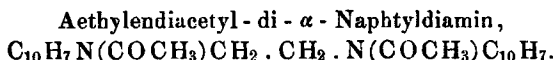


**482. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber neue Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins, welche asymmetrische Stickstoff- und Kohlenstoffatome enthalten.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 31. November.)

**Derivate des  $\alpha$ -Naphtylamins:**



Hier trat die Reaction nur träge ein, wenn in der Kälte operirt wurde, jedoch schon nach kurzem Erwärmen erfolgte vollständige Lösung. Beim Eingiessen in siedendes Wasser erstarrte das Product sofort. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten eine schwach röthliche Färbung und konnten durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol gereinigt werden. Der so erhaltene Körper schmolz zwischen 239 und 241° und stellte farblose kleine schiefwinklige Tafeln vor.

In Chloroform oder in heissem Eisessig sind dieselben löslich, in den übrigen Lösungsmitteln dagegen nur schwer löslich.

Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C 78.8	78.3 pCt.
H 6.1	6.3 „

Auch hier war fast ausschliesslich das Diacyetylproduct entstanden.

**Aethylen-di-mono-bromacetyl-di- $\alpha$ -naphtylamin.**

Herr Schildkrett löste dies Aethylen-di- $\alpha$ -naphtyldiamin (Schmp. 127°) in Benzol und fügte unter fortwährendem Umrühren nach und nach die zwei Molekeln entsprechende Menge Bromacetylbromid hinzu. Es entsteht sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher abgesogen und mit Benzol gewaschen wurde. Der Niederschlag war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und besass keinen glatten Schmelzpunkt. In Essigsäureanhydrid war derselbe vollständig löslich. Als er daraus in der Hitze umkrystallisirt wurde, zeigte es sich, dass eine Umsetzung eingetreten war: der Körper war zuvor stark bromhaltig, nach dem Auskrystallisiren bromfrei. Er schmolz schliesslich bei 240° und erwies sich nach der Analyse in den Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen

**Di-Aethylen-di-acetyl-dinaphtyldiamin.**

Ber. für $B_{26}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C 78.8	79.4 79.0 pCt.
H 6.1	5.6 5.5 „

Dadurch war die Vermuthung erweckt, dass der in Benzol unlösliche Theil der Reactionsmasse ein Bromwasserstoffsalz der Aus-

gangsbase sei. Dies hat sich auch bestätigt. Denn schon durch Stehenlassen mit Ammoniakflüssigkeit konnte die Base daraus frei gemacht werden. Die Bromwasserstoffsalze der Base sind gelegentlich der im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit Brompropionylbromid näher studirt werden.

Aus dem ursprünglich erhaltenen Benzolfiltrat (s. o.) schieden sich beim Abdestilliren im Vacuum Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol in Form von farblosen vierseitigen Säulen erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei  $215^{\circ}$  unter Zersetzung und waren unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Ligroin, verdünnten Mineralsäuren, Alkalien. In Eisessig waren sie in der Kälte nicht, in der Hitze schwer löslich, in Chloroform in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, etwas in Benzol; in Alkohol waren sie namentlich in der Hitze leicht löslich. Da Silbernitratlösung keine Bromreaction ergab, ist der Körper kein Bromwasserstoffsalz. Bei der Analyse bestätigte sich die Zusammensetzung als die des Aethylen-di-monobromacetyl-di- $\alpha$ -naphtyldiamin:

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2Br_2O_2$		Gefunden		
C	56.3	56.7	—	pCt.
H	4.0	4.1	—	»
N	5.1	5.6	5.4	»
Br	28.9	28.7	—	»

Um bei den Homologen des eben beschriebenen Körpers die Existenz von Isomeren nachweisen zu können, erschien es nothwendig, zunächst die Bromwasserstoffverbindungen des Aethylen- $\alpha$ -dinaphtyldiamins kennen zu lernen.

Hr. Wilde begegnete denselben, als er die auch von Hrn. Schildkrett durchgeführte Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionylbromid auf die genannte Base quantitativ zu studiren versuchte.

