

Farbreaktionen des Pikrates: mit Cer(IV)-sulfat: sehr unbeständige, intensive Carminfärbung (7,5 RP 4/10), gelbbraun verblassend;
 mit konz. Salpetersäure: intensives, beständiges Carminrot (7,5 RP 3/10).
 Curare-Wirksamkeit des Chlorids: HD \sim 3 mg/kg; DML \sim 5 mg/kg.
 Es handelt sich um ein Indolinderivat das vorläufig als Indolin FD bezeichnet wird.

Zusammenfassung.

Aus dem Calebassen-alkaloid Fluorocurin $C_{20}H_{25}O_2N_2^{\oplus}$, einem Indoxylderivat, wurde durch Reduktion mit $NaBH_4$ Hydro-fluorocurin $C_{20}H_{27}O_2N_2^{\oplus}$ erhalten, welches durch Säuren sehr leicht in das Indolderivat Mavacurin $C_{20}H_{25}ON_2^{\oplus}$ übergeht. Mavacurin, ein Calebassen-alkaloid, haben wir auch in Rinde von *Strychnos toxifera* gefunden. Die Überführung von Fluorocurin in Mavacurin gelang auch direkt durch Reduktion ersterer Verbindung mit Zink und Schwefelsäure. Durch thermische Spaltung wurde Fluorocurin in Norfluorocurin $C_{19}H_{22}O_2N_2$ übergeführt; letzteres lässt sich durch Reduktion mit $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$ in Norhydro-fluorocurin $C_{19}H_{24}O_2N_2$ verwandeln, das seinerseits durch Methylierung in Hydro-fluorocurin $C_{20}H_{27}O_2N_2^{\oplus}$ und durch H-Ionen in Normavacurin $C_{19}H_{22}ON_2$ übergeht. Methylierung des Normavacurins liefert Mavacurin.

Schliesslich wurden noch einige andere Derivate der genannten Verbindung dargestellt wie Acetylfluorocurin und Dihydro-norfluorocurin. Die genetischen Zusammenhänge zwischen Fluorocurin und Mavacurin werden diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

68. Über die Hydrogenolyse von α - und β -Menaphtylamin-Derivaten.

4. Mitteilung über Hydrogenolyse¹⁾

von H. Dahn, P. Zoller und U. Solms.

(25. I. 54.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir festgestellt, dass bei der katalytischen Hydrogenolyse benzylähnlicher Gruppen die folgende Reihe steigender Leichtigkeit der Abspaltung zu beobachten ist: Methyl < Benzyl < p-Phenylbenzyl < Benzhydryl < Fluorenyl < α , β -Menaphtyl. Diese Reihe war durch Vergleich jeder der obigen Gruppen mit allen anderen gewonnen worden, wobei nur die Stellung von α - zu β -Menaphtyl unsicher war. Ein erster Hinweis hierauf ergab sich daraus, dass α -Menaphtyl und Fluorenyl im Verhältnis 60:40, β -Menaphtyl und Fluorenyl im Verhältnis 55:45 abgespalten wurden, was

¹⁾ 3. Mitt.: H. Dahn, U. Solms & P. Zoller, Helv. **35**, 2117 (1952).

auf eine etwas leichtere Abspaltbarkeit der α -Menaphtylgruppe deutete. Da ein Vergleich dieser beiden Gruppen aus theoretischen Gründen interessant erschien, haben wir ihr Verhalten bei der konkurrierenden Hydrogenolyse geprüft.

Wir hydrierten die folgenden vier tertiären Amine:

Methyl- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (I)

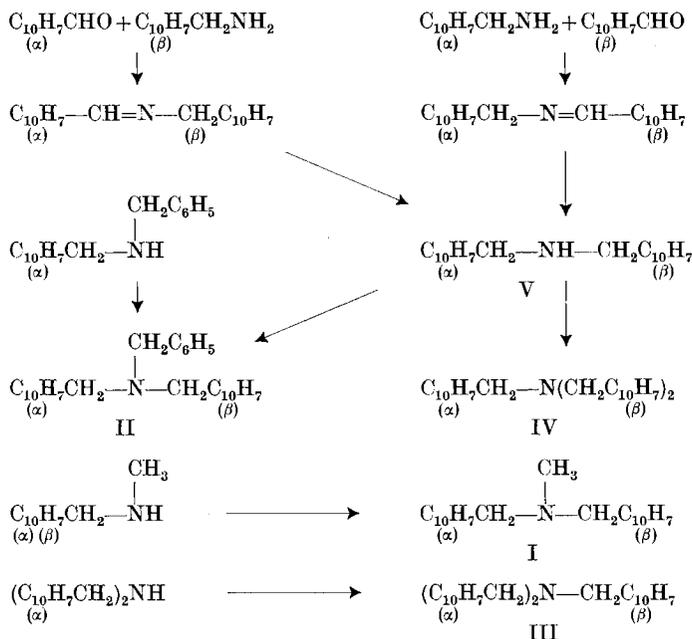
Benzyl- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (II)

Di- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (III)

α -Menaphtyl-di- β -menaphtylamin (IV)

sowie das sekundäre Amin α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V).

