

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass das Bedauern einer Collision nicht nur ausschliesslich auf Bucherer's Seite, sondern auch auf meiner Seite empfunden wird. Es ergibt sich aber auch daraus, dass es für mich unmöglich war — da auch jetzt meine Patentanmeldung sich noch im Vorprüfungsverfahren befindet — mich mit Bucherer über die Arbeiten brieflich oder mündlich zu verständigen.

Auf die Frage Bucherer's, ob er wohl nach seiner Darlegung in den Berichten »seine Kreise nicht mehr gestört sehen würde«, könnte ich mit der gleichen Frage antworten, da sie sich, wie ich hier dargelegt habe, auch auf Theile bezieht, für die ich ihm gegenüber älteres Anrecht geltend machen kann.

Ich bin aber nunmehr, nachdem die rechtlichen Ansprüche durch die Verhandlungen mit dem Kaiserlichen Patentamt klar gelegt sind, gern bereit, mich mit H. Bucherer über die wissenschaftliche Ausarbeitung der betreffenden Gebiete zu verständigen und werde seiner Schüler Arbeiten wegen gegebenen Falles auch von der wissenschaftlichen Bearbeitung mir mehr als ihm zustehender Theile zurücktreten, soweit nicht die Interessen meiner Schüler zu hart berührt werden.

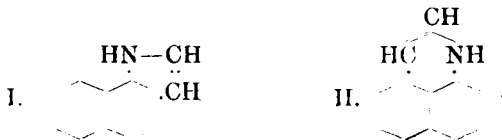
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

42. R. Pschorr und E. Kutzt: Ueber die Constitution des α -Naphthindols.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1905.)

Das α -Naphthindol wurde von Schlieper¹⁾ aus α -Naphthylhydrazinbrenztraubensäureester dargestellt, eine α -Naphthindolsulfosäure erhielt Hinsberg²⁾ durch Condensation von α -Naphthylamin mit Glyoxalnatriumbisulfid. In beiden Fällen war die Frage offen geblieben, ob der Ringschluss in *ortho*-Stellung, somit unter Bildung eines Pyrrolringes (I), oder in *peri*-Stellung, unter Bildung eines Pyridinringes (II), erfolgt war.



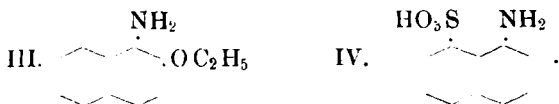
Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten schien uns im Hinblick auf die Frage nach der Constitution des Morphins von Interesse.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 229.

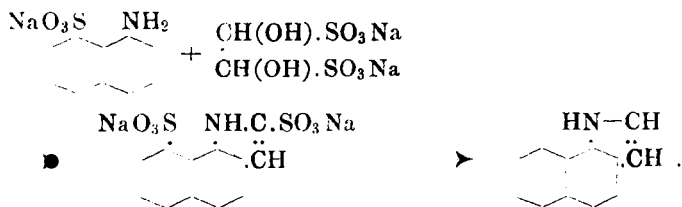
²⁾ Diese Berichte 21, 110 [1888].

Zunächst gelang es uns, nachzuweisen, dass der von Hinsberg erhaltenen α -Naphtindolsulfosäure das gleiche Ringsystem zu Grunde liegt wie dem α -Naphtindol Schlieper's, indem Erstere bei der Destillation mit Zinkstaub in Letzteres übergeht.

Nachdem Versuche, die Constitution des α -Naphtindols durch Oxydation oder Abbau zu ermitteln, erfolglos geblieben waren, übertragen wir die erwähnte Methode von Hinsberg — Condensation von α -Naphtylamin mit Glyoxalnatriumbisulfid — auf solche Derivate des α -Naphtylamins, bei welchen in einem Falle die *ortho*-Stellung, im anderen Falle die *peri*-Stellung durch Substituenten besetzt war, nämlich auf 1-Amino-2-äthoxynaphtalin (III) und 1-Aminonaphtalin-8-sulfosäure (IV).



Bei Anwendung des 1.2-Derivates konnte eine Reaction mit Glyoxalnatriumbisulfid im Sinne der Synthese von Hinsberg nicht nachgewiesen werden. Dagegen lieferte das Natriumsalz der 1-Aminonaphtalin-8-sulfosäure unter gleichen Bedingungen das Natriumsalz einer α -Naphtindoldisulfosäure, welches durch Erhitzen mit Zinkstaub ein mit dem α -Naphtindol Schlieper's identisches Product ergab.



Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass dem α -Naphtindol die Orthoformel zukommt.

Die Gewinnung des α -Naphtindols gelingt analog jener des β -Naphtindols nach Hinsberg¹⁾ leicht durch Destillation von α -Naphtoxindol oder α -naphtindolsulfosaurem Natrium mit Zinkstaub. Das Product zeigt nach wiederholtem Sublimiren den Schmelzpunkt von 179—180° (corr.).

0.0790 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 747 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.57.

¹⁾ Diese Berichte 31, 250 [1898].

Eine nach der Vorschrift von Schlieper¹⁾ aus Naphtylhydrazinbrenztraubensäureester dargestellte Probe besass nach dem Sublimiren den gleichen Schmelzpunkt.

Auch die Pikrate der beiden, auf verschiedenem Wege gewonnenen Substanzen schmolzen übereinstimmend bei 183—184° (corr.) unter vorherigem Sintern.

Zur Darstellung des α -naphtindoldisulfosauren Natriums kocht man die Lösung von 26 g 1-aminonaphtalin-8-sulfosaurem Natrium und 28.5 g Glyoxalnatriumbisulfit in 900 g Wasser 15 Stunden am Rückflusskühler, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand wiederholt mit heissem, absolutem Alkohol aus. Der in Alkohol unlösliche Rückstand, welcher das Condensationsproduct enthält, wird in wenig Wasser gelöst. Giebt man zu dieser Lösung ca. 120 ccm Alkohol und filtrirt von dem zunächst entstehenden Niederschlag rasch ab, so lässt sich aus dem Filtrat das Natriumsalz der Disulfosäure beim Reiben und längerem Stehen krystallinisch erhalten. Eine weitere Reinigung wird durch wiederholtes Lösen der Substanz in 2 Th. Wasser und Fällen mit 8 Th. Alkohol erzielt.

0.2161 g Sbst.: 0.2722 g BaSO₄. — 0.1908 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₂H₇NS₂O₆Na₂. Ber. S 17.25, N 3.77.
Gef. » 17.27, • 3.70.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht das α -naphtindoldisulfosaure Natrium leicht in α -Naphtindol über, das nach dem Sublimiren übereinstimmend mit dem aus Naphtylhydrazinbrenztraubensäureester erhaltenen Präparat bei 179—180° (corr.) schmilzt.

0.1603 g Sbst.: 0.5063 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1141 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₂H₉N. Ber. C 86.22, H 5.39, N 8.38.
Gef. • 86.14, » 5.55, » 8.18.

Das Pikrat der Verbindung zeigt den geforderten Schmelzpunkt von 183—184° (corr.).

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 229.