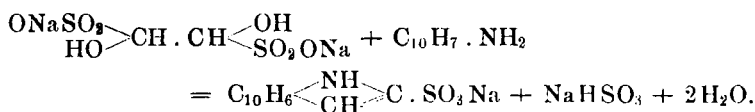


### 43. O. Hinsberg und A. Simcoff: Synthese von Naphtindolderivaten.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, erhält man beim Kochen von aromatischen primären oder secundären Aminen mit Glyoxalnatriumbisulfid in wässriger oder verdünnt alkoholischer Lösung entweder Derivate des Glykokolls — in dieser Weise reagieren Anilin und kernsubstituirte Aniline, z. B. die Toluidine — oder aber es entstehen Indolsulfosäuren, z. B.



In dieser Weise reagieren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, Monoalkyl-naphtylamine und einige Monoalkylaniline, wobei neben der Indolsulfosäure in den meisten Fällen auch das dem betreffenden Amin entsprechende Glykokollderivat entsteht.

Die leichte Zugänglichkeit der eben erwähnten Indolsulfosäuren hat uns veranlasst, einige derselben, und zwar zunächst die  $\beta$ -Naphtindolsulfosäure, näher zu studiren, namentlich in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in die wichtigeren Glieder der  $\beta$ -Naphtindolreihe.

Dieses schon früher angestrebte Ziel<sup>2)</sup> ist jetzt vollständig erreicht worden. Das  $\beta$ -Naphtindol selbst entsteht, wie im Folgenden gezeigt werden wird, bei der trocknen Destillation der indolsulfosauren Salze für sich oder besser bei Gegenwart von Zinkstaub. Die früher beschriebene Ueberführung der Sulfosäure in das  $\beta$ -Naphtoxindol durch Erwärmen mit Salzsäure<sup>3)</sup> ist so glatt, dass sie nicht mehr verbesserungsfähig erschien. Dagegen konnten wir die vor einigen Jahren angegebenen Methoden zur Herstellung von Nitrosonaphtoxindol und Naphtisatin wesentlich vereinfachen. Schliesslich wurde als letztes Glied der Reihe das Naphtodioxindol hergestellt.

Die eben erwähnten Naphtindol-Abkömmlinge sind wahrscheinlich 1,2-Derivate des Naphtalins, da das Ausgangsmaterial, die  $\beta$ -Naphtindolsulfosäure, bei relativ niedriger Temperatur (80—90°) aus dem  $\beta$ -Naphtylamin entsteht, wobei erfahrungsgemäss die Substitution des Naphtalkerns in 1-Stellung bevorzugt wird.

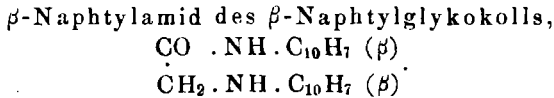
Wir erlauben uns noch bemerken zu bemerken, dass das in diesen Berichten 27, 3257 von Hinsberg und Rosenzweig in einer Abhandlung über Synthese von Indol und Glykokollderivaten be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 113.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 114.

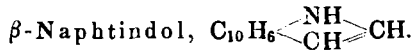
schriebene N-Methyloxindol zur Zeit der Abfassung jener Abhandlung bereits bekannt war, was damals übersehen wurde. Der Entdecker der Verbindung ist Colman (Ann. 248, 120), mit dessen Angaben diejenigen der eben genannten Autoren fast vollständig übereinstimmen.



Das Product der Einwirkung von Glyoxalnatriumbisulfit auf  $\beta$ -Naphtylamin besteht, wie früher gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, im Wesentlichen aus dem Natriumsalz der  $\beta$ -Naphtindolsulfosäure. Kocht man das Rohproduct der Reaction behufs Ueberführung des schwerlöslichen Natriumsalzes in das leichter lösliche Kaliumsalz mit überschüssiger, mässig verdünnter Kalilauge aus, so bleibt stets ein unlösliches Nebenproduct zurück. Dasselbe lässt sich aus Eisessig krystallisirt gewinnen, und zwar in Form von farblosen oder kaum gefärbten Kryställchen vom Schmelzpunkt 173<sup>0</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 8.58. Gef. N 8.24.

Die Verbindung ist löslich in heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser. Sie ist offenbar identisch mit der von Cosiner<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellten Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.NH.CO.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, für welche der Schmelzpunkt 170<sup>0</sup> angegeben ist. Demnach tritt auch hier die in der Einleitung erwähnte, zu Glykokollderivaten führende Nebenreaction ein.



Die Salze der  $\beta$ -Naphtindolsulfosäure geben bei der trocknen Destillation reichliche Mengen von  $\beta$ -Naphtindol, zweckmässig nimmt man die Umwandlung der Sulfosäure aber bei Gegenwart von Zinkstaub vor, indem man wie folgt verfährt.