Die Herstellung der Verbindungen ergibt sich aus dem Formelschema.



Wie auf Grund eines Versuches von *Baltzly & Buck*¹⁾ zu erwarten war, führten die Hydrierungen in allen fünf Fällen zu Gemischen. Die UV.-Spektrometrie, mit deren Hilfe wir in früheren Fällen analoge Hydrolysegemische analysieren konnten, versagte im vorliegenden Fall, da α - und β -Methyl-naphtalin praktisch identische Absorptionsspektren im UV. zeigen.

In orientierenden Versuchen wurde daher die präparative Auftrennung des Aminteils der Hydrierungsgemische unternommen. Bei der Hydrierung von α , β -Dimenaphtylamin (V) entstand ein Gemisch von primären Basen, aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation

¹⁾ *R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. 65, 1984 (1943).*

ca. 41 % β -Menaphtylamin und 17 % α -Menaphtylamin isolieren liessen, was möglicherweise auf überwiegende Abspaltung der α -Gruppe deutet. Komplizierter waren die Ergebnisse bei den tertiären Aminen I–IV. Bei I schien die Abspaltung der α -Menaphtylgruppe schwach zu überwiegen, bei II war die Schätzung durch eine grosse Mischfraktion bereits verunmöglicht, und bei III und IV trat als weitere Komplikation hinzu, dass diese Basen infolge geringer Löslichkeit so langsam hydriert wurden, dass die anschliessende Spaltung des sekundären zum primären Amin, die normalerweise sehr viel langsamer verläuft als die Hydrogenolyse des tertiären Amins, sich bemerkbar machte und die Resultate trübte¹).

Den gewünschten Aufschluss brachte schliesslich die Infrarot-Spektroskopie des aus Methyl- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (I) hydrogenolytisch erhaltenen Gemisches von α - und β -Methylnaphtalin²). Die Kohlenwasserstoffe zeigen in der Gegend von 11 bis 15 μ deutliche Unterschiede im Absorptionsspektrum (Fig. 1). Beim Vergleich der Absorptionsspektren von Mischungen bekannten Gehaltes aus

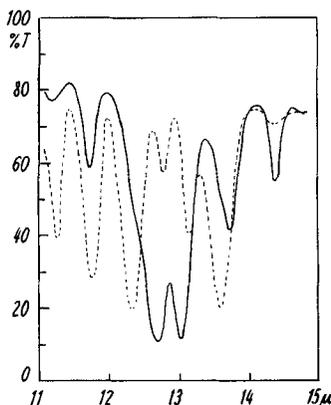
Infrarot-Absorptionsspektren³).

Fig. 1.

— α -Methylnaphtalin.
 - - - β -Methylnaphtalin.

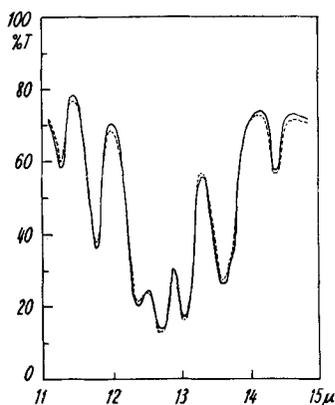


Fig. 2.

— Gemisch von α - und β -Methylnaphtalin aus der Hydrogenolyse von I.
 - - - Synthetisches Gemisch von 70% α - und 30% β -Methylnaphtalin.

¹) Die Einzelheiten der Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man, wie unten für die tertiären Amine gezeigt wird, annimmt, dass Stoffe mit α -Menaphtylgruppe langsamer hydriert werden als solche mit β . Vgl. Diss. P. Zoller, Basel 1952.

²) Vgl. E. E. Vago, E. M. Tanner & K. C. Bryant, J. Inst. Petrol. **35**, 293 (1949); C. A. **43**, 6512 (1949).

