

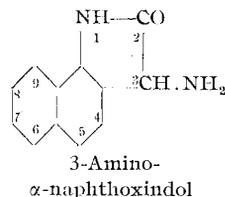
## 122. Wolfgang Langenbeck und Otto Gödde: Über organische Katalysatoren, XV. Mittel. <sup>1)</sup>: Künstliche Carboxylasen V. <sup>2)</sup>

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 25. Februar 1937.)

In der IV. Mitteilung über Carboxylase-Modelle war systematisch untersucht worden, welchen Einfluß ein phenolisches Hydroxyl in verschiedenen Stellungen auf die katalytische Aktivität des 3-Amino- $\alpha$ -naphthoxindols ausübt. 6-Oxy-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol war der wirksamste Katalysator bei der Decarboxylierung der Phenyl-glyoxylsäure, mit einem Aktivitätswert <sup>3)</sup>  $AW_{37} = 1.48$ . Ein Nachteil der Oxy-Derivate war ihre große Zersetzlichkeit. Wir haben deshalb jetzt die entsprechenden Methyl-Derivate hergestellt und gefunden, daß das 6-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol noch etwas aktiver ist als die entsprechende Oxy-Verbindung. Vor allem aber ist es in trockenem Zustand als Chlorhydrat völlig beständig, bietet also ein günstigeres Ausgangsmaterial für die weitere Aktivierung. Die folgende Tabelle gibt über die Aktivitätswerte der bis jetzt dargestellten Derivate des 3-Amino- $\alpha$ -naphthoxindols Auskunft.

| Katalysator                            | $AW_{37}$ |
|--|-----------|
| 3-Amino-naphthoxindol                  | 0.64      |
| 6-Oxy-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol | 1.48      |
| 7-Oxy- „ „                             | 0.79      |
| 8-Oxy- „ „                             | 0.20      |
| 5-Methyl- „ „                          | 1.18      |
| 6-Methyl- „ „                          | 1.59      |
| 7-Methyl- „ „                          | 1.32      |
| 8-Methyl- „ „                          | 1.00      |



### Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Naphthisatine wurden nach Martinet <sup>4)</sup> aus den entsprechenden Naphthylaminen mit Mesoxalester hergestellt und daraus über die Oxime die Amino-naphthoxindole gewonnen.

#### 1) 5-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol.

5-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol-carbonsäure-äthylester: 3 g 1-Methyl-4-amino-naphthalin <sup>5)</sup> wurden mit 4.4 g Mesoxalesterhydrat in 30 ccm Eisessig kondensiert. Nach kurzer Zeit fiel, ohne daß Erwärmen nötig war, das Kondensationsprodukt als gelber Niederschlag aus. Ausb. 4.1 g. Aus verd. Essigsäure schwach rosa gefärbte Krystalle, Schmp. 220<sup>0</sup> unt. Zers.

6.451 mg Sbst.: 0.279 ccm  $N_2$  (17<sup>0</sup>, 756 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.06.

5-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin: 5-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol-carbonsäure-äthylester wurde mit verd. Kalilauge verseift und durch die Lösung mehrere Stdn. Luft gesaugt. Nach dem Ansäuern fiel das 5-Methyl-

<sup>1)</sup> XIV. Mittel.: Kautschuk **12**, 156 [1936].

<sup>2)</sup> IV.: A. **512**, 276 [1934].

<sup>3)</sup> vergl. A. **499**, 203 [1932].

<sup>4)</sup> Ann. Chim. [9] **11**, 15, 85 [1919].

<sup>5)</sup> R. Lesser, A. **402**, 18 [1913].

$\alpha$ -naphthisatin aus. Aus Alkohol rotbraune Krystalle, unscharfer Zers.-Pkt. oberhalb 230°.

5.84 mg Sbst.: 0.334 ccm N<sub>2</sub> (20°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.64. Gef. N 6.65.

5-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin-oxim: Aus dem Isatin durch Erhitzen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat in Eisessig. Aus Eisessig kupferfarbene Täfelchen. Schmp. 240°.

26.6 mg Sbst.: 67.1 mg CO<sub>2</sub>, 11.1 mg H<sub>2</sub>O. — 4.06 mg Sbst.: 0.418 ccm N<sub>2</sub> (18°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.00, H 4.46, N 12.39.

Gef. „, 68.80, „, 4.67, „, 12.08.

5-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol-chlorhydrat: 0.1 g des Oxims wurden in einem Gemisch von 3 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure suspendiert und mit 0.4 g ZinnII-chlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Wärme fiel das gesuchte Chlorhydrat in Form von hellgrauen Täfelchen aus, die nach dem Abkühlen abgesaugt und mit verd. Salzsäure gewaschen wurden.

2.53 mg Sbst.: 0.239 ccm N<sub>2</sub> (20°, 769 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.27. Gef. N 11.14.

