2) Ueber einige Derivate des β -Naphtindols;von *Albert Steche*.

Die einfachen Naphtindole sind bereits von A. Schlieper*) beschrieben. In der vorhergehenden Abhandlung wurde die Methylierung des bisher unbekannten Pr 2-3-Dimethyl- β -naphtindols erwähnt. Dasselbe wurde nach der gleichen Methode gewonnen, welche E. Fischer für die Darstellung des Pr 2-3-Dimethylindols aus der Phenylhydrazinlävulinsäure**) angegeben hat.

 β -Naphtylhydrazinlävulinsäure.

Die Verbindung entsteht leicht und quantitativ beim Zusammenbringen der äquivalenten Mengen von β -Naphtylhydrazin und Lävulinsäure in alkoholischer Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie als krystallinischer Niederschlag aus und wird zweckmäfsig aus Benzol umkrystallisirt. An der Luft färbt sie sich bald durch Oxydation roth und zerfließt allmählich zu einem dunkelbraunen Oel. Beständiger ist ihr

Anhydrid. Dasselbe entsteht analog der Phenylverbindung beim Erhitzen der freien Säure im Oelbad auf 170 bis 175°. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen weifsen Nadeln, welche bei 119° schmelzen und die Zusammensetzung

haben. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

0,2139 g Substanz gaben 0,5915 CO₂ und 0,1205 H₂O.

0,2337 " " " 23,4 cbcm N bei 760 mm und 15°.

*) Diese Annalen **236**, 174.

) Daselbst **236, 149.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$	Gefunden	
C	75,6	75,5	—
H	5,9	6,2	—
N	11,7	—	11,7.

Das Anhydrid schmilzt auf kochendem Wasser, löst sich dabei in merklicher Menge und fällt beim Erkalten krystallinisch wieder aus.

Der Aethylester der Naphtylhydrazinlävulinsäure wird eben so leicht erhalten, indem man das Hydrazin in 4 Th. Alkohol löst, die entsprechende Menge Lävulinsäureäthylester zufügt und kurze Zeit erwärmt. Beim Abkühlen fällt die Verbindung in schwach gelb gefärbten Krystallen aus, welche bei 129 bis 130° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}N_2O_2$ besitzen.

0,2082 g Substanz gaben 0,5451 CO_2 und 0,1386 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	71,8	71,4
H	7,0	7,4.

Pr 3-2-Methyl-β-Naphtindolessigsäure.

Für die Bereitung dieses Indolderivates benutzt man am besten den Ester der Naphtylhydrazinlävulinsäure. Derselbe wird mit der 5 fachen Menge Chlorzink im Oelbad auf 130 bis 135° erhitzt. Die Reaction giebt sich bald durch Dunkelfärbung der Schmelze zu erkennen und ist nach 15 bis 20 Minuten beendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht ganz in derselben Weise, wie es bei der Methylindolessigsäure ausführlich beschrieben ist*). Die schliesslich resultirende Methylnaphtindolessigsäure wird aus Aceton umkrystallisirt. Sie scheidet sich in der Kälte daraus in kleinen flächenreichen Krystallen ab, welche im Vacuum getrocknet ein halbes Molecul Aceton enthalten.

*) Diese Annalen **286**, 149.

0,2074 g gaben 0,5616 CO_2 und 0,1164 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2 + \frac{1}{3}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden
C	73,9	73,9
H	6,0	6,2.

0,6264 g Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0,0680.

0,4988 g verloren 0,0533.

	Berechnet	Gefunden	
Aceton	10,8	10,8	10,8.

Die Analyse der acetonfreien Substanz ergab folgende Zahlen :

0,2024 g Substanz gaben 0,5594 CO_2 und 0,0986 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden
C	75,3	75,4
H	5,4	5,4.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr schwer dagegen in Wasser, Benzol und Chloroform.

Ihr Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat in weissen Flocken aus, welche mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0,2154 g Substanz gaben geglüht 0,0670 Silber.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NaAg}$	Gefunden
Ag	31,2	31,1.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dasselbe unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die Ausbeute an Methyl-naphthindolessigsäure beträgt etwa die Hälfte der angewandten Hydrazinverbindung.

Pr 2-3-Dimethyl- β -Naphthindol,

Erhitzt man Methyl-naphthindolessigsäure im Oelbade auf

210°, so schmilzt sie unter Kohlensäureabgabe langsam zu einer hellbraunen Flüssigkeit. Die letztere destillirt unzersetzt und erstarrt in der Vorlage zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse. Sie scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von wenig Wasser in glänzenden wasserhellen sechsseitigen Tafeln aus. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

0,1998 g Substanz gaben 0,6323 CO₂ und 0,1861 H₂O.

0,2974 g " " 19,1 cbcm N bei 14° und 738 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ N	Gefunden	
C	86,2	86,3	—
H	6,7	7,0	—
N	7,1	—	7,3.

Das Dimethylnaphtindol schmilzt bei 126°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser gar nicht löslich und mit Wasserdampf kaum flüchtig. Es färbt den Fichtenspahn nicht, liefert aber ein dunkelrothes Pikrat und mit Natriumnitrit in Eisessiglösung ein Nitrosamin, welches auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausfällt.

Charakteristisch für dieses Indol ist die Blaufärbung, welche seine Lösung in Eisessig mit Eisenchlorid giebt.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure nimmt das Indol 2 Wasserstoffe auf und bildet das

Hydrodimethyl-β-Naphtindol.

Um 5 g des Indols zu reduciren, wurde dasselbe in alkoholischer Lösung 15 Stunden lang mit Zinkstaub unter zeitweisem Zusatz von Salzsäure gekocht, so daß stets eine lebhaft Wasserstoffentwicklung stattfand. Die vom Zink abfiltrirte alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von Wasser zur Verjagung des Alkohols erhitzt, dann mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Das beim Verdampfen des letzteren bleibende Oel wurde mit verdünnter Salzsäure be-

handelt, wobei das unveränderte Indol zurückbleibt. Aus der sauren Lösung fällt Alkali die Hydrobase, welche mit Aether extrahirt und destillirt wird.

0,2123 g Substanz gaben 0,6617 CO_2 und 0,1567 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}$	Gefunden
C	85,27	85,01
H	7,8	8,2.

Die Base ist ein hellgelbes, zähflüssiges Oel, welches sich leicht in Mineralsäuren löst und von Oxydationsmitteln roth gefärbt wird. Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung in schwach gelben Nadeln und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Im Anschlusse an diese Versuche habe ich auch das Reductionsproduct des Pr 2-3-Dimethylindols untersucht, dessen Existenz von E. Fischer schon erwähnt wurde *).

Hydro-Pr 2-3-dimethylindol.

Die Reduction des Indols wird in der üblichen Weise mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgeführt, und die Hydrobase, wie zuvor beschrieben, isolirt. Für die Analyse wurde sie über Baryumoxyd destillirt.

0,2249 g Substanz gaben 0,6720 CO_2 und 0,1802 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$	Gefunden
C	81,6	81,5
H	8,85	8,89.

Diese Base siedet bei 750 mm Druck bei 229 bis 231°. Sie löst sich leicht in Mineralsäuren und bildet ein schwer lösliches Chloroplatinat.

*) Diese Annalen **236**, 130.