6.4 g Aethylen-di- $\alpha$ -naphtyldiamin wurden in Benzol gelöst, sodann 4.32 g Brompropionsäurebromid, mit Benzol verdünnt, zugegeben und dabei stetig gerührt. Die Reaction vollzog sich unter freiwilliger Erwärmung. Nach einer Viertelstunde trat eine reichliche Krystallausscheidung ein.

Die Krystalle wurden gesammelt, mit Benzol gewaschen, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Die Benzolfiltrate wurden gesammelt und durch Abdestilliren des Benzols aus ihnen farblose Krystalle gewonnen, die sich von den zuerst erhaltenen, in Benzol unlöslichen, weniger durch den Schmelzpunkt, als dadurch unterschieden, dass sie mit Silbernitratlösung in der Kälte keine Bromreaction zeigten.

Bei der näheren Untersuchung stellte es sich dann heraus, dass der in Benzol unlösliche Antheil das neutrale Aethylen-di- $\alpha$ -naphtyldiaminbromhydrat war.

Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2Br_2$   
Br 33.7

Gefunden  
33.6 pCt. (nach Kekulé.)

Der Körper schmilzt zwischen  $205 - 207^\circ$ , krystallisirt in un-  
deutlichen schwach gefärbten Aggregaten. In Aether ist derselbe un-  
löslich, ebenso in Benzol, löslich dagegen in heissem Chloroform und  
Alkohol, aus welch letzterem er zur Analyse umkrystallisirt worden  
war. Ammoniak stellt aus ihm die Ausgangsbasis (Schmp.  $127^\circ$ )  
wieder her.

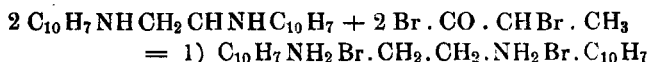
Aus den oben erwähnten Benzollösungen resultirten Krystalle,  
die ebenfalls aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es waren  
vierseitige lange Prismen mit anscheinend parallelen Grundflächen, die  
bei  $216^\circ$  schmolzen, in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in  
Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich waren.  
Die Analyse stimmt für

Aethylen-di- $\alpha$ -monobrompropionyl-di- $\alpha$ -naphthylamin.

Ber. für  $C_{28}H_{38}N_2Br_2O_2$   
Br 27.5

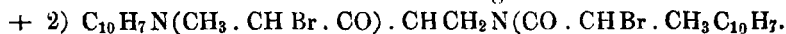
Gefunden  
27.3 27.7 pCt.

Dass der Process, soweit dies überhaupt nachgewiesen werden  
kann, quantitativ im Sinne der folgenden Gleichung sich abgespielt  
hat, geht aus den unten angegebenen Ausbeuten hervor:



1) berechnet : 4.8 g

erhalten : 4.5 g



2) berechnet : 5.9 g

erhalten : 5.1 g.

Als auf 6.4 g Base 8 g Säurebromid in Reaction gebracht wurden,  
fand die Zersetzung ebenfalls im Sinne oben gegebener Gleichung statt.

Die Aufarbeitung geschah in der zuvor beschriebenen Weise.  
Aus der Benzollösung wurde dasselbe diacylirte Product wie zuvor  
isolirt. Dagegen schmolz der in Benzol unlösliche Antheil der Reactions-  
masse nach dem Auskochen mit Alkohol bei  $236 - 237^\circ$  und erwies  
sich als

Aethylen-di- $\alpha$ -naphtyldiaminmonobromhydrat.

Ber. für  $C_{22}H_{21}N_2Br$   
Br 20.3

Gefunden  
23.1 pCt.

Dieses Salz war in Eisessig, im Gegensatz zu dem oben be-  
schriebenen neutralen, in der Hitze löslich. Ferner konnte es aus  
heissem Alkohol umkrystallisirt werden und schied sich dabei in Form  
feiner Nadelchen aus.

Das zuvor erwähnte neutrale Salz (Schmp. 205—207°) geht beim anhaltenden Kochen mit Alkohol in das Monobromhydrat über.