### 2) 6-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol.

6-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol-carbonsäure-äthylester: Aus 1-Methyl-5-amino-naphthalin<sup>6)</sup> und Mesoxalester in Eisessig unter gelindem Erwärmen. Schwach rosa gefärbte Blättchen, Schmp. 215° unt. Zers.

4.12 mg Sbst.: 0.175 ccm N<sub>2</sub> (21°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.91. Gef. N 4.95.

6-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin: Durch Verseifen des Esters mit verd. Kalilauge und Ansäuern wurde zunächst das 6-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol erhalten, welches dann in alkohol. Lösung mit EisenIII-chlorid zum Isatin oxydiert wurde. Rotviolette Nadeln, Schmp. 257° unt. Zers.

4.94 mg Sbst.: 0.291 ccm N<sub>2</sub> (20°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.64. Gef. N 6.85.

6-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin-oxim: Darstellung wie beim 5-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin-oxim. Kupferfarbene Nadeln, Schmp. 277°.

26.3 mg Sbst.: 66.5 mg CO<sub>2</sub>, 9.9 mg H<sub>2</sub>O. — 4.75 mg Sbst.: 0.502 ccm N<sub>2</sub> (19°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.00, H 4.46, N 12.39.

Gef. „, 68.96, „, 4.21, „, 12.29.

6-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol-chlorhydrat: Darstellung wie bei dem 5-Methyl-Derivat. Farblose Blättchen.

3.97 mg Sbst.: 0.373 ccm N<sub>2</sub> (19°, 768 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.27. Gef. N 11.09.

### 3) 7-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol.

7-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol-carbonsäure-äthylester: Darstellung aus 2-Methyl-5-amino-naphthalin<sup>7)</sup> wie bei dem 5-Methyl-Derivat. Schwach rosa gefärbte Blättchen, Schmp. 196° unt. Zers.

5.87 mg Sbst.: 0.246 ccm N<sub>2</sub> (18°, 762 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.91. Gef. N 4.93.

<sup>6)</sup> V. Veselý, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 1, 493 [1929].

<sup>7)</sup> V. Veselý u. J. Páček, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 471 [1930].

7-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin: Darstellung wie beim 6-Methyl-naphthisatin. Die Verbindung ist bereits von F. Mayer und E. Alken<sup>8)</sup> auf einem anderen Wege erhalten worden. Schmp. gegen 265°, schon unterhalb dieser Temperatur Dunkelfärbung.

7-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin-oxim: Darstellung wie beim 5-Methyl-Derivat. Goldgelbe glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmp. 274°.

23.5 mg Sbst.: 59.3 mg CO<sub>2</sub>, 9.2 mg H<sub>2</sub>O. — 3.32 mg Sbst.: 0.351 ccm N<sub>2</sub> (20°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.00, H 4.46, N 12.39.

Gef. „ 68.82, „ 4.38, „ 12.32.

7-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol-chlorhydrat: Darstellung wie beim 5-Methyl-Derivat. Hellgraue glänzende Blättchen, Zers. oberhalb 185°.

2.19 mg Sbst.: 0.216 ccm N<sub>2</sub> (19°, 751 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.27. Gef. N 11.38.

#### 4) 8-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol.

8-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin: 2 g 2-Methyl-8-amino-naphthalin<sup>9)</sup> wurden mit der doppelten Menge Mesoxalester in 5 ccm Eisessig 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fiel der 8-Methyl- $\alpha$ -naphtho-dioxindol-carbonsäure-äthylester als braunes Harz aus, das beim Reiben mit dem Glasstab z. Tl. erstarrte. Der Ester wurde nicht isoliert, sondern sofort wie beim 6-Methyl-Derivat zum Isatin verseift und oxydiert. Aus Alkohol sechseckige Blättchen, Schmp. 254° unt. Zers.

5.36 mg Sbst.: 0.299 ccm N<sub>2</sub> (19°, 765 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.64. Gef. N 6.55.

8-Methyl- $\alpha$ -naphthisatin-oxim: Darstellung wie beim 5-Methyl-Derivat. Aus wäßrigem Pyridin hellgelbe Krystalle, Schmp. 250°.

22.3 mg Sbst.: 56.5 mg CO<sub>2</sub>, 9.2 mg H<sub>2</sub>O. — 2.85 mg Sbst.: 0.286 ccm N<sub>2</sub> (19°, 766 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.00, H 4.46, N 12.39.

Gef. „ 69.10, „ 4.62, „ 11.83.

8-Methyl-3-amino- $\alpha$ -naphthoxindol-chlorhydrat: Darstellung wie bei dem 5-Methyl-Derivat. Bräunliches Pulver, das sich wegen seiner Zersetzlichkeit nicht weiter reinigen ließ.

2.71 mg Sbst.: 0.244 ccm N<sub>2</sub> (19°, 769 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.27. Gef. N 10.65.

<sup>8)</sup> B. 55, 2279 [1922].

<sup>9)</sup> V. Veselý u. J. Páček, a. a. O.