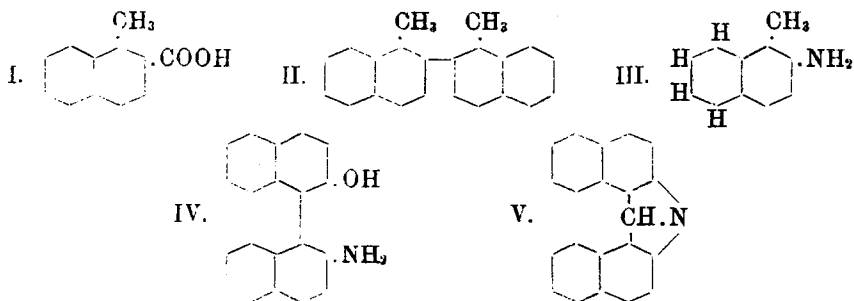


208. Fritz Mayer und Otto Schnecko:
Untersuchungen in der Reihe der Methyl-naphthaline.

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Der Zweck dieser Arbeit war, gewisse Lücken der ersten¹⁾, den gleichen Gegenstand behandelnden auszufüllen, und die Synthese eines heterocyclischen Ringes, nämlich eines Naphtho-isochinolin-Derivates durchzuführen.

Wir haben zuerst versucht, zu der bisher nur schwer zugänglichen Naphthalin-1.2-dicarbonsäure²⁾ zu gelangen. In der ersten Arbeit ist gezeigt, daß die 2-Methyl-naphthalin-1-carbonsäure sich auf keine Weise zu der genannten Säure oxydieren läßt. Wir haben nun das bekannte 1-Methyl-2-amino-naphthalin³⁾ aus 1-Methyl-2-naphthol⁴⁾ gewonnen, es in das 1-Methyl-2-jod-naphthalin übergeführt und dieses mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in die 1-Methyl-naphthalin-2-carbonsäure (I) verwandelt, wobei als Nebenprodukt 1.1'-Dimethyl-2.2'-dinaphthyl (II) entstand.



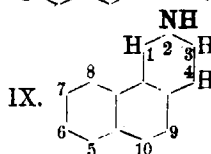
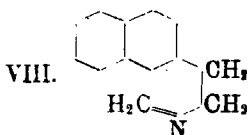
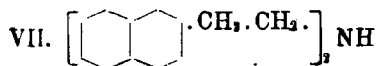
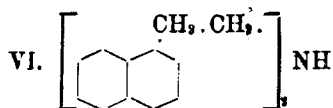
Die Oxydation der Säure (I) ergab das gleiche Bild, wie die des genannten Isomeren, entweder Widerstehen oder völlige Verbrennung. Auffallend bleibt, daß jedoch die Esterbildung bei dieser Säure normal verläuft. Durch Reduktion des Zwischenproduktes, des 1-Methyl-2-amino-naphthalins mit Natrium und Alkohol haben wir noch die *ur.*-Tetrahydrobase (III) gewonnen. Den Beweis, daß die Aminogruppe im aromatischen Rest steht, glauben wir dadurch erbracht zu haben, daß das Produkt keine Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich diazotieren läßt. Weiterhin ist das Ausgangsprodukt der Synthese, das bekannte Di- β -naphthol-methan der Buchererschen Reaktion unterworfen worden, wobei bei niedriger Temperatur 2-Amino-2'-oxy-1.1'-dinaphthyl (IV), bei höherer 1.2, 1'.2'-Dinaphthacridin (V) entstand.

Danach haben wir uns der Darstellung von Naphtho-isochinolin-Derivaten zugewandt. Vorbedingung war hierzu der Besitz ausreichender Mengen von $[\beta$ -Naphthyl-äthyl]-aminen. Das $[\beta$ -(Naphthyl-1-)-äthyl]-amin ist durch die oben erwähnte Arbeit von F. Mayer und A. Sieglitz bekannt geworden, in welcher seine Darstellung auf zwei Wegen, einmal über den 1-Naphthaldehyd durch Kondensation mit Nitro-methan und nachfolgende Reduktion, zweitens durch Curtiuschen Azid-Abbau der leicht zugänglichen β -[Naphthyl-1]-propionsäure beschrieben ist. Die Durchrechnung der Ausbeuteziffern ergibt jedoch ungünstige Zahlen, so daß wir jetzt

¹⁾ B. 55, 1835 [1922]. ²⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. 402, 55 [1904].

