

In der Sitzung wurde von Hrn. R. J. Meyer folgender Vortrag gehalten:

R. J. Meyer und E. Schweig: Über das Atomgewicht des Scandiums.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
i. V.: W. Marckwald.

Mitteilungen.

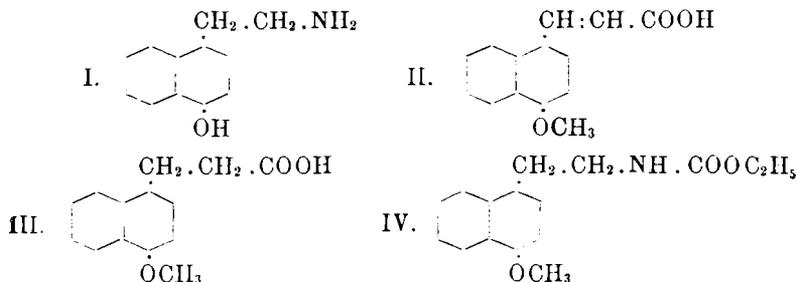
152. A. Windaus und Daisy Bernthsen-Buchner: Synthese des 4-Oxy-1-[β -amino-äthyl]-naphthalins.

[Aus dem Allgemeinen Chem. Universitäts-Laboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1917.)

In einer ausführlichen Arbeit haben Barger und Dale¹⁾ bei einer großen Anzahl von Basen den Zusammenhang zwischen sympathomimetischer Wirkung und chemischer Konstitution untersucht und festgestellt, daß Phenolbasen, die in ihrem Aufbau dem Adrenalin nahe stehen, die größte physiologische Wirksamkeit zeigen, und daß das *p*-Oxyphenyl-äthylamin (Tyramin) den einfachsten Typus solcher Basen darstellt²⁾.

Es schien uns nun interessant, zu prüfen, ob diese physiologische Aktivität der Phenolbasen sich auch bei den entsprechend gebauten Naphtholderivaten wiederfinden würde; daß dieser nabeliegende Vergleich bis jetzt nicht durchgeführt worden ist, beruht augenscheinlich darauf, daß die in Betracht kommenden Naphtholbasen noch unbekannt sind und ihre Synthese auch nicht ganz einfach ist. Wir haben darum das dem *p*-Oxyphenyl-äthylamin entsprechende Naphthalinderivat, das 4-Oxy-1-[β -amino-äthyl]-naphthalin (I.) synthetisch bereitet.



¹⁾ Journal of Physiol. 41, 19 [1910].

²⁾ s. auch G. Baehr und E. P. Pick, A. Pth. 80, 161 [1916].

Als Ausgangsmaterial haben wir die nach Perkins Methode zugängliche β -[4-Methoxyl-1-naphthyl]-acrylsäure (II.) gewählt, haben sie mit kolloidalem Palladium zu der noch unbekanntem β -[4-Methoxyl-naphthyl]-propionsäure (III.) reduziert und letztere nach Curtius Verfahren über Ester, Hydrazid und Azid in das Urethan (IV.) verwandelt. Durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure haben wir das Urethan verseift und dabei gleichzeitig die Methoxygruppe abgespalten und so die gesuchte Naphtholbase (I.) gewonnen.

Zu unserer Überraschung ist allerdings die physiologische Wirkung dieser Verbindung nur gering.

β -[4-Methoxyl-1-naphthyl]-acrylsäure: Diese Verbindung ist schon von Rousset¹⁾ durch 36-stündiges Erhitzen von 1 Tl. Methyläthernaphthol-aldehyd mit 1 Tl. essigsäurem Natrium und 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten worden. Die Ausbeute ist nicht angegeben; sie ist, wie wir feststellten, außerordentlich gering. Man erhält die gesuchte Verbindung in einer Ausbeute von 20%, wenn man 1 Tl. Aldehyd mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 2.5 Tln. essigsäurem Natrium 48 Stunden am Rückflußkühler kocht und die gebildete Acrylsäure nach Roussets Angaben isoliert; der nicht umgesetzte Aldehyd wird hierbei zurückgewonnen und kann aufs neue auf die Methoxynaphthyl-acrylsäure verarbeitet werden. Die Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 214° und besitzt die von Rousset angegebenen Eigenschaften.

β -[4-Methoxyl-1-naphthyl]-propionsäure: Die Acrylsäure läßt sich mit 4-prozentigem Natriumamalgam zu der entsprechenden Propionsäure reduzieren, bequemer aber verläuft die Reaktion nach dem Paalschen Verfahren. 15 g »Acrylsäure« wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und mit 0.05 g kolloidalem Palladium (Kalle) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, solange noch Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur war die Hydrierung beendet. Die gebildete Methoxynaphthylpropionsäure wurde aus dem Natriumsalz durch verdünnte Salzsäure in weißen Flocken ausgefällt, abfiltriert und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält sie so in glänzenden, weißen Nadeln vom Schmp. 165—166°, sie ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, weniger löslich in Aceton und Äther, fast unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0.2084 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.02, H 6.13.

Gef. » 73.31, » 5.94.

