

41. Über Derivate des Naphtostyrils.

23. Mitteilung über Mutterkornalkaloide¹⁾

von A. Stoll und J. Rutschmann.

(21. XII. 50.)

1. Einleitung.

Das Naphtostyryl und einige seiner Derivate haben in letzter Zeit dadurch Bedeutung erlangt, dass sie durch Reduktion unter bestimmten Bedingungen in trizyklische Indolverbindungen vom Typus des 1,3,4,5-Tetrahydrobenz(cd)indols übergeführt werden können²⁾. Dieses Ringsystem ist in der Lysergsäure, dem charakteristischen Baustein der Mutterkornalkaloide, und in den von ihr abgeleiteten Ergolinderivaten enthalten. Fast alle bisher beschriebenen Total-synthesen von Ergolinverbindungen führen über Naphtostyryle, von denen besonders das 4-Amino-naphtostyryl (VII) als Ausgangsmaterial für die Synthesen der Dihydro-lysergsäuren³⁾ bzw. der Dihydro-nor-lysergsäuren⁴⁾ wichtig ist.

Die einzige in der Literatur bis jetzt beschriebene Synthese des 4-Amino-naphtostyryls⁵⁾ ist in der Ausführung umständlich und für die Herstellung grösserer Substanzmengen ungeeignet. Wir haben deshalb eine neue Synthese ausgearbeitet, die über das bisher unbekannte 4-Oxy-naphtostyryl (III) führt und das 4-Amino-naphtostyryl leicht zugänglich macht. Diese Untersuchungen bilden den Hauptgegenstand der vorliegenden Publikation.

Ausserdem beschreiben wir verschiedene neue Derivate des Naphtostyryls, die wir z. T. als Ausgangsmaterialien zu Synthesen auf dem Lysergsäuregebiet, z. T. für pharmakologische Versuche hergestellt haben. Damit ist zugleich ein weiterer Beitrag zu der bisher noch lückenhaften chemischen Kenntnis des Naphtostyryls geleistet.

2. 4-Oxy-naphtostyryl (III).

Das bisher unbekannte 4-Oxy-naphtostyryl haben wir nach einer in der Patentliteratur⁶⁾ für die Darstellung anderer Oxy-naphtostyryle angegebenen Methode hergestellt.

¹⁾ 22. Mitteilung, *Helv.* **33**, 2257 (1950).

²⁾ *W. A. Jacobs & R. G. Gould*, *J. Biol. Chem.* **120**, 141 (1937).

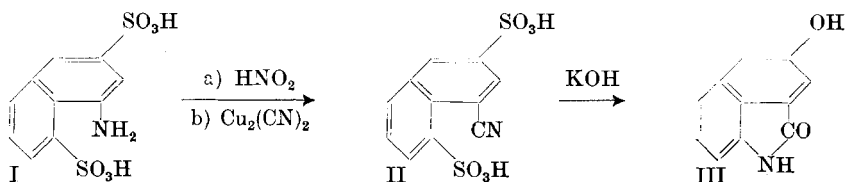
³⁾ *F. C. Uhle & W. A. Jacobs*, *J. Org. Chem.* **10**, 176 (1945).

⁴⁾ *A. Stoll & J. Rutschmann*, *Helv.* **33**, 67 (1950).

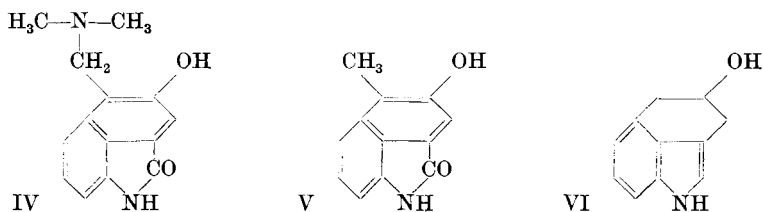
⁵⁾ *R. G. Gould & W. A. Jacobs*, *J. Biol. Chem.* **130**, 407 (1939).

⁶⁾ D.R.P. 441 225, *Frdl.* **15**, 1810; D.R.P. 444 325, *Frdl.* **15**, 305; D.R.P. 504 342, *Frdl.* **17**, 714.

1-Naphtylamin-3,8-disulfonsäure (I) wurde diazotiert und nach *Sandmeyer* in die 1-Cyan-naphtalin-3,8-disulfosäure (II) übergeführt, die bei der Alkalischmelze in guter Ausbeute direkt das 4-Oxy-naphtostyryl (III) lieferte.



Es ist eine hellgelbe Verbindung und zeigt die normalen Reaktionen eines β -Naphtols, lässt sich z. B. nitrosieren und bildet mit Diazoniumsalzen Azofarbstoffe. Mit Diazomethan liefert es den Methyläther und mit Acetanhydrid und Pyridin ein farbloses Diacetyl-derivat. Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Dimethylamin nach Mannich entsteht das 4-Oxy-5-dimethylaminomethyl-naphtostyryl (IV), das sich durch Reduktion¹⁾ in 4-Oxy-5-methyl-naphtostyryl (V) überführen lässt. Durch Reduktion von III mit Natrium und Butanol entsteht das 4-Oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (VI).



Als Nebenprodukt bei der Herstellung des 4-Oxy-naphtostyryls haben wir gelegentlich kleine Mengen der Naphtostyryl-4-sulfosäure erhalten.

3. Die *Bucherer*-Reaktion mit 4-Oxy-naphtostyryl; 4-Amino-naphtostyryl (VII).

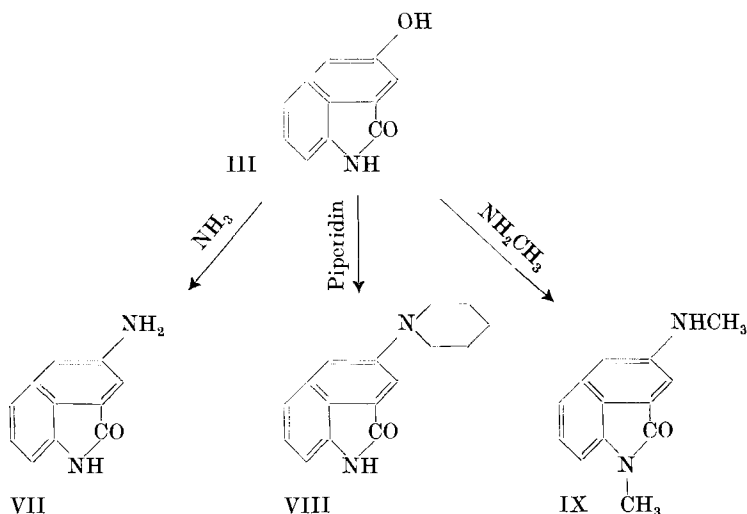
Das 4-Oxy-naphtostyryl (III) geht beim Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumsulfid im Autoklaven in glatter Reaktion in 4-Amino-naphtostyryl (VII) über. Das auf diesem einfachen Wege erhaltene Produkt zeigte alle von der Literatur²⁾ her bekannten Eigenschaften.

