

Condensationen von Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon

von

stud. phil. **Josef Zink.**

Ausgeführt mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Goldschmiedt¹ gefunden, dass sich Opiansäure bei Gegenwart von verdünntem Alkali mit Aceton und Acetophenon sehr leicht condensieren lasse. Die Condensationsproducte sind dann später von Hemmelmayr² eingehender studiert worden. In analoger Weise hat Hamburger³ auf Veranlassung Goldschmiedt's die Phthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon condensiert, welche Untersuchungen von Fulda⁴ fortgesetzt worden sind.

Herr Prof. Goldschmiedt hat mich nun aufgefordert, die durch die Arbeiten von Graebe und Gfeller⁵ leicht zugänglich gewordene Naphthalaldehydsäure in gleicher Weise mit Aceton und Acetophenon in Reaction zu bringen, da man bei ihr, als dem Periderivate des Naphthalins, ein ähnliches Verhalten erwarten konnte.

¹ Monatshefte für Chemie, 12, 474.

² Ebenda, 13, 663 und 14, 390.

³ Ebenda, 19, 427.

⁴ Ebenda, 20, 698.

⁵ Liebigs Ann., 276, 13.

Einwirkung von Acetophenon auf Naphthalaldehydsäure.

11 g Säure wurden in 900 g Wasser unter Zusatz von 40 cm^3 10procentiger Natronlauge gelöst, 11 g Acetophenon zugesetzt und unter häufigem Schütteln 48 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 50° sich selbst überlassen. Sodann wurde das überschüssige Acetophenon mit Äther extrahiert und die alkalische Flüssigkeit angesäuert; gewöhnlich erfolgte zunächst die Abscheidung eines gelbbraunen Öles, das nach längerem Stehen erstarrte. Bei einzelnen Darstellungen wurde der Körper sogleich fest erhalten. Die abfiltrierte Masse wird mit kaltem Natriumbicarbonat gewaschen, wodurch nicht nur die unveränderte Säure, die in sehr geringer Menge vorhanden ist, sondern auch die vorhandene Schmiere entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 127°. Die Ausbeute ist sehr gut, der theoretischen nahekommend. Die Condensation gelingt auch mit concentrirterem Alkali, doch ist die Ausbeute dann kleiner, hingegen bilden sich nicht unerhebliche Mengen einer nicht erstarrenden Schmiere. So betrug die Ausbeute z. B. bei Zusatz von 40 cm^3 40procentiger Natronlauge an Stelle der 10procentigen Lösung nur etwa 50% der Theorie.

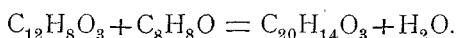
Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, auch heißes Wasser nimmt sehr wenig von ihm auf, ebenso kalter Alkohol und Äther, während Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform in der Wärme gute Lösungsmittel sind. Kalte Lauge löst die Substanz nur äußerst langsam auf, und selbst beim Erwärmen derselben bildet sich nur allmählich eine weingelbe Salzlösung. Beim Kochen derselben tritt der Geruch nach Acetophenon auf. In Natriumcarbonat löst sich der Körper erst beim Kochen langsam auf.

Bei der Verbrennung gaben 0·2067 g Substanz. 0·6019 g Kohlendioxyd und 0·0924 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$
C	79·42	79·47
H ..	4·94	4·63

Die Reaction hat also den erwarteten Verlauf genommen, indem ein Molecül der Säure mit einem Molecüle Acetophenon unter Wasseraustritt reagiert hat:



Ich bezeichne die neue Verbindung als Naphthalidmethylphenylketon.

Einwirkung von Aceton auf Naphthalaldehydsäure.

11 g Säure wurden in 900 g Wasser mit 40 *cm*³ 10procentiger Natronlauge in Lösung gebracht und 9 g Aceton zugesetzt. Die Lösung wurde 48 Stunden bei 40° stehen gelassen. Es ist in diesem Falle entschieden von schädlichem Einflusse, wenn die angegebene Temperatur überschritten wird, da man dann ziemlich viel Schmiere und bedeutend weniger des reinen Condensationsproductes erhält; aber auch unter diese Grenze darf nicht wesentlich gegangen werden, denn bei Zimmertemperatur findet, wie ich mich überzeugt habe, keine Reaction statt.

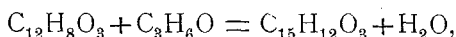
Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich eine braune Schmiere ab, die nach längerem Stehen erstarrt. Die Reinigung dieses Körpers ist wegen seiner großen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln schwieriger, und deshalb wohl ist auch die Ausbeute an reiner Substanz schlechter, als bei dem Condensationsproducte mit Acetophenon. Ganz weiß erhält man die Verbindung durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung oder durch Krystallisation aus Äther, in dem sie ziemlich schwer löslich ist. Gute Dienste als Lösungsmittel hat mir auch ein Gemisch von Aceton und Wasser geleistet. Die neue Verbindung bildet weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 76 bis 78°, die in Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich sind. Von Wasser wird auch in der Hitze nur wenig gelöst. Alkali nimmt die Substanz in der Kälte nur sehr langsam, rascher beim Erwärmen, und zwar mit weingelber Farbe auf. Natriumcarbonat löst sie erst beim Kochen allmählich.

Bei der Analyse gaben 0·3050 g Substanz 0·8367 g Kohlendioxyd und 0·1376 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74·83	75·00
H	5·00	5·00

Für die Reaction gilt die Gleichung:



und die entstehende Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ ist Naphthalid-dimethylketon zu nennen.

Ein symmetrisches Product, Dinaphthaliddimethylketon, analog jenem, welches Opiansäure und Phthalaldehydsäure mit Aceton liefern, konnte ich nicht erhalten, indem auch bei der Einwirkung von Aceton auf die Säure im Verhältnisse von 1:2 Moleculen nur der beschriebene Körper gebildet wird, während Naphthalaldehydsäure zurückgewonnen werden kann.

