

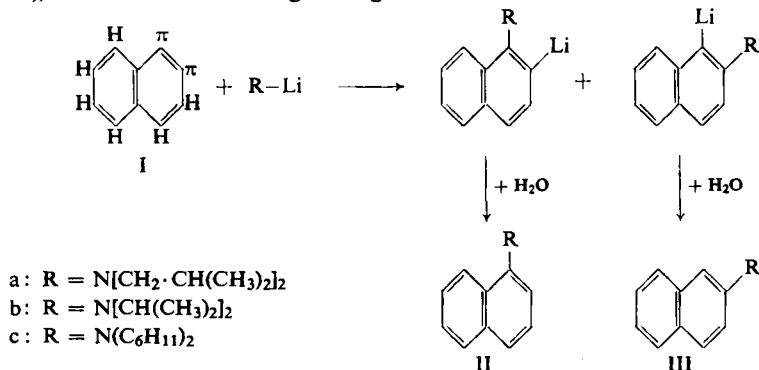
ROLF HUISGEN und LUDWIG ZIRNGIBL¹⁾Nucleophile aromatische Substitutionen, VII²⁾**Sterische und elektronische Faktoren bei der Basen-Addition an 1.2-Naphthin**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Juli 1958)

Der *peri*-Wasserstoff des Naphthalinsystems sollte die Addition von Basen an die Position 1 des 1.2-Naphthins behindern. Dennoch zeigt das Verhältnis der beiden Additionsrichtungen eine *ungewöhnliche Konstanz*, selbst wenn man Basen recht unterschiedlichen Raumanpruchs anlagert. Erst mit dem sehr sperrigen Lithium-diisopropylamid und dem -dicyclohexylamid tritt eine Abweichung im erwarteten Sinne auf. *Sterische Faktoren* sind somit bei den normalen Additionen von *untergeordneter Bedeutung*.

Die Anlagerung von Basen an 1.2-Naphthin (I) vermag sich in zwei Richtungen zu vollziehen. Da die Addition eines sperrigen Anions in der Position 1 der *sterischen Behinderung durch den peri-Wasserstoff* unterliegen sollte, erschien I als Modellsystem für die Abgrenzung sterischer und polarer Faktoren bei der Basen-Addition geeignet. Angesichts des unterschiedlichen Raumanpruchs des in *n*-Butyl-, Phenyl- und tert. Butyl-lithium vorgebildeten Carbanions empfanden wir es als überraschend, daß die beiden zu II und III führenden, konkurrierenden Additionen im konstanten Verhältnis 34:66% genutzt wurden³⁾. Der Schluß, daß am Zustandekommen dieses Verhältnisses sterische Faktoren nicht beteiligt sind, war naheliegend. Mit einer *sehr schwachen*, das bedeutet aber *recht langen Bindung* des Basen-Anions an den Arin-Kohlenstoff im Übergangszustand der Basen-Anlagerung versuchten wir, dem Fehlen eines „Orthoeffekts“ Rechnung zu tragen.



1) Dissertat. L. ZIRNGIBL, Universität München 1957.

2) VI. Mittel.: R. HUISGEN, J. SAUER und A. HAUSER, Chem. Ber. 91, 2366 [1958].

3) R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. 91, 1438 [1958].

In entsprechender Weise prüften wir das Verhalten des 1.2-Naphthins gegenüber den *N-Lithium-Derivaten sekundärer Amine*. Dem gleichen basischen Agens, das der Freisetzung von I aus 1-Chlor-naphthalin dient, stehen anschließend die beiden Additionsmöglichkeiten zu II und III offen. Die früher ausgearbeitete Methodik⁴⁾ verbürgte einen glatten Ablauf der Substitution mit den Lithiumamiden: In die siedende ätherische Lösung von 50 mMol 1-Chlor-naphthalin und 200 mMol sekundärem Amin läßt man innerhalb 6 Stdn. die Ätherlösung von 75 mMol Phenyllithium eintropfen. Nach weiterem Rückflußkochen, dessen Dauer von der Reaktionsgeschwindigkeit des Amids bei der Erzeugung von I abhängt, wird hydrolysiert; nach der Hochvakuumdestillation werden die basischen Reaktionsprodukte der quantitativen Infrarotanalyse unterworfen.