Wird statt Ammoniak bei der *Bucherer*-Reaktion ein primäres oder sekundäres Amin zusammen mit seinem Sulfid verwendet, so wird die Oxygruppe durch die entsprechend substituierte Amino-gruppe ausgetauscht. Wir haben so z. B. das 4-Piperidino-naphto-

¹⁾ Vgl. *F. F. Blicke*, *Organic Reactions* I, 311 (Wiley and Sons, New York 1943).

²⁾ *R. G. Gould & W. A. Jacobs*, *J. Biol. Chem.* **130**, 407 (1939).

styril (VIII) dargestellt. Da aber offenbar in dem alkalischen Medium der Lactamring bei einem kleinen Teil der Molekeln aufgespalten vorliegt, kann mindestens z. T. auch die Lactam-iminogruppe durch das neue Amin substituiert werden. Im Falle eines sekundären Amins ist

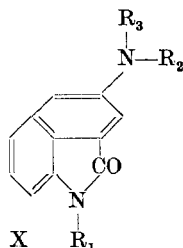


dann natürlich die Zurückbildung des Naphtostyrilsystems verunmöglicht, was sich bei der Darstellung von z. B. VIII in einer bedeutend verschlechterten Ausbeute auswirkt. Bei der Anwendung primärer Amine hingegen wird allmählich in allen Molekeln die NH-Gruppe durch NR ersetzt, so dass z. B. mit Methylamin in ausgezeichneter Ausbeute 1-Methyl-4-methylamino-naphtostyril (IX) entsteht. In diesem Fall ist der Lactamring auch mit starken Alkalien nicht mehr aufspaltbar, womit eine Umkehrung der beschriebenen Austauschreaktion ausgeschlossen ist.

4. N-Substitutionsprodukte des 4-Amino-naphtostyrils; 4-Methylamino-naphtostyril (Xa).

Ausgehend vom 4-Amino-naphtostyril haben wir drei weitere N-Methylderivate desselben hergestellt. Bei der Einwirkung von Methylbromid entstehen nebeneinander das 4-Methylamino- und das 4-Dimethylamino-naphtostyril (Xa und Xb). Die Ausbeute an dem für unsere Zwecke interessanteren Monomethylprodukt ist dabei, wie zu erwarten war, schlecht, und wir haben deshalb einen geeigneteren Weg zu seiner Darstellung gesucht. Es ist bekannt, dass sich die p-Toluolsulfonsäure(Tosyl)-Derivate aromatischer Amine leicht monomethylieren lassen. Als wir aber das 4-Tosyl-amino-naphtostyril (XI) in wässrigem Alkali mit der molaren Menge Dimethylsulfat zur Reaktion brachten, entstand nicht das Tosylderivat des 4-Methyl-

amino-, sondern überraschenderweise das des 1-Methyl-4-amino-naphtostyrils (XII). Erst mit überschüssigem Dimethylsulfat wurde auch die Tosylaminogruppe methyliert und das Tosylderivat XIII von IX gebildet.

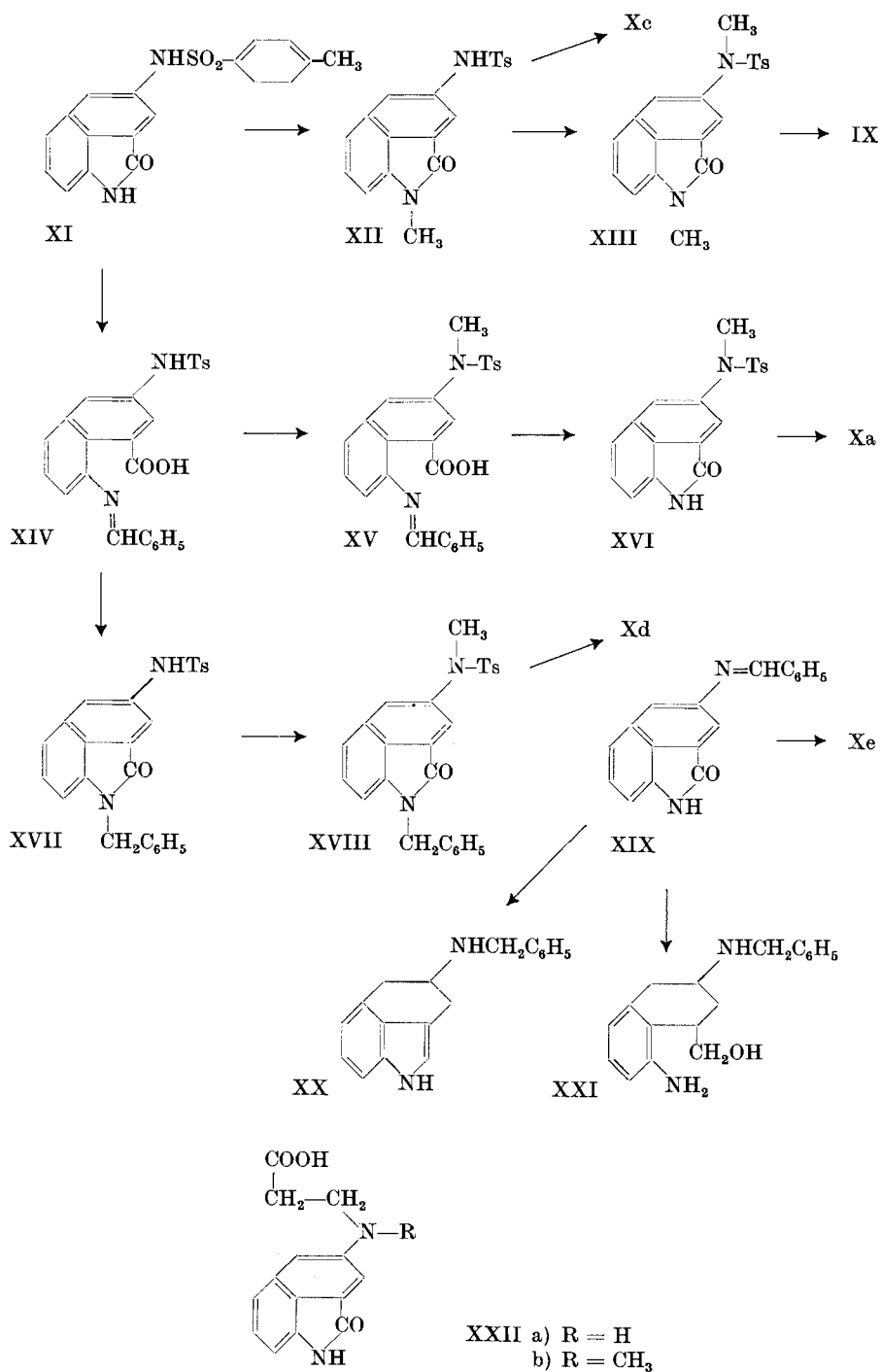


- a) $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$
- b) $R_1 = H, R_2 = R_3 = CH_3$
- c) $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$
- d) $R_1 = CH_2C_6H_5, R_2 = CH_3, R_3 = H$
- e) $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_2C_6H_5$

