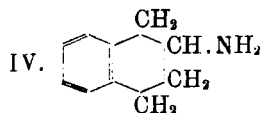
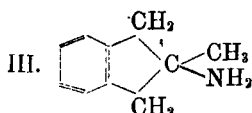
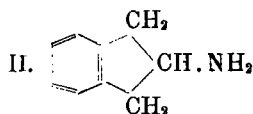
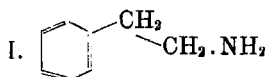


**400. Julius v. Braun, Heinrich Gruber und Georg Kirschbaum: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen, VII.: Pharmakologische Analoga des *ac.*- $\beta$ -Amino-tetrahydro-naphthalins.**

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin  
u. d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Die aliphatische, in  $\beta$ -Stellung zu einem aromatischen Kern gebundene Aminogruppe bedingt, allgemein gesprochen, eine erhebliche physiologische Wirksamkeit des Moleküls, die sich namentlich in der Blutdruck-Steigerung kundgibt: man findet diese Wirkung beim einfachsten  $\beta$ -Aminoäthyl-benzol (I.), bei seinen Homologen, beim  $\beta$ -Amino-hydrinden (II.)<sup>1)</sup>, beim  $\beta$ -Amino- $\beta$ -methylhydrinden (III.)<sup>2)</sup> und endlich beim  $\beta$ -Amino-tetrahydro-naphthalin (IV.) wieder.



Diese letztere Base zeigt nun in physiologischer Beziehung Eigentümlichkeiten sehr bemerkenswerter Art, die sich weder bei I., noch bei II. oder III. wiederfinden: sie wirkt, abgesehen davon, daß sie Blutgefäße kontrahiert und dadurch den Blutdruck steigert, auch noch mydriatisch und erhöht stark die Körpertemperatur<sup>3)</sup>. Da diese Wirkungen sich bei I., II. und III. nicht wiederfinden, so sind sie offenbar an die gleichzeitige Gegenwart des aromatischen und hydro-aromatischen Ringes geknüpft.

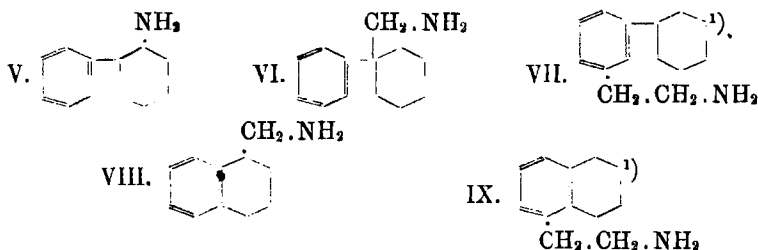
Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, ob für das Zustandekommen der eigenartigen physiologischen Wirkungen des *ac.*- $\beta$ -Amino-tetralins ganz eindeutig die strukturellen Bedingungen seines Molekularbaues erfüllt sein müssen, oder ob man, ohne diese Wirkungen zu vernichten oder wenigstens weitgehend zu schwächen, den aromatischen Kern, den hydro-

<sup>1)</sup> Kenner und Mathews, Soc. 105, 745 [1914].

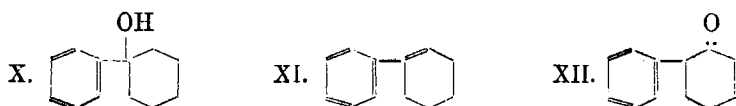
<sup>2)</sup> J. v. Braun, O. Kruber und E. Danziger, B. 49, 2642 [1916].