³) Aufgenommen mit einem von R. Zbinden an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel gebauten Zweistrahl-Spektrographen mit NaCl-Optik; Schichtdicke ca. 0,05 mm. Vgl. R. Zbinden, E. Baldinger & E. Ganz, Helv. phys. Acta **22**, 411 (1949); R. Zbinden & E. Baldinger, ibid. **26**, 111 (1953).

authentischem α - und β -Methylnaphtalin mit der Analysenmischung zeigte sich die beste Übereinstimmung mit der Mischung aus 70% α - und 30% β -Methylnaphtalin (Fig. 2). Wir schliessen daraus, dass α -Menaphtyl leichter abgespalten wird als β , und zwar etwa im Verhältnis 70:30; dieser Befund ist mit den oben mitgeteilten qualitativen Resultaten im Einklang.

Hydrogenolysengeschwindigkeiten.

Bereits früher¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei der Hydrogenolyse („Hydrogenolysengeschwindigkeit“) mit der Abspaltungsleichtigkeit einer Gruppe durchaus nicht parallel geht; die Geschwindigkeit wird offenbar nicht in der Spaltungsreaktion, sondern in anderen Reaktionsstufen (z. B. Adsorption) bestimmt. Um hierzu weiteres Material zu sammeln, verglichen wir die Hydrogenolysengeschwindigkeiten von Dimethyl-menaphtylamin, Methyl-di-menaphtylamin und Tri-menaphtylamin in der α - und β -Reihe. Die erwarteten Hydrogenolysenprodukte wurden jeweils isoliert (siehe Tab. 2, Exp. Teil). Die beiden Tri-menaphtylamine waren in Alkohol so schwer löslich, dass die Hydrogenolysen in Eisessig durchgeführt werden mussten; sie verliefen daraufhin rascher, waren jedoch von Kernhydrierungen begleitet.

In vielen Fällen verliefen die Hydrierungskurven (H_2 -Aufnahme/Zeit) über weite Strecken gerade²⁾, ein Zeichen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Aminmenge unabhängig war und nur noch von der Katalysatormenge bestimmt wurde, wie dies auch früher beobachtet worden war³⁾. Um zu wenigstens grob vergleichbaren Geschwindigkeitswerten zu kommen, rechneten wir die gefundenen Halbwertszeiten auf gleiches Verhältnis Katalysator/Substrat um. Die so gewonnenen Werte sind mit einigen aus früheren Hydrierungen¹⁾ stammenden Resultaten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Halbwertszeiten (in Std.) der Hydrogenolysen tertiärer α - und β -Menaphtylamine in Alkohol (umgerechnet auf 100 mg 10-proz. Pd-C/mMol Amin).

	α -Menaphtyl	β -Menaphtyl
Dimethyl-menaphtylamin	26	25
Methyl-benzyl-menaphtylamin	4	3
Methyl-di-menaphtylamin	6	4
Dibenzyl-menaphtylamin	13	5
Benzyl-di-menaphtylamin	8	10
Methyl-benzhydryl-menaphtylamin	0,7	0,6
Methyl-fluorenyl-menaphtylamin	5	7

¹⁾ H. Dahn, U. Solms & P. Zoller, Helv. **35**, 2117 (1952).

²⁾ Kurven siehe Diss. P. Zoller, Basel 1952.

³⁾ H. Dahn & U. Solms, Helv. **35**, 1162 (1952).

Wenn auch bei der bekannten Schwierigkeit, Hydrierungen exakt zu reproduzieren, die Unterschiede bei einem einzelnen Zahlenpaar kaum als signifikant anzusprechen sind, so liefert die Zusammenstellung doch den Eindruck, dass die β -Menaphtylgruppe die Hydrogenolyse rascher verlaufen lässt als die α -Gruppe.

Es wäre indessen vorschnell, die Geschwindigkeitsunterschiede allein mit den verschiedenen sterischen Erfordernissen der beiden Gruppen erklären zu wollen. Dagegen spricht z. B. die auffällige Beobachtung, dass die Dimethyl-menaphtylamine trotz geringer Raumbeanspruchung der Methylgruppen besonders langsam hydriert werden; das gleiche findet sich auch beim Dimethylbenzylamin¹⁾. Es besteht vielleicht ein Zusammenhang damit, dass die Hydrolysegeschwindigkeiten vom quartären zum primären Amin ausserordentlich stark abnehmen. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass die geschwindigkeitsbestimmende Fixierung der Aminmolekel am Katalysator durch die aromatischen Kerne bewirkt wird. Dagegen stellten *Baltzly & Russell*²⁾ fest, dass Substituenten in α -Stellung der Benzylgruppe die Abspaltung im allgemeinen erschweren; über die relativen Geschwindigkeiten machen sie keine Angaben. — Möglicherweise könnten konkurrierende Hydrogenolysen nicht mit gemischten Aminen, sondern mit Gemischen von Aminen über die Vorgänge am Katalysator Aufschluss geben.

