

klärung des Gebiets gearbeitet wird, welches er selbst im Dunkeln zu lassen sich veranlasst sah.

Bei dieser Sachlage sehen wir keinen Grund, das einmal betretene Gebiet wieder zu verlassen. Der Eine von uns (G.) ist mit Versuchen beschäftigt, das Dehydrothiotoluidin und ebenso die reine Primulinbase durch Oxydation von geeigneten Thioamiden zu gewinnen, wie ihm in Gemeinschaft mit Hrn. Pfitzinger¹⁾ dies für das amidfreie Dehydrothiotoluidin bereits gelungen ist.

Göttingen, den 15. Mai 1889.

**267. Eug. Bamberger und Will. Jay Schieffelin:
Ueber Hydrirung von Ortho- und Paraphtylendiamin und
über 2, 7-Naphtylendiamin.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(XIII. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.)

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

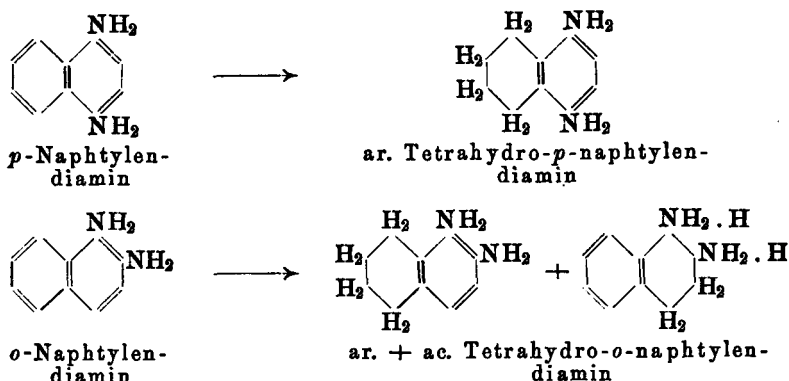
Von Diaminen des Naphtalins ist bisher nur ein einziges — dasjenige der Stellung 1, 5 — auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff untersucht worden; unter der nach zahlreichen Erfahrungen wohl gerechtfertigten Voraussetzung, dass die vier hinzutretenden Wasserstoffatome nur einen der beiden Benzolkerne aufsuchen würden, war die Constitution der entstehenden Hydrobase von vornherein sicher bestimmt; der strenge Beweis für die Richtigkeit derselben und damit auch jener Voraussetzung ist überdies durch den Abbau des sich davon ableitenden ac. Tetrahydro- α -naphtylamins geliefert worden²⁾).

Anders liegen die Verhältnisse bei den beiden auf den folgenden Blättern behandelten Naphtylendiaminen von der Stellung 1, 2 und 1, 4, deren Amidgruppen nicht wie in jenem über das Molekül symmetrisch vertheilt sind. An diese knüpft sich die nämliche Frage wie an die Monamine des Naphtalins: welcher Theil des Moleküls wird zum Träger der additionellen Wasserstoffatome?

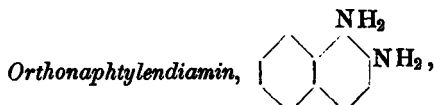
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1063.

²⁾ Bamberger und Bammann, diese Berichte XXII, 968.

Das Experiment hat gezeigt, dass die Antwort nicht anders ausfällt als bei den einfach amidirten Basen¹⁾: in dem Fall, dass beide Amidogruppen die α -Stellung einnehmen — beim Paranaphtylendiamin — wird nur ein aromatisches Hydroderivat — im andern Fall dagegen, bei dem Orthokörper, dessen einer Substituent sich in der β -Stellung befindet, ein Gemenge aromatischer und alicyclischer Abkömmlinge erhalten:



Die Eigenschaften jeder dieser drei Körper ergeben sich aus der allgemeinen Charakteristik hydrirter Basen, welche der Eine von uns kürzlich entworfen hat²⁾.



ist schon von Griess³⁾ und von Lawson⁴⁾ erhalten worden; letzterer hat durch den Nachweis seiner Beziehungen zum β -Naphtochinon die Stellung der Amidogruppen ermittelt.

