab; man trocknete es in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium und destillirte es. Es ging bei 275° über. Auch so verblieb es nach monatelangem Stehen im flüssigen Zustande, erstarrte aber auf Zusatz eines Krystallfragments derselben Substanz sofort zu einem Krystallbrei, welcher sich — nachdem er auf Porzellan getrocknet war — ohne Schwierigkeit durch Krystallisation aus kochendem Ligroin in silberweisse, flache Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 58° verwandeln liess.

Dieses hydrirte Naphtol zeigte sich identisch mit demjenigen, welches bei der Reduction von β-Naphtol — neben dem alicyclischen — gewonnen wird und den Gegenstand der folgenden Mittheilung bildet.