Wir danken der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse im Hochvakuum getrocknet.

α -Naphtal- β -menaphtylamin. β -Menaphtylamin wurde aus β -Naphtonitril durch Hydrieren mit Palladiumkohle in angesäuerter alkoholischer Lösung³⁾ in 95% Ausbeute oder mit LiAlH_4 in 89% Ausbeute hergestellt. Smp. 58°. Sein Tosylderivat wurde durch Schütteln mit Tosylchlorid in Natronlauge bereitet und aus Alkohol umkristallisiert; Smp. 132°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$ Ber. C 69,43 H 5,50% Gef. C 69,70 H 5,29%

Je 5,0 g α -Naphtaldehyd und β -Menaphtylamin wurden in 20 cm³ abs. Alkohol 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Die bei Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden zweimal aus Methanol umkristallisiert. Smp. 92–93°; Ausbeute 9,3 g (95%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ Ber. C 89,45 H 5,80 N 4,74%
Gef. „ 89,42 „ 6,19 „ 4,75%

β -Naphtal- α -menaphtylamin. Je 1,9 g β -Naphtaldehyd⁴⁾ und α -Menaphtylamin wurde in 30 cm³ Alkohol 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die bei Abkühlen ausfallenden Blättchen wurden dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 109°. Ausbeute 3,6 g (99%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ Ber. C 89,45 H 5,80% Gef. C 89,00 H 5,97%

¹⁾ *R. Baltzly*, Am. Soc. **74**, 4586 (1952), benutzte Dimethylbenzylamin als Inhibitor bei Pd-C-Katalyse. Vgl. *H. Dahn & U. Solms*, Helv. **35**, 1162 (1952).

²⁾ *R. Baltzly & P. B. Russell*, Am. Soc. **75**, 5598 (1953).

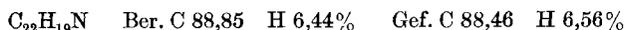
³⁾ *W. Hartung*, Am. Soc. **50**, 3370 (1928).

⁴⁾ *H. Dahn & P. Zoller*, Helv. **35**, 1348 (1952).

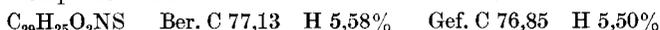
α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V). a) 1,2 g α -Naphtal- β -menaphtylamin wurden in 150 cm³ Äthanol über 0,5 g *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge H₂ kam die Hydrierung zum Stillstand (40 Min.). Nach Filtration wurde mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 184–186°; Ausbeute an Hydrochlorid von V: 1,3 g (96%).

b) 3,6 g β -Naphtal- α -menaphtylamin wurden wie unter a) mit *Raney*-Nickel in Alkohol hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge H₂ kam die Hydrierung zum Stillstand. Dauer 35 Min. Aufarbeitung wie unter a). Ausbeute an Hydrochlorid von V: 3,7 g (92%).

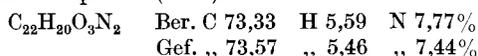
Die *freie Base* wurde in üblicher Weise hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 71°.



Das *Tosylderivat* wurde nach *Schotten-Baumann* hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 133–134°.

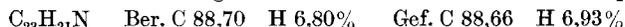


Das *Nitrat* wurde aus alkoholischer Lösung der Base mit HNO₃ gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 219° (Zers.).



Diese Verbindung wurde auch bei einem Versuch, die Nitrosoverbindung von V herzustellen, erhalten, vermutlich weil das verwendete Natriumnitrit nitrat haltig war.

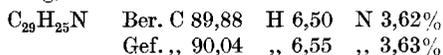
N-Methyl-N- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (I). a) 0,60 g N-Methyl- α -menaphtylamin¹⁾, 0,64 g β -Menaphtylechlorid und 0,25 g Na₂CO₃ wurden in 50 cm³ Alkohol 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren wurde auf 10 cm³ eingengt und durch 3 Tropfen konz. HCl das *Hydrochlorid*²⁾ gefällt. Roh-Smp. 208–217°; Ausbeute 88%. Die *freie Base* wurde in üblicher Weise bereitet und bei 70–80°/0,005 mm an den „kalten Finger“ destilliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. 49–50°³⁾.