Die Verhältnisse, mit denen gemäß Tab. 1 das 1.2-Naphthin das Piperidid- und das Diäthylamid-Anion in den Positionen 1 und 2 aufnimmt, rahmen das mit lithiumorganischen Verbindungen gefundene Verhältnis 34:66 von beiden Seiten her ein. Für die Unterschiede der genannten Lithiumamide kann nicht deren verschiedener Raumanspruch verantwortlich sein, da das Lithium-diäthylamid sogar mehr vom 1-Naphthyl-Isomeren liefert. Vom basischen Stickstoff als α -Position aus begegnet uns im Lithiumdiisobutylamid eine γ -Verzweigung; mit 36% 1-Diisobutylamino-naphthalin und

Tab. 1. Reaktion der Lithium-dialkylamide mit 1-Chlor-naphthalin in siedendem Äther (Fehlergrenze der IR-Analyse $\pm 2\%$)

Li-NR ₂	Reaktionszeit in Stdn.	IR-Analyse der Isomeren C ₁₀ H ₇ -NR ₂		
		Reinausb. in % d. Th.	Proz. Verhältnis II : III	
Lithium-piperidid ⁵⁾	9	91	31.5	68.5
Lithium-diäthylamid ⁵⁾	9	74	39.5	61.5
Lithium-diisobutylamid	10	53	36	64
Lithium-diisopropylamid	19	46	13	87
Lithium-diisopropylamid	21	41	13.5	86.5
Lithium-dicyclohexylamid	20	59	8	92
Lithium-dicyclohexylamid	13	53	6	94

64% des 2-Isomeren liegt auch hier die Proportion ganz im üblichen Rahmen. Erst bei den β -verzweigten, sehr stark raumbeanspruchenden Lithium-amiden, dem Diisopropyl- und dem Dicyclohexylamid, stoßen wir auf erhebliche Abweichungen im Sinne einer bevorzugten Verankerung des Amid-Anions in der Position 2 des Naphthins. *Hier macht sich zum ersten Mal die sterische Behinderung der Addition in 1-Stellung bemerkbar*. Eine andere Erklärung kommt wohl kaum in Frage; da das Ausmaß der nucleophilen Substitution „unter Umlagerung“ hier größer ist als üblich, scheidet die Beteiligung des Additions-Abspaltungsmechanismus an der Substitution, im System 1-Fluor-naphthalin + Lithium-piperidid beobachtet⁵⁾, aus der Diskussion aus.

Die Darstellung der für die IR-Analyse benötigten reinen tertiären Amine bedarf kurzer Erörterung. Die Reaktion der Halogen-naphthaline mit freien sek. Aminen vollzieht sich

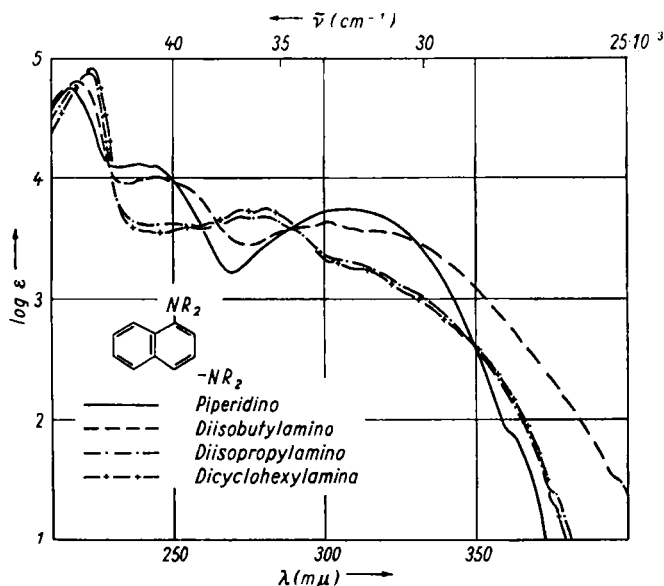
⁴⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **91**, 1453 [1958].