Wir haben die Base anfangs durch Spaltung eines im Handel befindlichen Farbstoffs, des »Hessisch Purpur N«⁵⁾ bereitet, welcher durch Combination von Diamidostilbendisulfosäure mit zwei Molecülen β -Naphtylamin dargestellt wird⁶⁾. Die Reduction, am zweckmässigsten in alkalischer Lösung mit Zinkstaub auszuführen, liefert indess keine befriedigende Ausbeute, so dass wir es vorzogen, das Combinationsproduct von Diazobenzolchlorid mit β -Naphtylamin als Aus-

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XXII, 773.

²⁾ loc. cit. pag. 770.

³⁾ Diese Berichte XV, 2193.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 800, 2425.

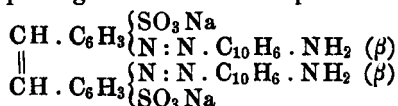
⁵⁾ D. R. P. 38735, Kl. 22; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, pag. 510.

gangsmaterial zu benutzen; auf diese Weise gestaltet sich die Darstellung des Orthonaphtylendiamins zu einer mühelosen, schnell verlaufenden und wenig kostspieligen Operation.

Man verfährt auf folgende Weise: Die Diazobenzolchloridlösung, bereitet aus 93 g Anilin, 245 g 40procentiger Salzsäure, 245 g Wasser und 71 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrits, wird langsam und unter Umrühren zur lauwarmen Lösung von 143 g β -Naphtylamin in einem Liter 90procentigen Alkohols hinzugefügt; das Phenylazo- β -naphtylamin fällt sofort in glänzenden rothen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer aus. Nach Zusatz von 45 g krystallisiertem Natriumacetat, wodurch die Reaction vollendet wird, und nach hinreichender Abkühlung saugt man den Niederschlag ab. Sammelt man noch die geringe, in der Mutterlauge verbleibende Menge, so ist die Ausbeute quantitativ.

Zur Darstellung des Naphtylendiamins löst man 10 g des Farbstoffs in 300 g kochender Essigsäure (1:5) und fügt so oft Zinkstaub¹⁾ in kleinen Portionen hinzu, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb umgeschlagen ist. Filtrirt man nun die kochende Lösung in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat der gesuchten Base als glänzender, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Erkalten den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Man sammelt ihn auf einem Colirtuch, trägt ihn — nachdem er mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen ist — noch feucht in heisse Sodalösung ein, kocht — eventuell nach Zusatz von Wasser — bis zur vollständigen Lösung, setzt Thierkohle hinzu und filtrirt; die erkaltende Lösung setzt die Base in atlasglänzenden, silberweissen Blättern ab, welche ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt 95 bis 96° zeigen (Griess 95°, Lawson 94°). An der Luft färben sie sich, wenn sie nicht ganz trocken sind, rosa und schliesslich braun. Die Ausbeute ist befriedigend: aus 100 g Farbstoff werden gegen 50 g Naphtylendiamin erhalten, während die Theorie 66 g fordert; die Differenz erklärt sich beinahe ausschliesslich durch die erhebliche Löslichkeit der Base in Wasser; den dadurch entstehenden Verlust durch Aetherextraction auszugleichen, verlohnt wohl kaum der Mühe.

Die durch Spaltung von Hessisch Purpur N



erhaltene und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Base zeigte die gleichen Eigenschaften — ein Beweis übrigens für die Richtigkeit der Farbstoffformel.

¹⁾ Lawson reducirt mit Zinnchlorür oder Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung.

Zur Charakteristik der bisher verhältnissmässig wenig untersuchten Base wurden von Hrn. Schieffelin folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

Phenylamidonaphtylharnstoff, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2) \end{smallmatrix} >$, aus 1 g Base und 1.5 g Phenylcyanat in Benzollösung unter Kühlung bereitet, scheidet sich als gallertartiger Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Er stellt ein körniges Krystallpulver dar, dessen Schmelzpunkt bei 335° noch nicht erreicht war.

