

# Umsetzungen mit Vinylnaphthalinen

Von ELMAR PROFFT und MARTIN BIEDERMANN

Mit 2 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

An  $\alpha$ - und  $\beta$ -Vinylnaphthalin lassen sich nur schwierig primäre aromatische Amine und in den geprüften Fällen nicht sekundäre aliphatische Amine anlagern. Dagegen gelingt mittels Natrium als Katalysator die Anlagerung an sekundäre heterocyclische Amine glatt, wobei durch „Naphthyläthylierung“ N-[2-(Naphthyl-)äthyl]-amine erhalten werden. Die Basen sind in Gestalt ihrer Hydrochloride sehr gut oberflächenanästhetisch wirksam und erreichen in einem Falle die  $\sim 13$ fache Wirkung des Cocains.

Aliphatische und aromatische Mercaptoverbindungen reagieren mit den Vinylnaphthalinen bereits bei einfachem Erhitzen.

Isomere N-[1-(Naphthyl-)äthyl]-amine werden dargestellt. Auch sie sind oberflächenanästhetisch gut wirksam. Die Piperidinverbindungen erreichen bereits die  $\sim 3,5$ – $4,5$ fache Wirkung des Cocains, wobei die  $\beta$ -Verbindung die stärkere Wirksamkeit zeigt.

---

Die Kondensationsfähigkeit von Vinylnaphthalinen gegenüber Stoffen mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen ist bislang kaum untersucht worden. WEGLER und PIEPER<sup>1)</sup> haben beobachtet, daß sich das Styrol gegenüber Aminen wenig reaktionsfähig erwies. Ohne Katalysator wurde überhaupt kein Anlagerungseffekt mit primären Aminen erreicht. Der Phenylrest kann die Doppelbindung für die Kryptoionen-Reaktion nicht genügend aktivieren. Auch saure Katalysatoren versagten. Unter den basischen Katalysatoren ließen nur metallisches Natrium oder Kalium befriedigende Erfolge zu. Triton B erwies sich als unbrauchbar. Zudem gelang es nur, Amine an Styrol anzulagern.

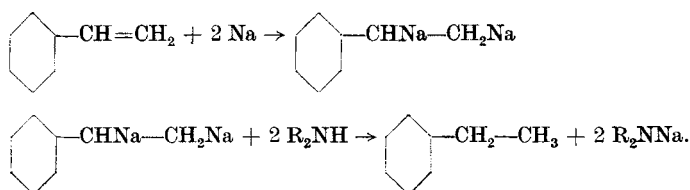
Als Ergebnis unserer Arbeiten zeigte sich, daß die Vinylnaphthaline noch weniger reaktionsfähig sind als das Styrol. Es wurden indessen Anlagerungsprodukte mit aromatischen Aminen, leichter noch mit aliphatischen und aromatischen Mercaptoverbindungen erhalten. Amine konnten nur in Gegenwart von metallischem Natrium, Mercaptoverbindungen hingegen ohne Katalysatoren angelagert werden.

---

<sup>1)</sup> R. WEGLER u. G. PIEPER, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 1 (1950).

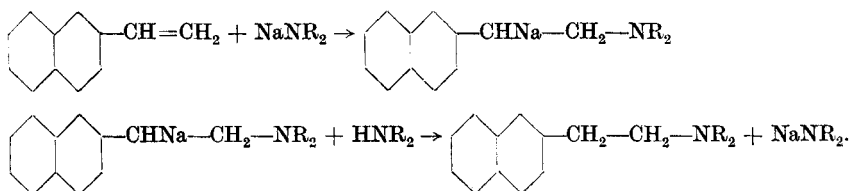
In einer Reihe von Versuchen wurde mit Eisessig und auch Acetanhydrid als saure Katalysatoren, mit und ohne Lösungsmittel (polare und unpolare), gearbeitet. Das Ergebnis war negativ. Das betr. Vinylnaphthalin fiel jeweils zum größten Teil in polymerisierter Form an.