⁵⁾ J. SAUER, R. HUISGEN und A. HAUSER, Chem. Ber. **91**, 1461 [1958].

bei 250° ohne Umlagerung⁶), folgt also dem *additiven Weg* der nucleophilen Substitution. Schon bei der Bereitung der reinen Piperidino- und Diäthylamino-naphthaline erwies sich die Alkylierung der Naphthylamine der Arylierung des sek. Amins überlegen⁵). Bei den sperriger gebauten Dialkylaminen versagt die thermische Reaktion mit den Brom-naphthalinen vollständig. Aber auch die Naphthylamin-Alkylierung findet hier eine Grenze. Gelingt die Isobutylierung noch eben mit dem Phosphorsäure-triester⁷), so sind bei der Einführung zweier Isopropyl- oder Cyclohexylreste die üblichen Alkylierungsmethoden ohne Erfolg.

Hier zeigt sich die *Überlegenheit des Arins* als Arylierungsmittel. Die Diisopropyl- und Dicyclohexylamino-Aromaten dürften kaum auf einem anderen Weg zugänglich sein. Einzig im Phenyl-Kation liegt ein noch stärkeres Arylierungsmittel vor; die Eigenschaften des Aryl-diazonium-Ions als Generator beschränken allerdings die Anwendung. Die anfallenden Gemische von Naphthyl-(1)- und -(2)-Isomeren können an der Aluminiumoxydsäule getrennt werden.

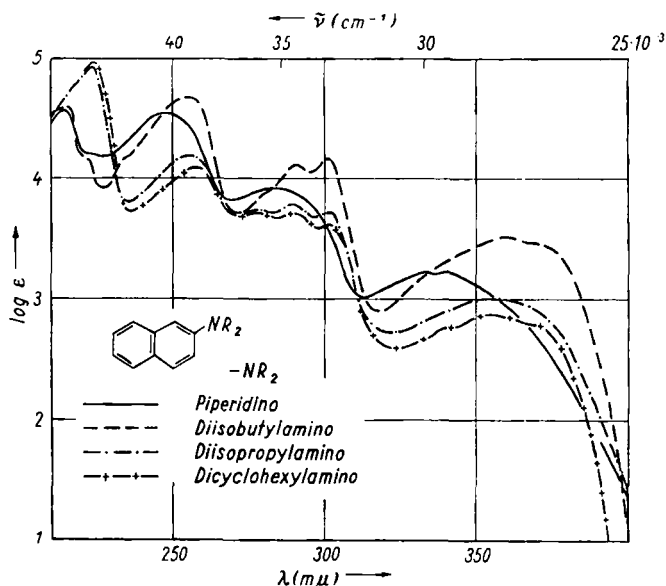
Die charakteristischen Unterschiede der 1- und 2-Amino-naphthaline in der Lichtabsorption (Abbild. 1 und 2) ermöglichen eine zweifelsfreie Konstitutionszuordnung;



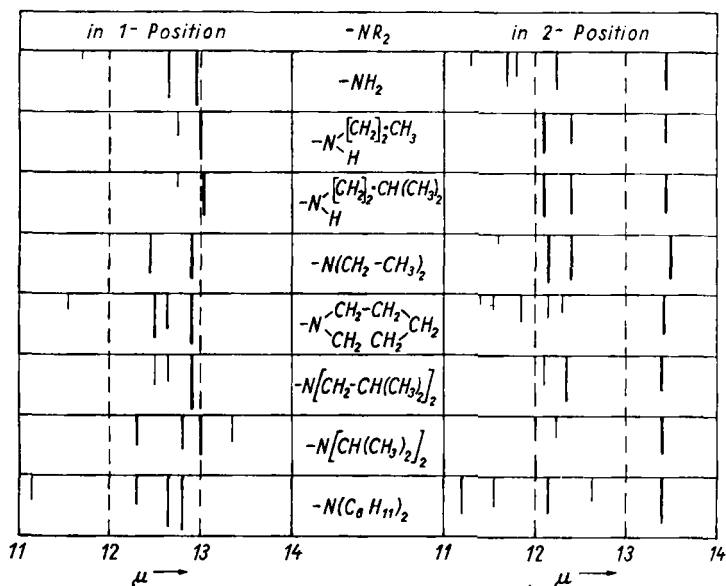
Abbild. 1. UV-Absorption von tert. Aminen der Naphthyl-(1)-Reihe in Äthanol

das Maximum bei 250–260 $\text{m}\mu$ ist für die Naphthyl-(2)-Reihe besonders typisch. Die Abweichungen bei den Diisopropylamino- und Dicyclohexylamino-Verbindungen sind wohl auf eine Störung der Koplanarität zurückzuführen, die in der Naphthyl-(1)-Reihe recht stark ausgeprägt ist. Auch die CH-Wagging-Schwingungen bieten ein wertvolles Diagnostikum, wie das Strichdiagramm der IR-Spektren in Abbild. 3 lehrt.

