

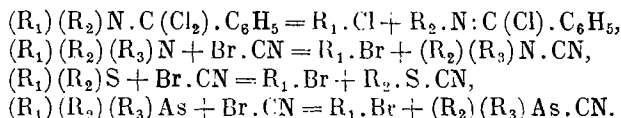
### 365. Julius v. Braun und Karl Moldaenke: Haftfestigkeit organischer Reste (I. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. August 1923.)

Der für das Valenzproblem wichtigen Frage nach der Haftfestigkeit organischer Reste ist man in den letzten zwei Jahrzehnten von mehreren Seiten näher getreten; die Bindungsfestigkeit von Radikalen an Kohlenstoff ist, abgesehen von der eigenartigen Gruppe der Hexaaryl-äthan-Verbindungen, von Meerwein und von Skraup untersucht worden, die Bindungsfestigkeit am Stickstoff und Schwefel von dem einen von uns<sup>1)</sup>, die an Arsen von Steinkopf<sup>2)</sup>.

Am umfangreichsten und durchsichtigsten ist das auf dem Gebiete des Stickstoffs und dem wesensverwandten des Schwefels und Arsens gesammelte Material. Dadurch, daß man Amidchloride, die sich von aromatischen Säuren ableiten und zwei verschiedene Reste am Stickstoff tragen, mäßig erwärmt, oder dadurch, daß man tertiäre Amine, Arsine oder Sulfide mit Bromcyan behandelt, kann man die Loslösung eines einzigen Restes vom Stickstoff, Schwefel oder Arsen erzwingen und so ein direktes Maß für die Haftfestigkeit gewinnen:



Indirekter sind die beim Kohlenstoff angewandten Methoden. Die Methode von Meerwein<sup>3)</sup> beruht auf der Feststellung, ob die Pinakolin-Umlagerung eines unsymmetrischen Pinakons  $(R_1)(R_1)C(OH).C(OH)(R_2)(R_2)$  in einer Wanderung von  $R_1$  unter Bildung von  $(R_1).C(:O).C(R_1)(R_2)(R_2)$  oder in einer Wanderung von  $R_2$  unter Bildung von  $(R_1)(R_1)(R_2)C.C(:O).(R_2)$  besteht, woraus im ersteren Fall die festere Bindung von  $R_2$  gegenüber  $R_1$ , im zweiten Fall das Umgekehrte gefolgert werden kann. Bei den Untersuchungen von Skraup dagegen wird erstens geprüft, mit welcher relativen

Leichtigkeit ein Benzoxazol  $C_6H_1 \begin{smallmatrix} (1)N:C(R) \\ (2)-\ddot{O} \end{smallmatrix}$  an der C—O-Bindung hydrolytisch gesprengt wird, wobei angenommen wird, daß das Herantreten von Wasser um so weniger leicht erfolgen wird, je mehr Valenzkraft des C das R beansprucht, je fester es also sitzt<sup>4)</sup>; und zweitens wird geprüft, wie locker in Carbinolen  $(R_1).C(C_6H_5)_2.OH$ ,  $(R_2).C(C_6H_5)_2.OH$  usw. das Hydroxyl gebunden ist, wobei angenommen wird, daß seiner um so lockeren Bindung eine um so festere Bindung von  $R_1$ ,  $R_2$  usw. an C entsprechen muß<sup>5)</sup>.

Die bisherigen Resultate lassen sich sehr einfach in Form von Haftfestigkeits-Reihen wiedergeben, welche lauten:

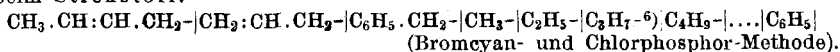
<sup>1)</sup> B. 33, 1438 [1900] und folgende Jahrgänge, vergl. insbesondere B. 55, 3165 [1922], 56, 1573 [1923].

<sup>2)</sup> B. 55, 2597 [1922]. <sup>3)</sup> A. 419, 121 [1919].

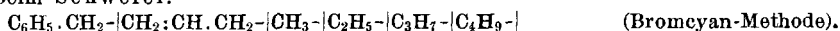
<sup>4)</sup> A. 419, 1 [1919]; B. 55, 1080 [1922].