<sup>3)</sup> B. 21, 1115 [1888].

aromatischen Kern und eine zum aromatischen Kern  $\beta$ -ständige Aminogruppe auf andere Weise in einem Molekül miteinander verknüpfen kann. Für eine solche Verknüpfung ergeben sich, wenn die drei soeben erwähnten Bedingungen erfüllt sein sollen, fünf Möglichkeiten:



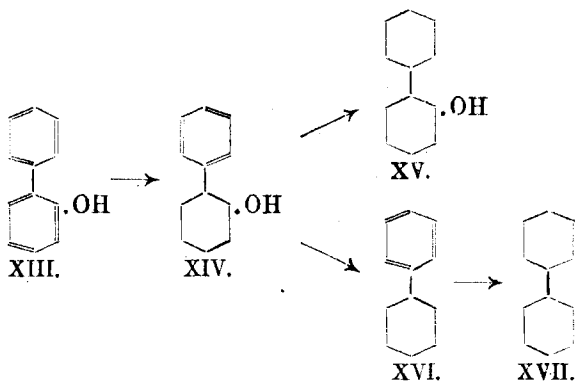
Das Amin V., mit dessen Darstellung wir unsere Untersuchung begannen, war noch unbekannt, aber eine Vorstufe zu seiner Synthese war gegeben, denn vor einigen Jahren gelang es Le Brazidec<sup>2)</sup>, vom 1-Phenyl-cyclohexanol (X.) über das 1-Phenyl-cyclohexen-(1) (XI.) zum 2-Phenyl-cyclohexanon-(1) (XII.) zu kommen.



Wir schlugen, um in den Besitz des Ketons XII. zu gelangen, den Weg der katalytischen Reduktion eines heute sehr leicht zugänglichen Materials, nämlich des *o*-Oxy-diphenyls (XIII.) ein. Dabei überzeugten wir uns, daß zwar stets nebeneinander die beiden, durch die Pfeile angedeuteten Reduktionsstufen durchlaufen werden, daß es aber unter bestimmten Bedingungen, deren Ermittlung allerdings mühsam und zeitraubend war, möglich ist, die Hydrierung so zu leiten, daß im wesentlichen nur die Alkohole XIV. und XV. entstehen, während es unter anderen Bedingungen wieder möglich ist, die Bildung von XVI. und XVII. zur Hauptsache zu machen. Während im letzteren Fall die beiden Produkte leicht voneinander getrennt werden können — dadurch ergibt sich auch für das 2-Cyclohexyl-cyclohexanol-(1) (XV.) eine leichte Gewinnungsmöglichkeit aus den Bestandteilen des Steinkohlenteers —, ist das beim Vorliegen eines Gemisches von XIV. und XV.

1) resp. Fixierung der  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Kette an einem anderen Kohlenstoffatom des aromatischen Kerns.

2) C. r. 159, 774 [1915]; Bl. [4] 17, 97 [1915].



leider nicht der Fall. Wohl aber gelingt — durch Destillieren und Ausfrieren — eine Trennung der den beiden Alkoholen entsprechenden Ketone und somit eine ziemlich ergiebige Darstellungsmöglichkeit des 2-Phenyl-cyclohexanons-(1). Die Reduktion des ihm entsprechenden Oxims liefert dann mühelos das gesuchte Amin V.

Seine pharmakologische Untersuchung, die wir Hrn. Geh. Rat Pohl in Breslau verdanken, ergab nun, daß es gar keine Ähnlichkeit mehr mit dem  $\beta$ -Amino-tetrahydro-naphthalin aufweist; dadurch, daß der aromatische und hydro-aromatische Kern getrennt auftreten und nur mit einer Valenz verbunden sind, geht offenbar die physiologische Wirkung verloren. VI. und VII. zu synthetisieren, was ungeheuer mühsam gewesen wäre, schien uns unter diesen Umständen überflüssig.

Die Base VIII. ist in der Literatur bereits beschrieben: sie wurde von dem Entdecker des *ac.*- $\beta$ -Amino-tetralins, Bamberger, gewonnen, der sie aus  $\alpha$ -Naphthonitril durch Reduktion erhielt<sup>1)</sup>. Wir haben versucht, sie außer auf diesem Wege auch noch ähnlich zu synthetisieren, wie wir vor mehreren Jahren<sup>2)</sup> das analog gebaute *ac.*- $\alpha$ -Aminomethyl-hydrinden gewonnen haben, und zwar war für den Versuch die Tatsache maßgebend, daß das  $\alpha$ -Tetralon heute teils durch Oxydation des Tetralins, teils durch Reduktion des  $\alpha$ -Naphthols<sup>3)</sup> zu einem sehr leicht zugänglichen Stoff geworden ist.