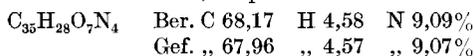
Pikrat: Smp. 140–143°.

b) 1,5 g N-Methyl- β -menaphtylamin, 1,6 g α -Menaphtylechlorid und 1,5 g Na₂CO₃ wurden in 45 cm³ Alkohol 24 Std. unter Rückfluss gekocht, dann heiss filtriert. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von 2 cm³ konz. HCl 1,0 g (33%) Hydrochlorid von I gewonnen, das nach Umkristallisieren aus Alkohol-Äther in Blättchen vom Smp. 237° vorlag.

N-Benzyl-N- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (II). a) 0,70 g α -Menaphtyl- β -menaphtylamin, 0,30 g Benzylchlorid und 0,30 g Na₂CO₃ wurden in 50 cm³ Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren wurde auf 30 cm³ eingengt, worauf 0,80 g II (88%) ausfielen, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 104° schmolzen. In Äther mässig, in Benzol leicht löslich.



Das *Hydrochlorid* konnte zwar aus der ätherischen Lösung durch trockenes HCl-Gas gefällt werden, zerfloss aber alsbald und lieferte nach Umkristallisieren aus abs. Alkohol nur die freie Base zurück. Dagegen konnte das *Pikrat* aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert werden; Smp. 153–155°.



¹⁾ R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. **65**, 1984 (1943); H. Dahn & P. Zoller, Helv. **35**, 1348 (1952).

²⁾ J. v. Braun & K. Moldaenke, B. **56**, 2165 (1923).

³⁾ v. Braun & Moldaenke, l. c., geben Smp. 145° an. Bei der Übereinstimmung aller übrigen Eigenschaften und Derivate vermuten wir einen Druckfehler.

b) N-Benzyl- α -menaphtylamin wurde aus Benzal- α -menaphtylamin¹⁾ oder aus α -Naphthal-benzylamin¹⁾ durch Hydrieren über Palladium-Tierkohle oder Raney-Nickel in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in praktisch quantitativer Ausbeute hergestellt. Zur Reinigung wurde die Base bei 189–192°/10 mm destilliert.

Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung der Base mit HCl-Gas gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 174–176° (aus Alkohol); Doppel-Smp. 163–164°/173–176° (aus Alkohol-Äther).

$C_{18}H_{18}NCl$	Ber. C 76,18	H 6,39	N 4,94%
	Gef. „ 75,93	„ 6,38	„ 4,92%

Das Benzoylderivat wurde nach Schotten-Baumann hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 120°.

$C_{25}H_{21}ON$	Ber. C 85,43	H 6,02	N 3,99%
	Gef. „ 85,61	„ 5,97	„ 3,89%

1,25 g N-Benzyl- α -menaphtylamin, 1,0 g β -Menaphtylchlorid und 0,50 g Na_2CO_3 wurden in 100 cm³ Alkohol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde heiss filtriert, worauf aus dem Filtrat bei Köhlen 1,8 g (92%) tertiäre Base II vom Smp. 102–104° ausfielen. Die Mischprobe bestätigte die Identität mit dem nach a) hergestellten Präparat.

N,N-Di- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (III). 0,70 g Di- α -menaphtylamin²⁾, 0,50 g β -Menaphtylchlorid und 0,50 g Na_2CO_3 wurden in 20 cm³ Benzol 3 Std. unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 143–144°. Ausbeute 1,1 g (89%).

$C_{33}H_{27}N$	Ber. C 90,58	H 6,22	N 3,20%
	Gef. „ 90,39	„ 6,31	„ 2,94%

Das Hydrochlorid konnte zwar aus der trockenen Lösung der Base durch trockenes HCl-Gas gefällt werden, lieferte jedoch beim Umkristallisieren die Base zurück; die Base liess sich auch aus saurer wässriger Lösung bzw. Suspension durch Äther extrahieren. Dagegen liess sich das Pikrat aus alkoholischer Lösung fällen und durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen. Smp. 199–200°.