ZIEGLER und Mitarbeiter<sup>2)</sup> benutzten zur Aufklärung der Polymerisation des Butadiens bzw. Styrols in Gegenwart von metallischem Natrium bzw. von alkaliorganischen Verbindungen Amine als Abfangmittel zur Isolierung der dabei entstehenden Zwischenprodukte. Die primär entstandene metallorganische Verbindung wird durch Amine unter Bildung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs und des Natriumsalzes des betreffendenamins zerstört:



WEGLER und PIEPER (l. c.) ließen die Vinylverbindungen mit dem Natriumsalz einesamins von vornherein reagieren. Dabei lagert sich zunächst das Salz an die Doppelbindung unter Bildung einer stickstoffhaltigen alkaliorganischen Verbindung an, die durch überschüssiges Amin in einen stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff und wiederum in das Natriumsalz gespalten wird.

Für das homologe Vinylnaphthalin ergibt sich hiernach:



Zwei Mole Amin werden auf 1 Mol Vinylverbindung benötigt. Es brauchte nicht, wie bereits WEGLER und PIEPER zeigten, die stöchiometrische Menge Natrium eingesetzt zu werden, da die Anlagerung des Natriumsalzes an die Vinylgruppe offensichtlich sehr rasch verläuft und das Natrium unter Rückbildung des Natriumsalzes ausgetauscht wird. Auch im Falle der Vinylnaphthaline kommt man daher mit sehr kleinen Mengen an Natrium aus.

<sup>2)</sup> K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN u. A. WENZ, Liebigs Ann. Chem. 511, 66 (1934).

## 1. Addition der Vinylnaphthaline an Amine

### a) Primäre aromatische Amine

Die Anlagerung erwies sich als schwierig. Unter genau einzuhaltenden Bedingungen konnte Reaktion zwischen Benzylamin und beiden Vinylnaphthalinen, sowie zwischen *m*-Toluidin und  $\alpha$ -Vinylnaphthalin bewirkt werden.

Schwierigkeiten liegen in anderweitigen Reaktionsmöglichkeiten. Während im allgemeinen Polymerisationen der Vinylverbindungen und Verharzung bzw. Zerstörung der entstandenen Base durch vorhandenes Natrium die Reaktion stören, kommt hierbei noch die Möglichkeit der Anlagerung eines zweiten Moleküls Vinylnaphthalin an das verbliebene Proton der Aminogruppe hinzu. Dadurch wurde in den meisten Fällen ein schwer zu trennendes Gemisch von sekundärer und tertiärer Base mit schwankendem Stickstoffgehalt erhalten.

### b) Sekundäre heterocyclische Amine

Piperidin und Homologe reagierten wesentlich glatter (Ausbeuten 42–80%) als primäre aromatische Amine. Gewisse Schwierigkeiten traten infolge der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit in der homologen Reihe der Piperidine auf. Die Additionsprodukte besitzen aminartigen Geruch und sind von öligem Konsistenz. Einige erstarrten mitunter nur teilweise. Alle bilden gut kristallisierende Hydrochloride, die sich aus Dimethylformamid umkristallisieren lassen.

### c) Sekundäre aliphatische Amine

Weder in Gegenwart von Natrium noch von Kalium gelang es, diese Amine an die Vinylverbindung anzulagern. Eine Reihe von Versuchen wurde mit Di-isohexylamin durchgeführt, von dem noch die größte Reaktionsfähigkeit erwartet wurde. Es wurde zwar Salzbildung beobachtet. Bei dem Zutropfen des Vinylnaphthalins erfolgte jedoch keine äußerlich erkennbare Veränderung, also weder Farbvertiefung noch Wärmeentwicklung. Das gesamte Amin und etwa die Hälfte der Vinylverbindung wurden unverändert zurückerhalten.

## 2. Addition der Vinylnaphthaline an Mercaptoverbindungen

*n*-Butylmercaptan ließ sich durch einfaches Erhitzen in 54proz. Ausbeute an  $\alpha$ -Vinylnaphthalin anlagern. Mit aromatischen Mercaptoverbindungen, wie *o*- und *p*-Thiokresol, reagierten die beiden Vinylnaphtha-

line in 60–95proz. Ausbeuten unter Bildung der entsprechenden Naphthyläthyl-tolyl-thioäther, schwach gelblich gefärbter und unangenehm riechender Öle.

Zum Beweis dafür, daß sich das Na-Ion des Salzes an das elektro-negative Kohlenstoffatom der Seitenkette anlagert, der negative Basenrest somit an das in 2-Stellung befindliche C-Atom tritt, wurde 2,  $\alpha$ -Naphthyl-äthylchlorid mit 4-Äthylpiperidin kondensiert. Das Hydrochlorid der erhaltenen Base deckte sich in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt) mit demjenigen, welches durch Anlagerung von 4-Äthylpiperidin an  $\alpha$ -Vinylnaphthalin gewonnen wurde.