<sup>5)</sup> B. 55, 1073 [1922].

## I. beim Stickstoff:



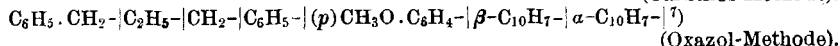
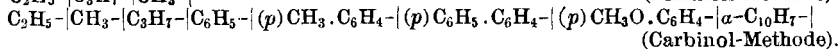
## II. beim Schwefel:



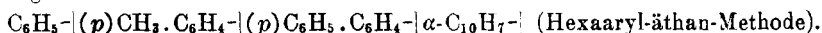
## III. beim Arsen:



## IV. beim Kohlenstoff:



Endlich kann indirekt aus dem Dissoziationsgrad der Hexaaryl-äthane ( $R_{ar}$ )<sub>3</sub>C.C( $R_{ar}$ )<sub>3</sub>, welcher bekanntlich beim Übergang von Phenyl in *p*-Tolyl, Biphenyl und  $\alpha$ -Naphthyl zunimmt<sup>6)</sup>, geschlossen werden, daß hier als Reihenfolge der Valenzbeanspruchung also Haftfestigkeit gilt:



Übersieht man dieses experimentelle Material, dann erkennt man, daß von einer Kongruenz der einzelnen Reihen nicht die Rede ist; da bei den einzelnen Elementen die untereinander im ganzen gut stimmenden Resultate nach mehreren voneinander unabhängigen Methoden erhalten worden sind, so sind die Verschiedenheiten wohl nicht durch die Arbeitsmethodik bedingt, sondern im Wesen der Sache begründet, und eine weitere Erforschung dieser Verhältnisse wird zweifellos für das Valenzproblem sowohl des Kohlenstoffs als auch der anderen Elemente wichtige Beiträge liefern können.

Die Hauptschwierigkeit eines gleichmäßigen weiteren Ausbaues der Haftfestigkeits-Reihen beim Kohlenstoff auf der einen, bei den übrigen Elementen auf der anderen Seite liegt darin, daß ein Vergleich der aromatischen Reste untereinander sich mit Hilfe der beim Stickstoff, Schwefel und Arsen anwendbaren Methoden nicht durchführen läßt. Phenyl-, Naphthyl- usw. -Reste sitzen zu fest, um mit Chlorphosphor oder Bromcyan überhaupt abgelöst zu werden. Man kann aber diese Schwierigkeit vielleicht auf indirektem Wege umgehen. Wenn zwei Arylreste  $R'_{ar}$  und  $R''_{ar}$  eine verschiedene große Bindungskraft eines damit verbundenen Elements z. B. N oder C beanspruchen, dann muß in den korrespondierenden Resten  $R'_{ar} \cdot \text{CH}_2 -$  und  $R''_{ar} \cdot \text{CH}_2 -$  die umgekehrte Reihenfolge der Haftfestigkeit an N, C usw. wie bei  $R'_{ar}$  und  $R''_{ar}$  zum Vorschein kommen. Daraus ergibt sich für den Stickstoff, Schwefel und das Arsen die wichtige Aufgabe, Reste vom Benzyltypus miteinander zu vergleichen, und diese Aufgabe ist im hiesigen Institut in letzter Zeit auf breiter Grundlage in Angriff genommen worden. Die Verwendung solcher Reste bringt noch den weiteren Vorteil mit sich, daß sie ein fünftes Element in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen gestattet, nämlich das Chlor (resp. Brom); im Benzylchlorid und seinen Derivaten ist das Halogen bekanntlich, im

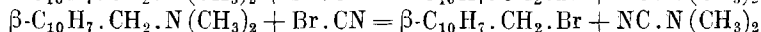
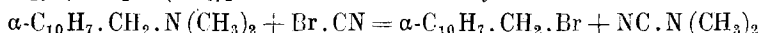
<sup>6)</sup> Isopropyl ist fester gebunden als *n*-Propyl.