#### Aethylendi- $\alpha$ -monobromnormalbutyryldi- $\alpha$ -naphtyldiamin.

Diese Substanz ist vorläufig von Hrn. Schildkrett ebenfalls nur in einer der von der Theorie geforderten zwei geometrisch isomeren Modificationen erhalten worden. Die Darstellung und die Aufarbeitung geschah genau in der zuvor beschriebenen Weise.

Aus der Benzollösung krystallisirt der Körper wiederum in langen viereckigen Prismen, die in Wasser, Aether, kaltem Benzol, Ligroin, verdünnten Mineralsäuren und in kaltem Eisessig nahezu unlöslich, in kaltem Aceton schwer, in heissem, sowie in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig leicht löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 233—234°.

Ber. für $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 26.2	25.8 pCt.

Aus den Mutterlangen schieden sich noch andere, niedriger schmelzende Krystalle ab, die aber kein Isomeres, sondern nach den Brombestimmungen das Monobrompropionylproduct zu sein scheinen.

#### Aethylendi- $\alpha$ -monobromisobutyryldi- $\alpha$ -naphtyldiamin.

Die Einwirkung des Bromisobuttersäurebromides, in derselben Weise wie des normalen durchgeführt, lieferte neben den in Benzol unlöslichen Bromhydraten Krystalle, die ein etwas grösseres Schmelzpunktsintervall besaßen. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol gelang es, den schwerer löslichen Antheil rein zu erhalten. Die Krystalle, im Habitus dem der oben beschriebenen normalen Verbindung sehr ähnlich, schmelzen bei 197°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei der normalen Verbindung.

Ber. für $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$	Gefunden
Br 26.2	25.5 pCt.

Die obigen Reactionen ergaben bei den Brombestimmungen Werthe, die denen für die monoacylirte Verbindung ziemlich nahe kommen.

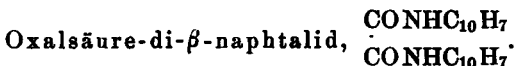
#### Derivate des $\beta$ -Naphtylamins.

##### Di- $\beta$ -naphtylharnstoff, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das  $\beta$ -Naphtylamin in Aether gelöst und mit Phosgen (moleculare Menge), in Toluol gelöst versetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag, welcher abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Durch Auskochen mit Alkohol wurde derselbe gereinigt und der dabei erhaltene feinpulverige farblose Rückstand, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln un-

löslich war, aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei feine verfilzte Nadelchen resultirten, die bei 295° schmolzen.

Ber. für $C_{21}H_{25}N_2O$		Gefunden
C	80.3	80.6 pCt.
H	5.1	5.3 „

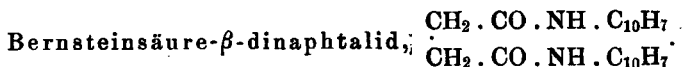


Herr Simchowitsch erhitzte ein fein gepulvertes Gemisch von 5 g Oxalsäure und 8 g  $\beta$ -Naphtylamin im Oelbad unter beständigem Rühren auf 265°. Dabei war die ganze Masse geschmolzen. Als die Dampfentwicklung zu Ende war (nach ca. 2 Stunden) wurde die erkaltete und gepulverte Masse mit Wasser ausgekocht. Der in Wasser unlösliche Theil wurde durch Alkohol und Aceton von den noch anhaftenden harzigen Partikeln befreit und sodann zuerst aus Eisessig, später aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Das  $\beta$ -Dinaphtalid der Oxalsäure schmolz bei 276° und war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es krystallisirte in flachen, farblosen Tafeln von länglich rechteckiger Form.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_2$		Gefunden	
C	77.6	78.0	77.8 pCt.
H	4.7	4.6	4.5 „
N	8.2	8.5	8.7 „

Alkoholisches Kali spaltete das Dinaphtalid schon beim Erhitzen im Wasserbade in oxalsaures Salz und Naphtylamin, wenn 2—3 Molekeln Kali angewendet wurden. Wurde dagegen nur eine Molekel Kali angewandt, so gelang es nach 3—4stündigem Kochen die Spaltung bis zu einer bei 179° schmelzenden Säure durchzuführen, bei deren Reinigung sich aber Schwierigkeiten ergaben, so dass von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde. Die Säure ist vermuthlich  $\beta$ -Naphtyloxaminsäure,  $C_{10}H_7NH.CO.CO.OH$ .



