

365. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf α -Naphtonitril, Benzonitril und Tolunitril.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Einwirkung des Natriums auf α -Naphtonitril bei Gegenwart von Alkohol vollzieht sich in zwei unabhängig von einander verlaufenden Processen, deren quantitatives Verhältniss jedenfalls durch die specielle Art der experimentalen Anordnung bestimmt wird. So wohl die Anzahl der durch Vermittlung des Natriums einwirkenden Wasserstoffatome als auch die Angriffspunkte, an denen sie in das Molekül des Naphtonitrils eingreifen, sind je nach dem Reactionsmechanismus verschieden.

Ein Theil des α -Naphtonitrils wird in Tetrahydronaphthobenzylamin übergeführt:



Dass dies Reactionsproduct in der That ein hydrirter Abkömmling des von Hofmann vor längerer Zeit entdeckten Naphtobenzylamins¹⁾ ist, geht — abgesehen von den äusserst prägnanten chemischen und physikalischen Eigenschaften — vor allem aus der Entstehung des nämlichen Körpers durch directe Wasserstoffzufuhr zur Hofmann'schen Base hervor.

Ein anderer Theil des α -Naphtonitrils wird in Blausäure und Naphtalin gespalten, letzteres geht aber in der Reductionsathmosphäre sofort in sein Dihydroderivat über:



Dass Naphtalin in der That unter den obwaltenden Bedingungen diese Reduction erfährt, davon überzeugten wir uns durch besondere Versuche, welche im Zusammenhang mit anderen, an einer Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe ausgeführten den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden sollen.

¹⁾ Ich bezeichne den Complex ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$) nicht mehr als Naptomethyl (Bamberger und Boekmann diese Berichte XX, 1119), sondern als »Naphtobenzyl«, weil sonst Verwechslungen nicht ausgeschlossen sind. So könnte man z. B. hinter der Bezeichnung »Naphtylmethylamin« die secundäre Base $\text{C}_{10}\text{H}_7 > \text{CH}_3 - \text{NH}$ vermuten, während der Name »Naphtobenzylamin« wohl nur für die Base ($\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{CH}_2$) $\cdot \text{NH}_2$ anwendbar ist. Bamberger.

Neben den nebeneinander verlaufenden Reductionsprozessen (1) und (2) beobachtet man auch die Verseifung eines — freilich nur sehr geringen — Theils des α -Naphthonitrils.

Die experimentellen Details sind die folgenden:

18 g in dünne Scheiben geschnittenes und sorgfältig von Petroleum befreites Natrium werden in einen möglichst langhalsigen, mit sehr langem Kühler versehenen Kolben gebracht, in welchen man die kochende Lösung von 10 g α -Naphtonirril in 150 g abs. Alkohol durch einen Tropftrichter rasch einfließen lässt; die äußerst stürmische Reaction wird durch beständiges Erhitzen in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel; mit dem Wasserstoff entweicht das bei der partiellen Verseifung entstehende Ammoniak, das sich frei von Methylamin erwies.

Ein durch die Reactionsmasse getriebener Dampfstrom führt das Gemenge von Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtobenzylamin mit sich fort; beide werden durch Ausäthern des zuvor mit Natronlauge versetzten Dampfdestillats und Extraction der Aetherschicht mit verdünnter Salzsäure getrennt.¹⁾

Dihydronaphtalin $C_{10}H_{10}$.

Der Rückstand der Aetherlösung wurde über Natrium fractionirt und siedete constant bei 205.5° (uncorr.) unter einem Druck von 713 mm. Er stellt ein farbloses, nur schwach nach Naphtalin riechendes, stark lichtbrechendes zähflüssiges Oel dar, welches den corr. Siedepunkt 211° (713 mm) zeigt und bei Winterkälte zu grossen, glasglänzenden Tafeln erstarrt, die sich bei 15.5° verflüssigen. Es verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Die von Hrn. Wolfenstein ausgeführte Analyse ergab unter Berücksichtigung der gefundenen Dichte die Formel $C_{10}H_{10}$:

0.1972 g lieferten 0.6657 g Kohlensäure und 0.1441 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}$	Gefunden
C 92.3	92.06 pCt.
H 7.7	8.11 »

Dampfdichte nach v. Meyer.