Es wurden weiterhin zwecks Vergleichs der Isomeren bezüglich ihrer pharmakologischen Wirkung durch Anlagerung nicht zugängliche N-[1-(Naphthyl)-äthyl]-amine synthetisiert. Sie wurden auf dem Umweg über die 1-Chlor-äthyl-naphthaline (aus den Carbinolen auf übliche Weise erhalten) dadurch gewonnen, daß die 1-Chloräthylverbindungen mit der betr. Base unter Rückfluß erhitzt wurden.

Bei der Gewinnung des  $\beta$ -Vinylnaphthalins aus dem Carbinol wurde beobachtet, daß sehr hohe Ausbeuten ( $\sim 55\%$ ) dann erhalten wurden, wenn von dem als Wasserabspaltungsmittel verwendeten Kaliumbisulfat nicht mehr als 5% angewendet wurde. Eine größere Menge katalysiert beträchtlich die Polymerisation des entstehenden  $\beta$ -Vinylnaphthalins.

### Pharmakologische Wirkung

Die anästhesierende Wirkung der Hydrochloride der Basen wurde nach der von dem einen von uns<sup>3)</sup> beschriebenen Methode durch Zungen-test einer 0,5proz. bzw. 1proz. wäßrigen Lösung untersucht. Geprüft wurde auf oberflächenanästhetische Wirkung hinsichtlich Beginn, Stärke und Dauer der Wirksamkeit. Die vier Piperidinverbindungen zeigten nur schwache Wirkung. Das N-[1-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthylpiperidin und das N-[1-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthylpiperidin bildeten nur schmierige und hygroskopische Hydrochloride, die weder aus Dimethylformamid noch aus Aceton-Äther-Gemisch oder einem anderen Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden konnten. Mit ihnen wurde daher keine Anästhesieprüfung vorgenommen.

Die sonstigen Hydrochloride waren bis auf das N-[1-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin-hydrochlorid und das N-[1-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin-hydrochlorid in Wasser schwer löslich. Sie wurden als 0,5proz. Lösung getestet.

<sup>3)</sup> E. PROFFT, Chem. Techn. 4, 246 (1952).

Die geprüften Hydrochloride sind sehr gut oberflächenanästhetisch wirksam. Im Vergleich zu Falicain (W. z.) sind sie von etwas schwächerer oberflächenanästhetischer Wirksamkeit. Das N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-methyl-piperidin-hydrochlorid übertrifft das Falicain hinsichtlich Stärke und Wirkungsdauer. Es ist gegenüber Cocain etwa dreizehnmal so stark wirksam. Auch die Wirkungsdauer ist gegenüber Falicain verlängert.

In den folgenden Abbildungen bedeuten die Bezeichnungen:

F = Falicain

2 = N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-methyl-piperidin-hydrochlorid

6 = N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-2,6-dimethyl-piperidin-hydrochlorid

8 = N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-3,4-dimethyl-piperidin-hydrochlorid

10 = N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-methyl-piperidin-hydrochlorid

11 = N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthyl-piperidin-hydrochlorid

22 = N-[1-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin-hydrochlorid

24 = N-[1-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin-hydrochlorid.