$C_{39}H_{30}O_7N_4$	Ber. C 70,26	H 4,54	N 8,40%
	Gef. „ 70,13	„ 4,58	„ 8,21%

N,N-Di- β -menaphtyl- α -menaphtylamin (IV). 0,64 g N- α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V), 0,38 g β -Menaphtylchlorid und 0,25 g Na_2CO_3 wurden in 50 cm³ Alkohol und 20 cm³ Benzol 5 Std. unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Aus der Lösung des Rückstandes in Alkohol wurde durch Zusatz von wenig konz. HCl das Hydrochlorid gefällt; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 260°. In Wasser sehr schwer, in Alkohol mässig löslich. Ausbeute 0,94 g (93%). Die freie Base wurde aus dem gereinigten Hydrochlorid in üblicher Weise hergestellt und aus Methanol umkristallisiert. Smp. 83–85°.

$C_{33}H_{27}N$	Ber. C 90,58	H 6,22%	Gef. C 90,42	H 5,96%
-----------------	--------------	---------	--------------	---------

Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 165–167°.

$C_{39}H_{30}O_7N_4$	Ber. C 70,26	H 4,54	N 8,40%
	Gef. „ 70,03	„ 4,48	„ 8,20%

Tri- β -menaphtylamin. Di- β -menaphtylamin³⁾ wurde durch Hydrieren von β -Naphthal- β -menaphtylamin²⁾ mit Palladium-Tierkohle in Alkohol bei 17°/1 Atm. hergestellt. Smp. 83–84°. Das Tosylat schmolz bei 120,5° (aus Alkohol).

$C_{29}H_{25}O_2NS$	Ber. C 77,13	H 5,58%	Gef. C 77,33	H 5,50%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

¹⁾ C. W. Shoppee, Soc. 1933, 37.

²⁾ H. Rupe & F. Becherer, Helv. 6, 880 (1923).

³⁾ J. v. Braun, G. Blessing & F. Zobel, B. 56, 1988 (1923).

1,5 g Di- β -menaphtylamin, 0,88 g β -Menaphtylchlorid und 0,30 g Na_2CO_3 wurden in 30 cm³ Benzol 4 Std. unter Rückfluss gekocht und heiss filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1,75 g (83%). Zur Reinigung wurde bei 160^o/0,005 mm an den „kalten Finger“ destilliert und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 126–128^o.

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}$	Ber. C 90,58	H 6,22	N 3,20%
	Gef. „ 89,56	„ 6,25	„ 2,99%

Das *Pikrat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 160–162^o.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 70,26	H 4,54	N 8,40%
	Gef. „ 70,18	„ 4,34	„ 8,37%

Das *Hydrochlorid* schmolz bei 252–259^o (aus Alkohol).

Tri- α -menaphtylamin¹⁾. 3 g Di- α -menaphtylamin²⁾, 1,8 g α -Menaphtylchlorid, 0,5 g Na_2CO_3 und ein Körnchen Jod wurden in 20 cm³ Alkohol 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol-Äther (5:1) umkristallisiert. Smp. 179–180^o, Ausbeute 68%.

Dimethyl- α -menaphtylamin³⁾ wurde aus α -Menaphtylamin²⁾ durch Methylieren mit Formaldehyd und Ameisensäure⁴⁾ in 60% Ausbeute hergestellt. Sdp. 93–94^o/0,02 mm.

Ebenso wurde Methyl-di- α -menaphtylamin³⁾ aus Di- α -menaphtylamin²⁾ bereitet. Ausbeute 87%, Smp. 86^o (aus Alkohol).

Dimethyl- β -menaphtylamin³⁾ wurde aus β -Menaphtylchlorid und Dimethylamin in Alkohol durch 16-stündiges Erhitzen auf 100^o in 93% Ausbeute gewonnen. Hydrochlorid Smp. 228^o.

In gleicher Weise wurde Methyl-di- β -menaphtylamin³⁾ aus β -Menaphtylchlorid und Methylamin gewonnen. Smp. 85–87^o (aus Alkohol). Ausbeute 70%, daneben 20% Methyl- β -menaphtylamin.

Hydrierungen.

Die Substanzen wurden, soweit nichts anderes erwähnt ist, wie früher beschrieben⁵⁾, mit 10-proz. Palladium-Tierkohle in Alkohol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck hydriert (Dauer der Hydrierung jeweils angegeben) und die Produkte nach Entfernen des Katalysators in Neutralteil und sek. Base aufgetrennt⁶⁾.