Ber. für $C_{10}H_{10}$	Gefunden
C 4.56	4.7 pCt.

¹⁾ Bei der Dampfdestillation geht zunächst der Alkohol über, welcher bereits einen nicht unbeträchtlichen Theil der Reactionsmasse mit sich führt; man dunstet ihn bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade ab und vereinigt das rückständige Oel mit dem nach dem Alkohol übergehenden wässrigen Destillat zum Zweck des gemeinsamen Ausäthers.

Aus 50 g Naphtonitril wurden 22 g Kohlenwasserstoff erhalten die correlativ zu letzterem gebildete Blausäure lässt sich leicht im Rückstand der Dampfdestillation nachweisen.

Nach Berthelot¹⁾ bildet sich ein bei 200—210° siedendes Naphtalinbihydrür beim Erwärmern von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Gräbe und Guye²⁾ vermuten, dass dasselbe der Einwirkung freien Jods auf primär gebildete wasserstoffreiche Hydrüre seine Entstehung verdankt, da nach ihrer Beobachtung die Bildung desselben durch Zusatz von Phosphor verhindert wird. Das unter diesen Umständen statt des Dihydrürs erhaltene Tetrahydrür führten sie durch successive Behandlung mit Brom und Kali in ein bei 212° siedendes und bei circa 8—10° schmelzendes Dihydronaphtalin über, dessen Identität mit dem unsrigen wohl nicht zweifelhaft ist. Das Dihydrür von Berthelot sowie dasjenige von Pechmann's³⁾, dessen Siedepunkt bei 199°—201° angegeben wird, sind zu ungenau beschrieben, um für einen Vergleich verwerthbar zu sein.

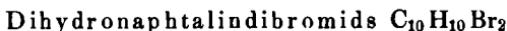
Ein mit dem aus Naphtonitril gewonnenen in jeder Beziehung identisches Bihydrür erhielten wir durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Naphtalinlösung. Die Analyse des auf letzterem Wege dargestellten Productes ergab folgende Zahlen:

0.1830 g gaben 0.6175 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀	Gefunden
C	92.3	92.02 pCt.
H	7.7	7.98 »

Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der Theorie.

Die Ueberführung des Dihydronaphtalins in Naphtalin konnten wir auf verschiedene Weise bewerkstelligen; einmal direct durch Zersetzung in Wasserstoff und Naphtalin, welche beim Durchleiten durch dunkelrothglühende Röhren — fast glatt — erfolgt, dann indirect durch Darstellung des



und nachherige Entziehung zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure.

Zur Darstellung des Bromadditionsproductes verfuhrten wir in der Weise, dass 2.4 g in Chloroform gelöstes Dihydronaphtalin unter Eis-Kochsalzkühlung mit einer Lösung von 2.8 g Brom in Chloroform tropfenweise versetzt wurden. Die braune Farbe verschwindet anfangs sofort, später langsamer. Trotz sorgfältigster Ueberwachung ist geringe Bromwasserstoffentwicklung nicht zu verhindern. Der nach

¹⁾ Bull. de la soc. chem. 9, 288.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3032.

³⁾ Diese Berichte XVI, 517.

dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu glasglänzenden, farblosen, dicken Prismen, welche in einer geringen Menge schwach gelb gefärbten Oels eingebettet sind. Das letztere zeigt auch in einer Kältemischung keine Tendenz zum Festwerden und stellt vielleicht ein durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydronaphthalindibromid hervorgegangenes, secundäres Reactionsproduct (Hydrobromnaphtalin?) dar; wir haben es nicht untersucht.

Die aus dem Schmelzfluss erstarrten Krystalle zeigen nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol oder Chloroform den constanten Schmelzpunkt 73.5—74°. Die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nehmen sie leicht auf. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{10}Br_2$.

0.2123 g gaben — exsiccatortrocken — 0.2760 g Bromsilber entsprechend 0.11745 g Brom.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2$	Gefunden
Br 55.17	55.32 pCt.