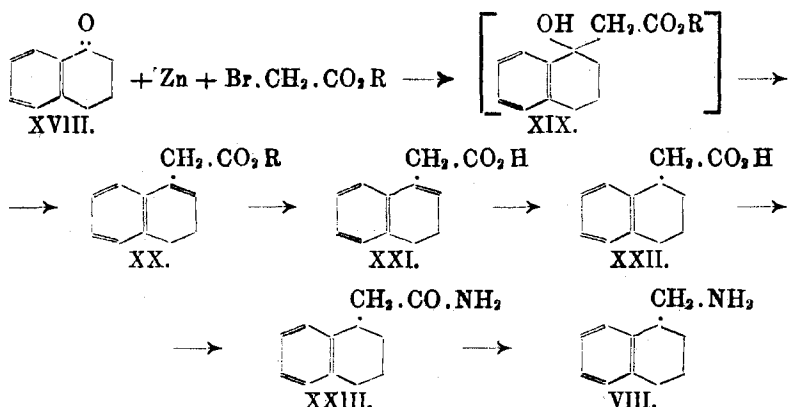
Indessen überzeugten wir uns, daß — im Gegensatz zur Hydrinden-Reihe, wo ein anderer Weg nicht zur Verfügung steht — hier dieser Weg mit Rücksicht auf die ungenügenden Ausbeuten sich unzweckmäßig erweist, so daß wir zum Bambergerschen Verfahren zurückkehrten. Merkwürdigerweise hat Bamberger ver-

<sup>1)</sup> B. 20, 1703 [1887], 22, 1912 [1889].

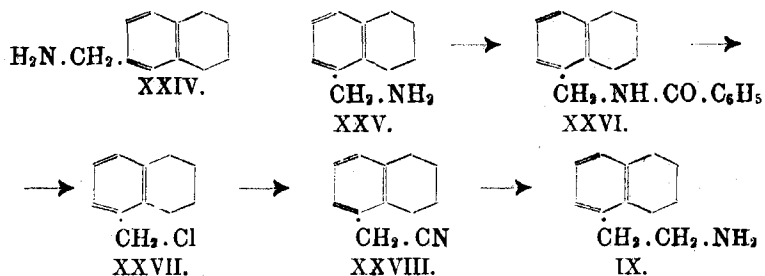
<sup>2)</sup> B. 50, 56 [1917].

<sup>3)</sup> D. R. P. 346 948 und R. R. P. 352 720.

säumt, das *ac.*- $\alpha$ -Aminomethyl-tetralin pharmakologisch prüfen zu lassen. Die nunmehr vorgenommene Prüfung ergab interessanterweise, daß die Base zwar quantitativ etwas schwächere Wirkungen hervorruft als II., qualitativ aber dasselbe Bild ergibt.



Zur Abrundung der Frage fehlte nur noch eine Verbindung vom Typus IX. Nachdem kürzlich<sup>1)</sup> im hiesigen Institut der Weg ausgearbeitet worden war, der zu den Basen XXIV. und XXV. führt, war auch dieser Typus zu realisieren; wir verwirklichten ihn in der  $\alpha$ -Reihe, weil hier XXV. im Zustande vollständiger Reinheit leichter als XXIV. in der  $\beta$ -Reihe zu gewinnen war, und erhielten durch die folgende Reihe von Reaktionen:



das gewünschte Produkt, das von den Basen II. und VIII. auf den ersten Blick völlig verschieden erscheint, jedoch zwei mit ihnen gemeinsame strukturelle Momente aufweist: den mit dem aromatischen Ring verschmolzenen hydrierten Ring und eine zum aromatischen Kern  $\beta$ -ständige aliphatische Aminogruppe. Und wiederum wie bei VIII. stellte sich heraus, daß Blutdruck-Wirkung, Tempe-

<sup>1)</sup> B. 55, 1700 [1922].

ratur-Erhöhung, Pupillen-Erweiterung etwa dieselben wie bei II. sind.