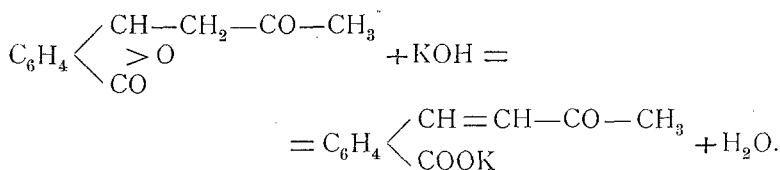
Die Erscheinungen bei der Bildung der beiden Condensationsproducte sind jenen, welche bei der Darstellung der Abkömmlinge der Phthalaldehydsäure und Opiansäure auftreten, vollkommen ähnlich, dasselbe gilt von ihrem Verhalten gegen Reagentien; so wird auch hier eine Lösung der Substanz in Eisessig, welcher Brom zugesetzt wird, nicht entfärbt, auch nicht nach längerer Zeit oder beim Erwärmen. Die Substanzen lösen sich wie jene nicht oder sehr langsam in kalter Lauge, in heißer aber mit gelber Farbe; von Carbonaten werden sie in der Kälte nicht aufgenommen.

Die Natur der entsprechenden Abkömmlinge der Phthalaldehydsäure und Opiansäure hat Fulda¹ insoferne festgestellt, als er zeigte, dass diese Substanzen, welche früher² von Goldschmiedt als Lactone bezeichnet worden waren, sich von den eigentlichen Lactonen dadurch unterscheiden, dass sie mit Alkali titrierbar sind, wobei aber die Salzbildung nicht momentan, sondern mehr oder weniger verzögert ein-

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 698.

² Ebenda, 12, 474.

tritt, während anderseits die Kalisalze bei der Rücktitration mit Säure »abnormale Neutralisationsphänomene« zeigen (Hantzsch).¹ Diese Erscheinungen sind Kennzeichen für intramoleculare Umlagerungen. Die »Pseudosäure« (Lacton) geht bei der Neutralisation allmählich in die Säureform über. Die Bildung des Kalisalzes des Phthalidimethylketons z. B. wurde durch nachstehende Umsetzungsgleichung zum Ausdrucke gebracht:



Als ich die von mir dargestellten Condensationsproducte der Naphthalaldehydsäure titrierte, konnte ich ähnliche Beobachtungen machen wie Fulda; die Neutralisationsverzögerung ist auch hier von den Versuchsbedingungen abhängig, und kann unter Umständen beinahe ganz ausbleiben.

Naphthalidmethylphenylketon. I. 0·1571 g Substanz wurden in 20 g Äthylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Anfangs geht die Salzbildung ungehindert vor sich; nach Zusatz von $\frac{2}{3}$ der zur Neutralisation theoretisch nöthigen Menge Alkali tritt eine Verzögerung der Entfärbung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute auf. Bleibende Endreaction nach Zusatz von $5\cdot15 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·02884 g KOH).

II. 0·1630 g Substanz wurden in einer Mischung von 27 g Äthylalkohol und 8 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Gegen Schluss der Reaction tritt eine schwache Verzögerung auf. Bleibende Endreaction nach Zusatz von $5\cdot45 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·03052 g KOH).

III. 0·1419 g Substanz wurden, in 25 g Methylalkohol gelöst, in der Siedehitze titriert. Es war keine Verzögerung bemerkbar. Bleibende Endreaction nach Zusatz von $4\cdot5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·0252 g KOH).

IV. 0·1663 g Substanz wurden, in 25 g Äthylalkohol gelöst, unter Eiskühlung titriert, wobei eine schwache Verzögerung auftrat. Bleibende Endreaction nach Zusatz von $5\cdot51 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normallauge (= 0·03052 g KOH).

Gefundenes Moleculargewicht				Berechnet für
I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$
305	299	315	305	302

¹ Ber. der deutschen chem. Ges., 32, 575.

Naphthaliddimethylketon. I. 0·1565 *g* Substanz wurden, in 40 *g* Methylalkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Es konnte keine Verzögerung constatiert werden. Endreaction nach Zusatz von 6·9 *cm*³ $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·03864 *g* KOH).

II. 0·1287 *g* Substanz wurden, in 47 *g* Äthylalkohol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Gegen Schluss der Reaction trat eine schwache Verzögerung auf. Endreaction nach Zusatz von 5·6 *cm*³ $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·03136 *g* KOH).

III. 0·1297 *g* Substanz wurden, in 50 *g* Äthylalkohol gelöst, bei Eiskühlung titriert, wobei sich gegen Schluss der Reaction eine Verzögerung von 1 bis 3 Minuten bemerkbar machte. Endreaction nach Zusatz von 5·5 *cm*³ $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·0308 *g* KOH).

Gefundenes			Berechnet für
Moleculargewicht			$C_{15}H_{12}O_3$
I.	II.	III.	240
227	229	236	

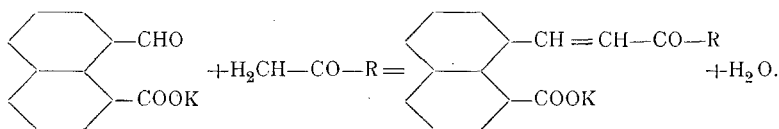
Umgekehrt wurden auch die Kalisalze mit Säuren titriert. Sie wurden in der Weise dargestellt, dass die Substanz, in absolutem Alkohol gelöst, mit geglühter Pottasche erhitzt wurde, bis kein Kohlendioxyd mehr entwich. Beim Eindunsten der Lösungen im Vacuum schieden sich die gelb gefärbten Kalisalze aus, deren verdünnte, wässrige Lösung grün fluoresciert. Unter dem Mikroskope erscheinen die Salze als kugelförmige Aggregate. Ich habe mich damit begnügt, ohne wirkliche quantitative Bestimmungen auszuführen, an wässrigen und alkoholischen Lösungen dieser Salze nachzuweisen, dass dieselben auf Zusatz von Säuren alle jene Erscheinungen zeigen, die von Hantzsch an Salzen der aus »Pseudosäuren« entstehenden echten Säuren zuerst beobachtet worden sind, und die Fulda dann bei den Salzen der Mekonin- und Phthalidketone auch feststellen konnte. Als Indicator verwendete ich Lackmustinctur, welche, obwohl die gelbe Salzlösung durch dieselbe grün gefärbt wird, den Farbumschlag doch deutlich wahrzunehmen gestattet.