Bemerkenswerth ist die Tendenz des Dihydronaphthalindibromid zur Abspaltung von Bromwasserstoffsäure; dieselbe erfolgt äusserst leicht beim Erhitzen, beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Kali, ja selbst bei Digestion mit letzterem in der Kälte. Die Bromwasserstoffabspaltung vollzieht sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali — und zwar, wie wir auf Grund der Bestimmung des eliminierten Broms behaupten dürfen, quantitativ — entsprechend folgender Gleichung unter Bildung von Naphtalin:



Trotz mehrfacher Anläufe hat es uns nicht gelingen wollen, diesen Abspaltungsprocess schrittweise zu verfolgen und das in theoretischer Beziehung (s. die Anmerkung) äusserst wichtige Hydrobromnaphtalin, dessen Bildung die erste Reactionsphase darstellt, zu fixiren¹⁾.

¹⁾ Die Reihenfolge der oben beschriebenen Processe:

Naphtalin \rightarrow Dihydronaphtalin \rightarrow Dihydronaphthalindibromid \rightarrow Naphtalin stellt — wie man sieht — einen Kreisprocess dar, dessen Anfangs- und Endglied Naphtalin bildet. Die chemische und physikalische Identität beider Naphtaline ist eine Thatsache, welche sich meiner Ansicht nach im Widerspruch mit den herrschenden Ansichten über die Constitutionsformel des Benzols befindet und gerade deshalb neue Gesichtspunkte zur Erörterung dieser Frage darbietet. Da Hr. Professor v. Baeyer bei seinen noch unabgeschlossenen Untersuchungen über die Terephitalsäure zu ähnlichen Resultaten gelangt ist und er dieselben demnächst in diesen Berichten zu discutiren gedenkt, so gehe ich auf die theoretischen Consequenzen der oben mitgetheilten Reactionen nicht ein.

Hr. Weinschenk hatte die Freundlichkeit, die Krystallform des Dihydronaphthalindibromids im mineralogischen Institut des Hrn. Prof. Groth zu bestimmen:

Krystalsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.7156 : 1 : 2.5855$$

$$\beta = 63^\circ 47'.$$

Combinationen: (001) o P, (100) ∞ P ∞ , ($\bar{1}$ 01) P ∞ , (110) ∞ P, nach der Symmetrieaxe gestreckt:

$$(110) : (100) = 67^\circ 41'$$

$$(100) : (001) = 63^\circ 47$$

$$(100) : (10\bar{1}) = 60^\circ 22 .$$

Tetrahydronaphthobenzylamin ($C_{10}H_{11} - CH_2 \cdot NH_2$).

Dihydronaphtalin wurde — wie oben beschrieben — durch Ausschütteln mit Aether dem Dampfdestillat der ursprünglichen Reactionsmasse zusammen mit der gleichzeitig entstandenen Base entzogen und durch Extraction der Aetherschicht mittelst verdünnter Salzsäure von letzterer getrennt. Dampft man die wässrige Lösung hinreichend ein, so scheiden sich Krystalle eines chlorwasserstoffsauren Salzes ab, aus welchem Natronlauge ein schwachgelbes Oel abscheidet, das schon durch seinen eigenartigen Geruch die Verschiedenheit von dem von uns erwarteten Naphtobenzylamin anzeigen. Nachdem es in ätherischer Lösung sorgfältig getrocknet ist, wird es über Baryumoxyd fractionirt; fast die gesammte Menge geht unter 722 mm Druck bei 262—263° (uncorr.) über.

Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_{15}N$, welche sich von derjenigen des Naphtobenzylamins durch den Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet:

0.1844 g gaben 0.5554 CO₂ und 0.1555 H₂O,

0.1624 g gaben 12.9 cem N bei t = 9.5° und b = 723 mm.

Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gefunden
C 81.99	82.14 pCt.
H 9.31	9.37 →
N 8.70	9.05 →

Tetrahydronaphthobenzylamin stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, viscoses Oel von eigenthümlich süßlich ammoniakalischem Geruch dar, der entfernt an Piperidin erinnert. Sein Siedepunkt liegt bei 269—270° (corr.) unter einem Druck von 722 mm. Es ist eine äusserst starke, einsäurige Base, welche so begierig Kohlensäure aufnimmt, dass man sie kaum umgiessen kann, ohne die Abscheidung von Krystallchen des Carbonats zu bemerken.