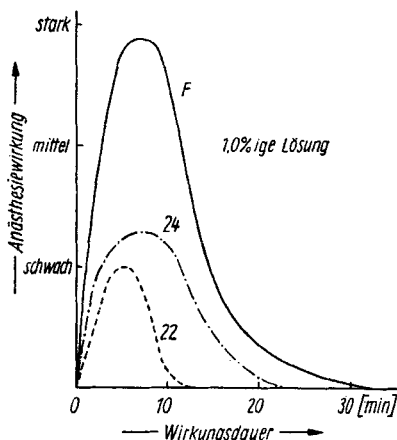


Abb. 1

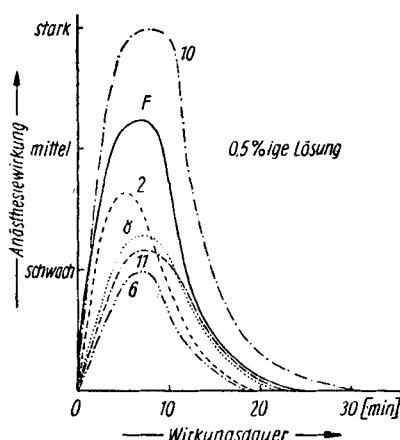


Abb. 2

Anästhesiewirkung im Vergleich zum Falicain

## Beschreibung der Versuche

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin

11,5 g (0,135 Mol) Piperidin wurden mit 350 mg Natrium auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Lösung dunkelblau wurde. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit 13,9 g (0,09 Mol)  $\alpha$ -Vinylnaphthalin tropfenweise versetzt. Es trat Erwärmung ein. Anschließend wurde noch 30 Minuten schwach erwärmt.

Rohausbeute: 10,8 g (50% d. Th.).

Farbloses Öl, aminartiger Geruch. An der Luft Verfärbung nach Gelb.

Kp. 138°/0,4 mm,  $n_D^{25} = 1,5910$ .

$C_{17}H_{21}N$  (239,4) ber.: N 5,85; gef.: 5,85.

Hydrochlorid: Bräunlich gefärbte Nadeln (Dimethylformamid), Fp. 255°.

$C_{17}H_{22}ClN$  (275,8) ber.: N 5,08; gef.: 5,10.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-methyl-piperidin

11,7 g (0,118 Mol) 4-Methyl-piperidin wurden mit 300 mg Natrium unter Rühren 2,5 Stunden auf 130–140° erwärmt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 10,5 g (0,068 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Das Gemisch wurde 2,5 Stunden bei 65–75° und anschließend noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Rohausbeute: 7,3 g (42,4% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. An der Luft Verfärbung nach Gelb.

Kp. 147°/0,4 mm,  $n_D^{25} = 1,5825$ .

$C_{18}H_{23}N$  (253,4) ber.: N 5,53; gef.: 5,60.

Hydrochlorid: Feine weiße Nadeln (Dimethylformamid), Fp. 213°.

$C_{18}H_{24}ClN$  (289,8) ber.: N 4,84; gef.: 4,92.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthyl-piperidin

In 15,4 g (0,136 Mol) 4-Äthyl-piperidin wurden 450 mg Natrium unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, wobei sich das Amin blau färbte. Bei Zimmertemperatur wurden sodann 14,0 g (0,091 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin tropfenweise zugefügt. Das Gemisch erwärmte sich. Anschließend wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Rohausbeute: 14,0 g (57,5% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. An der Luft Verfärbung nach Gelb.

Kp. 142°/0,15 mm,  $n_D^{20} = 1,5765$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,26.

Hydrochlorid: Weiße, glänzende Schuppen (Dimethylformamid), Fp. 226°.

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,80.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-n-propyl-piperidin

13,0 g (0,102 Mol) 4-n-Propyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium so lange bei 140 bis 150° gehalten, bis eine schwach grüne Färbung auftrat. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 10,5 g (0,068 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin innerhalb von 30 Minuten zuge-tropft. Anschließend wurde zunächst zwei Stunden bei 60–70°, sodann drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Rohausbeute: 11,7 g (61% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. An der Luft Verfärbung nach Gelb.

Kp.  $156^{\circ}/0,2$  mm,  $n_D^{20} = 1,5705$ .

$C_{20}H_{27}N$  (281,4) ber.: N 4,98; gef.: 4,97.

Hydrochlorid: Farblose, glänzende Blättchen (Dimethylformamid) Fp.  $254^{\circ}$  (Z).

$C_{20}H_{28}ClN$  (317,9) ber.: N 4,40; gef.: 4,55.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-n-butyl-piperidin

18,0 g (0,128 Mol) 4-n-Butyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium bei  $150^{\circ}$  bis zum Auftreten einer grünen Färbung erwärmt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 13,1 g (0,085 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Dabei erwärmte sich das Gemisch. Es wurde anschließend noch eine Stunde bei  $50$ – $55^{\circ}$  gehalten.

Rohausbeute: 19,8 g (79,0% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. An der Luft Verfärbung nach Braun.

Kp.  $169$ – $170^{\circ}/0,25$  mm,  $n_D^{20} = 1,5668$ .

$C_{21}H_{29}N$  (295,5) ber.: N 4,74; gef.: 4,78.