Das 4-Methylamino-naphtostyryl (Xa) konnte schliesslich auf folgendem Weg in guter Ausbeute erhalten werden: Im 4-Tosylamino-naphtostyryl (XI) wurde die Lactamgruppe alkalisch verseift, die freigesetzte Aminogruppe mit Benzaldehyd zu XIV kondensiert, und dann die tosylierte Aminogruppe mit Dimethylsulfat in wässrigem Alkali methyliert (XV). Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Säure liess sich die Benzylidengruppe abspalten und der Lactamring wieder schliessen. Das so erhaltene 4-Tosyl-methylamino-naphtostyryl (XVI) wurde schliesslich durch starke Schwefelsäure in das Amin Xa übergeführt.

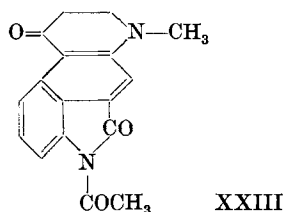
Durch Reduktion der intermediär erhaltenen Benzylidenverbindung XIV mittels *Raney*-Legierung und Alkali und nachfolgendes Kochen mit Säure, wodurch der Lactamring wieder geschlossen wird, konnte das Tosylderivat des 1-Benzyl-4-amino-naphtostyrils (XVII) erhalten werden, das sich erwartungsgemäss an der Tosylaminogruppe methylieren liess (XVIII) und nach Verseifung Xd lieferte. Schliesslich haben wir auch das 4-Benzylamino-naphtostyryl (Xe) durch Reduktion des 4-Benzylidenamino-naphtostyrils (XIX) mit Zink und Eisessig dargestellt. Dieses wurde ausserdem durch Natrium in siedendem Butanol zu 4-Benzylamino-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (XX) reduziert. Als Nebenprodukt trat unter Öffnung des stickstoffhaltigen Rings die Verbindung XXI auf.

In weiteren Versuchen unterwarfen wir das 4-Amino-naphtostyryl der Kondensation mit β -Brompropionsäure zum 4-(2'-Carboxyäthylamino)-naphtostyryl (XXIIa) und dieses der Methylierung mit Methylbromid zur tertiären Verbindung XXIIb. Unter den angewandten Bedingungen wird der Propionsäurerest teilweise durch eine zweite Methylgruppe verdrängt, so dass neben dem erwarteten Produkt XXIIb stets etwas 4-Dimethylamino-naphtostyryl (Xb) entsteht.



5. Die Acetylierung der N-substituierten 4-Amino-naphtostyrole.

Zur Charakterisierung der substituierten 4-Aminonaphtostyrole und zur Bestätigung ihrer Konstitution haben wir die Acetylderivate hergestellt. Wie das 4-Amino-naphtostyrol selbst liefern alle primären und sekundären Amine dieser Reihe beim Auflösen in Acetanhydrid blassgelbe Monoacetylderivate. Diese können durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auch am Lactamstickstoff acetyliert werden, wenn er nicht substituiert ist. Man erhält dann farblose Diacetylprodukte. Anders verhalten sich die tertiären Amine; bei diesen gelingt es auch durch längeres Erwärmen mit Acetanhydrid-Pyridin nicht, den Lactamstickstoff zu acetylieren. Einzig die Verbindung XXIIb reagiert mit Acetanhydrid, allerdings nur unter wesentlich verschärften Bedingungen. Das farblose Produkt besitzt die Bruttoformel $C_{17}H_{14}O_3N_2$ und ist kaum mehr basisch. Diese Befunde lassen auf die Struktur des acetylierten Dihydro-chinolon-Derivates XXIII schliessen.



Eine Deutung des merkwürdig verschiedenen Verhaltens der primären und sekundären Amine einerseits und der tertiären andererseits auf Grund der Resonanzverhältnisse möchten wir erst versuchen, wenn weiteres experimentelles Material zur Verfügung steht. Hier sei vorerst nur festgestellt, dass ein stark elektronenliefernder Substituent, z. B. die tertiäre Aminogruppe, die Reaktionsweise des Lactamstickstoffes wesentlich verändert. Eine gleichartige Wirkung wäre dementsprechend auch von der freien Oxy- und Aminogruppe zu erwarten¹⁾. Diese werden aber zuerst acetyliert, wodurch ihre Resonanzwirkung weitgehend verschwindet. Dies kommt auch in der Farbe der Verbindungen zum Ausdruck. Während die freien Amine bedeutend tiefer gefärbt sind als das Naphtostyrol selbst, zeigen die Acetyl-amino-naphtostyrole annähernd die gleiche blassgelbe Farbe wie der Grundkörper.

¹⁾ Es sei erwähnt, dass wir auf einem Umweg, nämlich durch Acetylierung des 4-Benzylidenamino-naphtostyrols und anschliessende Abspaltung der Benzylidengruppe, das 1-Acetyl-4-amino-naphtostyrol hergestellt haben. Es zeigte sich erwartungsgemäss, dass dieses ziemlich unbeständig ist und die Acetylgruppe leicht an die freie Aminogruppe einer andern Molekel abgibt, wobei entweder das normale Monoacetat oder das Diacetat desamins neben freier Base gebildet werden.

In der Verbindung XXIII wird die Acetylierung des Lactamstickstoffes offenbar dadurch ermöglicht, dass der Einfluss des tertiären Stickstoffatoms durch die gegenüberliegende, in bezug auf das aromatische System ortho-ständige Carbonylgruppe aufgehoben wird. Sowohl das Stickstoffatom wie auch die Carbonylgruppe in derartigen Dihydro-chinolonen besitzen weitgehend die Eigenschaften der entsprechenden Elemente einer Lactamgruppierung.

6. Versuche zur Einführung von weiteren Substituenten in 4-Amino-naphtostyryl.

Wir haben ferner versucht, in die 5-Stellung der 4-Amino-naphtostyryle einen weiteren Substituenten einzuführen. Auch hier sind die Verhältnisse ziemlich kompliziert, da der Resonanzeffekt sowohl der Aminogruppe als auch der Iminogruppe des Lactamrings dieselben Ringkohlenstoffe, nämlich 5, 6 und 8, für elektrophile Substituenten aktiviert, und da von vornherein nicht gesagt werden kann, welche dieser Stellen bevorzugt ist. Wird z. B. 4-Tosylamino-naphtostyryl (XI) mit Salpetersäure in Acetanhydrid behandelt, so erhält man ein Mono- und ein Dinitroprodukt. Das Mononitroderivat liefert durch Reduktion und Verseifung ein Diamino-naphtostyryl, das die charakteristische Reaktion der ortho-Diamine mit α -Diketonen nicht gibt, die zweite Aminogruppe also nicht wie erwartet in 5-, sondern in 6- oder 8-Stellung trägt. Das Dinitroderivat hingegen kann in ein Triamin übergeführt werden, das mit Diacetyl glatt ein Diazinderivat liefert. Erst die zweite Nitrogruppe ist also in 5-Stellung eingetreten. Interessant ist, dass das Mononitroderivat rot, die Dinitroverbindung jedoch gelb ist.