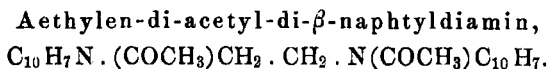
Herr Reebe erhitzte 10 g Bernsteinsäure und 24 g  $\beta$ -Naphtylamin im Oelbad. Bei 130° begannen Dämpfe aufzutreten, bei 180° begann die Masse zu schmelzen. Sodann wurde noch eine Stunde auf 190 bis 200° erhitzt, die beim Abkühlen erstarrte Reaktionsmasse pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand liess sich durch Behandeln mit Eisessig in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegen. Durch darauffolgendes Auskochen mit Alkohol waren die letzten Antheile der löslichen niedriger schmelzenden Producte ent-

fernt. Zur Analyse wurde der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der mikrokrySTALLINISCHEN farblosen Präparate lag bei  $266^{\circ}$ . Die Substanz war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser der concentrirten Schwefelsäure unlöslich. Der Analyse nach lag das Dinaphtalid vor.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2$		Gefunden		
C	78.3	77.9	78.4	78.4 pCt.
H	5.4	5.5	5.3	5.4 »
N	7.6	—	7.8	7.6 »

Aus den löslichen Antheilen der Reactionsmasse gelang es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das bei  $172^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylamin zu isoliren. Dasselbe zeigte alle in der Literatur von diesem Körper aufgeführten Eigenschaften.

Ber. für $C_{20}H_{15}N$		Gefunden	
C	89.3	89.2	89.2 pCt.
H	5.6	6.4	6.2 »



Herr Moissejew stellte folgende Versuchsreihe an:

- a) 1 Mol. Aethylen- $\beta$ -Dinaphtyldiamin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid  
 b) 1 » » » 2 » »  
 c) 1 » » » 4 » »

Die drei Proben wurden, da in der Kälte keine merkliche Einwirkung zu beobachten war, am Steigrohr anderthalb Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Dabei war nur in b) und c) Lösung eingetreten. Es wurde nun auf  $175^{\circ}$  weiter erhitzt, wobei schliesslich auch in a) vollständige Lösung erzielt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Ammoniak gewaschen und die weissen körnigen Massen getrocknet. Die Schmelzpunkte waren bei:

a)  $120-130^{\circ}$ ; b)  $161-167^{\circ}$ ; c)  $155-165^{\circ}$ .

Danach scheint es, dass beim  $\beta$ -Naphtylderivat sich auch das Monoacetylproduct gebildet habe, allein es ist bisher nicht gelungen, dieses in reinem Zustande zu isoliren. Aus den sich zuerst beim Umkrystallisiren aus Alkohol abscheidenden Antheilen konnte ein farbloser Körper isolirt werden, der nach wiederholtem Umkrystallisiren zwischen  $175-176^{\circ}$  schmolz und in Wasser, Ligroin unlöslich, in Aceton, Aether schwer löslich war, sich dagegen, namentlich in der Hitze, in Alkohol, Benzol, Xylol, sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure löste. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle erschienen als kleine farblose Täfelchen.

Die Analyse zeigte, dass das Diacetylproduct vorlag:

Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O_2$		Gefunden	
C	78.8	78.7	— pCt.
H	6.1	6.0	7.4 »
N	7.1	7.2	6.4 »

#### Aethylen-di-monobromacetyl- $\beta$ -dinaphtyldiamin.

Hr. Frumkin löste Aethylen- $\beta$ -dinaphtyldiamin (Schmp. 149 bis 150°) in Benzol und versetzte die Lösung mit Bromacetylbromid (gleiche Molekeln). Nach Beendigung der Reaction wurde das ausgeschiedene bromwasserstoffsäure Salz der Base abfiltrirt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol und aus Alkohol bei 230° unter Zersetzung und erwies sich als das Monobromhydrat der angewandten Base.