Das Kalisalz aus Naphthalidmethylphenylketon zeigt sowohl in wässriger, als in alkoholischer Lösung auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -normaler Oxalsäure von Anfang an eine durch längere Zeit andauernde, saure Reaction, die im Verlaufe von einigen Minuten allmählich verschwindet. Zugleich erfolgt die Ab-

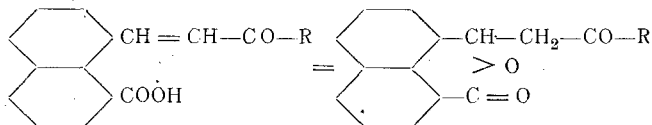
scheidung der neutralen »Pseudosäure«. Bei fortschreitendem Zusatze der Säure dauert diese Erscheinung bald etwa 10 Minuten, schließlich hält die Rothfärbung $1\frac{1}{2}$ Stunden an.

Ganz ähnlich verhält sich das aus dem Naphthalidimethylketon bereitete Kalisalz, doch haben Parallelversuche, die unter gleichen Verhältnissen ausgeführt wurden, ergeben, dass bei diesem Salze in wässriger Lösung eine größere Zeit erforderlich ist, bis durch die Umwandlung der freigemachten Säure in »Pseudosäure« wieder Neutralität eintritt, während in alkoholischer Lösung das Verhältnis ein umgekehrtes ist.

Da die von mir dargestellten Condensationsproducte aus Naphthalaldehydsäure mit Aceton oder Acetophenon ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die früher im hiesigen Laboratorium aus *o*-Aldehydocarbonsäuren erhaltenen, so müssen sie auch eine analoge Constitution haben, nur ist vermöge der Structur der Naphthalaldehydsäure der Lactonring ein sechsgliedriger, während er in den früher studierten Substanzen aus fünf Gliedern besteht. Wir müssen uns daher den Condensationsvorgang wie folgt vorstellen:



Beim Ansäuern scheidet sich zunächst die ungesättigte Säure als braunes Öl ab, welches dann durch intramoleculare Umlagerung die »Pseudosäure« liefert:



Ester der beiden Ketone.

2 g Kalisalz des Naphthalidmethylphenylketons wurden in 20 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit dem Doppelten der theoretischen Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre durch 4 Stunden auf 110° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann mit Wasser verdünnt, das überschüssige Jodmethyl und

der Methylalkohol verdunstet und der Rückstand nach Zusatz einer kleinen Menge Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdunsten des Äthers gelbe, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln gewonnen. Der Schmelzpunkt war nicht sehr scharf bei 90°. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·2190 g Substanz 0·1638 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$
CH_3O	9·86	9·80

Der Methylester des Naphthalididimethylketons wurde auf dieselbe Weise dargestellt. Er ist gelblich gefärbt, kristallinisch, in Alkohol und Äther leicht löslich. In gleicher Weise wurde der Äthylester bereitet. Dieser bildet ein in Alkohol und Äther leicht lösliches, dickflüssiges, röthlichgelb gefärbtes Öl. Bei der Äthoxylbestimmung gaben 0·1884 g Substanz 0·1609 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C_2H_5O	16·36	16·79

Einwirkung von Hydroxylamin.

Naphthalidmethylphenylketon. 5 g Substanz wurden in 300 g Alkohol unter Erwärmen gelöst und der wieder erkalteten Lösung 4 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Nach 3 Tagen wurde der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure zum größten Theile verdunstet und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt. Die Reaction erfolgt auch in der Wärme, doch ist es nicht empfehlenswert, den Alkohol abzudestillieren, weil dann viel schmierige Substanz gebildet wird. Auf Wasserzusatz entstand nun zunächst eine milchige Trübung, sodann erfolgte die Abscheidung einer halb-festen, bräunlichen Masse, die nach zwei Tagen fester wurde, aber immer noch plastisch war. Nach mehrmaligem Umkry-stallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine, weiße,

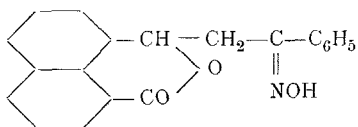
glitzernde Prismen erhalten, die bei 123° schmolzen. Die Substanz ist in kaltem Wasser so gut wie gar nicht, in heißem Wasser wenig löslich. Von Alkohol und Chloroform wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen, weniger leicht von Äther. In Alkalien geht sie, selbst beim Erwärmen, nur langsam, in Carbonaten noch schwerer in Lösung, in beiden Fällen mit weingelber Farbe. Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1860 g Substanz 0·5169 g Kohlendioxyd und 0·0817 g Wasser.
- II. 0·2135 g Substanz bei 742 mm und 20° C. 8·3 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ O ₃ N
	I.	II.	
C	75·75	—	75·71
H	4·87	—	4·74
N	—	4·34	4·41

Es hat also auf ein Molecül Naphthalidmethylphenylketon ein Molecül Hydroxylamin unter Wasserabspaltung eingewirkt. Das Keton musste, da die Oximierung in saurer Lösung vorgenommen worden ist, in der Pseudof orm reagieren, womit im Einklange steht, dass sich das Oxim in alkoholischer Lösung gegen Lackmus neutral verhält, und dass die Neutralisation seiner alkoholischen Lösung mit wässrigem Alkali nur mit großer Verzögerung vor sich geht. Letztere währt schon bei Zusatz von etwa zwei Dritteln der zur Neutralisation nöthigen Menge Alkali über acht Tage. Die Substanz ist daher als Oxim der »Pseudosäure« anzusehen, und es kommt ihr nachstehende Strukturformel zu:



Das Naphthalidmethylphenylketoxim löst sich in concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe. Nach dem Kochen

dieser Lösung schied sich auf Wasserzusatz eine schmierige, stickstofffreie Substanz ab, während die Lösung Fehling'sches Reagens reducierte. Die Spaltung gelingt jedoch schon durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung des Oxims, der eine dem angewandten Oxime äquivalente Menge Salzsäure zugesetzt worden ist. Es konnten dann die Spaltungsproducte, Hydroxylamin und Naphthalidmethylphenylketon nachgewiesen werden. Eine derartige leichte Spaltbarkeit eines Oxims hat auch Harries¹ bei dem Chlorhydrate des β -Mesityloxims beobachtet, welches sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung in Diacetonhydroxylamin umlagert, indem das abgespaltene Hydroxylamin an der doppelten Bindung additionell aufgenommen wird. In unserem Falle wird das abgespaltene Hydroxylamin nicht angelagert, weil in saurer Lösung die Pseudoform vorliegt. Durch Kochen mit Alkali wird kein Hydroxylamin abgespalten.

