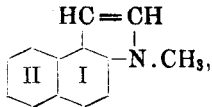


500. R. Pschorr und W. Karo: Darstellung und Hydrirung von *N*-Methyl- β -naphtindol.

(Eingegangen am 3. Juli 1906.)

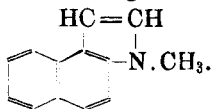
Wie Bamberger und Müller¹⁾ feststellten, bilden sich bei der Reduction von β -Naphtylamin oder *N*-Aethyl- β -naphtylamin mit Natrium und Amylalkohol fast ausschliesslich die *ac*-Tetrahydro-derivate, während die α -Isomeren nur die *ar*-Verbindungen liefern.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um festzustellen, ob auch bei der Reduction des *N*-Methyl- β -naphtindols,

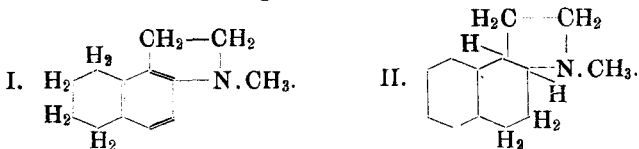


die Hydrirung im Kern I, somit unter Bildung der *ac*-Verbindung, erfolgt. Dieses Product sollte einer weiteren Untersuchung, speciell dem Hofmann'schen Abbau, unterworfen werden.

Zur Darstellung des *N*-Methylnaphtindols benutzten wir das Verfahren von O. Hinsberg²⁾, nach welchem β -Naphtylmethylamin in wässrig-alkoholischer Lösung durch Kochen mit Glyoxalnatriumbisulfit in das Natriumsalz der *N*-Methyl- β -naphtindolsulfosäure umgewandelt wurde. Dieses liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure das *N*-Methyl- β -naphtindol, dem wir folgende Constitution zuschreiben:



Dass der Ringschluss in α -Stellung erfolgt ist, dafür sprechen die Untersuchungen von Marckwald³⁾ über den Einfluss der Doppelbindung bei der Ringbildung. Das Methylnaphtindol erwies sich der Hydrirung im Naphtalinkern erst zugänglich, nachdem die Reduction im Pyrrolring mittels Zinn und Salzsäure vorausgegangen war. Als dann führte die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol zum Hexahydro-*N*-methyl- β -naphtindol, welchem die Formel der *ar*-Verbindung I zugeschrieben werden muss. Dies ergibt sich aus dem schwach basischen Charakter der Verbindung und aus dem Umstande, dass beim



¹⁾ Diese Berichte 21, 850 [1888].

²⁾ Diese Berichte 21, 110 [1888]; 25, 2545 [1892]; 27, 3256 [1894].

³⁾ Ann. d. Chem. 274, 331.

Erhitzen des Jodmethylates der Base mit alkoholischem Kali diese wieder zurückgebildet wird. Dagegen hätte eine *ac*-Verbindung II ein kohlen-saures Salz liefern müssen, und es wäre bei der Spaltung des Jodmethylates eine neue tertiäre, wasserstoffärmere Base zu erwarten gewesen.

Experimentelles.

Zur Gewinnung des Methylnaphtindols gingen wir vom β -Naphtylmethylamin aus, das von Pechmann¹⁾ bereits beschrieben ist, der es durch Methylierung des Naphtylamins darstellte. In besserer Ausbeute erhielten wir dies Product durch Methylierung der Sulfamid-, sowie Acetamid-Verbindung und nachfolgende Abspaltung des Säurerestes.

1. Bei der Bereitung des β -Naphtylbenzolsulfamids bedienen wir uns der Vorschrift von Witt und Schmitt²⁾. Die Methylierung des Amids gelingt sehr leicht, wenn dieses in der berechneten Menge normaler Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat durchgeschüttelt wird. Das β -Naphtyl-methyl-benzolsulfamid krystallisirt in Blättchen, die bei 107° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1692 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 0.1135 g BaSO₄. — 0.2387 g Sbst.: 9.8 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₇H₁₅O₂NS. Ber. C 68.68, H 5.10, S 10.77, N 4.71.

Gef. » 68.67, 68.66, » 5.45, 5.43, » 10.73, » 4.78.