Ber. für $C_{24}H_{21}N_2Br$		Gefunden	
Br	20.4	20.1	19.9 pCt.

Ammoniak regenerirt aus dem Salz die secundäre Base. Das Salz ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Aus dem Benzolfiltrat setzten sich nach längerem Stehen Krystalle ab, die aus mikroskopischen verfilzten farblosen Nadelchen bestanden, bei 144° schmolzen und in Aether, kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in der Hitze leichter löslich waren. In Ligroin waren dieselben wenig, in Benzol, namentlich in der Hitze, ferner in Chloroform und Aceton leicht löslich.

Ber. für $C_{26}H_{22}N_2O_2Br_2$		Gefunden	
Br	28.9	29.0	pCt.

#### Aethylen-di- $\alpha$ -monobrompropionyl- $\beta$ -dinaphtyldiamin.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in schönen farblosen dünnen Säulen, die Krystallbenzol enthalten, das bei 90° entweicht. Auch beim längeren Liegen an der Luft verwittern die Anfangs durchsichtigen Krystalle, indem sie matt werden, wobei deutlich Benzolgeruch auftritt. Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz bei 196 — 197°.

Ber. für $C_{18}H_{26}Br_2N_2O_2 + C_6H_6$		Gefunden	
Br	24.2	24.9	pCt.
Ber. für $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2$		Gef. in der bei 90° getrockn. Substanz	
C	57.7	57.3	— pCt.
H	4.5	4.7	— »
Br	27.5	—	27.3 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ganz ähnliche wie bei der Acetylverbindung.

**Aethylen-di- $\alpha$ -monobromnormalbutyryl- $\beta$ -dinaphtyldiamin.**

Die Verbindung, analog der vorigen erhalten, stellt feine, matte, weisse Nadelchen dar, die bei  $180^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Aceton etwas schwerer, im übrigen aber gleich löslich sind wie die beiden vorstehend beschriebenen niedrigeren Homologen.

Ber. für $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2$	Gef. in der bei $180^{\circ}$ getrockn. Substanz.
Br 26.2	26.1 pCt.

**Aethylen-dibenzoyl- $\beta$ -dinaphtyldiamin.**

Hr. Fehrmann suspendirte 18 g Aethylen-di- $\beta$ -naphtyldiamin in 300 g Benzol, fügte 30 g Benzoylchlorid hinzu und kochte 15 Stunden lang am Rückflusskühler. Dann wurde filtrirt. Der Rückstand schmolz bei  $225^{\circ}$  und erwies sich als das salzsaure Salz der Ausgangsbasis. Aus dem Benzolfiltrat krystallisirten kleine, stark glänzende weisse Nadelchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei  $202-203^{\circ}$  schmolzen. Ihre Menge betrug 21 g. Die Substanz ist löslich in kaltem und heissem Chloroform, in heissem Eisessig, heissem Schwefelkohlenstoff und heissem Benzol, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer in kaltem Benzol, nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kaltem Schwefelkohlenstoff.

Ber. für $C_{36}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C 83.1	82.8 pCt.
H 5.4	5.6 „

Die im Vorstehenden, sowie der folgenden Abhandlung des Hrn. Trapezonzjanz beschriebenen Reactionen lassen ersehen, dass bei den von uns studirten Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs geometrische Isomerie nicht auftritt. Zu ähnlichen Resultaten sind ja auch andere Forscher gelangt, z. B. Fr. Kraft<sup>1)</sup>. Alle diese Resultate festigen mehr und mehr die Ueberzeugung, dass bei Abwesenheit doppelter Bindung geometrische Isomerie nur bei Derivaten des fünfwerthigen Stickstoffs zu suchen sei, wie dies schon im Jahre 1877 von J. Wislicenus und 1881 von J. H. van't Hoff ausgesprochen worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2780.