Hydrochlorid: Weiße, glänzende Kristalle (Dimethylformamid), Fp.  $216^{\circ}$  (Z).

$C_{21}H_{30}ClN$  (331,9) ber.: N 4,23; gef. 4,31.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-2,6-dimethyl-piperidin

15,8 g (0,14 Mol) 2,6-Dimethylpiperidin wurden mit 500 mg Natrium eine Stunde auf  $150^{\circ}$  erwärmt. Die Lösung blieb farblos. Nach Abkühlen wurden 14,3 g (0,093 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin langsam zugetropft, wobei sich die Lösung anfangs rot, später dunkelbraun verfärbt. Anschließend wurde zwei Stunden auf  $50^{\circ}$  erwärmt.

Rohausbeute: 10,4 g (42,5% d. Th.). Farblose Nadeln, aminartiger Geruch. Fp.  $65$ – $66^{\circ}$ ; Kp.  $139$ – $140^{\circ}/0,2$  mm.

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,29.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp.  $232^{\circ}$ .

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,73.

### N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-3,4-dimethyl-piperidin

11,5 g (0,102 Mol) 3,4-Dimethyl-piperidin wurden mit 300 mg Natrium 2,5 Stunden auf  $130$ – $140^{\circ}$  erwärmt. Nach Abkühlen wurden 10,5 g (0,068 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin innerhalb von 35 Minuten zugetropft. Das Gemisch wurde 2,5 Stunden bei  $65$ – $75^{\circ}$  und drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Rohausbeute: 11,6 (63,9% d. Th.). Farbloses, stark opaleszierendes Öl, das sich an der Luft nach Violett verfärbt, aminartiger Geruch.

Kp.  $141^{\circ}/0,2$  mm,  $n_D^{20} = 1,5772$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,29.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Aceton-Äther), Fp.  $212^{\circ}$ .

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,62.

**N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-3,5-dimethyl-piperidin**

13,3 g (0,118 Mol) 3,5-Dimethyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium 2,5 Stunden auf 130–140° erwärmt. Bei Zimmertemperatur wurden 12,0 g (0,078 Mol)  $\alpha$ -Vinylnaphthalin innerhalb von 40 Minuten hinzugegeben. Anschließend wurde zuerst 2,5 Stunden bei 65–75°, sodann drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Rohausbeute: 13,1 g (63,0% d. Th.). Farbloses, stark opaleszierendes Öl, das sich an der Luft nach Violett verfärbt, aminartiger Geruch.

Kp. 132°/0,2 mm,  $n_D^{20} = 1,5748$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,33.

Hydrochlorid: Feine weiße Nadeln (Dimethylformamid), Fp. 229°.

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,69.

**N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin**

8,3 g (0,097 Mol) Piperidin wurden mit 250 mg Natrium zwei Stunden auf 140° erwärmt. Nach Abkühlen wurden 10,0 g (0,065 Mol)  $\beta$ -Vinylnaphthalin innerhalb von 10 Minuten zugefügt. Das Gemisch erwärmte sich merklich. Anschließend wurde noch vier Stunden bei 100–110° gehalten.

Rohausbeute: 9,1 g (59,0% d. Th.). Schwach gelb gefärbtes Öl, aminartiger Geruch. Kp. 156–8°/0,8 mm,  $n_D^{20} = 1,5903$ .

$C_{17}H_{21}N$  (239,4) ber.: N 5,85; gef.: 5,83.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp. 213–5°.

$C_{17}H_{22}ClN$  (275,8) ber.: N 5,08; gef.: 5,07.

**N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-methyl-piperidin**

9,9 g (0,097 Mol) 4-Methylpiperidin wurden mit 250 mg Natrium zwei Stunden auf 140° erwärmt. Nach Abkühlen wurden 10,0 g (0,065 Mol)  $\beta$ -Vinylnaphthalin innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Sodann wurde 75 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend fünf Stunden bei 120° gehalten.

Rohausbeute: 5,7 g (34,6% d. Th.). Gelblich gefärbtes Öl, aminartiger Geruch. Kp. 163–6°/0,8 mm,  $n_D^{20} = 1,5785$ .

$C_{18}H_{23}N$  (253,4) ber.: N 5,53; gef.: 5,51.

Hydrochlorid: Weiße Blättchen (Dimethylformamid), Fp. 230–1°.

$C_{18}H_{24}ClN$  (289,8) ber.: N 4,84; gef.: 4,89.