Zur Verseifung wird die Lösung von 120 g Amid in 100 ccm Eisessig mit 275 ccm concentrirter Salzsäure 5—6 Stunden im Autoclaven auf 150—160° erhitzt, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und unter Kühlung mit Natronlauge übersättigt. Das sich dabei abscheidende Oel isolirt man durch Ausäthern, der Aetherrückstand geht unter 12 mm Druck bei 165—170° als hellgelbes, dickes Oel über, das nicht erstarrt. Bei 761 mm destillirt das β -Naphtyl-methyl-amin bei 308—310°. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1553 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.08, H 7.00, N 8.92.

Gef. » 84.03, » 7.27, » 9.09.

2. Das nach den Angaben von Liebermann und Jacobson³⁾ hergestellte Acetnaphtalid führten wir durch Kochen der Lösung in Toluol mit der berechneten Menge Natriumdraht in die Natriumverbindung über und setzten diese, ohne sie erst zu isoliren, mit Jodmethyl um. Nach dem Eindampfen der vom Jodnatrium abfiltrirten Toluollösung verseift man durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, äthert zur Entfernung des Toluols aus und übersättigt mit Natronlauge. Das β -Naphtylmethylamin fällt als Oel aus, welches durch Destillation gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 28, 237 [1895]; 30, 1735 [1897].

²⁾ Diese Berichte 27, 2371 [1894]. ³⁾ Ann. d. Chem. 211, 42.

Für das aus Methylalkohol in gelben Blättchen krystallisirende Nitrosamin fanden wir in Uebereinstimmung mit Pechmann¹⁾ den Schmp. 88—89°.

0.1090 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 22.4 ccm N (12°, 757 mm).

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. C 70.90, H 5.41, N 15.08.

Gef. » 70.54, » 5.62, » 15.19.

Das Chlorhydrat des β -Naphthylmethylamins entsteht beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether schmilzt es bei 182—183° (corr.).

0.3287 g Sbst.: 0.2385 g AgCl

C₁₁H₁₂NCl. Ber. Cl 18.31. Gef. Cl 18.22.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 145° (corr.) schmelzenden Nadeln.

0.1973 g Sbst.: 23.5 ccm N (10°, 753 mm).

C₁₇H₁₄N₄O₇. Ber. N 14.54. Gef. N 14.13.

Mit Phenylisocyanat wird ein bei 133—134° (corr.) schmelzendes Harnstoffderivat erhalten.

0.1590 g Sbst.: 0.4552 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₂O. Ber. C 78.20, H 5.84.

Gef. » 78.08, » 6.17.

Zur Gewinnung des Indolderivates wird die Lösung von 40 g Naphthylmethylamin in 300 ccm Alkohol mit 65 g Glyoxalbisulfid und 500 ccm Wasser versetzt und nach 48-stündigem Kochen heiss filtrirt. Den beim Abkühlen sich abscheidenden grünlichen Niederschlag wäscht man auf dem Filter so lange mit Aether, bis dieser farblos abläuft. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser lässt sich das *N*-methyl- β -naphthylsulfosäure Natrium in Blättchen vom Schmp. 169° (corr.) erhalten. Die Ausbeute beträgt 50—55 pCt. der Theorie.

0.3220 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 754 mm). 0.0402 g Sbst.: 0.0402 g Na₂SO₄. — 0.1449 g Sbst.: 0.1166 g BaSO₄.

C₁₃H₁₀NSO₃Na. Ber. N 11.32, Na 8.14.

Gef. » 11.05, » 7.97.

Die Umwandlung in *N*-Methyl- β -Naphthindol gelingt, wenn das Natriumsalz der Sulfosäure mit 2 Theilen Wasser und 40 Theilen concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht wird. Nach Uebersättigen mit Natronlauge äthert man aus und destillirt den Aetherrückstand im Vacuum. Das *N*-Methyl- β -naphthindol geht bei 160° unter 0.5 mm Druck als gelbliches Oel über, das sich leicht röthlich färbt. Beim Abkühlen erstarrt die Masse krystallinisch, die Substanz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 53°. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1785 [1897].

0.1083 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₃H₁₁N. Ber. C 86.19, H 6.08, N 7.73.

Gef. » 86.23, » 6.47, » 7.38.

Das Pikrat besteht aus rothen, langen, bei 172—173° (corr.) schmelzenden Nadeln.

0.1858 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 739 mm).

C₁₉H₁₄N₄O₇. Ber. N 13.66. Gef. N 13.42.