³⁾ M. 33, 511 [1912]. ⁴⁾ B. 39, 435 [1906].

1-Brommethyl-naphthalin durch Umsetzung mit Natriumcyanid in das Nitril überführten und dieses durch Hydrierung⁵⁾ im Rührautoklaven mit Nickel als Katalysator in das gesuchte Amin verwandelten. Ein glücklicher Umstand ist, daß der Naphthalinkern bei der Hydrierung des Nitriles nicht angegriffen wird. Als in Wettbewerb tretende Reaktion ist hier die Bildung des sekundären Amins (VI) zu verzeichnen, welche



man durch Aufsuchung geeigneter Temperatur- und Arbeitsbedingungen zurückdrängen kann. Die sekundäre Base haben wir durch einige Derivate gekennzeichnet. Die Ausbeute an primärer Base beträgt 35% des angewandten Nitrils gegenüber 10–15% nach den anderen Methoden.

Das [β -(Naphthyl-2)-äthyl]-amin war bisher nur über den 2-Naphthaldehyd dargestellt worden, wir haben den zweiten Weg über den Curtiusschen Azid-Abbau der β -[Naphthyl-2]-propionsäure noch beschrieben. Auf beiden Wegen erhält man wiederum nur 13–17% Ausbeute. Dagegen lieferte die Methode der katalytischen Hydrierung, wie bei dem Isomeren beschrieben, 60% Ausbeute auf das angewandte Nitril berechnet, wobei wiederum die Bildung der sekundären Base (VII) bei höherer Temperatur in den Vordergrund tritt.

Das Hauptziel der Arbeit, die Darstellung eines Isochinolin-Derivates haben wir nur in der 2-Reihe erreichen können, was sich offenbar daraus erklärt, daß in der 1-Reihe die Bestrebung zum Ringschluß nach der *peri*-Stellung größer ist als nach der 2-Stellung. So haben wir in der 1-Reihe ein einheitliches Produkt mit Sicherheit nicht fassen können. Dagegen ist es gelungen, a) durch Kondensation von [β -(Naphthyl-2)-äthyl]-amin mit Methylal, b) besser durch Bildung des Anhydro-[form-(naphthyl-2)-äthyl]-amins (VIII) und Umlagerung desselben das [(Naphthalino-1'.2')-3.4-pyridin]-1.2.3.4-tetrahydrid (IX) zu erhalten. Den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution haben wir erbracht durch die Analyse der Base und einiger Derivate (Pikrat, Chlorhydrat, Nitro-benzoyl-Verbindung). Die Base bildet folgerichtig ein dithiocarbaminsaures Salz, $C_{13}H_{12} > N \cdot CS \cdot SH$, $HN < C_{13}H_{12}$, gibt eine Nitroso-Verbindung, welche die Liebermannsche Reaktion zeigt, und läßt sich, wie wir durch stufenweise Oxydation mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure feststellten, zu Mellophansäure (Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure) abbauen, womit die Tatsache der Angliederung in der 1-Stellung des Naphthalins sicher steht. Ein weiterer Schritt, zu alkaloid-ähnlichen Konden-

⁵⁾ Über katalytische Reduktion von Nitrilen zu Aminen vergl.: C. r. 140, 482 [1905]; A. ch. [8] 4, 319 [1905]; B. 42, 1553 [1909]; D. R. P. 230 724; B. 56, 690 [1923].

sationsprodukten, z. B. mit Opiansäure-methylester, zu kommen, ist leider in den Anfängen gescheitert.

Für die Untersuchung sind Mittel der van'tHoff-Stiftung der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam verwandt worden, der auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

2-Jod-1-methyl-naphthalin.