Wir können somit die eingangs aufgeworfene Frage dahin beantworten, daß das *ac.*- $\beta$ -Amino-tetralin kein isoliert dastehender Stoff von einem unnachahmbaren Komplex von Wirkungen ist; wir finden diese Wirkungen vereinigt wieder, wenn wir dem Tetralin-Komplex  $\beta$ -ständig zur aromatischen Hälfte, sonst aber beliebig gebunden, eine aliphatische Aminogruppe hinzufügen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Phenyl-cyclohexylamin (V.).

Das von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zu beziehende *o*-Oxy-diphenyl ist trotz seines ziemlich scharfen Schmelzpunkts noch zu unrein, um katalytisch hydriert zu werden. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther genügt aber, um die störenden Beimengungen zu entfernen: aus 100 g Handelsprodukt erhält man 80 g des ganz reinen Präparats.

Wenn man in der kürzlich beim Inden und Accenaphthen beschriebenen Weise Wasserstoff von etwa 25 Atm. im Ruhr-Autoklaven bei Gegenwart von Nickelsalzen auf das *o*-Oxy-diphenyl einwirken läßt, so findet eine genügend schnelle Absorption erst bei 210–220° statt. Dabei ist es aber kaum möglich, einen der Bildung einer einheitlichen Verbindung entsprechenden Punkt bei der Wasserstoff-Aufnahme festzuhalten. Wohl verlangsamt sich die Absorption allmählich, aber die Verlangsamung erfolgt ganz kontinuierlich, und man kann Wasserstoff weit über die für die Phenyl-cyclohexanol-Bildung berechnete Menge hineinpumpen.

Von unseren zahlreichen Versuchen möchten wir drei anführen, von denen der letzte den für die 2-Phenyl-cyclohexanol-Bildung günstigsten Bedingungen entspricht.

1. Wasserstoff wurde ohne Rücksicht auf die allmähliche Verlangsamung der Reaktion so lange zur Einwirkung gebracht, bis kaum noch etwas aufgenommen wurde. Die Absorption entsprach etwas mehr als 12 Atomen. Das flüssige, angenehm riechende Reduktionsprodukt verflüchtigte sich unter 12 mm Druck von 100–135°, wobei die Hauptmenge (70 %) unterhalb von 110° überging. Durch 2-maliges Destillieren konnte das Ganze ziemlich scharf in zwei Fraktionen zerlegt werden: 1. 103–105° und 2. 131–135°. Die niedere Fraktion ist sauerstoff-frei und erweist sich als Dicyclohexyl (XVII.):

0.1378 g Sbst.: 0.1377 g CO<sub>2</sub>, 0.1660 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 86.75, H 13.25.  
 Gef. » 86.86, » 13.38.

Sie reagiert weder mit Salpeter-, noch mit Schwefelsäure in merklicher Weise zum Zeichen einer fast vollständigen Abwesenheit von Hexahydro-diphenyl (XVI.). Die bei 135° siedende Fraktion, deren Ausbeute ca. 30% entspricht, besitzt sehr annähernd die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O:

0.1807 g Sbst.: 0.5217 g CO<sub>2</sub>, 0.1941 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 79.12, H 12.09,  
 Gef. » 78.74, » 12.02,

stellt also das durch Wallachs Untersuchungen<sup>1)</sup> bekannte 2-Cyclohexyl-cyclohexanol (XV.) dar, das allerdings nicht zum Erstarren zu bringen war. Da es sich mit Phenylisocyanat zu einem Phenyl-urethan vereinigt, das nach dem Umkrystallisieren einen von der richtigen Verflüssigungstemperatur (117°) etwas verschiedenen, unscharfen Schmp. (113—115°) zeigt, so liegt hier vermutlich ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form vor.