N-Methyl-N- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (I). 250 mg I (0,80 mMol) wurden in 20 cm³ Alkohol unter Zusatz von 2 cm³ Benzol mit 300 mg Pd-C 5 Std. hydriert; Aufnahme: 20 cm³ H₂ (korr.; 1,1 Mol.). Der abgetrennte und getrocknete Neutralteil wurde in ätherischer Lösung durch Einleiten von HCl-Gas und Abfiltrieren von Basenresten befreit, mit Lauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultierten 80 mg Öl (70%), die zur Entfärbung in petrolätherischer Lösung über Aluminiumoxyd filtriert und anschliessend in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt wurden; Vorversuche hatten gezeigt, dass durch diese Behandlung das Mischungsverhältnis der Methylnaphtaline nicht verschoben wird. In dem nach Trocknen und Entfernen der Lösungsmittel zurückbleibenden Öl wurde dieses Mischungsverhältnis durch Infrarot-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden die IR.-Spektren des Öls sowie von reinem α - und β -Methylnaphtalin⁷⁾ und von Gemischen der beiden mit 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80% α -Methylnaphtalin

¹⁾ J. v. Braun, B. **70**, 979 (1937).

²⁾ H. Rupe & F. Becherer, Helv. **6**, 880 (1923); H. Dahn, U. Solms & P. Zoller, Helv. **35**, 2117 (1952).

³⁾ J. v. Braun & K. Moldaenke, B. **52**, 2165 (1923).

⁴⁾ M. L. Moore, Org. Reactions **5**, 301 (1949).

⁵⁾ H. Dahn & U. Solms, Helv. **35**, 1162 (1952).

⁶⁾ Einzelheiten siehe Diss. P. Zoller, Basel 1952.

⁷⁾ H. Dahn & P. Zoller, Helv. **35**, 1348 (1952).

in der gleichen Kuvette (ohne Lösungsmittel; Schichtdicke ca. 0,05 mm) aufgenommen (vgl. Fig. 1 und 2); bei 70% α -Methylnaphtalin war die Abweichung von der Absorptionskurve des analytischen Gemisches am geringsten (< 6%).

In einem zweiten Hydrierungsansatz von 935 mg I (3,0 mMol) wurden nach Aufnahme von 1,07 Mol. H_2 die Basen durch Einleiten von HCl-Gas abgetrennt und die Hydrochloride (insgesamt 560 mg; 90%) durch fraktionierte Fällung und Kristallisationen zu trennen gesucht. Die schwerer löslichen Fraktionen (280 mg; 45%) lieferten 340 mg Tosylat vom Smp. 139–140° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol); Misch-Smp. mit authentischem Tosyl-N-methyl- β -menaphtylamin (Smp. 141–142°) 139–141°. – Das leichter lösliche N-Methyl- α -menaphtylamin-HCl wurde nicht rein erhalten.

N-Benzyl-N- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (II). 760 mg II (2,0 mMol), 50 cm³ Alkohol, 200 mg Pd-C, 60 Std. Aus dem Katalysator wurden 115 mg (0,3 mMol) Ausgangsmaterial zurückgewonnen. H_2 -Aufnahme 40 cm³ (korr.; 1,05 Mol pro Mol II). Der Basenteil (410 mg Hydrochlorid; 86%) wurde durch Fällung aus alkoholischer Lösung mit Äther fraktioniert. Die schwerstlösliche Fraktion lieferte nach Benzoylierung und mehrfachem Umkristallisieren Benzoyl-N-benzyl- β -menaphtylamin (Smp. 100–101°; authentisches Material und Mischprobe ebenso), die leichter lösliche entsprechend Benzoyl-N-benzyl- α -menaphtylamin (Smp. 119–120°; Misch-Smp. mit authentischem Material ebenso).

Tabelle 2.

Base	H_2 -Aufnahme (Mol/Mol Base)	Halbwertszeit ¹⁾ (Std.)	Isolierte Produkte	
			Kohlenwasserstoff	sekundäre Base
Dimethyl- α -menaphtylamin	0,93	26	α -Methylnaphtalin 85%	Dimethylamin ²⁾ 53% + 11% Ausgangsmaterial
Dimethyl- β -menaphtylamin	0,75	25	β -Methylnaphtalin 87%	Dimethylamin ²⁾ 64% + 20% Ausgangsmaterial
Methyl-di- α -menaphtylamin	1,05	6	α -Methylnaphtalin 56%	Methyl- α -menaphtylamin 92%
Methyl-di- β -menaphtylamin	1,0	4	—	—
Tri- α -menaphtylamin ³⁾	1,3	—	α -Methylnaphtalin	Di- α -menaphtylamin 72% + kernhydrierte Basen
Tri- β -menaphtylamin ³⁾	0,93	—	β -Methylnaphtalin	Di- β -menaphtylamin 65%