Ein Versuch, die Beckmann'sche Umlagerung durchzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg: 3 g Substanz wurden in 50 g Eisessig gelöst und nach Zusatz von 15 g Essigsäureanhydrid in die Lösung trockene Salzsäure eingeleitet, was eine theilweise Spaltung des Oxims zur Folge hatte, während der Rest desselben unverändert zurückgewonnen werden konnte.

Zu einem ganz anderen Producte gelangt man, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. 5 g Substanz wurden in Alkohol unter Zusatz von 40 cm^3 10procentiger Natronlauge (oder der äquivalenten Menge Sodalösung) gelöst und mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Alsbald begann die Abscheidung gelber Krystalle, die nach drei Tagen abfiltriert wurden, während aus dem Filtrate beim Ansäuern eine gelbe, halb feste Substanz ausfiel, aus der durch Verreiben mit Methylalkohol eine kleine Menge eines in weißen Nadeln krystallisierenden, stickstoffhaltigen Körpers (Schmelzpunkt 219°) gewonnen wurde. Leider reichte die vorhandene Menge zur Untersuchung nicht aus. Obwohl durch Lackmus und Methylorange eine saure Reaction nicht nachgewiesen werden konnte,

¹ Ber., 31, 1808.

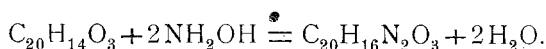
war die Substanz in Alkalien leicht löslich. Das Hauptreactionsproduct, die abfiltrierten gelben Nadeln, erwies sich als ein Natriumsalz, aus dessen wässriger Lösung sich beim Ansäuern ein mikrokristallinisches, weißes Pulver abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol wurden schwach fleischfarbig gefärbte Nadeln erhalten, die bei 165° schmolzen. Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1311 g Substanz 0·3487 g Kohlendioxyd und 0·0620 g Wasser.
- II. 0·2633 g Substanz bei 726 mm und 17° C. 20·0 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_3$
	I.	II.	
C	72·53	—	72·3
H	5·26	—	4·8
N	—	8·46	8·4

Danach gilt die Umsetzungsgleichung:



Die neue Verbindung ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in kaltem Wasser nicht löslich. Alkalien und Carbonate nehmen die Substanz mit gelber Farbe auf, Natriumbicarbonat nur sehr allmählich und nach langem Schütteln. Nach dem Kochen mit concentrirter Salzsäure, in der sie sich mit gelber Farbe löst, scheidet sich auf Wasserzusatz eine stickstofffreie Schmiere ab, während die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung reducirt. Entsprechend der leichten Löslichkeit in Alkalien und Carbonaten ist die Substanz glatt titrierbar, was auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe hinweist; dem entsprechend färbt sich die alkoholische Lösung des Körpers auf Zusatz von blauer Lackmustinctur roth.

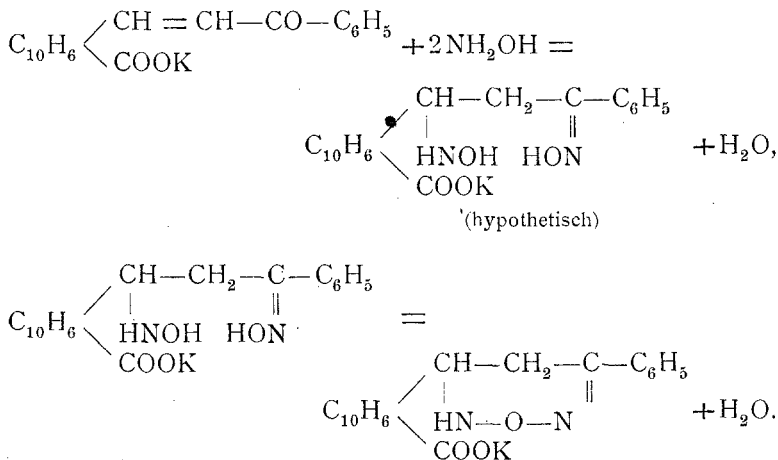
Es wurden bei der Titration gebraucht:

- I. Auf 0·1655 g Substanz 4·9 cm³ $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (= 0·02744 g KOH).

II. Auf 0·1600 g Substanz 4·9 cm³ 1/10 Normalkalilauge
(= 0·02744 g KOH).

Gefundenes		Berechnet für
Moleculargewicht		C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃
I.	II.	334
337	327	

Bei der Bildung dieses Hydroxylaminderivates des Naphthalidmethylphenylketons tritt letzteres als Kalisalz seiner Säureform in Reaction, weswegen eine doppelte Bindung vorhanden ist. Man kann also wohl annehmen, dass ein Molecül Hydroxylamin in normaler Weise mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Abspaltung eines Molecüles Wasser in Reaction tritt, während ein zweites Molecül Hydroxylamin sich an der Stellé der doppelten Bindung addiert, worauf die beiden Hydroxylaminreste ein Molecül Wasser abspalten. Es entsteht demnach ein Oxaminooximanhydrid:



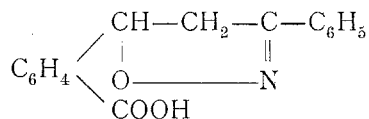
Dass Hydroxylamin in ähnlicher Art auf ungesättigte Ketone wirkt, ist wiederholt beobachtet worden. Es sei diesbezüglich insbesondere auf die schönen Untersuchungen von Harries¹ und dessen Schülern verwiesen, aus welchen hervorgeht, dass ungesättigte, aliphatische Ketone, sowie cyclische,