Setzt man zu dem Alkohol in Eisessig-Lösung die einem Atom Sauerstoff entsprechende Menge Chromsäure, so findet starke Erwärmung statt; wenn man dann noch einige Min. auf dem Wasserbad bis zum Auftreten der reinen Grünfärbung erwärmt, Wasser zusetzt, ausäthert und fraktioniert, so verflüchtigt sich in 90% Ausbeute das angenehm nach Citronen riechende 2-Cyclohexyl-cyclohexanon, das unter 10 mm bei 128—130° destilliert und sich analysenrein erweist:

0.1782 g Sbst.: 0.5227 g CO<sub>2</sub>, 0.1822 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 80.00, H 11.11.  
 Gef. » 79.99, » 11.44.

Es wurde durch die aus Alkohol schön krystallisierende Benzylden-Verbindung vom Schmp. 100° und durch das etwas über 200° schmelzende Semicarbazon identifiziert.

Die Isolierung des Cyclohexyl-cyclohexanols wie auch des ihm entsprechenden Ketons auf dem beschriebenen Wege ist eine so einfache, daß sie einen sehr bequemen Zugang zu zahlreichen, bis jetzt nur zum Teil isolierten Verbindungen der Di-cyclohexyl-Reihe eröffnet.

2. Wenn man auf *o*-Oxy-diphenyl Wasserstoff so lange einwirken läßt, bis die Geschwindigkeit der Aufnahme, die anfangs sehr groß ist (sie betrug mit dem von uns benutzten Katalysator etwas mehr als 11 pro Min.), auf den rund vierten Teil gesunken ist — die Gesamtaufnahme entspricht dann 8—9 Atomen Wasserstoff — und das (gleichfalls flüssige)

<sup>1)</sup> A. 381, 95 [1911].

Produkt der Reduktion fraktioniert, so findet man gegenüber dem ersten Versuch einen wesentlich erhöhten Siedepunkt. Nur ein geringer Teil geht unterhalb von  $120^{\circ}$  über und erweist sich seiner Zusammensetzung nach als Gemisch von Phenyl-cyclohexan und Dicyclohexyl. Die Hauptmenge siedet bei  $120$ – $140^{\circ}$ , enthält noch kleine Mengen Ausgangsprodukt, im wesentlichen aber ein Gemisch von 2-Phenyl-cyclohexanol und 2-Cyclohexyl-cyclohexanol, die in der beim Versuch (3) beschriebenen Weise getrennt werden können.

3. Beim Hineinpressen von nicht ganz 6 At. Wasserstoff, Ausschütteln des Reaktionsprodukts mit Alkali und Fraktionieren, stellt man fest, daß sauerstoff-freie Produkte kaum noch auftreten: bis  $137^{\circ}$  (11 mm) erhält man nur wenige Tropfen Vorlauf, der Rest — 95% der Theorie — geht in den Grenzen  $137$ – $152^{\circ}$  über und erweist sich als Gemisch der beiden Alkohole XIV. und XVI.:

0.1235 g Sbst.: 0.3633 g  $\text{CO}_2$ , 0.1247 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 81.82, H 9.69.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ . » » 79.12, » 12.09.

Gef. » 80.23, » 11.29.

Aus den am höchsten siedenden Teilen des Destillats kann man zwar in geringer Menge die aromatische Verbindung fassen (gef. C 81.38, H 9.47), aber eine einigermaßen saubere Trennung läßt das Gemisch der Alkohole nicht zu. Eine solche ergibt sich erst auf dem Weg über die Ketone: Oxydiert man das Alkohol-Gemisch in der beschriebenen Weise — am besten in Portionen von je 10 g mit Chromsäure —, schüttelt das Oxydationsprodukt mit Alkali aus und fraktioniert, so destilliert es in den Grenzen  $135$ – $160^{\circ}$  (12 mm) (Ausbeute 65%) und erstarrt in Eis zum Teil. Man läßt 1 Tag in Eis stehen, saugt im eisgekühlten Trichter ab und erhält nach dem Abpressen auf Ton fast den dritten Teil als schneeweiße Krystallmasse, die bei  $50$ – $52^{\circ}$  schmilzt und sich als das fast völlig reine, weiter unten beschriebene 2-Phenyl-cyclohexanon erweist. Aus dem Filtrat, das ein Gemisch dieses Ketons mit Cyclohexyl-cyclohexanon darstellt, kann man das erstere dank der viel geringeren Löslichkeit seines Oxims herausholen. Beim Zusammenbringen mit methylalkoholischem Hydroxylamin erfolgt sehr bald Kondensation und Abscheidung von feinen Nadeln, die bei  $174$ – $175^{\circ}$  schmelzen, während ein weiterer Teil (zusammen 70–80%) durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol gefaßt werden kann.