0.0947 g gaben 12.5 ccm Stickstoff bei $t = 7.5^\circ$ und $b = 722$ mm.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CONC}_6\text{H}_5$
N 15.02

Gefunden
15.17 pCt.

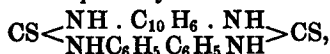
Naphtylendiphenylharnstoff, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{HN} \end{smallmatrix} > \text{O} \cdot \text{C}$ entsteht gleichzeitig mit dem erstbeschriebenen Harnstoff und wird durch Auskochen mit Alkohol, worin er nahezu unlöslich ist, in reinem Zustand isolirt. Im Aussehen und Verhalten beim Schmelzversuch unterscheidet er sich nicht von dem Monocyanat. In Schwefelkohlenstoff ist er gar nicht, in Benzol und Aether — selbst bei Siedetemperatur — sehr schwierig löslich.

0.1122 g gaben 13.7 ccm Stickstoff bei $t = 8.5^\circ$ und $b = 722$ mm.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2, 2(\text{CONC}_6\text{H}_5)$
N 14.14

Gefunden
13.97 pCt.

Naphtylendiphenyldithioharnstoff,



wurde durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 g Base und 1.7 g Phenylsenföl auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren der beim Erkalten sich abscheidenden nadligen Krystalle in Form schwach gelber Nadeln erhalten, welche sich unter Zersetzung bei etwa 355 — 360° verflüssigen.

0.1155 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei $t = 11^\circ$ und $b = 729$ mm.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 + 2 \cdot \text{CSNC}_6\text{H}_5$
N 13.08

Gefunden
12.72 pCt.



Bei der Hydrirung wurden auf 10 g *o*-Naphtylendiamin 14 g Natrium verwendet. Die Reactionerscheinungen und die Art der Aufarbeitung entsprechen den in früheren Mittheilungen ähnlichen Thema's gemachten Angaben.

Nachdem der unten zu erwähnende alicyclische Begleiter in Form seines Carbonats entfernt ist, hat man eine ätherische Lösung der aromatischen Hydrobase, aus welcher die letztere unschwer durch Abdestilliren des Lösungsmittels und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser in reinem Zustand zu isoliren ist. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sie sich in benzoësäureähnlichen, weissen Prismen ab — und zwar in einer Quantität von etwa 15 pCt. bezogen auf die Menge des Naphtylendiamins.

Ar. Tetrahydro-*o*-naphtylendiamin bildet atlasglänzende, flache Nadeln, welche bei 84° schmelzen und bei 220° unter einem Druck von 81 mm unzersetzt sieden. In Aether, Alkohol und heissem Wasser sind sie leicht löslich. Sie zeigen die Gruppeneigenschaften aromatischer Hydrobasen. Platinchlorid färbt ihre Chlorhydratlösung in der Kälte himbeerroth und nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen scheidet sich metallisches Platin ab; ammoniakalisches Silbernitrat wird ebenfalls zu Metall reducirt, welches sich als Spiegel an der Wandung abscheidet, indem die Flüssigkeit gleichzeitig eine himbeerrothe Färbung annimmt. Eisenchlorid, das mit dem unhydrirten Naphtylendiamin eine anfangs olivengrüne, bald in Braun und Orange, beim Erwärmen in Goldgelb übergehende Farbe erzeugt, färbt die salzsaure Hydrobase in der Kälte prachtvoll carmoisinroth; beim Kochen wird die Lösung schmutzig braunroth und trüb. Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt das nichthydrirte Diamin erst grün, dann braun und schliesslich gelb (welche Farbe sich beim Erwärmen nicht ändert), das hydrirte dagegen in der Kälte tief bordeauxroth, während in der Wärme Bräunung und Trübung eintritt.