<sup>7)</sup> Phenyl-Reste mit NO<sub>2</sub>- und OH-Gruppen haben wir der einfacheren Übersicht wegen nicht aufgenommen.

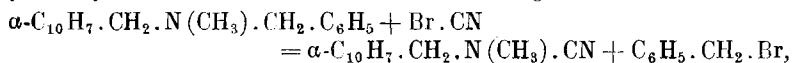
<sup>8)</sup> Schlenk, A. 394, 185 [1912].

Einklang mit der schwachen Bindung von  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-$  an Stickstoff und Schwefel, so locker gekettet, daß es in meßbarer Weise durch Wasser hydrolytisch abgesprengt werden kann und man die Möglichkeit gewinnt, auch die Haftfestigkeits-Verhältnisse beim Halogen zu messen.

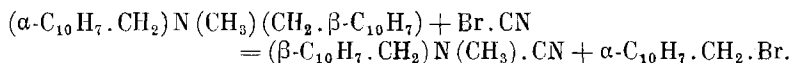
Als ersten Beitrag auf diesem Gebiet bringen wir im Folgenden den Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthomethyl ( $\alpha$ - und  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2-$ ). Wir stellten zunächst fest, daß, wie zu erwarten war, beide Reste an Stickstoff lockerer als Methyl gebunden sind, denn die tertiären Basen  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  werden durch Bromcyan im Sinne der Gleichungen



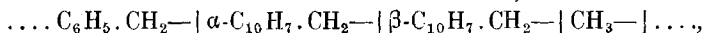
abgebaut; weiter stellten wir fest, daß der Benzyl-Rest am Stickstoff lockerer als der  $\alpha$ -Naphthomethyl-Rest sitzt, denn das tertiäre  $\alpha$ -Naphthomethylbenzyl-methyl-amin setzt sich nach der Gleichung um:



und endlich fanden wir, daß das  $\alpha$ -Naphthomethyl vom Stickstoff weniger fest als das  $\beta$ -Naphthomethyl gebunden wird, denn das tertiäre  $\alpha$ -Naphthomethyl- $\beta$ -naphthomethyl-methyl-amin liefert mit Bromcyan  $\alpha$ -Naphthomethylbromid:



Daraus folgt, daß der mittlere Teil unserer Stickstoff-Haftfestigkeits-Reihe noch um zwei Glieder erweitert werden kann,



und dieselbe Reihenfolge fanden wir auch für die Bindung des Chlors und Broms an Benzyl,  $\alpha$ -Naphthomethyl und  $\beta$ -Naphthomethyl. Vergleicht man das Ergebnis mit dem Resultat der Carbinol- und Oxazol-Methode von Skraup, so ist auf der einen Seite eine erfreuliche Übereinstimmung bezüglich der Naphthalin-Reste festzustellen; denn einem lockeren Sitz von  $\alpha$ -Naphthomethyl muß ein festerer Sitz von  $\alpha$ -Naphthyl entsprechen<sup>9)</sup>. Eine Diskrepanz aber ergibt sich bezüglich des Phenyls und Benzyls, die auch beim Vergleich mit der Hexaaryl-äthan-Reihe zum Vorschein kommt; denn wenn das Phenyl weniger Valenzkraft von einem anliegenden Atom als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl beansprucht, dann muß Benzyl fester als die Naphthomethyle haften, während für den Stickstoff das Experiment das Gegenteil ergibt. In der Arbeitsmethodik der verschiedenen Versuchsreihen scheinen uns keine Fehler enthalten zu sein; worauf die Diskrepanz zurückzuführen ist, wird sich vielleicht durch weitere Versuche, insbesondere im Bereich der im Benzol-Kern substituierten Benzyl-Reste, ergeben.