Unser Bemühen, mit den *N*-Lithiumverbindungen des Ammoniaks und der primären Amine analoge nucleophile Substitutionen auszuführen, begegnete Löslichkeits-



Abbild. 2. UV-Absorption von tert. Aminen der Naphthyl-(2)-Reihe in Äthanol



Abbild. 3. Strichdiagramm der CH-Wagging-Schwingungen in den IR-Spektren der Naphthyl-(1)- und -(2)-amine und *N*-substituierter Abkömmlinge

⁶⁾ E. LELLMANN und M. BÜTTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1383 [1890]; K. R. BROWER und E. AMSTUTZ, J. org. Chemistry **18**, 1075 [1953].

⁷⁾ J. H. BILLMAN, A. RADIKE und B. W. MUNDY, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2977 [1942]; D. G. THOMAS, J. H. BILLMAN und C. E. DAVIS, ebenda **68**, 895 [1946].

schwierigkeiten. Mit dem in siedendem Äther unlöslichen *Lithium-amid* kann auch nach langer Reaktionszeit aus 1-Chlor-naphthalin kein basisches Produkt erhalten werden. Das *Lithium-isoamylamid* erweist sich zwar als eben ausreichend löslich; jedoch zeigen die Resultate der Tab. 2 in Ausbeute und Isomerenverhältnis Unregelmäßigkeiten, die auf Folgereaktionen des gebildeten sek. Amins schließen lassen. Die *N*-Isoamyl-naphthylamine als primäre Reaktionsprodukte sind *stärker sauer* als Isoamylamin selbst und dürften wohl als Lithiumderivate in die Basen-Addition an 1,2-Naphthin erneut einbezogen werden; mit dieser Vermutung würde das Absinken der Ausbeute an den gewünschten sek. Aminen mit steigender Reaktionszeit eine Erklärung finden. Auch die mangelnde Reproduzierbarkeit der Isomerenverhältnisse wird mit der unterschiedlichen Geschwindigkeit der beiden Isoamyl-naphthylamine in der Folgereaktion verständlich.

Tab. 2. Reaktion des 1-Chlor-naphthalins mit Lithium-isoamylamid in siedendem Äther

Äquivalente Li-NHC ₅ H ₁₁	Äquivalente H ₂ NC ₅ H ₁₁	Reakt.-Zeit in Stdn.	IR-Analyse der C ₁₀ H ₇ -NHC ₅ H ₁₁		
			Reinausbeute in % d. Th.	Proz. Verhältnis II	: III
1.5	2.5	10	20	51	49
2.0	10	60	6.4	27	73
2.4	1.6	106	8.0	21	79

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für die Unterstützung der Arbeit. Fr. ISOLDE ZIEGLER schulden wir für die Aufnahmen der UV- und IR-Spektren, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die freundliche Überlassung einiger Amine Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Chlor-naphthalin und Lithium-diisobutylamid

Im 500-ccm-Dreihalskolben ließen wir in die Lösung von 25.8 g *Diisobutylamin* (Sdp. 134 bis 137°, über Lithiumhydrid entwässert) (200 mMol) und 8.13 g *1-Chlor-naphthalin* in 200 ccm absol. Äther unter Rühren und Rückflußkochen 75 mMol *Phenyl-lithium* in 150 ccm Äther innerhalb von 6 Stdn. einfließen. Die olivgrüne Lösung wurde nach weiterem 4stdg. Sieden noch 13 Stdn. bei Raumtemp. gehalten und dann hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation der Basenfraktion einen Vorlauf von 16.9 g *Diisobutylamin* und anschließend 7.37 g eines gelben Öls vom Sdp._{0,005} 110–130°, einer 58-proz. Rohausbeute an *Diisobutylamino-naphthalinen* entsprechend; ein analoger Versuch mit *1-Fluor-naphthalin* lieferte sogar 69% d. Th. Rohprodukt. Beim längeren Stehenlassen kristallisierte ein Teil des 2-Isomeren aus.