¹ Ber., 30, 230 und 2726; 31, 549 und 1371; 32, 1315, 1808 und 1830.

je nach ihrer Structur und je nach den Versuchsbedingungen Oxamine, Oxime und Oxaminoxime bilden können. Auch die von Tiemann¹ beobachtete Einwirkung von Hydroxylamin auf Isocampherphoron und jene auf Benzalpinakolin, welche Vorländer und Kalkow² studiert haben, verläuft in diesem Sinne, insoferne in diesen Fällen auch Oxaminoxime entstehen, hingegen scheint Anhydridbildung zwischen den Hydroxylen der Oxamino- und Oximgruppe bis jetzt nicht beobachtet worden zu sein. Der Umstand, dass die Substanz saure Eigenschaften besitzt, lässt aber die Deutung, dass die Wasserabspaltung in anderer Weise, etwa unter Betheiligung der Carboxylgruppe erfolge, nicht zu. Das Triacetondihydroxylamin hingegen, welches Harries und Lehmann³ aus Phoron dargestellt haben, spaltet beim Erwärmen in alkoholischer Lösung leicht unter Ringschluss Wasser ab.

In ähnlicher Weise, wie aus dem Phoron das Triacetondihydroxylamin, bildet sich aus dem von mir untersuchten ungesättigten Keton das Oxaminooximderivat, auch dann, wenn man die miteinander reagierenden Substanzen in molecularem Verhältnisse zusammenbringt.

Hamburger hat aus dem entsprechenden Acetophenonderivate der Phthalaldehydsäure bei der Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung eine derartige Addition eines zweiten Molecöles Hydroxylamin nicht beobachtet, sondern nimmt auf Grund der Analyse und des Verhaltens des in alkalischer Lösung entstehenden Körpers die Bildung eines Isoxazolinderivates von der Formel:



an, wonach also ein einziges Molecül Hydroxylamin sowohl mit der Carbonylgruppe, als auch mit den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in Reaction getreten ist.

¹ Ber., 30, 251.

² Ber., 30, 2270.

³ Ber., 30, 2726.

Naphthaliddimethylketon. Zu einer Lösung von 2 g Substanz in Alkohol wurden 1.2 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und das Gemisch stehen gelassen. Nach drei Tagen schied sich auf Wasserzusatz eine gelbbraune Schmiere ab, die nicht erstarrte. Dasselbe Resultat lieferte ein zweiter Versuch, bei dem in alkalischer Lösung gearbeitet wurde. In beiden Fällen wurden die Schmierer, da dieselben nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, in Äther gelöst und in die ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sich die Chlorhydrate zunächst ölig abschieden und alsbald krystallinisch erstarrten. Die beiden Präparate sind schwach gelblich gefärbt, in Alkohol leicht löslich, zeigen denselben Schmelzpunkt (172 bis 175° unter Zersetzung), und auch bei einem innigen Gemenge beider wurde dieselbe Schmelztemperatur beobachtet. Bei der Analyse gaben 0.2224 g Chlorhydrat des in saurer Lösung dargestellten Oxims 0.1106 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3NCl$
Cl.....	12.29	12.18

Von dem Chlorhydrate des aus alkalischer Lösung gewonnenen Oxims gaben:

I. 0.2791 g Substanz 0.1365 g Chlorsilber.

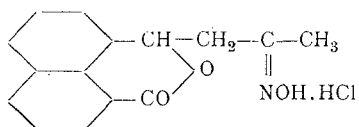
II. 0.2384 g Substanz bei 742 *mm* und 25° C. 10.2 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3NCl$
	I.	II.	
Cl.....	12.10	—	12.18
N.....	—	4.66	4.80

Auf beiden Wegen habe ich daher schließlich, wie zu erwarten war, das Chlorhydrat desselben Oxims erhalten; das Verhalten der Substanzen bei der Neutralisation der alkoholischen Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge ist, nach Absättigung der vorhandenen Salzsäure, das für Pseudosäuren charakteri-

stische, somit ist die Substanz salzsaures Naphthaliddimethylketoxim:



Bei den schmierigen Oximen selbst glaube ich constatiert zu haben, dass das in alkalischer Lösung gewonnene von Lauge leichter aufgenommen wird als das andere. Es dürften also die beiden tautomeren Formen vorliegen und beide mit Salzsäure das Chlorhydrat der Pseudosäure geben. Kocht man die wässrige Lösung des Chlorhydrates, so wird Hydroxylamin abgespalten und das schmierige Oxim scheidet sich ab; es ist also dieses Oxim ebenso leicht zersetzbar, wie jenes des Naphthalidmethylphenylketons.

Hiemit hat das im Chlorhydrate vorliegende Oxim eine analoge Structur, wie das bei 123° schmelzende Oxim des Naphthalidmethylphenylketons und wie das bei 59 bis 61° schmelzende Oxim des Phthaliddimethylketons von Hamburger.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Naphthalidmethylphenylketon. Sowohl Hemmelmayr, wie Hamburger haben in den von ihnen untersuchten Fällen die Verbindungen von Aldehydocarbonsäuren mit Phenylhydrazin durch Erhitzen der Componenten ohne Lösungsmittel dargestellt. Ich habe mich vergebens bemüht, auf diesem Wege zu einem brauchbaren Reactionsproducte zu gelangen, hingegen erhielt ich in alkoholischer Lösung leicht ein gut krystallisierendes Product.

2 g Substanz wurden in Alkohol unter Erwärmen gelöst, mit 1 g Phenylhydrazin versetzt und nach dem Ansäuern mit Eisessig sich selbst überlassen. Bald erfolgte die Abscheidung von schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 155 bis 160° schmolzen. In Wasser ist der Körper unlöslich, in kaltem Alkohol kaum, in heißem Alkohol und in Äther schwer löslich, hingegen wird er von Eisessig und Chloroform bei mäßigem Erwärmen leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1593 g Substanz 0·4655 g Kohlendioxyd und 0·0783 g Wasser.
 II. 0·1300 g Substanz bei 748 mm und 21° C. 8·4 cm³ feuchten Stickstoff.