0.1197 g Sbst.: 0.3310 g  $\text{CO}_2$ , 0.0880 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1166 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $22^{\circ}$ , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. C 76.19, H 7.91, N 7.40.

Gef. » 76.11, » 8.21, » 7.34.

Daß in dem Oxim das reine, für unsere weiteren Versuche benötigte Material vorlag, konnten wir durch Rückwärtsspaltung zu dem durch Le Brazidecs (l. c.) Versuche bekannten Keton erweisen: es verflüchtigte sich nach  $\frac{3}{4}$ -stündigen Erwärmen des Oxims mit 10-proz. Schwefelsäure bei der Wasserdampf-Destillation als ein in der Vorlage sehr schnell erstarrendes Öl, zeigte nach dem Abpressen auf Ton den richtigen Schmp.  $62^{\circ}$ :

0.1236 g Sbst.: 0.3748 g  $\text{CO}_2$ , 0.0908 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ . Ber. C 82.75, H 8.06,  
 Gef. » 82.70, » 8.22,

lieferte mit Semicarbazid das bei  $193^{\circ}$  schmelzende Semicarbazon und bei der Oxydation mit Chromsäure auf dem Wasserbade die auch schon von dem französischen Forscher beschriebene  $\delta$ -Benzoyl-valeriansäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ :

0.1356 g Sbst.: 0.3182 g  $\text{CO}_2$ , 0.0844 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Ber. C 69.90, H 6.79.  
 Gef. » 70.03, » 6.96.

Von dem Keton aus konnten wir endlich zum reinen 2-Phenyl-cyclohexanol (XIV.) gelangen, das wir der Vollständigkeit halber noch untersuchten. Es destilliert, wenn man in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und Alkohol reduziert, unter 11 mm fast der ganzen Menge nach bei  $143$ — $144^{\circ}$ , wird sehr schnell fest und schmilzt dann bei  $54$ — $55^{\circ}$ .

0.1305 g Sbst.: 0.3918 g  $\text{CO}_2$ , 0.1083 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 81.82, H 9.09.  
 Gef. » 81.88, » 9.28.

Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich unter Erwärmung; das Urethan schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $138$ — $139^{\circ}$ .

Die Reduktion des 2-Phenyl-cyclohexanon-oxims mit Natrium und Alkohol zum 2-Phenyl-cyclohexylamin (V.) läßt sich sehr glatt durchführen. Die neue Base siedet unter 12 mm bei  $133$ — $134^{\circ}$ , erstarrt sofort in der Vorlage und schmilzt dann bei  $59$ — $60^{\circ}$ .

0.1177 g Sbst.: 0.3518 g  $\text{CO}_2$ , 0.1057 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ . Ber. C 82.28, H 9.71.  
 Gef. » 82.21, » 10.04.

Ihr gut krystallisierendes Chlorhydrat zeigte den Schmp.  $253^{\circ}$ .

0.1501 g Sbst.: 0.1028 g AgCl.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NCl}$ . Ber. Cl 16.78. Gef. Cl 16.91.

Das aus heißem Wasser sich in rotgelben Nadeln abscheidende Platinsalz zersetzt sich bei  $222^{\circ}$  unter Aufschäumen, die in angesäuertem Wasser etwas lösliche Acetylverbindung schmilzt bei  $130^{\circ}$ , der in Alkohol schwer lösliche Phenyl-sulfoharnstoff bei  $185^{\circ}$ , das quartäre Jodmethylat endlich, welches silberglänzende, in warmem Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen darstellt, bei  $235^{\circ}$ .



0.1381 g Sbst.: 0.0948 g AgJ.