Die Analyse führte zur Formel eines Tetrahydroderivats:

0.1818 g gaben 0.4953 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden
C 74.08	74.30 pCt.
H 8.64	8.77 »

Die Salze des hydrirten Orthonaphtylendiamins sind ungleich leichter in Wasser löslich als diejenigen des nichthydrirten.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10} \cdot (NH_2)_2, 2HCl$, scheidet sich beim Abkühlen der wässrigen Lösung in tafelförmigen, glänzenden Krystallen aus, welche unter Zersetzung gegen 260° schmelzen und in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

0.2140 g gaben 0.2710 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HCl)_2$	Gefunden
Cl 30.21	31.30 pCt.

Das Nitrat, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2, 2HNO_3$, besitzt die Eigenschaft vieler alicyclischer Nitrate, in Wasser ziemlich schwierig löslich zu

sein; es scheidet sich auf Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure zur Lösung des Chlorhydrats nach wenigen Augenblicken in atlasglänzenden, silberweissen Blättern aus, welche bei 201° schmelzen. In feuchtem Zustand färben sie sich an der Luft bald rosa.

0.0914 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei $t = 10^{\circ}$ und $b = 711$ mm.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HNO_3)_2$
N 19.44

Gefunden
19.00 pCt.

Diacetyltetrahydro-*o*-naphtylendiamin.

1 g Chlorhydrat, 0.5 g entwässertes Natriumacetat und 1.5 g Essigsäureanhydrid wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, einige Zeit mit lauwarmem Wasser digerirt und in siedendem unter Zusatz von Thierkohle gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct als Brei seideglänzender, verfilzter, weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 245° ab, welcher sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr ändert und um 15° höher liegt als der des correspondirenden, unhydrirten Körpers¹⁾. Die Krystalle sind in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Aether, Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich.

0.1259 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 10.5° und 720 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NHC_2H_5O)_2$
N 11.38

Gefunden
11.66 pCt.

In Chloroformlösung nimmt es kein Brom additionell auf, denn die nach der Behandlung mit diesem hinterbleibenden und mit schwefliger Säure gewaschenen Krystalle zeigten den unveränderten Schmelzpunkt 249° .

Die

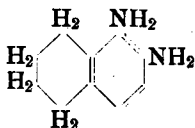
Constitution des Tetrahydro-*o*-naphtylendiamins

war durch einen Oxydationsversuch unschwer zu ermitteln, nachdem bereits durch das Verhalten des Acetylproductes gegen Brom der Eintritt der vier additiven Wasserstoffatome in nur einen der zwei Benzolkerne festgestellt war.

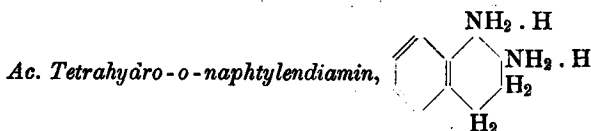
Durch Behandlung von 4 g Base mit 14 g Kaliumpermanganat unter den öfters angeführten Cautelen wurde eine in glasglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 149.5° schmelzende und bei 144° wieder erstarrende, in heissem Wasser leicht lösliche Säure gewonnen, deren in bläulich grünen Flocken ausfallendes Kupfersalz sich nach mehr-tägigem Verweilen unter Wasser in schwere, himmelblaue Krystallkörner umwandelte. Die Bildung von Adipinsäure — denn dieser

¹⁾ Lawson, diese Berichte XVIII, 801.

gehören die genannten Eigenschaften an — gestattet den sicheren Rückschluss auf die Formel



Die gewöhnliche Begleiterin der Adipinsäure unter den Oxydationsproducten aromatischer Hydrobasen — Oxalsäure — fehlte auch in diesem Falle nicht; sie konnte aus der wässrigen Lösung, aus welcher zuvor die Adipinsäure durch Extraction mit Aether entfernt war, in Form ihres Calciumsalzes isolirt werden.