Der quantitativen IR-Analyse dienten die Banden bei 12.89 μ für 1-Diisobutylamino-naphthalin und bei 13.40 μ für das 2-Isomere. Die Messung der Extinktion erfolgte in 2-proz. Cyclohexanlösung mit der Steinsalzoptik des Perkin-Elmer, Modell 21; Schichtdicke 0.1 mm in der Fixküvette; Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang. Der Vergleich mit den Spektren künstlicher Mischungen der reinen Isomeren zeigte, daß 348.8 mg des durch Schmelzen homogenisierten Rohprodukts 116 \pm 1.5 mg des 1-Amins und 206 \pm 2.5 mg des 2-Amins enthielten.

N,N-Diisobutyl-naphthyl-(1)-amin (IIa)

Die Darstellung des *Triisobutyl-phosphats* folgte der der *n-Butylverbindung*⁸⁾; die farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 76–82° und n_D^{25} 1.4190 wurde zu 60 % d. Th. erhalten. Nach der Methode von BILLMAN⁷⁾ wurden 54 g *Triisobutyl-phosphat* mit 28.6 g *a-Naphthylamin* 7 Stdn. im 220°-Ölbad rückflußgekocht. Nach 2stdg. Verseifung mit 24 g NaOH in 180 ccm Wasser wurde in Wasser eingegossen und ausgeäthert. Primäres und sekundäres Amin wurden mittels Acetanhydrids abgetrennt. Das tert. Amin ging bei 100–130°/0.007 Torr als gelbes Öl über und lieferte mit alkoholischer Pikrinsäure 4.79 g eines in moosartigen Drusen kristallisierenden *Pikrats* vom Schmp. 159.5–160°. Das daraus freigesetzte Amin destillierte aus dem Mikrokölbchen bei 105–115° (Badtemp.)/0.005 Torr und zeigte n_D^{20} 1.5615. Ausb. 2.29 g blaßgelbes Öl (5 % d. Th.).

C₁₈H₂₅N (255.4) Ber. C 84.65 H 9.87 Gef. C 84.33 H 9.57

N,N-Diisobutyl-naphthyl-(2)-amin (IIIa)

Aus 21.5 g *β-Naphthylamin* wurden nach Alkylierung wie oben 3.90 g tertiäres Amin (11 % d. Th.) vom Sdp._{0,005} 105–125° und Rohschmp. 60–68° erhalten. Umlösen aus Methanol führte zu farblosen Stäbchen vom Schmp. 75.3–76.3°.

C₁₈H₂₅N (255.4) Ber. C 84.65 H 9.87 Gef. C 84.85 H 9.69

Das gleiche Produkt entstand auch analog⁹⁾ aus *β-Naphthol* und *Diisobutylamin* im Rohr bei 260° in 8 % Rohausbeute. Größere Mengen konnten schließlich aus dem kristallin erstarrten Reaktionsprodukt aus *1-Fluor-naphthalin* und *Lithium-diisobutylamid* durch Abpressen des flüssigen Isomeren gewonnen werden.

1-Chlor-naphthalin und Lithium-diisopropylamid

Wie S. 2379 wurde durch langsames Zutropfen von 75 mMol *Phenyl-lithium* zu 200 mMol *Diisopropylamin* (Sdp. 81–82°) und 50 mMol *Chlor-naphthalin* das nucleophile Agens erzeugt. Nach weiterem 13stdg. Rückflußkochen und 25 Stdn. bei Raumtemp. wurde hydrolysiert. Die IR-Analyse des Neutralanteils zeigte 3 % zurückgewonnenes *1-Chlor-naphthalin* und 7 % *Naphthalin* an. Nach Abziehen des überschüssigen *Diisopropylamins* lieferte die Destillation des Basenanteils bei 155–170°/10 Torr 5.08 g der isomeren tertiären Amine als blaßgelbes Öl.

Die IR-Analyse zeigte, daß das Rohprodukt nur wenig Verunreinigungen enthielt. Die Gehaltsbestimmung an den Reinsomeren wurde wie oben ausgeführt, wobei sich die Banden bei 12.90 μ und 13.47 μ als ausreichend spezifisch für *1-* bzw. *2-Diisopropylamino-naphthalin* erwiesen. 100.4 mg Rohbase bestanden aus 12.5 \pm 0.2 mg des α -*Naphthylamin-Derivats* und 86.3 \pm 0.7 mg des β -Isomeren. Die Konzentrationen wurden aus den Extinktionen künstlicher Mischungen linear interpoliert.