**N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthyl-piperidin**

11,0 g (0,096 Mol) 4-Äthylpiperidin wurden mit 350 mg Natrium 40 Minuten im Wasserbad auf 85–90° erwärmt. Innerhalb von 20 Minuten wurden, ohne abzukühlen, 9,9 g (0,0645 Mol)  $\beta$ -Vinylnaphthalin zugetropft. Anschließend wurde noch 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Rohausbeute: 10,5 g (61,0% d. Th.). Nadelförmige Kristalle, aminartiger Geruch. Fp. 48,5°, Kp. 169–170°/0,6 mm.



$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,30.

Hydrochlorid: Feine weiße Nadeln (Dimethylformamid), Fp. 241°.

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef. 4,67.

### N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-n-propyl-piperidin

12,7 g (0,1 Mol) 4-n-Propyl-piperidin wurden mit 400 mg Natrium zwei Stunden auf 150–160° erhitzt. Nach Abkühlen wurden innerhalb von 15 Minuten 10,3 g (0,067 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin zugefügt, wobei sich das Gemisch rötete. Anschließend wurde noch sechs Stunden bei 80° erwärmt.

Rohausbeute: 8,8 g (47,0% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch,  
Kp. 190°/0,9 mm,  $n_D^{20} = 1,5685$ .

$C_{20}H_{27}N$  (281,4) ber.: N 4,98; gef.: 4,97.

Hydrochlorid: Weiße, glänzende Blättchen (Dimethylformamid), Fp. 256–8°.

$C_{20}H_{28}ClN$  (317,9) ber.: N 4,40; gef.: 4,38.

### N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-n-butyl-piperidin

14,1 g (0,1 Mol) 4-n-Butyl-piperidin wurden mit 400 mg Natrium zwei Stunden auf 150 bis 160° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden innerhalb von 15 Minuten 10,3 g (0,067 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin zugesetzt. Anschließend wurde noch sechs Stunden bei 80° erwärmt.

Rohausbeute: 7,3 g (37,0% d. Th.). Farbloses, beim Stehen zum Teil kristallisierendes Öl, aminartiger Geruch.

Kp. 192°/0,7 mm,  $n_D^{20} = 1,5675$ .

$C_{21}H_{29}N$  (295,5) ber.: N 4,74; gef.: 4,84.

Hydrochlorid: Weiße, glänzende Schuppen (Dimethylformamid), Fp. 278°.

$C_{21}H_{30}ClN$  (331,9) ber.: N 4,23; gef.: 4,24.

### N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-2,6-dimethyl-piperidin

11,2 g (0,097 Mol) 2,6-Dimethyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium zwei Stunden auf 145° erwärmt. Die Lösung blieb farblos. Nach Abkühlen wurden innerhalb von 10 Minuten 10,0 g (0,065 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin zugetropft. Dann wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur, anschließend 4,5 Stunden bei 75° gerührt.

Rohausbeute: 3,5 g (20,1% d. Th.). Farbloses, beim Stehen zum Teil kristallisierendes Öl, aminartiger Geruch.

Kp. 163–4°/0,4 mm,  $n_D^{20} = 1,5822$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,25.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp. 252°

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,74.

### N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-3,4-dimethyl-piperidin

11,2 g (0,097 Mol) 3,4-Dimethyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium zwei Stunden auf 140° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden innerhalb von 20 Minuten

10,0 g (0,065 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin zugefügt. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur, anschließend eine weitere Stunde auf 75–90° erwärmt. Zuletzt wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt.

Rohausbeute: 10,4 g (60,0% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. Kp. 168–9°. 0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,5723$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,22.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp. 262–3°.

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9) ber.: N 4,61; gef.: 4,60.

### N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-3,5-dimethyl-piperidin

11,2 g (0,097 Mol) 3,5-Dimethyl-piperidin wurden mit 350 mg Natrium zwei Stunden auf 150–160° erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, innerhalb von 10 Minuten mit 10,0 g (0,065 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin tropfenweise versetzt und anschließend vier Stunden bei 100–110° gehalten.

Rohausbeute: 11,1 g (64,0% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. Kp. 164–5°. 0,5–0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,5710$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,26.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp. 238°.

$C_{19}H_{26}ClN$  (303,9); ber.: N 4,61; gef.: 4,72.