Auch die tertiären 4-Amino-naphtostyryle lassen sich leicht nitrieren und liefern rote Mononitroverbindungen, in denen aber die Stellung der Nitrogruppe noch nicht einwandfrei bewiesen ist. Als weitere interessante Eigenschaft dieser tertiären Amine sei schliesslich noch erwähnt, dass sie mit Formaldehyd und Piperidin oder Dimethylamin *Mannich*-Basen liefern. Auch hier ist die Stellung des neuen Substituenten noch zu beweisen. Die bei Phenolen wohlbekannte *Mannich*-Reaktion¹⁾ ist unseres Wissens bisher bei aromatischen Aminen noch nicht beobachtet worden.

Über die Verwendung einzelner der in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen bei weiteren synthetischen Versuchen beabsichtigen wir später zu berichten. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit zum erstenmal dargestellten Derivate des Naphtostyryls vermittelt die Tabelle I.

¹⁾ Vgl. F. F. Blicke, Organic Reactions I, 311 (Wiley and Sons, New York 1943).

Tabelle 1.
Neue Derivate des Naphtostyryls.

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Smp.	Kristallform
III	4-Oxy-naphtostyryl	$C_{11}H_7O_2N$	185,18	289–291°	hellgelbe Nadeln aus Methanol
	Diacetylderivat v. III	$C_{15}H_{11}O_4N$	269,25	154–155°	farblose Nadeln aus Methanol
	Methyläther von III	$C_{12}H_9O_2N$	199,21	188–189°	blassgelbe Prismen aus Methanol
V	4-Oxy-5-methyl-naphtostyryl	$C_{12}H_9O_2N$	199,21	320° (Zers.)	gelbe Nadeln aus Methanol
VI	4-Oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol	$C_{11}H_{11}ON$	173,21	100–102°	farblose Nadeln aus Benzol/Cyclohexan
	Naphtostyryl-4-sulfonsäure	$C_{11}H_7O_4NS$	249,23	325–330°	hellgelbe Nadeln aus verd. HCl
VII	4-Amino-naphtostyryl	$C_{11}H_8ON_2$	184,19	240–242°	gelbe Nadeln aus Methanol
	Monoacetylderivat von VII	$C_{13}H_{10}O_2N_2$	226,23	310°	blassgelbe Nadeln
	Diacetylderivat v. VII	$C_{15}H_{12}O_3N_2$	268,27	298–300°	farblose Nadeln
VIII	4-Piperidino-naphtostyryl	$C_{16}H_{16}ON_2$	252,31	205–206°	gelbe Platten aus Methanol
IX	1-Methyl-4-methyl-amino-naphtostyryl	$C_{13}H_{12}ON_2$	212,24	172–174°	gelbe Platten aus Methanol
	Acetylderivat von IX	$C_{15}H_{14}O_2N_2$	254,28	170–171°	hellgelbe Nadeln aus Methanol
Xa	4-Methylamino-naphtostyryl	$C_{12}H_{10}ON_2$	198,22	219–221°	gelbe Nadeln aus Methanol
	Diacetat von Xa	$C_{16}H_{14}O_3N_2$	282,29	218–220°	farblose Nadeln aus Methanol
Xb	4-Dimethylamino-naphtostyryl	$C_{13}H_{12}ON_2$	212,24	206–208°	orange-gelbe Prismen aus Methanol
XI	4-Tosylamino-naphtostyryl	$C_{18}H_{14}O_3N_2S$	338,37	242–243°	blassgelbe Nadeln aus Methanol
Xc	1-Methyl-4-amino-naphtostyryl	$C_{12}H_{10}ON_2$	198,22	204–206°	gelbe Kristalle aus Methanol
	Monoacetylderivat von Xc	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	240,25	268–269°	hellgelbe Kristalle aus Methanol
XVI	Tosyl-4-methylamino-naphtostyryl	$C_{18}H_{16}O_3N_2S$	352,40	204–206°	gelbe Kristalle aus Methanol
XII	1-Methyl-4-tosyl-amino-naphtostyryl	$C_{19}H_{16}O_3N_2S$	352,40	238–241°	gelbe Prismen aus Methanol
	1-Benzyl-4-amino-naphtostyryl	$C_{18}H_{14}ON_2$	274,31	196–197°	gelbe Kristalle aus Methanol
	Acetylderivat	$C_{20}H_{16}O_2N_2$	316,35	222–224°	hellgelbe Kristalle

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Smp.	Kristallform
XVIII	1-Benzyl-4-tosyl-methylamino-naphtostyryl	$C_{26}H_{22}O_3N_2S$	442,51	204–207°	hellgelbe Kristalle aus Methanol
Xd	1-Benzyl-4-methylamino-naphtostyryl	$C_{19}H_{16}ON_2$	288,33	185–188°	gelbe Blättchen aus Methanol
	Acetylderivat von Xd	$C_{21}H_{18}O_2N_2$	330,37	202–204°	hellgelbe Kristalle aus Methanol
XIX	4-Benzylidenamino-naphtostyryl	$C_{18}H_{12}ON_2$	272,29	199–200°	blassgelbe Prismen
Xe	4-Benzylamino-naphtostyryl	$C_{18}H_{14}ON_2$	274,31	300–305°	gelbe Kristalle aus Methanol
XX	4-Benzylamino-1,3,4,5-tetrahydro-benz(ed)-indol-dipikrat	$C_{30}H_{24}O_{14}N_8$	720,55	181–183°	rote Kristalle aus Methylenchlorid/Alkohol
XXI	Nebenprodukt bei der Darstellung von XX	$C_{18}H_{22}ON_2$	282,37	158–160°	farblose Blätter aus Methanol
XXIIa	4-(2'-Carboxyäthylamino)-naphtostyryl	$C_{14}H_{12}O_3N_2$	256,25	263–265°	gelbe Kristalle aus ammoniakal. Lsg. mit Eisessig
	Methylester von XXIIa	$C_{15}H_{14}O_3N_2$	270,28	158–160°	gelbe Kristalle aus Methanol
	Diacylderivat von XXIIa	$C_{18}H_{16}O_5N_2$	340,32	241–243°	farblose Rhomben aus Eisessig
XXIIb	Methylierungsprodukt von XXIIa	$C_{15}H_{14}O_3N_2$	270,28	217–218°	gelbe Nadeln aus Methanol
	Methylester von XXIIb	$C_{16}H_{16}O_3N_2$	284,31	100–101°	gelbe Nadeln aus Benzol/Petroläther
XXIII	Dihydrochinolon-derivat	$C_{17}H_{14}O_3N_2$	294,30	216–218°	blass fleischfarbene Kristalle aus Methanol
	Mononitro-4-tosylamino-naphtostyryl	$C_{18}H_{13}O_5N_3S$	383,37	239–240°	rote Nadeln (in Drusen) aus Methanol
	Mononitro-4-amino-naphtostyryl	$C_{11}H_7O_3N_3$	229,19	315–320°	rote Nadeln aus Methanol
	Dinitro-4-amino-naphtostyryl	$C_{11}H_6O_5N_4$	274,19	315–318°	gelbe Nadelchen aus Dioxan
	Diazinderiv. d. reduz. Dinitro-4-amino-naphtostyryls	$C_{15}H_{12}ON_4$	264,28	> 350° (Zers.)	rote rhombische Blättchen aus Aceton/Alkohol
	Piperidinomethyl-4-dimethylamino-naphtostyryl	$C_{19}H_{23}ON_3$	309,40	140–141°	gelbe Nadeln aus Äther