### Beschreibung der Versuche.

Zur zuverlässigen Durchführung unserer Versuche, insbesondere zum Vergleich der Haftfestigkeit des Halogens an den Naphthomethyl-Resten, war es vor allem erforderlich, über absolut reines und einheitliches  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthomethyl-chlorid und -bromid zu verfügen; die durch Sub-

<sup>9)</sup> Wir glauben übrigens im Gegensatz zu Skraup nicht, daß irgend eine Naphthalin-Formel, insbesondere die Thielesche Auffassung der Naphthalin-Konstitution hierfür eine wirkliche Erklärung gibt.

stitution aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-naphthalin bisher dargestellten Präparate erwiesen sich zum Teil, wie wir von vornherein vermuteten, als zwar sehr annähernd, aber doch nicht als völlig rein. Zu ganz einwandfreiem Material gelangt man, wenn man vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin ausgeht, diese in die Naphthonitrile verwandelt und die Nitrile katalytisch, so wie wir es kürzlich beschrieben haben<sup>10)</sup>, zu den Naphthomethyl- und Dinaphthomethylaminen reduziert.

$\alpha$ -Naphthomethylamin setzt sich in saurer Lösung mit Natriumnitrit sehr glatt zu dem bekannten  $\alpha$ -Naphthyl-carbinol,  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>OH, um, das durch Erwärmen mit Salzsäure im Rohr das weiter unten beschriebene krystallisierte Chlorid liefert; ein Teil des Alkohols verharzt aber, und die Menge des richtig siedenden Chlorids beträgt nur 30%. Besser ist es von den Benzoylverbindungen der primären und sekundären Base auszugehen.

Die erstere,  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wird nach Schotten-Baumann leicht gebildet und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein in glänzenden Blättchen vom Schmp. 154° gewonnen.

0.1578 g Sbst.: 0.4775 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g Sbst.: 8.75 ccn N (19°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 82.72, H 5.79, N 5.36. Gef. C 82.55, H 6.01, N 5.63.

Das *N*-Benzoyl-[di- $\alpha$ -naphthomethyl-amin], ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wird ähnlich gewonnen und gereinigt. Kurze Prismen vom Schmp. 134°.

0.2012 g Sbst.: 0.6388 g CO<sub>2</sub>, 0.1080 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 86.75, H 5.78. Gef. C 86.61, H 6.01.

Schmilzt man das eine oder andere Benzoylderivat mit je 1 Mol. PCl<sub>5</sub> durch schwaches Erwärmen zusammen und destilliert die Schmelze im Vakuum, so geht erst POCl<sub>3</sub>, dann um 100° Benzonitril, und um 160° das  $\alpha$ -Naphthomethylchlorid über. Durch Behandlung mit Eiswasser, Ausäthern und Fraktionieren kann man das Chlorid mit einer Ausbeute von 65—70% als einheitlich unter 14 mm bei 162—163° siedendes Öl erhalten, das beim Abkühlen schnell und vollständig zu einer aus langen, vierkantigen Säulen zusammengesetzten Krystallmasse vom Schmp. 34° erstarrt, während es durch Chlorieren von  $\alpha$ -Methyl-naphthalin bislang nur flüssig erhalten worden ist<sup>11)</sup>.

0.1232 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1310 g Sbst.: 0.1059 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Cl. Ber. C 74.78, H 5.14, Cl 20.08. Gef. C 74.45, H 5.35, Cl 19.83.

In genau derselben Weise vollzieht sich die Umsetzung mit PBr<sub>5</sub>. Das  $\alpha$ -Naphthomethylbromid, das lange Zeit nur flüssig bekannt war und erst vor kurzem von Wislicenus und Elvert<sup>12)</sup> krystallisiert, vom Schmp. 45—46° erhalten wurde, siedet unter 15 mm bei 170—175° und schmilzt etwas höher, nämlich bei 50°.

0.0921 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br. Ber. Br 36.13. Gef. Br 36.23.

*N*-Benzoyl- $\beta$ -naphthomethylamin,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet aus Alkohol kurze Stäbchen vom Schmp. 144°.

0.1438 g Sbst.: 0.4250 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 82.72, H 5.79. Gef. C 82.51, H 5.98.

*N*-Benzoyl-[di- $\beta$ -naphthomethyl-amin], ( $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, löst sich schwer in kaltem Alkohol und schmilzt bei 120—121°.