### N-[1-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin

Ein Gemisch von 8,0 g (0,042 Mol) 1-Chlor- $\beta$ -äthyl-naphthalin und 10,7 g (0,126 Mol) Piperidin wurde 25 Minuten unter Rückfluß zu gelindem Sieden erhitzt.

Rohausbeute: 6,5 g (64,5% d. Th.). Gelbliches Öl, aminartiger Geruch. Kp. 148 bis 150°/0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,5939$ .

$C_{17}H_{21}N$  (239,4) ber.: N 5,85; gef.: 5,88.

Hydrochlorid: Weißes Pulver (Dimethylformamid), Fp. 224–6°.

$C_{17}H_{22}ClN$  (275,8) ber.: N 5,08; gef.: 5,08.

### N-[1-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-piperidin

Ein Gemisch von 8,0 g (0,042 Mol) 1-Chlor- $\alpha$ -äthyl-naphthalin und 10,7 g (0,126 Mol) Piperidin wurde wie vorher umgesetzt.

Rohausbeute: 5,7 g (56,7% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch. Kp. 140°. 0,4 mm,  $n_D^{20} = 1,5946$ .

$C_{17}H_{21}N$  (239,4) ber.: N 5,85; gef.: 5,84.

Hydrochlorid: Feine, weiße Nadeln (Dimethylformamid), Fp. 216–8°.

$C_{17}H_{22}ClN$  (275,8) ber.: N 5,08; gef.: 5,05.

### N-[1-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthyl-piperidin

Ein Gemisch von 8,0 g (0,042 Mol) 1-Chlor- $\alpha$ -äthyl-naphthalin und 14,2 g (0,126 Mol) 4-Äthyl-piperidin wurde eine halbe Stunde unter Rückfluß erwärmt.

Rohausbeute: 6,0 g (54,0% d. Th.). Schwach gelbliches Öl, aminartiger Geruch.  
Kp. 169–170°/0,45 mm,  $n_D^{20} = 1,5777$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,19.

Reineckat: Violett (A.), Fp. 157–8°.

### N-[1-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-4-äthyl-piperidin

Ein Gemisch von 8,0 g (0,042 Mol) 1-Chlor- $\beta$ -äthyl-naphthalin und 14,2 g (0,126 Mol) 4-Äthyl-piperidin wurde 1,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt.

Rohausbeute: 6,3 g (56,5% d. Th.). Schwach gelbliches Öl, aminartiger Geruch.  
Kp. 167–8°/0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,5766$ .

$C_{19}H_{25}N$  (267,4) ber.: N 5,24; gef.: 5,22.

Reineckat: Violett (A.), Fp. 179°.

### [2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-n-butyl-thioäther

Ein Gemisch von 10,0 g (0,065 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin und 8,8 g (0,097 Mol) n-Butyl-mercaptan wurde sechs Stunden unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten.

Rohausbeute: 8,5 g (54,0% d. Th.). Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch.  
Kp. 145–7°/0,2–0,3 mm,  $n_D^{20} = 1,5972$ .

$C_{16}H_{20}S$  (244,4) ber.: S 13,12; gef.: 13,45.

### [2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-o-tolyl-thioäther

Ein Gemisch von 9,5 g (0,062 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin und 11,5 g (0,093 Mol) o-Thio-kresol wurde acht Stunden auf 180–200° erwärmt.

Rohausbeute: 13,6 g (78,5% d. Th.). Schwach gelbliches Öl von schwach mercaptan-ähnlichem Geruch.

Kp. 198°/0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,6527$ .

$C_{19}H_{18}S$  (278,4) ber.: S 11,52; gef.: 11,98.

### [2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-p-tolyl-thioäther

11,5 g (0,093 Mol) p-Thio-kresol wurden 45 Minuten mit 200 mg Natrium auf 80 bis 90° erwärmt. Ohne abzukühlen wurden sodann 9,5 g (0,062 Mol)  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin zugefügt. Das Gemisch wurde sieben Stunden auf 180° erwärmt.

Rohausbeute: 10,1 g (58,4% d. Th.). Farbloses Öl von schwach mercaptanähnlichem Geruch. Kp. 212°/0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,6475$ .

$C_{19}H_{18}S$  (278,4) ber.: S 11,52; gef.: 12,18.