5 g naphtindolsulfosaures Kalium werden mit 10 g trockenem Zinkstaub gemengt in eine, in der üblichen Weise hergerichtete, kurze Glasröhre gebracht, welche in einem kleinen Verbrennungsofen liegt. Man destillirt im trocknen Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur und fängt das übergehende, gelblich gefärbte Oel in einem Kölbchen auf<sup>3)</sup>. Um aus diesem Oel das krystallisirte Naphtindol zu gewinnen, nimmt man es in Chloroform auf, kühlt die Lösung auf - 10<sup>0</sup> ab und filtrirt zur Entfernung von ausgeschiedenen öligen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 58.

<sup>3)</sup> Zuweilen geht ein kleiner Theil in schneeigen Krystallen über; er wird mit dem Oel verarbeitet.

Verunreinigungen durch ein mit Chloroform benetztes Filter. Man lässt das nach dem Verdampfen des Filtrats zurückbleibende, nahezu ungefärbte Oel während einiger Wochen in einem mit Schwefelsäure und Paraffin beschickten evacuirten Exsiccator stehen. Nach Verlauf dieser Zeit findet man die ölige Flüssigkeit von ziemlich grossen Krystallen durchsetzt. Dieselben lassen sich auf einem Thonteller völlig von anhaftendem Oel befreien und sind nach den Resultaten der Analyse reines oder nahezu reines  $\beta$ -Naphtindol.

$C_{12}H_9N$ . Ber. C 86.23, H 5.38, N 8.39.

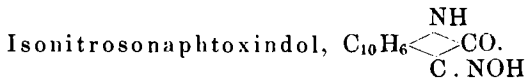
Gef. » 85.90, » 5.49, » 8.31.

Die ursprünglich farblosen Krystalle des so hergestellten Präparates färben sich an der Luft leicht grau. Sie schmelzen bei  $39 - 40^\circ$  und sind in Alkohol, Aether sowie Chloroform leicht löslich; mässig löslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser. Beim Abkühlen seiner heissen gesättigten Lösungen auf Zimmertemperatur scheidet sich das Indol stets ölig ab.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein gut krystallisirtes braunrothes Pikrat. Die essigsäure Lösung giebt mit wenig Salzsäure und Natriumnitrit versetzt eine braune Fällung. Die Fichtenspahnreaction, mit der alkoholischen Lösung des Indols angestellt, ist intensiv blau-violet.

Die Ausbeute an rohem öligem  $\beta$ -Naphtindol ist recht günstig. diejenige an krystallisirtem Product lässt zu wünschen übrig.

Das von Schlieper beschriebene  $\beta$ -Naphtindol<sup>1)</sup> ist nicht identisch mit unserer Verbindung, von welcher es sich in mehreren Punkten unterscheidet.



Die vor einigen Jahren gegebene Anleitung<sup>2)</sup> zur Herstellung dieses Körpers — Ueberführung der Naphtindolsulfosäure in Naphtoxindol und Nitrosiren des letzteren — lässt sich zweckmässig durch folgende Vorschrift ersetzen.

1 g naphtindolsulfosaures Kalium werden in 100 ccm heissem Wasser aufgelöst. Man kühlt die Lösung auf  $70^\circ$  ab, versetzt mit 10 ccm Eisessig und sodann unter Umschwenken mit 10 ccm einer zehncprocentigen Nitritlösung. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Gasentwicklung braunroth und hat nach dem Erkalten und 12-stündigem Stehen einen braunrothen Niederschlag von rohem Nitrosonaphtoxindol abgesetzt. Derselbe lässt sich durch Auflösen in Methylalkohol und Ausspritzen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus starker Essigsäure reinigen und zeigt dann im Wesentlichen die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 177.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 115.

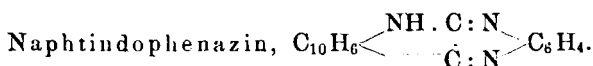
Eigenschaften der früher beschriebenen Verbindung <sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger als früher, nämlich bei 230° unsharp gefunden. Ausbeute 80—85 pCt. der Theorie.

$C_{12}H_8N_2O_2$ . Ber. C 67.92, H 3.77, N 13.2.  
Gef. » 67.49, » 4.03, » 12.70.

### β-Naphtisatin.

Auch beim β-Naphtisatin können wir die vor einigen Jahren angegebene Vorschrift durch eine einfachere ersetzen.

1 g Isonitrosnaphtoxindol wird mit 20—30 ccm Schwefelsäure vom Sdp. 130° übergossen. Man erwärmt unter Umschwenken und Rückflusskühlung bis zum Siedepunkt der Mischung und hält während 2½—3 Stunden auf dieser Temperatur <sup>2)</sup>. Dann lässt man erkalten, fällt den grössten Theil des entstandenen Naphtisatins durch Zusatz von Wasser aus und gewinnt den Rest durch Ausäthern der noch roth gefärbten verdünnten Schwefelsäure. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Naphtisatin bildet prächtige rothe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 252° — etwas höher wie Berichte 21, 115 angegeben — liegt. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.