Das salzaure Salz, in heissem Wasser sehr leicht löslich, krystallisiert in stark glänzenden, büschelförmig vereinigten, weissen Nadeln, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ auszudrücken ist.

0.2663 g (100⁰ trocken) gaben 0.1933 AgCl entsprechend 0.047819 Cl.

Ber. für $C_{11}H_{15}NCl$	Gefunden
Cl 17.97	17.95 pCt.

Salzsäure fällt es aus der wässrigen Lösung in silberweissen Blättchen.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu seiner wässrigen Lösung scheidet sich das Chloroplatinat als chamoisgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der — in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich — in glänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadelchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ anschiesst:

0.2447 g (bei 100⁰ getrocknet) gaben 0.0646 Pt.

Ber. für $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.53	26.4 pCt.

Das Pikrat scheidet sich auf Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak zur Lösung des salzauren Salzes als gelbe Trübung ab, welche beim Schütteln momentan zu gelben, glänzenden, in heissem Wasser leicht löslichen Nadelchen erstarrt.

Die Entstehungsweise der Base, sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, lassen keinen Zweifel, dass das Ergebniss der Analyse in dem durch die Bezeichnung Tetrahydronaphtobenzylamin ausgedrückten Sinn zu interpretiren ist; gleichwohl haben wir noch den directen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erbracht, indem wir Naphtobenzylamin, aus Naphtoethiamid leicht zu erhalten, durch Natrium¹⁾ in alkoholischer Lösung zu einer Base reducirten, welche sich durch Geruch, Siedepunkt und Schmelzpunkt des salzauren Salzes mit dem aus Naptonitril gewonnenen durchaus identisch erwies.

Ausser Dihydronaphthalin und Tetrahydronaphtobenzylamin wurden als Producte der Reaction von Natrium auf alkoholisches Naptonitril nachgewiesen: Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, Naptoësäure und bisweilen Naptoësäureamid. Letztere drei finden sich im Rückstand der Dampfdestillation vor.

¹⁾ Natrium wirkt nicht nur wasserstoffzuführend, sondern zugleich spaltend auf das Naphtobenzylamin, wenn man die kochende, alkoholische Lösung des letzteren zu ersterem hinzufüsst. Durch Ausäthern der salzauren Lösung des Reactionsproductes wurde ein Kohlenwasserstoff vom Geruch des Dihydronaphthalins isolirt, der vielleicht im Sinne der Gleichung $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 4H = C_{10}H_9 \cdot CH_3 + NH_3$ entstand. Er wurde nicht näher untersucht.

Unter den beschriebenen Operationsbedingungen wurden aus 50 g Napthonitril erhalten: 22 g Dihydronaphthalin und 11 g Tetrahydronaphtobenzylamin; man sieht also, dass der Prozess der Spaltung in Kohlenwasserstoff und Blausäure gegen denjenigen der Basenbildung erheblich überwiegt.

Nicht wesentlich anders ist das Resultat, wenn das Natrium allmählich zu der heißen Alkohollösung des Nitrils gefügt wird.

Es wird vermutlich in der Hand des Experimentators liegen, die eine oder die andere der beiden Reactionsrichtungen zur vorherrschenden zu machen.

Einwirkung von Natrium auf alkoholisches Benzonitril.

Man lässt die kochende Lösung von 10 g Benzonitril in 100 g Alkohol abs. rasch zu 14 g in Scheiben zerschnittenes Natrium hinzufliessen. Die anfangs erzeugte rosarote Färbung verschwindet allmählich. Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, werden ähnlich wie beim Napthonitril durch Dampfdestillation, Ausäthern und nachherige Behandlung mit Salzsäure Kohlenwasserstoff und Base getrennt. Bemerkenswerth ist, dass während der Operation ein äusserst intensiver Carbylamingeruch auftritt, der auf eine partielle Umlagerung des Benzonitrils hinzudeuten scheint.