10 g fein gepulvertes 2-Amino-1-methyl-naphthalin⁶⁾ wurden mit 400 ccm Wasser und 7.1 g konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und unter Umrühren schnell gekühlt. Hierzu ließ man unter Eiskühlung am Rührwerk eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser durch ein unter den Flüssigkeitsspiegel mündendes Rohr tropfen. Nach 2-stündigem Stehen bei 0° wurde filtriert (1—2 g Harz), weitere 3.6 g konz. Schwefelsäure im doppelten Volum Wasser zugefügt und 10 g feingepulvertes Jodkalium eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt, alkalisch gemacht, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und aufgearbeitet. Die Vakuum-Destillation ergab ein schwachgefärbtes Öl vom Sdp.₃₀ 196—199°, das in der Vorlage erstarrte. Farblose Blättchen aus Ligroin, Schmp. 53°, Ausbeute 7 g = 41 %.

0.1891 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.1355 g AgJ.

C₁₁H₉J (268.05). Ber. C 49.27, H 3.38, J 47.35.

Gef. » 49.60, » 3.70, » 47.75.

1-Methyl-2-naphthoesäure.

13.4 g Jod-methyl-naphthalin wurden mit 200 ccm absol. Äther und 1.2 g Magnesium umgesetzt, wobei die Reaktion mit einer Spur Jodäthyl in Gang gebracht wurde. Alsdann wurde, unter Kühlung Kohlensäure eingeleitet, die Reaktionsmasse mit verd. Salzsäure zersetzt und die gebildete Säure mit Sodalösung aufgenommen und abgeschieden. Farblose Nadeln aus Benzol vom Schmp. 178°, Ausbeute 3.0 g = 40 %.

0.1262 g Sbst.: 0.3591 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂ (186.14). Ber. C 77.39, H 5.41.

Gef. » 77.63, » 5.55.

Der Äthylester wurde durch Verestern mittels Alkohols und Schwefelsäure hergestellt, siedet bei 190° unter 20 mm und erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse, die etwa bei 27—28° schmilzt (analysiert).

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Säure wurde das 1.1'-Dimethyl-2.2'-dinaphthyl als eine in Äther unlösliche Verbindung vom Schmp. 227° (farblose Nadeln aus Benzol) erhalten.

0.1370 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₂₂H₁₈ (282.25). Ber. C 93.57, H 6.42.

Gef. » 93.51, » 6.11.

Oxydationsversuche der Methyl-naphthalin-carbonsäure mit Kaliumpermanganat in neutraler und alkalischer Lösung, mit Kaliumferricyanid-Lösung und Salpetersäure blieben erfolglos. Im letzten Falle wurde eine Nitrosäure erhalten.

5-Methyl-6-amino-naphthalin-1.2.3.4-tetrahydrid.

15 g 1-Methyl-2-naphthylamin wurden mit 200 g Amylalkohol und 12 g Natrium reduziert und der Vorgang ein zweites Mal wiederholt. Nach dem Versetzen mit Salzsäure und Übertreiben des Amylalkohols wurde alkalisch

⁶⁾ Die Darstellung des Amins nach Schöll und Neuberger, M. 33, 514 [1914], könnte so verbessert werden, daß die Ausbeute 70—80% betrug.

gemacht und die Base in Äther geschüttelt und aufgearbeitet. Farbloses Öl vom Sdp.₃₀ 170—175°. Die Base zieht keine Kohlensäure an der Luft an, läßt sich diazotieren, die entstandene Diazolösung kuppelt mit β -Naphthol zu einem tiefroten Farbstoff.

0.1697 g Sbst.: 0.5101 g CO₂, 0.1445 g H₂O.

C₁₁H₁₅N (161.19). Ber. C 81.93, H 9.38.

Gef. » 82.00, » 9.53.

Das Acetylderivat (mit Essigsäure-anhydrid dargestellt) bildet glänzende Blättchen aus Eisessig vom Schmp. 134° (analysiert), die Benzoylverbindung (mit Benzoylchlorid) ebensolche vom Schmp. 222° (analysiert), das Chlorhydrat farblose Nadeln aus verd. Salzsäure vom Schmp. 263—264°.

1, 2, 1', 2'-Dinaphthacridin.