Experimenteller Teil.

1. 4-Oxy-naphtostyryl (III). 380 g technische, ca. 80-proz. 1-Naphtylamin-3,8-disulfosäure wurden in 1 Liter Wasser aufgeschlämmt und mit 525 cm³ 2-n. Natronlauge in Lösung gebracht. Bei der Zugabe von 175 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung entstand eine feine Suspension, die nun bei 0 bis 5° unter Rühren tropfenweise mit 160 cm³ 50-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt wurde. Um die Kristallisation des Diazoniumsalzes zu vervollständigen, fügte man nach 3 Stunden 200 g Ammoniumsulfat zu und nutschte dann ab.

Das noch feuchte Diazoniumsalz wurde nun in kleinen Portionen in eine 50° warme, gerührte Lösung von 265 g Kupfersulfat und 300 g Kaliumcyanid in 1,5 l Wasser eingetragen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung neutralisierte man mit Natronlauge, setzte 250 g Kochsalz zu und liess über Nacht stehen. Dann wurde die rohe 1-Cyan-naphtalin-3,8-disulfosäure abgenutscht und mehrmals mit Kochsalzlösung gewaschen.

Das Produkt gab man nun in noch feuchtem Zustand in einen Rührautoklaven, in dem eine Mischung von 1200 g Kaliumhydroxyd und 200 cm³ Wasser bei 150° geschmolzen war. Der Autoklav wurde sofort verschlossen, auf 210° aufgeheizt und 45 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dann liess man die Schmelze auf ca. 100° abkühlen, setzte vorsichtig 500 cm³ Wasser zu und goss die noch heisse, dunkelgefärbte Lösung in 4 Liter 18-proz. Salzsäure. Unter starker Schwefeldioxydentwicklung fiel das 4-Oxy-naphtostyryl aus und wurde später ohne Reinigung zur Darstellung des 4-Amino-naphtostyryls verwendet. Zur Analyse wurde die Oxy-Verbindung aus viel Methanol umkristallisiert und bildete lange, hellgelbe Nadeln vom Smp. 289–291°. Die Ausbeute betrug etwa 95 g (50% d. Th.).

$C_{11}H_9O_2N$	Ber. C 71,35	H 3,81	N 7,56%
(185,18)	Gef. „ 71,70	„ 3,98	„ 7,76%

Erwärmen einer Lösung des 4-Oxy-naphtostyryls in Pyridin und Acetanhydrid lieferte das Diacetylderivat, das aus Methanol in glänzenden, weissen Nadeln vom Smp. 154–155° kristallisierte.

Bei der Einwirkung einer ätherischen Diazomethanolösung auf die in Dioxan gelöste Oxy-Verbindung entstand deren Methyläther, der aus Methanol lange, blassgelbe Prismen vom Smp. 188–189° bildete.

$C_{12}H_9O_2N$	Ber. C 72,35	H 4,55	N 7,03%
(199,21)	Gef. „ 72,74	„ 4,61	„ 7,23%

2. 4-Oxy-5-methyl-naphtostyryl (V). 5 g 4-Oxy-naphtostyryl wurden in einer Mischung von 50 cm³ Alkohol, 8 cm³ 33-proz. Dimethylamin und 6 cm³ 35-proz. Formalin auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nun dampfte man im Vakuum zur Trockne ein, nahm das gebildete 4-Oxy-5-dimethylaminomethyl-naphtostyryl in 180 cm³ 50-proz. Essigsäure auf und kochte die Lösung während einer Stunde mit überschüssigem Zinkstaub. Dann verdünnte man mit 500 cm³ Wasser und nutschte nach dem Erkalten den Niederschlag ab. Der Filtrückstand wurde solange mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, als sich die Lösung noch gelb färbte, worauf man das 4-Oxy-5-methyl-naphtostyryl mit Salzsäure ausfällte. Aus Methanol umkristallisiert, erschien es in gelben Kristallen, die sich beim Erhitzen in der Kapillare von 320° an zersetzten. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 4,4 g (80% d. Th.).

$C_{12}H_9O_2N$	Ber. C 72,35	H 4,55	N 7,03%
(199,21)	Gef. „ 72,29	„ 4,93	„ 7,01%

Die 5-Stellung der Methylgruppe ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Verbindung mit Diazobenzol nicht kuppelt und auch die *Bucherer*-Reaktion nicht eingeht.

3. 4-Oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(ed)indol (VI)¹⁾. In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler löste man 50 g 4-Oxy-naphtostyryl in 900 cm³ siedendem abs. n-Butanol und setzte unter intensivem Rühren 70 g Natrium in kleinen Portionen zu, so

¹⁾ Bei der Darstellung dieser Verbindung hat Dr. Th. Petrzilka mitgewirkt.

schnell es die heftige Reaktion gestattete. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung verdünnte man mit Wasser, schüttelte nach dem Erkalten mit Äther aus, wusch die ätherischen Lösungen mit Wasser und verdünnter Salzsäure, trocknete mit Natriumsulfat und dampfte im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand unterwarf man der Destillation im Hochvakuum, wobei zwischen 150 und 160° 14 g eines viskosen Öls übergingen. Nach dem Auflösen desselben in Benzol und Verdünnen der Lösung mit Cyclohexan kristallisierte die Substanz in farblosen Nadeln vom Smp. 100—102°.