Erwärmt man molekulare Mengen von *o*-Phenylendiamin und β-Naphtisatin in einem Kölbchen im Oelbade auf 250°, so findet alsbald eine Reaction statt, welche beendet ist, wenn die Wasserdampfentwicklung aufgehört hat und das im Kölbchen befindliche Product fest geworden ist. Die Reinigung des gebildeten Azins geschieht durch Auskochen des fein gepulverten Rohproductes mit Wasser und Alkohol und nachfolgendes Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig.

Naphtindophenazin <sup>3)</sup> gleicht ganz dem früher flüchtig beschriebenen <sup>4)</sup> Methyl-derivate, dem Naphtindotolazin; man erhält es aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 115. Dort ist angegeben, dass die Verbindung aus Alkohol in feinen Nadelchen krystallisirt; sie kann aber auch aus Essigsäure in ziemlich grossen Nadeln erhalten werden.

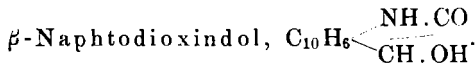
<sup>2)</sup> Bei unseren ersten Versuchen fügten wir der Mischung, behufs Ueberführung des bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxylamins in Ammoniak, noch 1,2—1 ccm concentrirte Natriumbisulfidlösung zu. Die Ausbeuten an Isatin wurden aber dadurch nicht wesentlich erhöht.

<sup>3)</sup> Hr. Marchlewski hat vorgeschlagen, die von Hinsberg entdeckte und getaufte Körperklasse der Indazine (Ann. d. Chem. 237, 344) in Indophenazine umzutauften, hierin einem neuerdings in der Azinreihe allgemein befolgten Nomenclaturprincip folgend. Wir schliessen uns dem Vorschlage Marchlewski's an. Das Ann. d. Chem. 237, 344 beschriebene Toluindazin muss also jetzt Toluindophenazin heissen.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 116.

heissem Eisessig, in welchem es schwerlöslich ist, in hellgelben Nadelchen, welche über 300° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensiv violette Färbung

$C_{18}H_{11}N_3$ . Ber. N 15.6. Gef. 15.88.



$\beta$ -Naphtisatin wird in heissem Eisessig aufgelöst und unter Erwärmen so lange mit Zinkstaub versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Man filtrirt die noch heisse Lösung in ein theilweise mit kaltem Wasser gefülltes Kölbchen und erreicht so eine sofortige Ausscheidung des gebildeten Naphtodioxindols im Filtrat. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, welchem man etwas schweflige Säure oder einige Tropfen Natriumbisulfidlösung zugesetzt hat, lässt sich das Rohproduct leicht reinigen.

$\beta$ -Naphtodioxindol krystallisirt in farblosen oder schwach bräunlichen Kryställchen vom Schmp. 216°. Die Verbindung ist löslich in heissem Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Wasser und Chloroform. Die Lösungen oxydiren sich durch den Luftsauerstoff leicht unter Rückbildung von Naphtisatin.

$C_{12}H_9NO_2$ . Ber. N 7. Gef. N 7.07.

Die Untersuchung wurde im Herbst 1896 ausgeführt.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 44. Thomas B. Osborne: Die chemische Natur der Diastase.

(Eingegangen am 7. Februar.)

In zwei Abhandlungen, diese Berichte 30, 2289 und Zeitschrift für physiologische Chemie 24, 173, theilt A. Wróblewski die Resultate einer Untersuchung mit, die ihn zu Schlüssen führen, etwas abweichend von denen, zu welchen ich auf Grund einer ausgedehnten Untersuchung<sup>1)</sup>, die im Wesentlichen dieselbe Frage behandelte, gekommen war. Unsere Ansichten gehen hauptsächlich insofern auseinander, als ich die diastatische Wirkung so innig mit dem coagulirbaren Eiweiss, Leukosin<sup>2)</sup>, verbunden fand, dass die amylolytische Wirkung mit

<sup>1)</sup> Reports Conn. Agricultural Experiment Station, 1894, 193; 1895, 233. Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 587; 18, 536.

<sup>2)</sup> Das Albumin, welches ich im Weizen, Roggen und in der Gerste gefunden und unter dem Namen »Leukosin« beschrieben habe.

Amer. Chem. Journ. 15, 408. Reports Conn. Agricult. Exper. Station 1893, 179; 1894, 149, 167. Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 429, 524, 539. Griessmayer. Die Proteide der Getreidearten etc. Heidelberg 1897, 87, 134, 149, 178.