75 g Dinaphthol-methan (dargestellt durch Kondensation⁷⁾ von 2-Naphthol mit Formaldehyd) wurden mit 75 ccm einer wäßrigen, etwa 40% Ammoniumsulfid enthaltenden Lösung und 150 ccm 20-proz. Ammoniak in der Pfungst-Bombe 70 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde kurze Zeit mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, der feste Rückstand abfiltriert und im Eierkolben der Vakuum-Destillation unterworfen. Sdp.₂₀ oberhalb 300°. Die Masse erstarrte sofort. Strohgelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 216° (Lit.: 216°).

0.1202 g Sbst.: 0.3984 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₂₁H₁₃N (279.22). Ber. C 90.29, H 4.69.

Gef. » 90.42, » 5.00.

2-Amino-2'-oxy-di-1.1'-naphthyl-methan.

Wurde die Temperatur bei der beschriebenen Umsetzung auf 110—120° gehalten und der Rohrinhalt mehrmals mit verd. Salzsäure ausgekocht, so nahm letztere die Amino-oxy-Base auf, die in Freiheit gesetzt wurde und ätherlöslich ist. Sie läßt sich im Vakuum destillieren und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse. Glänzende Blättchen aus Benzol, Schmp. 121°.

0.1142 g Sbst.: 0.3531 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 4.6 ccm N (23°, 752 mm).

C₂₁H₁₇ON (299.26). Ber. C 84.24, H 5.73, N 4.68.

Gef. » 84.35, » 5.88, » 4.45.

Das Acetylderivat, durch Umsetzen mit Essigsäure-anhydrid entstanden, muß im Vakuum destilliert werden und erstarrt dann nach einigen Wochen. Glänzende Blättchen aus Benzol und Ligroin vom Schmp. 132° (analysiert). Die Benzoylverbindung bildet farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 159° (analysiert).

Synthesen des β -(Naphthyl-2)-äthyl-amins.

a) Über die β -[Naphthyl-2]-propionsäure: 2-Methyl-naphthalin wurde nach der früher⁸⁾ gegebenen Vorschrift in Naphthyl-2-methylbromid übergeführt und dieses nach der an der gleichen Stelle stehenden Arbeitsweise in benzolischer Lösung zu Naphthyl-2-isobornsteinsäure-ester umgesetzt. Aus dem Ester wurde die Naphthyl-2-propionsäure dargestellt und in den bisher noch unbekannten unter 25 mm Druck bei 195—198° siedenden Äthylester übergeführt. In einer Kältemischung erstarrt letzterer zu farblosen Blättchen, die etwa bei 28° schmelzen.

22.8 g β -[Naphthyl-2]-propionsäure-äthylester wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 16 g Hydrazin-Hydrat 4 Stdn. am Rückflußkühler

⁷⁾ B. 39, 435 [1906].

⁸⁾ F. Mayer und A. Sieglitz, B. 55, 1853 [1922].

erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Hydrazid in feinen Nadeln aus. Durch Verdünnen der Mutterlauge wird eine weitere Menge erhalten. Ausbeute 18—19 g = 88 % d. Th., Schmp. 156° (analysiert).

Je 3 g Hydrazid wurden mit wenig verd. Salzsäure angerieben und in einer Kältemischung mit je 4—5 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung unter Umrühren versetzt. Das Azid schied sich ab, wurde nach 1-stündigem Stehen in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung unter Kühlung über Chlorcalcium getrocknet und mit absol. Alkohol versetzt. Beim Abdestillieren des Äthers trat lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein, die Hauptmenge des Alkohols wurde in der Wärme entfernt, der Rest verdunstet, wobei das Urethan der β -[Naphthyl-2]-propionsäure zurückblieb. Farblose Blättchen aus Ligroin, Schmp. 83°.

0.1912 g Sbst.: 0.5200 g CO₂, 0.1262 g H₂O.

C₁₅H₁₇O₂N (243.23). Ber. C 74.04, H 7.05.

Gef. » 74.19, » 7.38.

Die Verseifung des Urethans (12 g mit 200 ccm Alkohol und 24 g Kalihydrat, 20 Stdn. kochen) lieferte die bereits beschriebene Base, das [β -(Naphthyl-2)-äthyl]-amin vom Sdp.₂₅ 174—175°, die beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, bei Zimmerwärme flüssig ist.