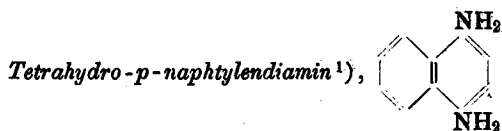


entsteht bei der Hydri rung des *o*-Naphtylendiamins nur in äusserst geringer Menge; man findet es zur Hauptsache in der wässrigen Schicht, während der Amylalkohol vorzugsweise das aromatische Hauptproduct der Reaction aufnimmt.

Zur Isolirung der alicyclischen Base dampft man die angesäuerte wässrige Lösung ein, giesst vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, fällt die Base mit Natronlauge unter Kühlung und schlägt sie aus der ätherischen Lösung in Form des Carbonats als weisses, glänzendes Krystallpulver nieder. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis das aus dem kohlensauren Salz bereitete Chlorhydrat nicht mehr die für die aromatische Hydrobase angegebenen Farbreactionen zeigt.

Wir waren wegen Substanzmangel ausser Stande, die Zusammensetzung der Base auch analytisch zu begründen; gleichwohl ist die oben gegebene Formel durch ihre Reaction hinreichend sicher verbürgt. Sie lässt keine der früher angegebenen alicyclischen Charaktere¹⁾ vermissen, weder die kräftige Basicität, die sich im Geruch, in der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, im Verhalten gegen Ammoniaksalze und gegen Kohlensäure äussert, noch die Farbreactionen, welche durch Eisenchlorid und Kaliumbichromat hervorgerufen werden. Auch die Beständigkeit des in goldgelben, hübschen Nadeln krystallisirenden, selbst in kaltem Wasser nicht schwer löslichen Chloroplatinats ist eine Gruppeneigenschaft alicyclischer Basen. Von sonstigen Salzen haben wir nur das Chlorhydrat kennen gelernt, welches in Wasser leicht löslich ist und in glasglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 770.



haben wir genau entsprechend der oben für die Orthoverbindung gegebenen Vorschrift dargestellt; zur Combination mit Diazobenzolchlorid wird in diesem Fall α -Naphthylamin gewählt. Der Farbstoff von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{—C}_{10}\text{H}_6\text{—NH}_2$ scheidet sich in nahezu theoretischer Menge als Brei prachtvoll metallisch glänzender, grüner Nadeln aus, welche noch feucht mit Zinkstaub und kochendem Wasser²⁾ — nach Erfahrungen von Dr. Boeckmann wird die Essigsäure in diesem Falle vortheilhaft weggelassen — reducirt werden. Filtrirt man die siedende, entfärbte Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das Sulfat des Paradiamins in glänzenden, weissen Nadeln aus, welche nach hinreichender Abkühlung das ganze Gefäss durchsetzen. Die aus je 24 g Farbstoff erhaltene, noch feuchte Sulfatmenge wird nun zu einem halben Liter Sodaaesung gegeben und unter Umrühren mässig auf dem Wasserbade erwärmt — nicht länger als etwa fünf Minuten, nach welcher Zeit die Krystallmasse eine gleichmässig grünlich gelbe Farbe angenommen hat — ein Zeichen, dass die Umwandlung des Salzes in die freie Base vollendet ist. Kühlt man jetzt rasch ab, so findet man den Schmelzpunkt der gut abgesaugten und mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Krystalle des Paranaphthylendiamins, welche durch Aufstreichen auf poröses Porzellan möglichst schnell getrocknet werden; bei 118° , also nur zwei Grad niedriger als denjenigen der chemisch reinen Substanz.

Die Unbeständigkeit derselben — besonders im feuchten Zustand —, welche schon von früheren Beobachtern erwähnt wird, ist auch uns nicht entgangen; wir haben daher nur frisch bereitetes Material für Hydrirungszwecke verwendet.