Nach dem Fehlschlagen der Alkylierungsversuche des *1-* und *2-Naphthylamins* mit *Triisopropyl-phosphat* (Sdp.₉ 94.5–95°) trennten wir das oben anfallende Isomerengemisch durch Chromatographie. 4.03 g Rohbasen wurden in 20 ccm *Petroläther* (40–50°) an einer *Aluminiumoxydsäule* (standard. nach BROCKMANN) 5 \times 75 cm aufgezogen und mit dem gleichen Solvens bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1900 ccm/Stde. entwickelt und eluiert. Im Eluat, in 24 Fraktionen zu je 250 ccm gesammelt, ließ sich eine befriedigende Trennung nachweisen. Die Frakt. 6 enthielt mit 213 mg das Maximum der ersten Komponente; nach

⁸⁾ G. R. DUTTON und C. R. NOLLER, *Org. Syntheses Coll. Vol. II*, 109.

⁹⁾ J. ABEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 3106 [1895]; W. ROITH ebenda **29**, 1175 [1896].

einem Minimum von 3.3 mg in der Frakt. 12 folgte das zweite Isomere mit einem Maximum von 245 mg in der Fraktion 20.

Die bessere Koplanarität der 2-substituierten Naphthalinabkömmlinge ließ hier eine stärkere Adsorption erwarten als für Naphthalin-(1)-Derivate mit dem behindernden *peri*-Wasserstoff. Für Phenyl- und Cyclohexenyl-naphthaline wurde dies bei der Adsorption an Silikagel bereits nachgewiesen¹⁰⁾. Auch hier handelte es sich bei dem aus den Eluaten 6–9 isolierten blaßgelben Öl vom Sdp._{0.01} 90–95° (0.49 g) um das *N,N*-Diisopropyl-naphthyl-(1)-amin (*IIb*), wie die Spektren bewiesen. Kein Pikrat.

C₁₆H₂₁N (227.3) Ber. C 84.52 H 9.32 N 6.16 Gef. C 83.97 H 9.15 N 6.41

Aus den Eluaten 14–24 wurde das *N,N*-Diisopropyl-naphthyl-(2)-amin (*IIIb*) erhalten und über das bei 183–184° schmelzende Pikrat (1.38 g) gereinigt. Aus dem Mikrokölbchen ging das tert. Amin bei 95–110° (Badtemp.)/0.01 Torr über.

C₁₆H₂₁N (227.3) Ber. C 84.52 H 9.32 N 6.16 Gef. C 84.12 H 9.30 N 6.58

1-Chlor-naphthalin und Lithium-dicyclohexylamid

Die Reaktion wurde mit 50 mMol *Chlor-naphthalin* und 200 mMol *Dicyclohexylamin* vom Sdp.₁₃ 125–127° (Rückflußkochen über Lithiumhydrid) wie oben ausgeführt. Im ersten der in Tab. 1 aufgenommenen Versuche blieb die Reaktionsmischung, aus der sich nach 20stdg. Rückflußkochen ein farbloser Niederschlag ausgeschieden hatte, noch 26 Stdn. unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen. Die Trennung der basischen und neutralen Produkte wurde mit 4*n* H₂SO₄ unbeschadet der Abscheidung des Dicyclohexylamin-sulfats ausgeführt. Im Neutralanteil wurden mit IR-Analyse je 3.1 mMol 1-Chlor-naphthalin und Naphthalin nachgewiesen. Die Fraktion der Dicyclohexylamino-naphthaline (9.25 g) ging bei 170–200°/0.01 Torr über und erstarrte glasig.

Meßbanden der quantitativen IR-Analyse: 12.82μ für das 1- und 13.40μ für das 2-Dicyclohexylamino-naphthalin. Der Vergleich mit Testmischungen ergab, daß 101.5 mg des Gemischs 8.0 ± 0.4 mg des 1- und 91.4 ± 1.0 mg des 2-Isomeren enthielten.