### [2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-o-tolyl-thioäther

Ein Gemisch von 9,4 g (0,061 Mol)  $\beta$ -Vinyl-naphthalin und 11,5 g (0,093 Mol) o-Thio-kresol wurde sechs Stunden unter Rückfluß auf 150° erwärmt.

Rohausbeute: 11,9 (70,0% d. Th.). Schwach gelbliches Öl mit schwach mercaptan-ähnlichem Geruch.

Kp. 213°/0,6 mm,  $n_D^{20} = 1,6517$ .

$C_{19}H_{18}S$  (278,4) ber.: S 11,52; gef.: 11,90.

**[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-p-tolyl-thioäther**

Ein Gemisch von 9,4 g (0,061 Mol)  $\beta$ -Vinylnaphthalin und 11,5 g (0,093 Mol) p-Thio-kresol wurde sechs Stunden auf 150° erwärmt.

Rohausbeute: 16,3 g (96,0% d. Th.). Schwach gelbliches Öl von schwach mercaptan-ähnlichem Geruch.

Kp. 187°/0,35 mm,  $n_D^{20}$  1,6470.

$C_{19}H_{18}S$  (278,4) ber.: S 11,52; gef.: 12,08.

**N-[2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-benzylamin**

16,3 g (0,152 Mol) Benzylamin wurden mit 450 mg Natrium 45 Minuten auf 170 bis 180° erwärmt, wobei sich das gebildete Salz durch eine intensive karminrote Färbung anzeigte, die beim Abkühlen verblaßte. Bei Zimmertemperatur wurden 15,6 g (0,101 Mol)  $\alpha$ -Vinylnaphthalin innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Das Gemisch erwärmte sich deutlich. Anschließend wurde zunächst 45 Minuten bei Zimmertemperatur, sodann zwei Stunden bei 65–70° gerührt.

Rohausbeute: 11,2 g (42,4% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch.

Kp. 167–8°/0,3 mm,  $n_D^{20}$  = 1,6245.

$C_{19}H_{19}N$  (261,4) ber.: N 5,36; gef.: 5,32.

Hydrochlorid: Feine weiße Kristalle (Dimethylformamid), Fp. 199–200°

$C_{19}H_{20}ClN$  (297,8) ber.: N 4,70; gef.: 4,68.

**N-[2-( $\beta$ -Naphthyl)-äthyl]-benzylamin**

14,6 g (0,136 Mol) Benzylamin wurden 30 Minuten mit 400 mg Natrium auf 160 bis 170° erwärmt, wobei Rotfärbung auftrat. Nach Abkühlen wurden innerhalb von 10 Minuten 15,2 g (0,099 Mol)  $\beta$ -Vinylnaphthalin zugetropft. Anschließend wurde zunächst 40 Minuten bei Raumtemperatur, dann 2,5 Stunden auf 100° erwärmt.

Rohausbeute: 12,3 g (47,5% d. Th.). Farbloses Öl, aminartiger Geruch.

Kp. 182°/0,5 mm,  $n_D^{20}$  = 1,6215.

$C_{19}H_{19}N$  (261,4) ber.: N 5,36; gef.: 5,45.

Hydrochlorid: Weiße, glänzende Blättchen (Dimethylformamid), Fp. 256°

$C_{19}H_{20}ClN$  (297,8) ber.: N 4,70; gef.: 4,60.

**[N-2-( $\alpha$ -Naphthyl)-äthyl]-m-toluidin**

16,3 g (0,152 Mol) m-Toluidin wurden 50 Minuten mit 450 mg Natrium auf 135 bis 140° erwärmt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte. Nach Abkühlen wurden innerhalb von 15 Minuten 15,6 g (0,101 Mol)  $\alpha$ -Vinylnaphthalin zugefügt. Anschließend wurde zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur, dann zwei Stunden bei 85° gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Schicht abgetrennt und destilliert.

Rohausbeute: 8,6 g (32,8% d. Th.). Orangerote, zähe Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch.

Kp.  $195-8^{\circ}/0,8$  mm,  $n_D^{20} = 1,6445$ .

$C_{18}H_{19}N$  (261,4) ber.: N 5,36; gef.: 5,21.

Hydrochlorid: Gelbliches Pulver (Dimethylformamid), Fp.  $164-5^{\circ}$ .

$C_{18}H_{20}ClN$  (297,8) ber.: N 4,70; gef.: 4,99.

*Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1961.