Diacetyl-*p*-naphthylendiamin.

stellten wir dar — da die Acetylirung der Base bisher noch nicht ausgeführt war — durch mehrstündiges Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, Versetzen mit Wasser, Aufkochen unter Zusatz von Thierkohle und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung als glänzende, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 305° , deren Analyse folgende Zahlen ergab:

0.0909 g gaben 9.6 ccm bei 10° und 713 mm Barometerstand.

¹⁾ Die Untersuchung dieses Körpers wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Curt Bieler begonnen, wegen Erkrankung desselben mit Hrn. Schieffelin fortgesetzt.

²⁾ Wir haben immer nur 6 g Farbstoff in einer Portion reducirt.

Ber. für $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$
N 11.57

Gefunden
11.74 pCt.

Durch Behandeln von α -Amidoacetnaphtalid mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium hat Kleemann¹⁾ einen mit dem unserigen offenbar identischen Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 303—304° von ihm angegeben wird.



14 g Diamin wurden mit 25 g Natrium in Portionen von je 5 g reducirt. Die Lösung, im Anfang tief rothbraun, hellt sich im Verlauf des Processes mehr und mehr auf und ist zum Schluss schwach weingelb. Die Art der Verarbeitung entspricht früheren Vorschriften. Nachdem die basischen Reactionsproducte in der ätherischen Lösung gesammelt sind, sendet man durch dieselbe unter sorgfältiger Kühlung mit Eis einen getrockneten Salzsäurestrom, welcher das Chlorhydrat des Hydrodiamins in voluminösen, grünlich gefärbten Flocken ausscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon bilden sie ein braunes Pulver. Zur Reinigung löst man dasselbe in wenig heissem Wasser, behandelt kurze Zeit mit Thierkohle und fügt zur gut abgekühlten Lösung concentrirte Salzsäure: das Chlorhydrat fällt nun ganz rein als schneeweisses, glitzerndes Krystallpulver aus; man trocknet es möglichst rasch auf porösem Porzellan, weil es sich in feuchtem Zustand an der Luft schnell grün färbt. Der Schmelzpunkt war bei 360° noch nicht erreicht, doch schwärzt es sich bereits bei etwa 230°. In Wasser ist es leicht löslich.

0.1315 g gaben 0.1617 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2, HCl)_2$
Cl 30.21

Gefunden
30.41 pCt.

Die Base selbst wird durch Zusatz von Alkalien in Oeltröpfchen abgeschieden, welche bei 20 mm Druck unzersetzt destillirbar sind und sich in der gekühlten Vorlage zu einer weissen, nadligen Krystallmasse condensiren, welche an Unbeständigkeit den correspondirenden, nichthydrirten Körper noch übertrifft; bei Berührung mit der Luft färbte sie sich nacheinander rothbraun, grün, violett, und war nach kurzer Zeit gänzlich verharzt.

Das Verhalten des hydrirten *p*-Naphtylendiamins ist dasjenige aromatischer Hydrobasen. Die Farbreactionen sind denjenigen der Muttersubstanz sehr ähnlich. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats

¹⁾ Diese Berichte XIX, 334.

wird auf Zusatz von Eisenchlorid im ersten Moment prachtvoll smaragdgrün, sofort darauf rothbraun; beim Erwärmen hellt sie sich allmählich auf. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine rothbraune, beim Erwärmen in Grünbraun übergehende Färbung.

Silbernitrat wird in ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte nach wenigen Secunden zu Metall reducirt, indem sich die Lösung im ersten Moment blau färbt.

Platinchlorid erzeugt zuerst eine gelbe, dann eine himbeerrothe Färbung unter allmählicher Abscheidung metallischen Platins, welche beim Erwärmen augenblicklich erfolgt.

Bei allen diesen Oxydationsvorgängen, beim Kochen der sauren Lösung mit Kaliumbichromat, mit Eisenchlorid und mit Platinchlorid tritt der intensive Geruch des α -Naphtochinons auf; offenbar findet hier — ebenso wie bei analoger Behandlung des ar. Tetrahydro- α -naphtylamins ¹⁾ — zunächst Abspaltung des additionellen Wasserstoffs und daher Regeneration der unhydrierten Base statt, welche in zweiter Reactionsphase weiterer Oxydation anheimfällt.