<sup>10)</sup> B. 56, 1988 [1923]. <sup>11)</sup> Scherler, B. 24, 3930 [1891]. <sup>12)</sup> B. 49, 2280 [1906].

0.1986 g Sbst.: 0.6303 g  $\text{CO}_2$ , 0.1965 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{ON}$ . Ber. C 86.75, H 5.78. Gef. C 86.58, H 6.00.

Das mit ganz ähnlicher Ausbeute aus diesen Benzoylverbindungen darstellbare  $\beta$ -Naphthomethylchlorid zeigte fast völlige Übereinstimmung mit dem aus  $\beta$ -Methyl-naphthalin gewonnenen<sup>13)</sup> Präparat (Sdp.<sub>15</sub> 162°, Schmp. 48° statt 47°).

0.1004 g Sbst.: 0.0817 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$ . Ber. Cl 20.08. Gef. Cl 20.13.

$\beta$ -Naphthomethylbromid (Sdp.<sub>11</sub> 165–169°, Schmp. 56°) war im Schmp. mit dem in der Literatur angegebenen völlig identisch.

#### Hydrolyse der Naphthomethyl- und Benzylhalogen-Verbindungen.

Um die Einwirkung des Wassers auf die Chloride und Bromide festzustellen, verfahren wir, da es sich in erster Linie nur um einen Vergleich handelte, ganz einfach so, daß wir sehr annähernd äquimolekulare Mengen in gleichen Rundkölbchen mit Steigrohr mit derselben Menge Wasser übergossen, gleichzeitig in siedendes Wasser eintauchten, nach Verlauf derselben Zeit herausnahmen, sofort in Eis abkühlten, filtrierten und im Filtrat die Salzsäure bestimmten.

I.  $\text{H}_2\text{O} = 20$  ccm, Zeitdauer  $1\frac{1}{2}$  Stdn.

0.3552 g  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  ergaben 0.0374 g AgCl = 21.54% des Gesamtchlors

0.3577 »  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  » 0.0300 » » = 17.16% » »

0.2398 g  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  » 0.1010 » » = 35.71% » »

II.  $\text{H}_2\text{O} = 20$  ccm, Zeitdauer  $1\frac{1}{2}$  Stdn.

0.3716 g  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  ergaben 0.0508 g AgBr = 18.36% des Gesamtbroms

0.3695 g  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  » 0.0362 » » = 11.78% » »

0.2879 g  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  » 0.1211 » » = 38.28% » »

Die Werte können natürlich nur zur ersten Orientierung dienen. Sie sind vor allem mit dem Fehler behaftet, daß die Löslichkeit der einzelnen Chloride und Bromide in Wasser, also auch ihre Angreifbarkeit durch Wasser etwas verschieden sein könnte; diese Verschiedenheit wird aber zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthomethylverbindungen wohl nur ganz unbedeutend sein und beim Übergang zu den Benzylverbindungen kaum zu einer Höhe ansteigen, die den großen Sprung in der Hydrolyse erklärt.

#### N-Dimethyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphthomethylamin,

$\alpha$ - (resp.  $\beta$ -)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Erwärmt man  $\alpha$ -Naphthomethylchlorid mit 2 Mol. einer konz. benzolischen Dimethylamin-Lösung 10 Stdn. auf 100° und arbeitet in der üblichen Weise auf, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute das  $\alpha$ -Naphthomethyl-dimethylamin als farbloses, unter 16 mm bei 148–152° siedendes Öl.

0.1994 g Sbst.: 0.6151 g  $\text{CO}_2$ , 0.1502 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1506 g Sbst.: 10.6 ccm N (25°, 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 84.31, H 8.17, N 7.52. Gef. C 84.15, H 8.43, N 7.80.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 245°, das gleichfalls schwer lösliche Pikrat bei 145°.

Mit Bromcyan findet lebhafte Umsetzung statt, die durch zeitweises Kühlen gemäßigt wird. Beim Versetzen mit Äther erhält man die Hauptmenge als quartäres Salz,  $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Br})$ , das nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther bei 226° schmilzt und durch Anlagerung von  $\alpha$ -Naphthomethylbromid an die Ausgangsbasis zustande kommt.