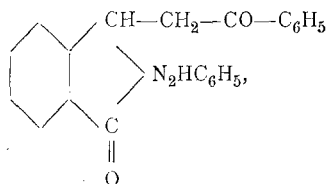
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{20}O_3N_2$
	I.	II.	
C	79·72	—	79·6
H	5·45	—	5·1
N	—	7·24	7·1

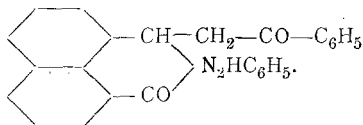
Es hat somit ein Molecül Keton mit einem Molecüle Phenylhydrazin unter Wasseraustritt reagiert: $C_{20}H_{14}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{26}H_{20}N_2O_3 + H_2O$. Dieser Körper färbt sich bei Benetzung mit concentrirter Schwefelsäure braunroth, löst sich dann mit gelbgrüner Farbe, die in Grün übergeht und beim Erwärmen in Roth umschlägt. Mit einem Tropfen Eisenchlorid geht die hellgrüne Farbe in intensives Dunkelgrün über. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Mit einem Körnchen Kaliumbichromat entsteht in der Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure eine dunkelbraune bis schwarze Färbung. Die schwefelsaure Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Kaliumnitrit erst grün, dann braungelb, beim Erhitzen roth. In der alkoholischen Lösung des Körpers bewirken die erwähnten Reagentien keine Farbreactionen. In concentrirter Salzsäure ist die Substanz schon in der Kälte mit gelber Farbe löslich, durch Köchen wird Phenylhydrazin abgespalten, was aus der Reduction Fehling'scher Lösung erhellt, während auf Wasserzusatze sich ein verschmierter, stickstoffreier Körper abscheidet. Die Abspaltung¹ von Phenylhydrazin gelingt aber auch schon

¹ Hamburger gibt an, dass sein bei 118 bis 123° schmelzendes Phenylhydrazinderivat des Phthalidmethylphenylketons »durch concentrirte Salzsäure selbst bei anhaltendem Kochen absolut nicht angegriffen wird«. Dies beruht offenbar auf einer Verwechslung mit dem bei 180 bis 200° schmelzenden, durch Umlagerung entstehenden Pyrazolinderivate, welches thatsächlich resistent gegen Salzsäure ist, während, wie ich mich überzeugen konnte, der primär gebildete Körper sich gegen dieses Reagens genau so verhält, wie die oben beschriebene Verbindung.

vollständig bei kurzem Kochen der Substanz mit alkoholischer und selbst wässriger Salzsäure von äquivalentem Salzsäuregehalt, wobei der aus der Lösung sich abscheidende stickstofffreie Körper als Naphthalidmethylphenylketon identifiziert werden konnte. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduciert. In wässrigem Alkali ist die vorliegende Substanz selbst beim Kochen nicht löslich, und es erfolgt dabei auch keine Abspaltung von Phenylhydrazin, höchstens wird die Substanz in zu concentrirter Lauge verschmiert. Ihr Verhalten ist demnach in jeder Beziehung sehr ähnlich jenem der bei 118 bis 123° schmelzenden Verbindung, welche Hamburger aus Phtalidmethylphenylketon und Phenylhydrazin durch Erwärmen am Wasserbade ohne Lösungsmittel erhalten hat. Die Structur dieser beiden Substanzen muss daher wohl eine analoge sein. Hamburger gelangt zu dem Schlusse, dass sein Hydrazinderivat durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Lactongruppe entstanden sei, dass somit kein Hydrazon vorliege. Indem er die Frage offen lässt, ob ein oder beide Stickstoffatome an der Ringbildung betheiligt sind, gibt er der Verbindung die Formel:



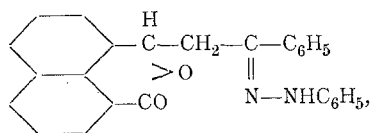
woraus sich für das analoge Derivat der Naphthalaldehydsäure ergeben würde:



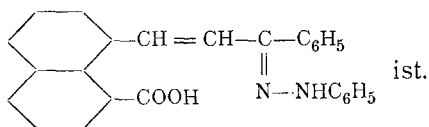
Als ein Argument gegen die Auffassung der Verbindung als Hydrazon betrachtet Hamburger den Umstand, dass sich die Substanz durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzen lässt, eine Angabe, welche, wie ich gefunden habe, auf Irrthum beruht, ferner die Thatsache, dass die Substanz

sich selbst in concentrirter kochender Lauge nicht löst, was sie doch thun müsste, wenn die Lactongruppe intact geblieben wäre. Diese Angabe ist zwar richtig, und die gleiche Beobachtung konnte auch an dem Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin auf Naphthalidmethylphenylketon gemacht werden, doch wurde hier Folgendes constatirt:

Wenn man die Substanz mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit kocht, dann mit Wasser verdünnt und den Alkohol verdunstet, so erhält man eine klare, wässrige, gelb gefärbte Lösung, die sich beim Einleiten von Kohlendioxyd nur trübt, beim Ansäuern mit Salzsäure aber einen gelben amorphen Niederschlag gibt, der in verdünnten Laugen löslich ist und noch alle Farbenreactionen zeigt, die oben als dem ursprünglichen Körper eigenthümliche beschrieben worden sind. Zum Unterschiede von jenem färbt der aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern erhaltene amorphe Körper nach gründlichem Waschen in alkoholischer Lösung blaue Lackmustinctur roth. Diese Substanz enthält demnach noch den Phenylhydrazinrest, und es ist naheliegend, anzunehmen, dass sie sich zur ersten verhält wie die Säure zur Pseudosäure. Ist diese Erwägung zutreffend, dann müsste man die ursprüngliche krystallisierte Verbindung als das eigentliche Phenylhydrazon des Naphthalidmethylphenylketons ansehen, und es käme ihm demnach nachstehende Structurformel zu:



während die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ab-
geschiedene amorphe Substanz wahrscheinlich



Die Thatsache, dass der Lactonring des Naphthalidmethylphenylketons durch verdünnte Alkalien leicht geöffnet wird,

während dies bei dem Phenylhydrazon selbst mit concentrirten wässerigen Alkalien nicht, sondern nur mit alkoholischen gelingt, ist zwar auffallend, aber kann für sich allein nicht als entscheidend gegen die Annahme einer lactonartigen Structur des Hydrazons sein, denn ähnliche Beobachtungen liegen mehrfach vor. So löst sich z. B. Phenolphthaleïn leicht in wässerigen Alkalien, der farblose Dimethyl- oder Diäthyläther nur in kochender alkoholischer Lauge; Phthalid und Phenylphthalid lösen sich ebenfalls leicht, Diphenylphthalid und Fluoran sind unlöslich.