Wir bemerken noch, dass die Salze des hydrierten Diamins wesentlich leichter in Wasser löslich sind als diejenigen des unhydrierten.

Diacetyltetrahydro-*p*-naphtylendiamin

entsteht bei zweistündiger Digestion von 1 g Chlorhydrat, 0.5 g Natriumacetat und 1.5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad. Es krystallisirt aus erkaltendem Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 285° schmelzen — also 20° niedriger als der um 4 Wasserstoffatome ärmere Körper. In kaltem Wasser sind sie nur äusserst wenig, reichlicher in kochendem löslich; Chloroform und Aether nehmen auch bei Siedetemperatur nicht viel davon auf, während siedender Alkohol ein ziemlich gutes Lösungsmittel ist, der die Substanz in hübschen Nadelchen absetzt.

0.1302 g gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$		Gefunden
C	68.29	68.62 pCt.
H	7.32	7.70 „

Bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung mit Brom behandelt bleibt das Acetylproduct unverändert.

Die

*Constitution des Tetrahydro-*p*-naphtylendiamins*

geht aus seinem Verhalten bei der Oxydation hervor. Mit dem drei und einhalbfachen Gewicht Kaliumpermanganat behandelt, verwandelt es sich in Adipinsäure, welche am Schmelzpunkt und sonstigen Eigen-

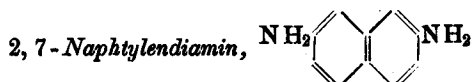
¹⁾ Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1902.

schaften erkannt wurde. Die von uns erhaltene Menge gestattete sogar die Bestätigung auf elementar-analytischem Wege:

0.1038 g gaben 0.1880 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden
C	49.32	49.39 pCt.
H	7.00	7.18 „

In der wässerigen Lösung, welche nach dem Ausäthern der Adipinsäure hinterblieb, fand sich Oxalsäure vor, durch Zusatz von Natriumacetat und oxalsaurem Ammon als Oxalat ausfällbar.



Diese Base war zur Zeit unserer Versuche noch nicht bekannt; wir haben sie aus dem nach der Vorschrift von Ebert und Merz — zweckmässig unter Anwendung eines Nickeltiegels — dargestellten 2, 7-Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° bereitet, indem wir dasselbe 8 Stunden mit dem vierfachen Gewicht Chlorcalciumammoniak auf $260-270^{\circ}$ erhitzen. Der rosa gefärbte, krytallinische Röhreninhalt, dessen oberer Theil aus sublimirten Krystallen der gesuchten Base bestand, gab letztere an kochende, verdünnte Salzsäure ab, welche sie beim Versetzen mit Ammoniak in Form eines weissen, voluminösen Niederschlags fallen lässt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser nimmt sie die Form atlasglänzender, silberweisser, sich an feuchter Luft bald rosa färbender Blättchen an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159° .

Als die Darstellung der Base vollendet war, erschien eine Mittheilung von M. Lange¹⁾, in welcher der nämliche Körper — auf ähnliche Weise dargestellt — beschrieben wurde. Die dort angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von uns gefundenen überein; nur der Schmelzpunkt wurde von Lange um 2° höher beobachtet.

Obwohl wir auch andre Methoden der Darstellung — Erhitzen des Dioxynaphtalins mit starkem Ammoniakwasser und Salmiak oder mit einem Gemisch von Salmiak und Aetznatron — in Anwendung brachten, kamen wir doch nicht in den Besitz hinreichender Quantitäten, um Hydrirungsversuche damit vornehmen zu können.

¹⁾ Chemiker - Zeitung 27. Juni 1888; s. a. D. R. P. 45788 vom 18. November 1888; Zusatz zum Patent 45549 vom 4. November 1887, Kl. 22. — Diese Berichte XXI, Ref. 839.