$C_{15}H_{24}NJ$ . Ber. J 36.81. Gef. J 37.02.

Die Base wirkt, wie bereits erwähnt, blutdrucksteigernd, zeigt aber sonst keine Analogie mit dem  $\beta$ -Amino-tetralin.

*ac.*- $\alpha$ -Aminomethyl-tetralin (VIII.).

Bei der Reduktion des  $\alpha$ -Naphthonitrils nach Bamberger konnten wir die Base mit einer Durchschnittsausbeute von nur 20% erhalten. Den Schmp. des Chlorhydrats fanden wir bei 230°, den des Pikrats bei 170°, den der Benzoylverbindung, welche zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkristallisiert werden muß, bei 125—126°.

0.1486 g Sbst.: 0.4427 g  $CO_2$ , 0.0982 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{19}ON$ . Ber. C 81.46, H 7.22.

Gef. » 81.22, » 7.40.

Setzt man  $\alpha$ -Tetralin in der gewöhnlichen Weise mit Zink und Brom-essigester um, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das beim Destillieren unter deutlicher Wasser-Abspaltung erst bei 130° (15 mm) unverändertes Keton übergehen läßt und nach einem kleinen Zwischenlauf bei 176—182° das Hauptumsetzungsprodukt. Der Rückstand ist sehr gering. Die Fraktion 176—182° liefert beim nochmaligen Destillieren bei 183—184° unter 16 mm Druck in einer Ausbeute von 50% d. Th. eine farblose, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nicht die des Oxy-esters (XIX.), sondern die eines ungesättigten Esters  $C_{14}H_{16}O_2$  ist.

0.1435 g Sbst.: 0.4080 g  $CO_2$ , 0.0986 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{16}O_2$ . Ber. C 77.78, H 7.41.

Gef. » 77.60, » 7.64.

Die Verbindung scheint die Doppelbindung nicht wie der analoge Ester der Hydrinden-Reihe semicyclisch, sondern im Kern (XX.) zu enthalten: es war uns wenigstens nicht möglich, bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumpermanganat auch nur eine Spur des  $\alpha$ -Tetralons zu erhalten.

Beim Verseifen mit Alkali in alkoholisch-wäßriger Lösung erhält man die ungesättigte Säure, die sofort fest ausfällt und aus einem Gemisch von Äther-Petroläther in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 100° gewonnen wird.

0.1338 g Sbst.: 0.3759 g  $CO_2$ , 0.0765 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}O_2$ . Ber. C 76.64, H 6.43.

Gef. » 76.64, » 6.40.

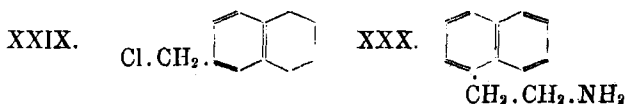
Die mit der äquivalenten Menge Alkali in Lösung gebrachte Säure läßt sich mit Palladiumchlorür reduzieren, die Reduktion geht aber langsam vor sich. Die  $\alpha$ -Tetralyl-essigsäure fällt beim Ansäuern ölig aus, erstarrt nur langsam und nicht ganz vollständig, so daß man beim Aufstreichen auf Ton Verluste erleidet. Sie ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach längerem Verweilen auf Ton bei 35–36°.

0.1621 g Sbst.: 0.4482 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.79, H 7.37.  
 Gef. » 75.42, » 7.55.

Mit einer Probe der Säure überzeugten wir uns, daß der Hofmannsche Abbau ihres Amids zwar zum *ac.*- $\alpha$ -Aminomethyl-tetralin führt, aber die Ausbeute ist so gering, daß dieser Weg neben dem allen Bambergerschen für die Darstellung der Base nicht in Betracht kommt. Die Base steht in ihren physiologischen Wirkungen, wie schon oben erwähnt, dem *ac.*- $\beta$ -Amino-tetralin sehr nahe, ist nur ein wenig schwächer als dieses.

*ar.*- $\alpha$ -[ $\beta'$ -Amino-äthyl]-tetralin (IX.).