$C_{11}H_{11}ON$ Ber. C 76,25 H 6,41 N 8,09%
(173,21) Gef. „ 76,37 „ 6,13 „ 8,34%

Auch das Tosylderivat, das in Pyridinlösung mit der molaren Menge p-Toluolsulfochlorid in 90-proz. Ausbeute entstand, kristallisierte aus Benzol-Cyclohexan und zeigte den Smp. 98—100°.

4. Naphlostyryl-4-sulfosäure. Aus den wässrigen Mutterlaugen des 4-Oxy-naphlostyryls (siehe 1. Abschnitt des experimentellen Teils) kristallisierte zuweilen in geringer Menge eine hellgelbe, stark sauer reagierende Substanz, die, aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, bei 325—330° schmolz, und deren Zusammensetzung mit der Naphlostyryl-4-sulfosäure übereinstimmt.

$C_{11}H_7O_4SN$ (249,23) Ber. S 12,86 N 5,62% Gef. S 13,26 N 5,69%

5. 4-Amino-naphlostyryl (VII). 100 g 4-Oxy-naphlostyryl wurden im Autoklaven mit 600 cm³ 25-proz. Ammoniak und 200 cm³ gesättigter Ammoniumsulfidlösung 30 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Abkühlen konnte das 4-Amino-naphlostyryl in schon ziemlich reiner Form abgenutscht werden. Es wurde durch Lösen in viel 3-proz. Salzsäure und Fällen mit Ammoniak aus der mit Kohle geklärten Lösung gereinigt und zur Analyse aus viel Methanol umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Smp. 240—242°.

$C_{11}H_8ON_2$ Ber. C 71,72 H 4,38 N 15,21%
(184,19) Gef. „ 71,80 „ 4,61 „ 15,30%

Das Monoacetylderivat, das nach dem Auflösen des Amins in Acetanhydrid sogleich auskristallisierte, war blassgelb und schmolz bei 310°. Wurde es in Pyridin-Acetanhydrid gekocht, so ging es langsam in Lösung; nach einiger Zeit begann die Kristallisation des farblosen Diacetylderivates, das den Smp. 298—300° aufwies.

6. 4-Piperidino-naphlostyryl (VIII). 10 g 4-Oxy-naphlostyryl wurden im Bombenrohr mit 25 cm³ Piperidin und 25 cm³ 35-proz. Piperidiniumsulfid-Lösung 30 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten nahm man den Rohrinhalt in verdünnter Salzsäure auf, entfärbte die Lösung mit Kohle und fällte die Base mit Ammoniak. Die Ausbeute betrug etwa 50% d. Th. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol lieferte derbe, gelbe Platten vom Smp. 205—206°.

$C_{16}H_{16}ON_2$ Ber. C 76,17 H 6,39 N 11,11%
(252,31) Gef. „ 76,37 „ 6,43 „ 10,98%

Das 4-Piperidino-naphlostyryl liess sich auch durch mehrstündiges Erwärmen mit Pyridin-Acetanhydrid nicht acetylieren.

7. 1-Methyl-4-methylamino-naphlostyryl (IX). 100 g 4-Oxy-naphlostyryl wurden mit 350 cm³ 33-proz. wässrigem Methylamin und 250 cm³ 40-proz. Methylammoniumsulfid-Lösung 48 Stunden im Autoklaven auf 150—160° erhitzt. Der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag wurde durch Umfällen aus saurer Lösung mit Ammoniak und Umkristallisieren aus Methanol gereinigt und erschien in derben, gelben Platten vom Smp. 172—174°; Ausbeute 92 g (80% d. Th.).

$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber. C 73,57 H 5,70 N 13,21%
(212,24) Gef. „ 73,80 „ 5,81 „ 13,42%

Das auf übliche Art hergestellte Monoacetylderivat kristallisierte aus Methanol in hellgelben Nadeln vom Smp. 170—171°.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 70,85 H 5,55 N 11,02%
(254,28) Gef. „ 70,91 „ 5,88 „ 11,16%

8. 4-Methylamino-naphtostyryl (Xa) und 4-Dimethylamino-naphtostyryl (Xb). a) 15 g 4-Amino-naphtostyryl wurden mit 75 cm³ Methanol und 30 cm³ Methylbromid im Bombenrohr 5 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in 500 cm³ Wasser gegossen, das Gemisch der Amine mit Ammoniak gefällt und das getrocknete Produkt (12,5 g) mit 50 cm³ Pyridin und 50 cm³ Acetanhydrid 3 Tage stehengelassen. Dann wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure verrieben. Das farblose Diacetat des 4-Methylamino-naphtostyryls blieb dabei ungelöst und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Smp. 218–220°.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 68,08	H 5,00	N 9,93%
(282,29)	Gef. „ 68,13	„ 4,88	„ 10,18%

Die Verseifung mit kochender 2-n. Salzsäure führte zu der aus Methanol in goldgelben Nadeln kristallisierenden Base vom Smp. 219–221°.

$C_{12}H_{10}ON_2$	Ber. C 72,71	H 5,09	N 14,14%
(198,22)	Gef. „ 72,73	„ 4,95	„ 14,20%

Das salzsaure Filtrat, worin die Diacetylverbindung ungelöst geblieben war, schied beim Versetzen mit Ammoniak das Dimethylamino-naphtostyryl aus; es kristallisierte aus Methanol in intensiv dottergelben Prismen vom Smp. 206–208°.

$C_{13}H_{12}ON_2$	Ber. C 73,57	H 5,71	N 13,20%
(212,24)	Gef. „ 73,73	„ 5,96	„ 13,57%

Ein Versuch, das einheitliche tertiäre Amin durch 16-stündiges Erwärmen mit Pyridin-Acetanhydrid auf 60° zu acetylieren, verlief negativ.

b) 5 g 4-Tosylamino-naphtostyryl (siehe folgender Abschnitt) wurden 1 Stunde mit 200 cm³ n. Natronlauge gekocht, um den Lactamring aufzuspalten. Die gekühlte Lösung schüttelte man mit 5 cm³ Benzaldehyd und versetzte sie dann im Verlaufe von 30 Minuten mit Eisessig bis zur neutralen Reaktion. Der dabei ausgefallene Niederschlag XIV wurde in 2-n. Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt, wobei die Lösung durch Zugabe von starker Lauge stets alkalisch gehalten wurde. Nach 30 Minuten säuerte man mit Salzsäure an, kochte kurz auf und nutschte das beim Kühlen auskristallisierende Produkt ab. Das so erhaltene hellgelbe Mono-methyl-tosylderivat XVI schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 204–206°. Es wurde durch Stehen mit konz. Schwefelsäure über Nacht verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 2,2 g 4-Methylamino-naphtostyryl (Xa), das sich mit dem unter a) erhaltenen Produkt als identisch erwies.