¹⁾ Bl. [3] 17, 814 [1897].

Hydrazid: 10 g der »Propionsäure« wurden in der üblichen Weise mit 3-prozentiger, alkoholischer Salzsäure in den Ester verwandelt und dieser mit einem kleinen Überschuß von Hydrazinhydrat 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt; beim Konzentrieren der Lösung erstarrte der Rückstand zu einem Krystallbrei des Hydrazids, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde und dabei weiße, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 155—156° lieferte; sie sind leicht löslich in heißem Alkohol, weniger löslich in Äther und sehr schwer löslich in Wasser.

20.440 mg Sbst.: 51.245 mg CO₂, 12.30 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.82, H 6.61.

Gef. » 68.40, » 6.73.

Urethan: Zur Überführung in das Azid wurde das Hydrazid in sehr verdünnter, heißer Salzsäure gelöst und dann bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Das gebildete Azid, das sich allmählich als feines, gelbes Pulver ausgeschieden hatte, wurde mit Äther aufgenommen, der Äther 12 Stunden über entwässertem Calciumchlorid getrocknet, filtriert und mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers wurde die alkoholische Lösung 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt; hierbei ging das Azid unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung in das Urethan über, und dieses schied sich aus der eingeeigten und erkalteten Lösung in derben Krystallen ab, die aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Man erhält so schöne, weiße Nadeln, die bei 116—117° schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther weniger und in Wasser sehr schwer löslich sind.

0.3392 g Sbst.: 0.8791 g CO₂, 0.2145 g H₂O.

C₁₆H₁₉O₃N. Ber. C 70.30, H 7.01.

Gef. » 70.70, » 7.08.

Amin: Um das Urethan zu verseifen, wurde 1 g der Substanz mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten schied sich ein dicker, etwas rötlich gefärbter Krystallbrei ab, der auf einem gehärteten Filter abgesaugt und vorsichtig getrocknet wurde. Ganz ähnlich aussehende Krystallmassen wurden auch beim vollständigen Eindunsten der salzsauren Lösung erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurden die Krystalle in absolutem Alkohol aufgelöst und mit absolutem Äther wieder ausgefällt und dieses Umkrystallisieren mehrmals wiederholt. Man erhält dann glänzend weiße, vierseitige Blättchen, die bei 232° sintern und bei 239—240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther.

20.15 mg Sbst.: 47.395 mg CO₂, 11.3 mg H₂O. — 20.33 mg Sbst.: 13.00 mg AgCl.

C₁₂H₁₄ONCl. Ber. C 64.42, H 6.31, N 15.86.
Gef. » 64.17, » 6.63, » 15.82.

Aus der Analyse ergibt sich mit Sicherheit, daß bei der Verseifung des Urethans mit konzentrierter Salzsäure auch die Methoxygruppe abgespalten worden ist. Hiermit stimmt überein, daß der Stoff mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung liefert. Auch gibt er mit Benzoylchlorid und mit Essigsäureanhydrid Diacylverbindungen.

Dibenzoat: 1 g salzsaures Amin wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das abgeschiedene Benzoat, das nach kurzem Stehen fest wurde, abgesaugt und aus heißem Alkohol durch Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Das Umkrystallisieren muß in der Weise geschehen, daß das Ausfallen des Benzoats in der Siedehitze erfolgt, weil nur dann das Material einheitlich und frei von Krystallwasser erhalten wird.

Es bildet sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 203–204°, die in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Essigäther schwer löslich, in Äther sehr wenig und in Wasser unlöslich sind.

20.195 mg Sbst.: 58.320 mg CO₂, 10.570 mg H₂O. — 35.185 mg Sbst.: 1.2 ccm N (16.5°, 700 mm).

C₂₆H₂₁O₃N. Ber. C 78.96, H 5.36, N 3.54.
Gef. » 78.78, » 5.86, » 3.74.

Diacetylderivat: 1 g salzsaures Amin wurde mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das gebildete Diacetylderivat mit Wasser ausgefällt und wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet schöne, weiße Prismen, die bei 139–140° schmelzen.

5.993 mg Sbst.: 0.25 ccm N (13.5°, 716 mm).

C₁₆H₁₇O₃N. Ber. N 5.17. Gef. N 4.68.

153. H. Ley und K. Ficken: Isomerie und Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XV.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 26. Mai 1917.)

I.

Die Isomerieverhältnisse innerer Komplexsalze der Form $\overset{\ddot{X}}{\overset{\ddot{X}}{\overset{\ddot{X}}{Me'''(R\overset{\ddot{X}}{\overset{\ddot{X}}{\overset{\ddot{X}}{}}}})}_3$ wurden schon früher¹⁾ kurz dargelegt. Nach der Wernerschen Theorie sind zwei geometrisch isomere Formen möglich, die als *cis*- und *cis-trans*-Formen zu bezeichnen sind. Derartige Isomeren (violette und rote Salze) sind bei Glycin¹⁾ und α -Alanin²⁾-kobalt tatsächlich auf-

¹⁾ B. 42, 3894 [1909]. ²⁾ B. 45, 372 [1912].