Für die oben vorgeschlagene Formel, wonach das Phenylhydrazinderivat das normale Hydrazon des Naphthalidmethylphenylketons ist, spricht auch der Umstand, dass dasselbe Derivat erhalten wird, wenn man Phenylhydrazin auf das Naphthalidmethylphenylketoxim einwirken lässt. Drei Moleküle Phenylhydrazin wurden mit einem Molekül des Oxims in alkoholischer Lösung, die mit Eisessig versetzt war, 3 Tage stehen gelassen; beim Verdunsten des Alkohols fielen gelbliche Nadeln aus, die sowohl für sich allein, als auch mit der direct erhaltenen Phenylhydrazinverbindung vermengt, den Schmelzpunkt der letzteren zeigten.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·1707 g Substanz bei 740 mm und 19° C. 10·8 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₂₀ O ₂ N ₂
N	7·06	7·1

Analog verhalten sich auch die Oxime des Acetophenons und Benzophenons, welche, mit molecularen Mengen Phenylhydrazin erhitzt, nach Just¹ schon bei 100° aufeinander einwirken. Ob dies auch in Lösung der Fall ist, soll noch untersucht werden.

Auch die isomeren Benzaldoxime gehen nach Pechmann² beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essig-

¹ Ber., 19, 1205.

² Ber., 20, 2543.

saurer Lösung, also unter den von mir beim Naphthalidmethylphenylketoxim eingehaltenen Bedingungen in Benzalphenylhydrazin über. Minnuni und Caberti¹ haben dieselbe Umwandlung an den beiden stereoisomeren Benzaldoximen beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen der beiden Substanzen im Kochsalzbade beobachtet, und für α - und β -Anisaldoxim, α - und β -Metanitrobenzaldehyd, α - und β -Cuminaldoxim haben die gleiche Thatsache Minnuni und Corselli² festgestellt; nach denselben Forschern verhalten sich auch die Äther des Benzaldoxims in gleicher Weise, auch in den Oximen des Benzils verdrängt Phenylhydrazin nach Minnuni³ die Isonitrosogruppe unter Bildung von Benzilosazon. Pechmann hat ferner festgestellt, dass aus Nitrosoaceton unter diesen Verhältnissen das Osazon des Methylglyoxals entsteht, was wohl nur durch vorangehende Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe zu erklären sein wird. Wenn also, wie in dem von mir untersuchten Falle aus einem Oxim ein Derivat des Phenylhydrazins unter Verdrängung der Isonitrosogruppe entsteht, so ist man wohl berechtigt, dieses Derivat als Hydrazon anzusprechen. Die Annahme, dass zwar die Oximidogruppe eliminiert, aber das Phenylhydrazin mit der Lactongruppe des Naphthalidmethylphenylketons reagiere, wäre gezwungen und würde ganz vereinzelt dastehen.

Von Interesse ist, dass auch das Hydrazon leicht in das Oxim zurückverwandelt werden kann.

Die alkoholische Lösung von 1 g Substanz wurde mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, versetzt (1:2.5 Moleküle) und 6 Stunden gekocht, wobei die anfangs intensiv gelbe Farbe bedeutend heller wurde und der Geruch nach Phenylhydrazin auftrat. Auf Wasserzusatz entstand eine milchige Trübung, dann schied sich eine halb feste Masse ab, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit dem bei 123° schmelzenden Oxim des Naphthalidmethylphenylketons identisch erwies. Bei der Analyse gaben 0.2110 g Substanz bei 735 mm und 15° C. 8.4 cm³ feuchten Stickstoff.

¹ Gaz. chim., 21, 136.

² Gaz. chim., 22, 139 und 22, 164.

³ Ebenda, 22, 183.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N$
N.....	4·51	4·41

Für diese Umsetzung dürfte die folgende Erklärung befriedigen: Die Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrates spaltet das Phenylhydrazin aus dem Hydrazon ab, dessen leichte Zersetzbarkeit constatirt worden ist, und die freigewordene Carbonylgruppe reagiert mit dem Hydroxylamin. Auch diese Reaction spricht demnach zugunsten der Hydrazonformel.

Es gelang mir jedoch nicht, durch Umlagerung aus dieser Verbindung, wie es Hamburger geglückt ist, ein isomeres Pyrazolinderivat zu erhalten, ebensowenig konnte ich eine Verbindung, welche durch Einwirkung zweier Molecüle Phenylhydrazin auf ein Molecül Keton erwartet werden durfte, darstellen, da bei Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, entweder das oben beschriebene Hydrazon, oder bei höherer Temperatur, sowie bei Versuchen ohne Lösungsmittel Producte resultierten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Naphthaliddimethylketon. Eine Lösung von 2 g Substanz in Alkohol wurden mit 2 g Phenylhydrazin versetzt und mit Eisessig angesäuert. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach drei Tagen abfiltrirt wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135 bis 140° schmolzen. Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1614 g Substanz 0·4518 g Kohlendioxyd und 0·0729 g Wasser.
- II. 0·3055 g Substanz bei 754 mm und 19° C. 8·8 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$
	I.	II.	
C.....	76·35	—	76·36
H	5·02	—	5·46
N.....	—	8·80	8·48