9. 4-Tosylamino-naphtostyryl (XI). 20 g 4-Amino-naphtostyryl und 20 g p-Toluolsulfocchlorid wurden unter starker Kühlung in abs. Pyridin gelöst. Nach mehrstündigem Stehen goss man die Lösung in 750 cm³ 2-n. Salzsäure, nutschte den entstandenen Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus wenig Methanol um. Das mit ca. 95% Ausbeute erhaltene Produkt bildete lange, blassgelbe Nadeln vom Smp. 242–243°.

$C_{18}H_{14}O_3N_2S$	Ber. C 63,89	H 4,17	N 8,28%
(338,37)	Gef. „ 64,24	„ 4,63	„ 8,18%

10. 1-Methyl-4-amino-naphtostyryl (Xc). Eine Lösung von 4-Tosylamino-naphtostyryl in überschüssiger 2-n. Natronlauge wurde mit der molaren Menge Dimethylsulfat geschüttelt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert wurde (gelbe Prismen, Smp. 238–241°). Diese Tosylverbindung verseifte man mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und isolierte das freie Amin auf übliche Weise. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol zeigte es den Smp. 204–206°.

$C_{12}H_{10}ON_2$	Ber. C 72,71	H 5,09	N 14,14%
(198,22)	Gef. „ 73,20	„ 5,29	„ 14,13%

Das daraus gebildete Mono-acetylderivat war hellgelb und schmolz bei 268–269°.

$C_{14}H_{12}O_2N$	Ber. C 69,99	H 5,04	N 11,75%
(240,25)	Gef. „ 70,17	„ 5,04	„ 11,75%

11. 1-Benzyl-4-methylamino-naphtostyryl (Xd). 4-Tosylamino-naphtostyryl wurde wie unter 8b angegeben verseift und mit Benzaldehyd zu XIV kondensiert. 3 g der Benzylidenverbindung wurden in 100 cm³ n.-Natronlauge gelöst und durch Zugabe von 5 g *Raney*-Legierung (mit 50% Nickel) unter Schütteln reduziert. Nach 10 Minuten säuerte man an, kochte kurz auf und nutschte die Benzyl-Tosylverbindung (XVII) ab. Durch Verseifung mit Schwefelsäure gelangte man zum 1-Benzyl-4-amino-naphtostyryl vom Smp. 196—197°, dessen Acetylderivat bei 222—224° schmolz.

Wurde die Tosylverbindung mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert, so entstand das 1-Benzyl-4-tosyl-methylamino-naphtostyryl (XVIII) vom Smp. 204—207°.

$C_{28}H_{22}O_3N_2S$	Ber. C 70,56	H 5,01	N 6,33%
(442,51)	Gef. „ 70,22	„ 5,46	„ 6,32%

Die durch Verseifung daraus erhaltene freie Base kristallisierte aus Methanol in gelben, rechteckigen Blättchen, Smp. 185—188°.

$C_{10}H_{16}ON_2$	Ber. C 79,14	H 5,59	N 9,73%
(288,33)	Gef. „ 79,37	„ 5,74	„ 9,83%

Das Monoacetylderivat hatte den Smp. 202—204°.

12. 4-Benzylidenamino-naphtostyryl (XIX), wurde durch Kondensation des Amins mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung hergestellt. Es bildete blassgelbe Prismen vom Smp. 199—200°.

$C_{18}H_{12}ON_2$	Ber. C 79,39	H 4,44	N 10,29%
(272,29)	Gef. „ 79,65	„ 4,55	„ 10,67%

13. 4-Benzylamino-naphtostyryl (Xe). 1 g der Benzylidenverbindung wurde in ein siedendes Gemisch von 20 cm³ Alkohol, 5 cm³ Eisessig und 5 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Nach 5 Minuten verdünnte man mit Essigester, schüttelte die Lösung mit Wasser und Sodalösung und dampfte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und erschien in gelben Kristallen vom Smp. 300—305°.

$C_{18}H_{14}ON_2$	Ber. C 78,81	H 5,14	N 10,21%
(274,31)	Gef. „ 78,85	„ 4,92	„ 10,36%

14. 4-Benzylamino-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (XX). 7,5 g 4-Benzylidenamino-naphtostyryl (XIX) wurden in 400 cm³ Butanol mit 30 g Natrium reduziert. Man verdünnte die erkaltete Reaktionslösung mit Wasser, schüttelte mit Äther aus und dampfte diesen ab. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgezogen, wobei das unten beschriebene Nebenprodukt ungelöst blieb, und der Eindampfrückstand der Benzollösung im Hochvakuum destilliert. Bei 160—170° gingen 2,0 g von XX als zähes Öl über. Das Dipikrat wurde in alkoholischer Lösung gebildet und aus Methylenchlorid-Alkohol (1:1) umkristallisiert. Smp. 181—183°.

$C_{30}H_{24}O_{14}N_8$	Ber. C 50,00	H 3,36	N 15,55%
(720,55)	Gef. „ 50,32	„ 3,38	„ 15,19%

Das erwähnte Nebenprodukt XXI mit reaktiv aufgespaltenem Lactamring wurde aus Methanol umkristallisiert und bildete grosse, wasserklare Blätter vom Smp. 158—160°.

$C_{18}H_{22}ON_2$	Ber. C 76,55	H 7,86	N 9,92%
(282,37)	Gef. „ 76,86	„ 7,83	„ 10,05%

15. 4-(2'-Carboxyäthylamino)-naphtostyryl (XXIIa). In einer Rührapparat wurde eine Aufschlammung von 55 g 4-Amino-naphtostyryl in 600 cm³ absolutem n-Butanol mit 69 g β -Brompropionsäure zum Sieden erhitzt. Im Laufe von 1½ Stunden liess man eine Lösung von 7,6 g Natrium in 350 cm³ Butanol zutropfen und kochte anschliessend noch 2 Stunden lang. Dann setzte man 750 cm³ 2-n. Natronlauge zu und destillierte das Butanol ab. Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde nun angesäuert, kurz aufgekocht und darauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das dabei ausgefallene unveränderte Ausgangsmaterial (ca. 20 g) wurde abfiltriert und aus dem Filtrat die Aminosäure (XXIIa) durch Neutralisieren mit Salzsäure bis pH 6 ausgefällt.

Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus ammoniakalischer Lösung mit Eisessig umgefällt. Smp. 263—265°. Die Ausbeute (42 g) betrug unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen 4-Amino-naphtostyrls 85% der Theorie.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$	Ber. C 65,61	H 4,72	N 10,93%
(256,25)	Gef. „ 65,30	„ 4,78	„ 10,87%

Der mit methanolischer Salzsäure hergestellte Methylester kristallisierte aus Methanol, Smp. 157—160°.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 66,65	H 5,22	N 10,37%
(270,28)	Gef. „ 66,84	„ 5,47	„ 10,35%

Das durch Erwärmen der freien Säure mit Pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad dargestellte Diacetyl-Derivat bildete aus Eisessig farblose rhombische Kristalle vom Smp. 241—243°.