Wenn man die Benzoylverbindung (XXVI.) des *ar.*- $\alpha$ -Tetralyl-methylamins vom Schmp. 144° mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid verschmizt und dann einen langsamen Vakuum-Destillation unterwirft, so erhält man ein bei 80–180° (11 mm) übergehendes, fast farbloses Destillat, während im Destillierkolben etwa 25% als gelbes, glasig erstarrendes Öl zurückbleiben. Man behandelt das Destillat mit Wasserdampf, äthert aus und kann durch einmalige Fraktionierung das Benzonitril, das sich unter 13 mm unterhalb von 100° verflüchtigt, von dem nach einem ganz kleinen Zwischenlauf bei 144–145° siedenden  $\alpha$ -Tetralyl-methylchlorid (XXVII.) trennen. Das neue Chlorid stellt ein zähes,



farbloses, stechend riechendes Öl dar, das beim Abkühlen restlos zu einer weißen, bei 50–51° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 61%.

0.1327 g Sbst.: 0.3562 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1626 g Sbst.: 0.1288 g AgCl.  
 C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl. Ber. C 73.11, H 7.25, Cl 19.63.  
 Gef. » 73.23, » 7.42, » 19.60.

Das in genau derselben Weise aus *ar.*- $\beta$ -Tetralyl-methylamin darstellbare Chlorid der  $\beta$ -Reihe (XXIX.), das in ähnlicher Ausbeute gefaßt werden kann, zeigt fast denselben Sdp. (141–142° unter 12 mm), einen ganz ähnlichen stechenden Geruch, erstarrt aber in der Kälte nicht.

0.1788 g Sbst.: 0.4780 g CO<sub>2</sub>, 0.1192 g H<sub>2</sub>O. — 0.1718 g Sbst.: 0.1376 g AgCl  
 C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl. Ber. C 73.11, H 7.25, Cl 19.63.  
 Gef. » 72.93, » 7.46, » 19.81.

Beim Kochen mit Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung setzt sich das α-Chlorid glatt um zum Nitril XXVIII., das unter 10 mm Druck bei 168–169° unzersetzt siedet und sehr schnell zu einem Haufwerk farbloser Nadeln vom Schmp. 69–70° erstarrt.

0.0986 g Sbst.: 0.3030 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 54.16, H 7.65, N 8.19.  
 Gef. » 53.83, » 7.99, » 8.26.

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol führt zum gewünschten Amin IX., das leider nur in wenig befriedigender Ausbeute (30 %) gebildet wird. Es stellt ein ziemlich zähes, farbloses, an der Luft schnell Kohlensäure anziehendes Öl dar, das unter 16 mm bei 146–149° siedet.

0.1252 g Sbst.: 0.3760 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 82.22, H 9.98.  
 Gef. » 81.93, » 10.05.

Das Chlorhydrat des β-α'-Tetralyl-äthylamins ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 245° unter Dunkelfärbung.

0.0801 g Sbst.: 0.0546 g AgCl.  
 C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NCl. Ber. Cl 16.75. Gef. Cl 16.85.

Das Pikrat löst sich schwer in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus in schönen kleinen Blättchen vom Schmp. 231°.

0.1014 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 758 mm).  
 C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 13.86. Gef. N 14.07.

Die Benzoylverbindung endlich ist fest und schießt aus Alkohol in langen, sternförmig angeordneten Spießen vom Schmp. 123° an.

0.1070 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 81.68, H 7.58.  
 Gef. » 81.59, » 7.86.

Daß die physiologischen Eigenschaften der Base sich mit denen des *ac.*-β-Amino-tetralins decken, wurde bereits in der Einleitung erwähnt. Ergänzend sei noch hervorgehoben, daß das vom nicht-reduzierten Naphthalin-Kern sich ableitende Amin XXX., das kürzlich auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Mayer von J. Hagen<sup>1)</sup> im hiesigen Institut dargestellt worden ist, sich — wie vorauszu sehen war — durch physiologische Unwirksamkeit auszeichnet.

<sup>1)</sup> vergl. dessen Dissertation, Frankfurt a. M. 1922.