<sup>13)</sup> Schulze, B. 17, 1529 [1884].

0.2000 g Sbst.: 0.5184 g  $\text{CO}_2$ , 0.1096 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1374 g Sbst.: 0.0643 g Ag Br.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NBr}$ . Ber. C 70.92, H 5.95, Br 19.91. Gef. C 70.71, H 6.13, Br 19.67.

Das ätherische Filtrat gibt an Salzsäure reines Dimethyl-cyanamid ab und hinterläßt beim Verdunsten des Äthers reines  $\alpha$ -Naphthomethylbromid.

$\beta$ -Naphthomethyl-dimethyl-amin wird in ähnlicher Weise, aber zweckmäßig mit stark überschüssigem Dimethylamin, gewonnen, da sonst recht viel von dem quartären Chlorid ( $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})^{14}$ ) entsteht. Es siedet unter 14 mm bei 130—132°.

0.2318 g Sbst.: 0.7150 g  $\text{CO}_2$ , 0.1702 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 84.31, H 8.17. Gef. C 84.15, H 8.21.

Es liefert ein in Alkohol auch schwer lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 234° und ein Pikrat vom Schmp. 152°.

Die Umsetzung mit Bromcyan verläuft wie in der  $\alpha$ -Reihe. Neben Dimethyl-cyanamid und  $\beta$ -Naphthomethylbromid erhält man als Hauptreaktionsprodukt das quartäre Salz ( $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Br})$ , das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 217° schmilzt.

0.2819 g Sbst.: 0.7311 g  $\text{CO}_2$ , 0.1526 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1733 g Sbst.: 0.0822 g Ag Br.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NBr}$ . Ber. C 70.92, H 5.95, Br 19.91. Gef. C 70.75, H 6.05, Br 20.13.

$\alpha$ -Naphthomethyl- $\beta$ -naphthomethyl-methyl-amin,  
( $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2$ )N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>. $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ).

Zur Synthese der gemischten tertiären Base lag von vornherein die Möglichkeit vor, entweder vom  $\alpha$ -Naphthomethyl-methyl-amin oder vom  $\beta$ -Naphthomethyl-methyl-amin auszugehen und dann den  $\beta$ -Naphthomethyl- oder den  $\alpha$ -Naphthomethyl-Rest anzugliedern.

Erwärmt man  $\alpha$ -Naphthomethylchlorid mit 4 Mol. einer benzofischen Methylamin-Lösung 10 Stdn. auf 100°, so erhält man neben einer ganz kleinen Menge eines quartären Chlorids ein Gemisch von  $\alpha$ -Naphthomethyl-methyl-amin,  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2\text{.NH.CH}_3$ , und Di- $\alpha$ -naphthomethyl-methyl-amin, ( $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2$ )<sub>2</sub>N.CH<sub>3</sub>, die sich leicht durch Destillation trennen lassen. Die sekundäre Base ist flüssig, siedet unter 15 mm bei 156—158°.

0.1394 g Sbst.: 0.4292 g  $\text{CO}_2$ , 0.0962 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1537 g Sbst.: 11 cem N (19°, 759 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 84.16, H 7.65, N 8.19. Gef. C 84.00, H 7.72, N 8.35.

Sie wird charakterisiert durch ihr in Alkohol ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 170° und ihr Pikrat vom Schmp. 206°.

Die tertiäre Base siedet unter 15 mm bei 278—280°, erstarrt leicht beim Kühlen und Reiben und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Stäbchen vom Schmp. 87—88°.

0.1238 g Sbst.: 0.4103 g  $\text{CO}_2$ , 0.0745 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. C 88.70, H 6.80. Gef. C 88.36, H 6.73.

Ihr, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Chlorhydrat schmilzt bei 220°, das Pikrat bei 166°.

Von den ganz entsprechend dargestellten Verbindungen der  $\beta$ -Reihe siedet die sekundäre Base,  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.CH}_2\text{.NH.CH}_3$ , unter 15 mm bei 148—150°.