Die Reduction zum Dihydromethylnaphtindol gelingt in folgender Weise:

In die zum Sieden erhitzte Lösung von 18 g Methylnaphtindol in 240 ccm Alkohol leitet man gasförmige Salzsäure ein und giebt in kleinen Portionen 30 g Zinnfolie allmählich hinzu. Sobald das Zinn gelöst ist, wird mit 400 ccm Wasser verdünnt und nochmals mit 30 g Zinnfolie versetzt, nach deren Lösung diese Operation nochmals wiederholt wird. Nach ca. 3 Stunden ist die Reduction beendet; man filtrirt heiss von den Verunreinigungen des Zinns ab, übersättigt ohne das beim Abkühlen der filtrirten Lösung sich ausscheidende Zinndoppelsalz zu isoliren, mit Kalilauge und äthert aus.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das *N*-Methyl-dihydro-β-naphtindol als bald erstarrendes Oel zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 40—41° erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1229 g Sbst.: 0.3831 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.24, H 7.10, N 7.65.

Gef. » 85.01, » 7.16, » 7.71.

Das in Alkohol schwer lösliche, in prismatischen Stäbchen krystallisirende Pikrat ist von gelber Farbe und schmilzt bei 158° (corr.).

0.1985 g Sbst.: 23.6 ccm N (16°, 739 mm).

C₁₉H₁₆N₄O₇. Ber. N 13.59. Gef. N 13.47.

Das Chlorhydrat gewinnt man durch Einleiten trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base. Nach Umkrystallisiren aus wenig Alkohol zeigt es den Schmp. 205—206° (corr.).

Wird die alkoholische Lösung der Base nach Versetzen mit Jodmethyl kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich das Jodmethylat krystallinisch ab; es kann aus Alkohol in glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmp. 220—221° (corr.) erhalten werden.

0.1644 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 761 mm). — 0.1360 g Sbst.: 0.0997 g AgJ.

C₁₄H₁₆NJ. Ber. C 51.69, H 4.92, N 4.31, J 39.08.

Gef. » 51.31, » 4.83, » 4.46, » 39.61.

Die Umwandlung der Dihydroverbindung in das hexahydrirte Product erfolgt, wenn in die kochende Lösung von 17 g der Base in 600 ccm Amylalkohol allmählich 51 g Natrium eingetragen werden. Nach Verlauf

von ca. 6 Stunden ist alles Natrium gelöst, alsdann verdünnt man mit 400 ccm Wasser, giebt unter Kühlung 300 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und treibt den Amylalkohol mit Wasserdampf über.

Auf Zusatz von Natronlauge zur sauren Lösung scheidet sich das *N*-Methyl-hexahydro- β -naphtindol ab, das zunächst durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Das übergegangene Oel sammelt man in Aether und destillirt den Aetherrückstand unter 14 mm Druck. Bei 160–180° geht ein gelbliches Oel über, das beim Erkalten nicht erstarrt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.2148 g Sbst.: 0.6579 g CO₂, 0.1694 g H₂O. — 0.3238 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.52, H 9.09, N 7.49.

Gef. » 83.53, » 8.82, » 7.59.

Beim Einleiten von trockner Kohlensäure in die ätherische Lösung erfolgt keine Ausscheidung, durch alkoholische Salzsäure wird das Chlorhydrat krystallinisch gefällt. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, bildet es Nadeln, die bei 186–187° (corr.) schmelzen. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer.

0.1367 g Sbst.: 0.0877 g AgCl.

C₁₃H₁₈NCl. Ber. Cl 15.85. Gef. Cl 15.86.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben, prismatischen Stäbchen vom Schmp. 169° (corr.).

0.1526 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₉H₂₀N₄O₇. Ber. C 54.81, H 4.81.

Gef. » 55.22, » 4.74.

Das Jodmethylat, welches sich bildet, wenn die Lösung der Base in 1 Theil Alkohol und 6 Theilen Essigester mit Jodmethyl versetzt wird, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester in Nadeln vom Schmp. 236–237° (corr.).

0.1677 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 0.3502 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 0.1068 g AgJ.

C₁₄H₂₀NJ. Ber. C 51.06, H 6.08, J 38.55.

Gef. » 51.10, 50.80, » 5.63, 5.74, » 38.55.

Wird das Jodmethylat des *N*-Methylhexahydro- β -naphtindols mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 160° mehrere Stunden erhitzt, so findet die Rückbildung der tertiären Base statt.