

entsprechen würde, liegt wohl nur darin, dass die mit Schwefelsäure behandelte bis auf 340° C. erhitze Substanz schon bei dieser Temperatur einen Theil der chemisch gebundenen Säure abgegeben hatte.

Aus den angeführten Resultaten dürfte wohl hervorgehen, dass beim Eindampfen einer zersetzbaren Lithiumverbindung mit überschüssiger Schwefelsäure sich zunächst das saure Salz LiHSO_4 bildet, welches erst nach längerem Erhitzen unter Abgabe von Schwefelsäure in die neutrale Verbindung Li_2SO_4 übergeht. Bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums als Li_2SO_4 wird man demnach andauernd und bis zur Erreichung eines constanten Gewichts glühen müssen.

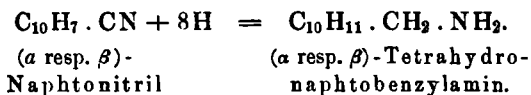
Berlin, den 28. October 1887.

599. Eug. Bamberger: Ueber Hydroderivate aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 28. October.)

Ich habe vor kurzem — als erste Repräsentanten hydrirter aromatischer Basen, deren Amidgruppe der Seitenkette angehört — das Tetrahydroderivat des α -Naphthobenzylamins¹⁾ mit W. Loder, dasjenige des β -Naphthobenzylamins²⁾ mit O. Boëkmann beschrieben. Der Bildungsprocess dieser Körper durfte auf Grund experimentellen Nachweises durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Die Beschäftigung mit den genannten Körpern lenkte begreiflicherweise den Blick auf die bisher gleichfalls unbekannten hydrirten Abkömmlinge derjenigen aromatischen Basen, deren basischer Complex dem Benzolkern selbst angehört, zumal die letzteren sich voraussichtlich in ungleich prägnanterer Weise von ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen unterscheiden würden, als die in der Seitenkette

¹⁾ Diese Berichte XX, 1702, 1703.

²⁾ Diese Berichte XX, 1711.

amidirten. Man durfte der Veränderung sowohl der physikalischen und chemischen als auch namentlich der physiologischen Eigenschaften mit Spannung entgegensehen, die etwa Anilin oder Naphtylamin durch Aufnahme von Wasserstoff und die damit verbundene Auflösung der doppelten Bindungen erleiden würde.

Die Gewinnung der neuen Klasse von Basen bietet keine Schwierigkeiten, wenn man sich einer Modification der Wischnegradski-Ladenburg'schen Reductionsmethode bedient, welche darin besteht, dass man die kochende amylalkoholische¹⁾ Lösung der zu reducirenden Substanz in continuirlichem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reaction bestimmten Natriums hinzufließen lässt; letzteres befindet sich in Form dünner Scheibchen in einem geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut functionirendem Kühler versehenen Kolben. Die Reactionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

Nachdem die Methode in einer längeren Versuchsreihe, die ich mit Hrn. Dr. Lodter auf dem Gebiet hochmoleculärer aromatischer Kohlenwasserstoffe ausgeführt habe und die Gegenstand einer in kurzem erscheinenden Mittheilung sein wird, geprüft und bewährt gefunden, wurde sie zunächst auf die beiden Naphtylamine übertragen.

Dieselben nehmen unter diesen Bedingungen vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Tetrahydronaphtylamine, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$, über.

Durch den Process der Hydrirung ist der chemische Charakter der β -Base durchgreifend verändert: er ist in allen Beziehungen derjenige aliphatischer Basen geworden, während die α -Base dabei keine ihrer specifisch aromatischen Eigenthümlichkeiten eingebüsst hat. Ich habe folgendes merkwürdige Verhalten beobachtet:

β -Tetrahydronaphtylamin ist eine äusserst starke, alkalisch reagirende Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen zu deplaciren vermag, sich mit Kohlensäure zu beständigen, krystallisirenden Salzen vereinigt und durch Schwefelkohlenstoff bei 0° mit explosionsartiger Heftigkeit in tetrahydronaphtylsulfocarbaminsaures Tetrahydronaphtylamin verwandelt wird; trotz dieses Verhaltens der β -Hydrobase, welches nach bisherigen Erfahrungen ihre Zugehörigkeit zu den Basen

¹⁾ Ich bemerke ausdrücklich, dass die hydrirten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge; wendet man dabei Aethylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab und der weitaus grösste Theil des angewandten Naphtylamins geht unverändert aus dem Reductionsprocess hervor. Die vergleichend quantitativen Versuche, welche zu diesen Resultaten führten, habe ich mit Hrn. Rud. Müller am β -Naphtylamin ausgeführt.

der Grubengasreihe beweist, geht der isomere α -Körper, der eine schwache Base darstellt, die weder Kohlensäure fixirt noch alkalische Reaction besitzt, unter der Einwirkung der salpetrigen Säure auf normale Weise — wie ein aromatisches Amin — in eine reguläre Diazoverbindung über, lässt er sich ferner — wie ein aromatisches Amin — mit Diazoverbindungen zu gefärbten Azokörpern combiniren.

Die hydrirten aromatischen Basen nehmen unser Interesse auch noch in anderer Beziehung in Anspruch: Sie stehen — die Richtigkeit der herrschenden Ansichten vorausgesetzt — in nächster Beziehung zu den Basen der Camphergruppe. In der That scheint das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro- β -naphtylamins und des unlängst von Leuckart und Bach¹⁾ aus Campher dargestellten Bornylamins auf eine constitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinzuweisen.

Es soll meine Aufgabe sein, diese — zunächst noch zu wenig thatsächlich begründeten Vermuthungen — durch synthetische, vom Carvacrylamin ausgehende Versuche zur Gewissheit zu erheben.

Die Details der Untersuchung über die beiden isomeren Tetrahydronaphtylamine, welche sich in allen Punkten ungleichartig verhalten, werde ich in kurzem in Gemeinschaft mit den HHrn. Rud. Müller beziehungsweise M. Althausse mittheilen; selbstverständlich werden auch andere Monamine²⁾ sowie Diamine der nämlichen Reaction unterworfen werden.

Versuche, die Phenole resp. Anisole zu hydriren, sind bereits in Angriff genommen.

München, im October 1887.

¹⁾ Diese Berichte XX, 104.

²⁾ Die Reduction der sich vom Benzol selbst ableitenden Basen — es wurde versuchsweise mit Anilin und Pseudocumidin operirt — hat bisher nicht gelingen wollen; wenigstens waren die Hydroderivate nicht fassbar, obwohl sie, wenn auch nur spurenweise, dabei gebildet werden mögen; die Bemühungen werden jedoch in veränderter Form fortgesetzt.