0.1634 g Sbst.: 0.5030 g  $\text{CO}_2$ , 0.1148 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 84.16, H 7.65. Gef. C 83.98, H 7.8.

<sup>14</sup>) wenig krystallisationsfreudig. Das Platinsalz hellgelb, fein krystallinisch und schmilzt bei 164—166° (ber. Pt 18.33, gef. Pt 18.34).

Sie liefert ein Chlorhydrat vom Schmp. 188<sub>0</sub> und ein Pikrat vom Schmp. 105<sup>0</sup>

Die tertiäre Base ( $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.CH<sub>3</sub> geht unter 15 mm bei 276—278<sup>0</sup> über, erstarrt noch leichter als die analoge  $\alpha$ -Base und zeigt einen ganz ähnlichen Schmp. (87—88<sup>0</sup>).

0.1100 g Sbst.: 0.3569 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 88.70, H 6.80. Gef. C 88.31, H 7.17.

Die Salze schmelzen jedoch verschieden und zwar höher: Chlorhydrat bei 235<sup>0</sup>, Pikrat bei 158<sup>0</sup>.

Das gemischte  $\alpha$ -Naphthomethyl- $\beta$ -naphthomethyl-methylamin stellten wir, da wir über mehr  $\alpha$ -Base verfügten, von dieser ausgehend dar, und zwar indem wir sie mit 1 Mol.  $\beta$ -Naphthomethylchlorid in der 5-fachen Menge Benzol 10 Stdn. in der Wasserbadkanone erwärmten. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir, neben einer Spur einer quartären Verbindung, das neue Amin als ein unter 14 mm bei 272—274<sup>0</sup> siedendes, dickes Öl, das schnell erstarrt, sich ziemlich schwer in Äther löst und daraus in Würfeln vom Schmp. 145<sup>0</sup> krystallisiert.

0.1007 g Sbst.: 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 88.70, H 6.80. Gef. C 88.40, H 7.24.

Das, in kaltem Alkohol kaum lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 225<sup>0</sup>, das Pikrat bei 159<sup>0</sup>.

Die Reaktion mit Bromcyan, die durch 5 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbad bewerkstelligt wird, liefert neben einer kleinen Menge eines äther-unlöslichen quartären Bromids ein brom-haltiges Öl, das wir zur Identifizierung als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthomethylbromid mit alkohol. Trimethylamin in der Kälte stehen ließen; die mit Äther erzeugte Fällung schmolz nach geringem vorhergehenden Sintern bei 212<sup>0</sup> und ergab bei der Analyse den für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Br) zu erwartenden Wert.

0.1214 g Sbst.: 0.0810 g Ag Br.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N Br. Ber. Br 28.53. Gef. Br 28.40.

Stellt man in derselben Weise aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthomethylbromid die Anlagerungsprodukte mit Trimethylamin her, so schmilzt das erstere bei 213—214<sup>0</sup>, das letztere bei 205—206<sup>0</sup>, ein Gemisch der beiden um 190<sup>0</sup>. Die Mischprobe unseres Bromids mit dem Salz der  $\beta$ -Reihe fanden wir bei 180—200<sup>0</sup>, mit dem Salz der  $\alpha$ -Reihe bei 211—213<sup>0</sup> schmelzend, so daß an seiner  $\alpha$ -Struktur nicht zu zweifeln ist.

$\alpha$ -Naphthomethyl-benzyl-methyl-amin,  
( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$\alpha$ -Naphthomethylchlorid setzt sich mit überschüssigem Methylbenzylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>3</sub>, in Benzol glatt bei 100<sup>0</sup> um. Beim Fraktionieren destilliert unter 15 mm erst die überschüssige Ausgangsbasis, dann bei 220—222<sup>0</sup> das in der Überschrift genannte Amin als dickes, schwach gelblich gefärbtes Öl.

0.1962 g Sbst.: 0.6258 g CO<sub>2</sub>, 0.1346 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 87.31, H 7.33. Gef. C 87.02, H 7.68.

Sein Chlorhydrat (in Alkohol schwer löslich) schmilzt bei 218<sup>0</sup>, sein Pikrat bei 219<sup>0</sup>.