Die neu dargestellte Benzoylverbindung bildet rhombische Prismen aus Benzol vom Schmp. 140—141°, das Pikrat, in ätherischer Lösung dargestellt, lange gelbe Nadeln vom Schmp. 196° (aus Alkohol). Beide Abkömmlinge wurden analysiert.

b) Aus Naphthyl-2-methylcyanid: Heiße Lösungen von 55 g Naphthyl-2-methylbromid in 125 ccm Alkohol und 16 g Cyannatrium in 50 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol wurden zusammengegeben. Nach der lebhaften Umsetzung wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand auf Ton abgepreßt und im Vakuum destilliert. Sdp.₂₈ 202—205°. Das in der Vorlage zu einer harten Krystallmasse erstarrte Nitril wurde aus Tetralin umkrystallisiert, Schmp. 86°. Ausbeute etwa 80 %. Zur Reduktion wurden 8 g Nickel-Katalysator in 50 ccm Tetralin aufgeschlämmt und im Rühr-autoklaven unter 20 Atm. Druck bei 200° mit Wasserstoff reduziert. Nach dem Erkalten wurden 100 g Naphthyl-2-methylcyanid, in 50 ccm Tetralin gelöst, eingebracht und mit Wasserstoff auf 25 Atm. gedrückt, sodann angewärmt. Bei 98° beginnt die Wasserstoff-Aufnahme, die Temperatur darf nicht über 105° gesteigert werden, weil sonst ein großer Teil der gebildeten primären Base unter Ammoniak-Abspaltung in die sekundäre übergeht. Der Versuch wird abgebrochen, wenn keine Wasserstoff-Aufnahme zu beobachten ist. Es wurde niemals die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das nach Ammoniak riechende Produkt wurde mit Äther versetzt, der Katalysator abfiltriert, die Base mit Salzsäure gefällt und das Tetralin wie der Äther abgeblasen. Sodann wurde die Base mit starkem Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die Destillation ergibt bis zu 60 % reines Naphthyl-äthylamin, als Nebenprodukt werden 3—6 % sekundäre Base erhalten. Die Identität der Base wurde durch Analyse und Vergleich der Abkömmlinge mit den früher dargestellten erwiesen.

Bis-[β -(naphthyl-2)-äthyl]-amin.

Bei einer Reaktionstemperatur von 120° während der Reduktion steigt die Menge der sekundären Base auf 20 % des angewandten Nitrils. Die Base destilliert bei 270—280° unter 28 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl, das in der Vorlage erstarrt. Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 87°.

0.1089 g Sbst.: 0.3547 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 755 mm).
C₂₄H₂₃N (325.31). Ber. C 88.57, H 7.12, N 4.31.

Gef. » 88.86, » 7.33, » 4.39.

2 g sekundäre Base, in 20 ccm Eisessig gelöst, wurden warm mit 4 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Das ausgefallene Nitrosamin bildet perlmutterglänzende Blättchen aus Eisessig vom Schmp. 179°.

0.2062 g Sbst.: 0.6159 g CO₂, 0.1169 g H₂O.

C₂₄H₂₂ON₂ (364.32). Ber. C 81.32, H 6.26.

Gef. » 81.48, » 6.34.

Kocht man gleiche Mengen der Nitroso-Verbindung und Phenol mit Schwefelsäure (1:1), bis Rotfärbung eintritt, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Alkali, so erhält man eine blaue Lösung.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet gelbe Nadeln aus Alkohol, vom Schmp. 138–139° (analysiert), das Chlorhydrat besteht aus glänzenden Blättchen vom Schmp. 289° (aus Eisessig).

[β-(Naphthyl-1)-äthyl]-amin.

Das als Ausgangsmaterial auf die gleiche Weise, wie oben geschildert, aus Naphthyl-1-methylbromid dargestellte Nitril wurde im Rühr-autoklaven reduziert. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Base der 2-Reihe, nur wird die Temperatur auf 110° gehalten. Die primäre Base wurde als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 182–183° erhalten. Ausbeute 30%. Sie hängt stark von der Reinheit des angewandten Nitrils ab. Spuren anhängender Bromide (Kernbromide des Methyl-naphthalins⁹⁾) vergiften den Katalysator derart, daß keine Wasserstoff-Aufnahme erfolgt. Die Base ist identisch mit der auf zwei Wegen früher erhaltenen.