Di- α -menaphtyl- β -menaphtylamin (III). 1,0 g III, 30 cm³ Alkohol und 10 cm³ Benzol, 500 mg Pd-C, 80 Std.; 350 mg unverändertes III wurden durch Benzol aus dem Katalysator ausgewaschen. 650 mg III (1,50 mMol) hatten 55 cm³ H_2 (korr.; 1,63 Mol pro Mol III) aufgenommen. Im Basenteil (340 mg Hydrochlorid, ca. 90%) wurden nach *Hinsberg* die Tosylate der primären und der sekundären Basen getrennt. Aus dem alkalilöslichen Teil wurden durch Umkristallisieren 70 mg (15%) Tosyl- β -menaphtylamin vom Smp. und Misch-Smp. 129–130° isoliert, aus dem unlöslichen 200 mg (30%) Tosyl-di- α -menaphtylamin vom Smp. und Misch-Smp. 149–151°. Offenbar wird intermediär ge-

¹⁾ Umgerechnet auf 100 mg 10-proz. Pd-C/mMol Base.

²⁾ Als Tosylat.

³⁾ Hydrogenolysen in Eisessig-Lösung; die Geschwindigkeiten sind nicht vergleichbar.

bildetes α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V) rascher weiter hydrogenolysiert als Di- α -menaphtylamin.

α -Menaphtyl-di- β -menaphtylamin (IV). 700 mg IV, 50 cm³ Alkohol + 20 cm³ Benzol, 500 mg Pd-C, 80 Std. Es wurden 280 mg IV zurückgewonnen. Die hydrierten 420 mg IV (0,96 mMol) hatten 39 cm³ H₂ aufgenommen (korr.; 1,8 Mol H₂ pro Mol IV). Dementsprechend wog der ölige Neutralteil 180 mg (1,27 mMol). Aus dem Basenteil wurden nach fraktionierter Kristallisation 80 mg (26%) Di- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 83–84°), 45 mg (16%) nicht ganz reines α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V) (Smp. 66–76°) und nach *Hinsberg'scher* Trennung 110 mg (37%) Tosyl- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 130–132°) gewonnen. — Möglicherweise wurde durch überwiegende α -Abspaltung mehr Di- β -menaphtylamin als V gebildet und ersteres rascher weiter hydrogenolysiert als V, wobei wiederum die α -Abspaltung überwog.

α -Menaphtyl- β -menaphtylamin (V). 900 mg V, 50 cm³ Alkohol, 250 mg Pd-C. Nach 60 Std. wurde vom Katalysator abgesaugt und mit 2 Tropfen konz. HNO₃ versetzt, worauf 280 mg Nitrat von V ausfielen; weitere 30 mg wurden als schwerer lösliches Hydrochlorid gewonnen. Also hatten 642 mg V (2,16 mMol) 41 cm³ H₂ (korr.; 0,85 Mol H₂ pro Mol V) aufgenommen. Der Basenteil lieferte nach fraktionierter Kristallisation der Hydrochloride ausser den erwähnten 30 mg V-HCl 170 mg (41%) schwerer lösliche Fraktion A, 70 mg (17%) leichter lösliche Fraktion C und 40 mg Mischfraktion B. Fraktion A gab nach Tsylieren und Umkristallisieren Tosyl- β -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 132°), Fraktion C Tosyl- α -menaphtylamin (Smp. und Misch-Smp. 155°).

Zusammenfassung.

Bei der konkurrierenden Hydrogenolyse von Aminen wird die α -Menaphtylgruppe etwas leichter abgespalten als die β -Menaphtylgruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

69. Zur Kenntnis der Zucker-osazone.

5. Mitteilung¹⁾.

Abbau von vier 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazolen zu kristallisierten antipoden Dialdehydhydraten

von E. Schreier, G. Stöhr und E. Hardegger.

(25. I. 54.)

Unsere bisherigen Untersuchungen²⁾ klärten weitgehend die Zusammenhänge der Hexose-phenylosazone mit den daraus nach *O. Diels*³⁾ leicht herstellbaren 3,6-Anhydro-hexosazonen, bzw. ihren Umwandlungsprodukten, den 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazolen.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden sämtliche 3,6-Anhydro-d-hexose-phenylosotriazole sowie eine Verbindung der L-Reihe mit Tagatose-Konfiguration hergestellt. In allen von uns beschriebenen

¹⁾ 4. Mitt., Helv. **37**, 35 (1954).

²⁾ 1. Mitt., Helv. **35**, 232 (1952).

³⁾ *O. Diels & R. Meyer*, A. **519**, 157 (1935).