Auch hier waren die Versuche zur Einführung zweier Cyclohexylreste in die Naphthylamine ohne Erfolg. Aus der alkoholischen Lösung des obigen Isomere ngemischs kristallisierte schließlich das *N,N*-Dicyclohexyl-naphthyl-(2)-amin (*IIIc*) in farblosen, verfilzten Nadeln mit Schmp. 59.5–60.2°.

C₂₂H₂₉N (307.5) Ber. C 85.94 H 9.50 Gef. C 85.79 H 9.51

Das aus der Mutterlauge erhaltene, am zweiten Isomeren angereicherte Gemisch wurde, wie oben für die Diisopropylamino-Verbindungen beschrieben, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Eluate 7–11 ergaben das *N,N*-Dicyclohexyl-naphthyl-(1)-amin (*IIc*) als blaßgelbes Öl. Das Pikrat kristallisierte aus Äthanol in großen gelben Nadeln, die nach Sintern gegen 182° bei 192–193° (Zers.) schmolzen.

C₂₈H₃₂N₄O₇ (536.6) Ber. C 62.67 H 6.01 Gef. C 62.84 H 6.10

Das freie Amin *IIc* ging bei 145–155° (Badtemp.)/0.001 Torr im Mikrokölbchen über und zeigte keine Kristallisationsneigung.

C₂₂H₂₉N (307.5) Ber. C 85.94 H 9.50 N 4.56 Gef. C 85.83 H 9.35 N 4.93

1-Chlor-naphthalin und Lithium-isoamylamid

Der erste Versuch der Tab. 2 wurde mit den gleichen Mengenverhältnissen wie die vorstehend beschriebenen ausgeführt. Nach Zutropfen des Phenyl-lithiums wurde noch 4 Stdn.

¹⁰⁾ L. H. KLEMM, D. REED und C. D. LIND, J. org. Chemistry **22**, 739 [1957].

gekocht; nach 13 Stdn. bei Raumtemp. hydrolysierten wir die klare, himbeerrote Lösung. Bei 120–130°/0.03 Torr ging das Gemisch der stellungsisomeren *N-Isoamyl-naphthylamine* über (2.52 g).

Die Banden bei 13.03 μ und 13.44 μ erwiesen sich für die quantitative IR-Analyse des 1- bzw. 2-Naphthyl-Isomeren geeignet. In 249.5 mg Rohbase waren 107 ± 1.5 mg des 1- und 102 ± 1.2 mg des 2-Naphthylamin-Abkömmlings nachweisbar.

N-Isoamyl-naphthyl-(1)-amin

10.3 g *1-Isovaleramido-naphthalin*¹¹⁾ wurden mit 75 mMol Lithiumaluminiumhydrid und 150 ccm siedendem Äther aus der Hülse extrahiert und nach 36stdg. Rückflußkochen hydrolysiert. Nach Abtrennen der Ätherphase wurde das Aluminiumhydroxyd nach Absaugen und Trocknen mit Äther ausgezogen. Bei 130–140°/0.02 Torr gingen 7.02 g des sekundären Amins (73 % d. Th.) als blaßgelbes Öl über. Weder Pikrat, noch Oxalat oder Hydrochlorid konnten kristallisiert erhalten werden. n_D^{25} 1.6006.

$C_{15}H_{19}N$ (213.3) Ber. C 84.45 H 8.98 Gef. C 84.53 H 8.84

N-Isoamyl-naphthyl-(2)-amin

Aus β -Naphthylamin und 3.7 Äquivv. *Isovaleriansäure* wurde nach 5stdg. Rückflußkochen das 2-*Isovaleramido-naphthalin* erhalten, das aus Benzol in verwachsenen Spießen vom Schmp. 141.5–142° kam.

$C_{15}H_{17}NO$ (227.3) Ber. C 79.25 H 7.54 Gef. C 79.10 H 7.39

Nach der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde das sekundäre Amin als Hydrochlorid isoliert und durch Hülsenextraktion mittels alkohol. Salzsäure gereinigt (77 % d. Th.). Das freie *N-Isoamyl- β -naphthylamin* zeigte Sdp._{0.005} 129–135° und n_D^{25} 1.6085.

$C_{15}H_{19}N$ (213.3) Ber. C 84.45 H 8.98 Gef. C 83.92 H 8.83

¹¹⁾ H. W. UNDERWOOD und J. C. GALE, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2117 [1934].