Das Pikrat, in ätherischer Lösung erhalten, schmilzt bei 201–202° (gelbe Nadeln aus Alkohol), die Benzoylverbindung bildet farblose Nadeln aus Ligroin vom Schmp. 97°, unter Erweichen bei 87°.

Bis-[β-(naphthyl-1)-äthyl]-amin.

Wird die Reduktion oberhalb 110° vorgenommen, so bilden sich steigende Anteile der sekundären Base. Sie stellt eine farblose, zähe Flüssigkeit dar, welche unter 200 mm oberhalb 320° überdestillierte.

0.1631 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1621 g Sbst.: 6.3 ccm N (15°, 758 mm).

C₂₄H₂₃N (325.31). Ber. C 88.57, H 7.12, N 4.31.

Gef. » 88.25, » 7.14, » 4.59.

Das Pikrat, in ätherischer Lösung gewonnen, bildet glänzende Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 179°, die Nitroso-Verbindung, wie oben dargestellt, perlmutterglänzende Blättchen aus Eisessig vom Schmp. 114–115°, letztere Verbindung zeigt die Liebermannsche Nitroso-Reaktion.

0.1267 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C₂₄H₂₂ON₂ (354.32). Ber. C 81.32, H 6.26.

Gef. » 81.22, » 5.94.

Das Chlorhydrat besteht aus glänzenden Blättchen vom Schmp. 222° aus Eisessig.

Synthese des Naphtho-tetrahydro-isochinolins.

a) Umsetzung des Naphthyl-2-äthylamins mit Methylal: 8.5 g Äthylaminbase wurden mit 20 ccm Eisessig übergossen, dann 7 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, unter Umschütteln 3.7 g frisch destilliertes Methylal auf dem schwach erwärmten Wasserbade zutropfen lassen und dort 1–2 Std. belassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und unter Kühlung

⁹⁾ vergl. F. Mayer und A. Sieglitz, a. a. O.

vorsichtig mit verd. Alkali übersättigt. Der Äther ließ eine harzige Masse ungelöst. Er wurde mit Sodalösung geschüttelt, über Kali getrocknet und die trockne Ätherlösung mit Schwefelkohlenstoff gefällt, wobei sich das dithiocarbaminsaure Salz der neuen Base abschied. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, getrocknet und aufgearbeitet. Die Base destilliert unter 20 mm bei 200—205°. Sie zieht Kohlensäure an der Luft an und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, die bei 40° schmilzt. Ausbeute manchmal kaum 1 g Base.

b) Mittels Formaldehyds: Anhydro-[form- β -(naphthyl-2)-äthyl]-amin. 8.5 g der Ausgangsbasis wurden in etwa 100 ccm Äther gelöst und mit 4 g 30-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach längerem Stehen, oft nach Stunden, manchmal auch nach Tagen, schieden sich an der Gefäßwandung Krystalle ab. Die Ätherlösung lieferte nach Zusatz von etwas Formaldehyd eine weitere Menge der Verbindung. Ausbeute durchschnittlich 80 %. Nadeln aus Ligroin, Schmp. 117°.

0.1326 g Sbst.: 0.4123 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₁₃H₁₃N (183.18). Ber. C 85.20, H 7.15.

Gef. » 84.83, » 7.29.

9 g der so erhaltenen Verbindung wurden in kleinen Anteilen in etwa 30 ccm warmer konz. Salzsäure eingetragen und noch etwa 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Chlorhydrat der neuen Base abschied. Beim Verdünnen mit Wasser und Alkalischemachen scheidet sich wieder neben der Base ein Harz ab. Die Base kann aber durch Aufnehmen in Äther von diesem getrennt und ohne weiteres im Vakuum destilliert werden. Sdp.₂₀ 200—205°, wie oben.

0.1373 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1533 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₃H₁₃N (183.18). Ber. C 85.20, H 7.15, N 7.65.

Gef. » 85.46, » 6.90, » 8.00.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung, Nadeln aus Alkohol, Schmp. 225—226°.

0.1585 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.0873 g Sbst.: 10.2 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₉H₁₆O₇N₄ (412.27). Ber. C 55.33, H 3.91, N 13.59.