Aus dem gebildeten Kohlenwasserstoff wurde durch Fractioniren mit Colonne reines Benzol isolirt, welches ausser durch Geruch und Siedepunkt durch successive Ueberführung in Nitrobenzol, Anilin und Fuchsin identificirt wurde. Die gleichzeitig damit entstandene Cyanwasserstoffsäure fand sich im Kolbenrückstand der Dampfdestillation vor.

Neben dem Benzol wurde Benzylamin nachgewiesen, dessen salzaures Salz in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 245—246° erhalten wurde; Curtius und Lederer¹⁾ geben als Schmelzpunkt des salzauren Benzylamins 246° an.

Ausserdem war in sehr geringer Menge eine zweite, in bräunlich gefärbten Flocken ausfallende Base gebildet, deren Untersuchung aus Materialmangel unterblieb und sich vielleicht als Tribenzylamin herausstellen dürfte.

Im Kolbenrückstand fanden sich sehr grosse Mengen Benzoësäure vor; hier — wie auch bei dem gleich zu beschreibenden Tolunitril — fällt der grösste Theil des angewandten Nitrils der Verseifung zum Opfer, so dass die Reductionsprocesse:

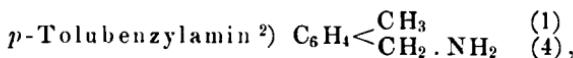


sich in weit untergeordneterem Maasse abspielen als bei den Naphtonitrilen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2463.

Einwirkung von Natrium auf alkoholisches *p*-Tolunitril.

Die Operation, in ähnlicher Weise wie beim Benzonitril ausgeführt, ergab analoge Resultate. Auch hier wird der grösste Theil verseift, und es entstehen in verhältnissmässig geringer Menge gleichzeitig mit Cyanwasserstoffsäure Toluol, das durch Ausfractioniren und successive Ueberführung in Nitrotoluol, Toluidin und Fuchsin identificirt wurde und gleichzeitig das Homologe¹⁾ des Benzylamins:



welches zwar bereits unter den Händen der Chemiker war, aber bezüglich seiner Eigenschaften unbekannt geblieben ist. Paternò und Spica³⁾ erhielten es aus dem Thiamid $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ in so geringer Menge, dass sie ihre Angaben auf Erwähnung des Krystallhabitus vom Chlorhydrat und Chloroplatinat und auf die Platinbestimmung beschränken mussten.

Die Base selbst stellt ein wasserhelles, farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel dar, welches etwas nach Trimethylamin riecht und bei 195° (uncorr.) siedet. Es ist eine starke, einsäurige Base, welche wie Benzylamin mit Begierde Kohlensäure aufnimmt.

Das salzaure Salz krystallisiert in atlasglänzenden, sternförmig gruppierten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt $234.5 - 235^{\circ}$, deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ entspricht.

0.1867 g — bei 120° getrocknet — gaben 0.4183 CO₂ und 0.1292 H₂O.

Ber. für C ₈ H ₁₂ N Cl	Gefunden
C 61.1	60.95 pCt.
H 7.61	7.68 ,

Platinchlorid scheidet aus seiner wässrigen Lösung das Doppel-salz als orangegelben Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser umkrystallisiert in Form diamantglänzender, grosser, viereckiger Tafeln erhalten wird. Die Analyse ergab:

Ber. für (C ₈ H ₁₂ N Cl) ₂ Pt Cl ₄	Gefunden
Pt 29.8	29.88 pCt.

¹⁾ Neben dieser auch hier eine feste in weissen Flocken ausfallende Base, jedoch nur in minimaler Menge. Vielleicht Di- oder Tritolubenzylamin? Sie wurde nicht untersucht.

²⁾ Bezuglich der Nomenklatur bemerke ich, dass ich für den Complex (R . CH₂) Bezeichnungen benutze, die dem Wort Benzyl nachgebildet sind; so für (C₁₀H₇ . CH₂) »Naphtolbenzyl«, für (C₇H₇ . CH₂) »Tolubenzyl«.

Bamberger.

³⁾ Paternò und Spica, gazetta chim. italiana 1873, p. 25.