Die Bromcyan-Umsetzung, welche energischer als beim  $\alpha$ , $\beta$ -Dinaphthomethyl-methylamin stattfindet, führt ziemlich reichlich zu einem quartären Bromid, das in kaltem Alkohol und Wasser recht schwer löslich ist.

bei 179—180° schmilzt und wie die Analyse<sup>15)</sup> zeigt, aus Ausgangsbasis und Benzylbromid zustande kommt, und ferner führt sie zu einem alkohol-löslichen, brom-haltigen Öl, in dem das im Vakuum unterhalb von 100° siedende Benzylbromid und das etwas über 200° siedende Cyanid  $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$  enthalten sind. Das letztere scheint sich beim Destillieren (es geht als dickes Öl über) etwas zu versetzen; das erstere wurde an Trimethylamin gebunden und durch den Schmp. 209° und Analyse identifiziert.

0.1372 g Sbst.: 0.1112 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBr}$ . Ber. Br 34.73. Gef. Br 34.49.

Es wird also aus dem  $\alpha$ -Naphthomethyl-methyl-benzyl-amin lediglich der Benzyl-Rest herausgespalten, und dasselbe ist nach den vorhin beschriebenen Versuchen auch für  $\beta$ -Naphthomethyl-methyl-benzyl-amin vollkommen sicher zu erwarten.

### 366. Julius v. Braun und Gerd Kochendörfer:

#### Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-salzen, VII.: Aldehyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. August 1923.)

Die Aldehyde unterliegen, wie in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten gezeigt worden ist, sehr leicht einer Reduktion durch Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteilten Metallen und zwar einerlei, ob man in Dampfform bei Gegenwart von Nickel<sup>1)</sup> oder in Lösung bei Gegenwart von Palladium<sup>2)</sup> resp. von Platin<sup>3)</sup> oder ohne Lösungsmittel mit Nickel unter Druck<sup>4)</sup> arbeitet. Je nach der mehr oder weniger energisch durchgeführten Hydrierung werden sie zu primären Alkoholen oder zu Kohlenwasserstoffen reduziert, und ganz entsprechend den Aldehyden verhalten sich auch die Ketone.

Eine Veranlassung auf dieses schon vielfach bearbeitete Thema einzugehen, bot sich für uns durch die Tatsache, daß bei der katalytischen Aldehyd-Reduktion zuweilen<sup>5)</sup> als Nebenprodukte Stoffe beobachtet worden sind, die ihrem Siedepunkte nach ein viel höheres Mol.-Gew. besitzen müssen, deren Konstitution in keinem Fall noch aufgeklärt worden ist und denen man in der Keton-Reihe<sup>6)</sup> nicht begegnet. Die Möglichkeit, in unserer Druckapparatur mit recht erheblichen Mengen zu arbeiten, eröffnete uns die Aussicht, diese Aldehydreduktions-Nebenprodukte in ganz reiner Form zu fassen, ihre Natur aufzuklären und den Weg, auf dem sie aus Aldehyden entstehen, zu ermitteln.

15) 0.1188 g Sbst.: 0.3140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2034 g Sbst.: 0.0890 g AgBr.  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NBr}$ . Ber. C 72.21, H 6.06, Br 18.49. Gef. C 72.10, H 6.49, Br 18.62.

1) Sabatier und Senderens, C. r. 137, 301 [1904].

2) Skita, B. 42, 1634 [1909].

3) Vavon, C. r. 154, 359 [1912; A. ch. [3] 1, 144 [1914].

4) Ipatiew, B. 45, 3218 [1912].

5) z. B. von Skita, Ipatiew und auch Enklaar, B. 41, 2083 [1908] beim Citral, von Vavon beim Anisaldehyd.

6) Wenigstens bei gesättigten Ketonen; bei ungesättigten treten zuweilen durch Doppelbindungen bedingte Komplikationen auf, Borsche, B. 45, 45 [1912]; dasselbe scheint beim Furfurol, Wienhaus, B. 53, 1656 [1920], der Fall zu sein.