Gef. » 55.63, » 3.96, » 13.43.

Das dithiocarbaminsaure Salz (siehe oben), aus reiner Base dargestellt, schmilzt bei 192° unter vorheriger Braunfärbung.

0.1249 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₇H₂₆N₂S₂ (442.49). Ber. C 73.25, H 5.92.

Gef. » 73.28, » 6.00.

Das Nitrosamin (0.5 g Base in 2 ccm Eisessig mit 4 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung) bildet perlmutterglänzende Blättchen aus Eisessig oder Ligroin, Schmp. 105°. Es zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0.1012 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

C₁₃H₁₃ON₂ (212.19). Ber. C 73.55, H 5.70.

Gef. » 73.33, » 5.50.

Das Chlorhydrat besteht aus farblosen Nadeln vom Schmp. 275—276° (aus verd. Salzsäure).

0.1440 g Sbst.: 0.0982 g AgCl.

C₁₃H₁₄NCl (219.65). Ber. Cl 16.90. Gef. Cl 16.87.

Das Carbonat ist ein weißes Pulver, welches bei 124° sich zu zersetzen beginnt, die *o*-Nitro-benzoyl-Verbindung schmilzt bei 240° (aus Chlorbenzol) unter vorheriger Braunfärbung.

0.0832 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0383 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃N₂ (332.25). Ber. C 72.26, H 4.85.

Gef. » 72.14, » 5.15.

Konstitutionsbeweis für das Naphtho-tetrahydro-iso-chinolin.

1 g reine Base wurde mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad mit einer konz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, es wurden ungefähr 5 g Kaliumpermanganat (Theorie rund 5.2 g) verbraucht, bis die Rotfärbung bleibend war. Vom Braunstein wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert und eingedampft. Die schwach gelb gefärbte Masse wurde erschöpfend mit absol. Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft und das zurückbleibende braune Öl 24 Stdn. in der Bombe mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser auf 190–200° erhitzt. Die Oxydationsflüssigkeit wurde dann zur Trockne gedampft, mit wasserfreiem Aceton ausgezogen und der Rückstand aus konz. Salpetersäure umkristallisiert, Schmp. 238°, Schmp. der Mellophansäure 237°, Misch.-Schmp. 237–238°. Das verwandte Präparat von Mellophansäure war auf eindeutigen Wege gewonnen.

Frankfurt a. M., Februar 1923.

209. Fritz Mayer und Carl Horst:

Über siebengliedrige schwefel- und stickstoff-haltige Ringe.

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Bei der Einwirkung von Chlor-essigsäure auf *o*-Nitro-thiophenole und nachfolgender Reduktion der entstandenen [Amino-phenyl]-thioglykolsäuren werden Benzo-keto-dihydro-thiazine¹⁾ erhalten. Siebengliedrige Ringe ähnlicher Art sollten entstehen, wenn man an Stelle der Chlor-essigsäure nun β -Chlor-propionsäure anwendet. Die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit durchzuführen, war von dem Besitz ausreichender Mengen β -Chlor-propionsäure abhängig, welche Säure jetzt durch eine von dem einen von uns (Mayer) in Gemeinschaft mit der Firma Röhm & Haas, A.-G., in Darmstadt, geschaffene technische Synthese in ausgezeichnete Reinheit und beliebiger Menge zugänglich ist.

Setzt man β -Chlor-propionsäure in neutraler Lösung mit *o*-Nitro-thiophenolen um, so erhält man die β -[(Nitro-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure (I), welche durch Reduktion in die zugehörige β -[(Amino-2-phenyl)-thio]-hydracrylsäure (II) übergeht. Letztere spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab, wobei das Lactam, ein cyclisches Säureamid, entsteht, dem wir den Namen Benzo-keto-hydro-[hepta-1.5-thiazin] (III) beilegen. Die gleiche Abwandlung läßt sich auch mit dem 4-Chlor-2-nitro-thiophenol ausführen, wobei das 7-Chlor-benzo-keto-hydro-[hepta-1.5-thiazin] (IV) erhalten wird.

¹⁾ M. Claasz, B. 45, 751 [1912].