$C_{18}H_{16}O_5N_2$	Ber. C 63,52	H 4,74	N 8,23%
(340,32)	Gef. „ 63,28	„ 4,78	„ 8,24%

16. Methylierung zu XXIIb. 15,0 g von XXIIa wurden mit 25 cm³ Methylbromid und 50 cm³ Methanol in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Man erwärmte das Rohr bis zur vollständigen Lösung des Amins und dann noch 30 Minuten auf 120°, liess erkalten und dampfte im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wurde nun mit 125 cm³ 2-n. Natronlauge 1 Stunde zum Sieden erhitzt, um den während der Methylierung gebildeten Ester zu verseifen, die Lösung angesäuert und nochmals kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten goss man sie unter Rühren in 40 cm³ konz. Ammoniak und nutschte den Niederschlag von als Nebenprodukt gebildetem 4-Dimethylamino-naphtostyrl (ca. 5 g = 40% der Theorie) ab. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure nahezu neutralisiert und dann mit etwas Eisessig auf pH 6 eingestellt. Das in gelben Nadeln auskristallisierte 4-(2'-Carboxyäthyl-methylamino)-naphtostyrl (XXIIa) (8,3 g = 52% der Theorie) wurde für die Analyse aus Methanol umkristallisiert. Smp. 217—218°.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 66,65	H 5,22	N 10,37%
(270,28)	Gef. „ 66,88	„ 5,28	„ 10,50%

Der mit methanolischer Salzsäure hergestellte Methylester kristallisierte aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in feinen Nadeln vom Smp. 100—101°.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 67,58	H 5,76	N 9,86%
(284,31)	Gef. „ 67,72	„ 5,68	„ 10,08%

Bei mehrstündigem Erwärmen des Methylesters mit Pyridin-Acetanhydrid auf 60° blieb die Acetylierung der Lactam-iminogruppe aus.

17. Dihydrochinolonderivat XXIII. 0,5 g XXIIb wurden in einer Mischung von 5 cm³ Pyridin und 5 cm³ Acetanhydrid 2 Stunden am Rückfluss zum kräftigen Sieden erhitzt. Man dampfte die weitgehend entfärbte Lösung im Vakuum ein, kristallisierte den Rückstand aus Methanol und erhielt 0,3 g blass fleischfarbene Kristalle vom Smp. 216—218°.

$C_{17}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 69,37	H 4,79	N 9,52%
(294,30)	Gef. „ 69,19	„ 5,08	„ 9,90%

18. Mononitro-4-amino-naphtostyrl. 4 g 4-Tosylaminonaphtostyrl wurden in 100 cm³ Eisessig aufgeschlämmt und mit einer unter Kühlung bereiteten Mischung von 5 cm³ konz. Salpetersäure und 10 cm³ Acetanhydrid versetzt. Man erwärmte vorsichtig in einem 50° warmen Wasserbad bis alle Substanz in Lösung gegangen war und liess dann noch 30 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Die tiefrote Lösung wurde in Eiswasser gegossen und die dabei ausgefällte Substanz aus Methanol umkristallisiert. Die roten, in Drusen angeordneten Nadeln zeigten den Smp. 239—240°.

$C_{18}H_{13}O_5N_3S$	Ber. C 56,39	H 3,42	N 10,95%
(383,37)	Gef. „ 56,30	„ 3,14	„ 11,13%

Das Tosylderivat wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und durch Stehen über Nacht verseift. Beim Eingiessen der Lösung in Eiswasser fiel das Nitro-amin aus und wurde aus Methanol umkristallisiert. Rote Nadeln vom Smp. 315—320°.

$C_{11}H_7O_5N_3$	Ber. C 57,64	H 3,08	N 18,33%
(229,19)	Gef. „ 57,90	„ 2,75	„ 18,61%

250 mg der Verbindung wurden in Eisessig mit Zinkstaub 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die hellgelbe Lösung des Diamins wurde mit Methanol verdünnt, filtriert und mit 0,5 cm³ Diacetyl versetzt, wobei die Bildung eines Diazins ausblieb.

19. Dinitro-4-amino-naphtostyryl. 1,7 g 4-Tosylamino-naphtostyryl wurden in 25 cm³ Eisessig aufgeschlämmt und mit einer Mischung von 5 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ konz. Salpetersäure 30 Minuten auf 60° erwärmt. Dann wurde die Lösung mit 100 cm³ heissem Wasser verdünnt und die ausgefällte Substanz nach 15 Minuten abgenutscht. Sie wurde mit 10 cm³ Methanol ausgekocht und anschliessend aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1,1 g gelbe Nadeln vom Smp. 246—247°.

Nun wurde der Tosylrest durch Verseifen mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure während 20 Stunden abgespalten. Beim Verdünnen der Lösung mit Alkohol kristallisierte das freie Dinitro-amin in dunkelgelben Nadelchen vom Smp. 315—318° aus.

$C_{11}H_6O_5N_4$	Ber. C 48,18	H 2,21	N 20,44%
(274,19)	Gef. „ 47,16	„ 2,32	„ 19,84%

250 mg des Produktes wurden wie im 19. Abschnitt angegeben reduziert und mit Diacetyl behandelt. Das gebildete schön rote Diazinderivat kristallisierte schon aus der Reaktionslösung aus und erschien aus Aceton-Alkohol in roten Nadeln, die sich erst oberhalb 350° zersetzten.

$C_{13}H_{13}ON_4$	Ber. C 68,16	H 4,58	N 21,20%
(264,28)	Gef. „ 68,10	„ 4,77	„ 21,01%

20. Piperidinomethyl-4-dimethylamino-naphtostyryl. 1 g 4-Dimethylamino-naphtostyryl und 0,5 g Piperidin wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad mit 1 cm³ 40-proz. Formalin versetzt. Man kochte nun 20 Minuten, dampfte dann im Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Äther. Die Verbindung bildete lange, gelbe Nadeln mit dem Smp. 140—141°.

$C_{18}H_{23}ON_3$	Ber. C 73,75	H 7,50	N 13,59%
(309,40)	Gef. „ 73,99	„ 7,49	„ 13,82%

Zusammenfassung.

Es wird eine Synthese des bisher unbekannten 4-Oxy-naphtostyryls und dessen Überführung in das als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Dihydrolysergsäuren bzw. Dihydro-nor-lysergsäuren wichtige 4-Amino-naphtostyryl beschrieben. Dieses ist damit auf einfache Weise zugänglich.

Im Hinblick auf die Bedeutung von Naphtostyryl-Derivaten für Synthesen auf dem Lysergsäuregebiet wurde ausgehend vom 4-Oxy- und vom 4-Amino-naphtostyryl eine grössere Zahl von neuen Verbindungen hergestellt und ihr chemisches Verhalten untersucht.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
„Sandoz“ Basel.