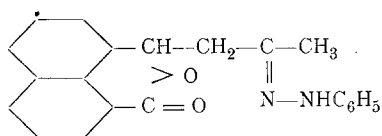
In Wasser ist der Körper so gut wie unlöslich, er wird von Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht, wenig von Äther aufgenommen. In Chloroform löst er sich leicht mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen durch braune Nuancen in kirschroth übergeht. Bei Benetzung mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz braunroth und löst sich mit gelbgrüner Farbe, ein Tropfen Eisenchloridlösung erzeugt einen Umschlag in gelblichbraun. Beim Erwärmen wird die schwefelsaure Lösung kirschroth. Kaliumbichromat erzeugt in der concentrirt schwefelsauren Lösung der Substanz eine immer dunkler werdende Rothfärbung, die schließlich in Schwarzgrün übergeht. Concentrierte Salpetersäure färbt den Körper bei der Benetzung roth und löst ihn mit braungelber Farbe, bald trübt sich die Lösung. Die gelbe, schwefelsaure Lösung wird durch ein Körnchen Kaliumnitrit dunkler. In alkoholischer Lösung gibt der Körper mit Oxydationsmitteln keine Farbreactionen. Er löst sich in concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe und spaltet beim Kochen dieser Lösung Phenylhydrazin ab, welches durch Fehling'sches Reagens nachgewiesen wurde. Diese Spaltung in das Keton und Phenylhydrazin gelingt auch bei dieser Verbindung schon durch kurzes Aufkochen mit alkoholischer Salzsäure von einem der angewandten Substanzmenge äquivalenten Säuregehalte, und auch gegen wässrige und alkoholische Lauge verhält sich die Substanz genau so wie das Hydrason des Naphthalidmethylphenylketons.

Kocht man die Substanz einige Zeit mit dem Zwei- bis Dreifachen der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung, so fällt Wasser, nachdem ein Theil des Alkohols verdunstet ist, eine Schmiere aus. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung derselben wurde ein Körper erhalten, der durch seinen Schmelzpunkt (172 bis 175°) und durch das Ergebnis einer Analyse als das Chlorhydrat des Oxims vom Naphthaliddimethylketon erkannt wurde. 0·1920 g gaben 0·0920 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5NCl$
Cl	11·80	12·18

Die Substanz verhält sich demnach genau so, wie das Naphthal'dimethylphenylketonphenylhydrazon, und muss daher als Naphthaliddimethylketonphenylhydrazon



bezeichnet werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Naphthalidmethylphenylketon. 3 g feinerriebenes Keton wurden, mit concentrirtem wässerigen Ammoniak angerührt, stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb, was darauf hinweist, dass ein Theil der Substanz als Ammoniumsalz in Lösung geht. Nach etwa viertägigem Stehen war der feinpulverige Niederschlag in feine weiße Nadeln umgewandelt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 163° schmolzen und sich als stickstoffhältig erwiesen.

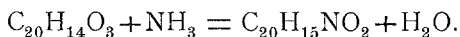
Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1755 g Substanz 0·5120 g Kohlendioxyd und 0·0815 g Wasser.
- II. 0·2896 g Substanz bei 740 mm und 18° C. 12·0 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₂₀H₁₅NO₂</u>
	I.	II.	
C	79·55	—	79·70
H	5·15	—	5·00
N	—	4·65	4·65

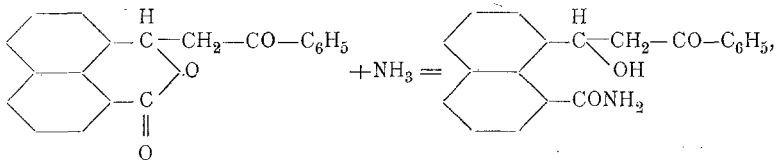
Demnach hat ein Molecül Ammoniak auf ein Molecül Keton unter Austritt eines Molecüles Wasser eingewirkt:



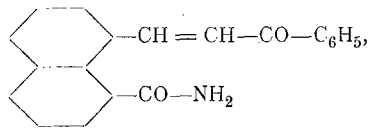
Die Substanz ist in heißem Wasser und Äther wenig löslich, dagegen wird sie von Alkohol, Eisessig und Chloroform

leicht aufgenommen, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die Flüssigkeit wird allmählich roth mit gelbem Stich, Wasser fällt grünlichgelbe Flocken aus.

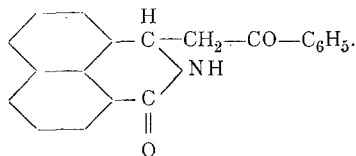
Wollte man die Structur des Reactionsproductes von Ammoniak auf Naphthalidmethylphenylketon aus den Regeln ableiten, welche vor kurzem H. Meyer¹ für die Reaction zwischen Ammoniak und Lactonen auf Grund einer kritischen Sichtung der in der Literatur zerstreuten Einzelbeobachtungen aufgestellt hat, so könnte man der Substanz die Formel eines Oxysäureamids zusprechen, was mit ihrer Zusammensetzung nicht in Übereinstimmung wäre. Diese widerspricht aber doch nicht den eben citierten Regeln, denn alle Verbindungen, welche durch Condensation von Aldehydosäuren mit Ketonen dargestellt worden sind, spalten, sobald der Lactonring geöffnet wird, die alkoholische Hydroxylgruppe unter Bildung einer doppelten Bindung ab, die so entstehende ungesättigte Säure lagert sich aber, wenn sie aus ihren Salzen freigemacht wird, in die lactonartige Pseudosäure um. Ähnlich könnte man sich den Vorgang auch hier vorstellen, etwa nach folgendem Schema:



das Oxysäureamid spaltet sofort Wasser ab,



und das ungesättigte Amid lagert sich um in Phenacylnaphthalimidin:



¹ Monatshefte für Chemie, 20, 717.

Dass diese letztere Umlagerung wirklich stattfindet, dafür spricht vor allem die weiße Farbe des Ammoniakderivates, denn alle bisher in dieser Körperklasse beobachteten Verbindungen, welche die Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ enthalten, sind gelb gefärbt.

Umlagerung des Phenacylnaphthalimidins. Eine alkoholische Lösung des Imidins, welche eine der angewandten Substanz äquivalente Menge Salzsäure enthält, nimmt beim Kochen zuerst eine gelbe, dann eine blaugrüne Farbe an. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Reaktionsgemische glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 212° ab; dieselbe Umwandlung erfolgt auch schon beim Kochen mit wässriger Salzsäure. Andererseits entsteht der nämliche Körper, wenn das Imidin mit etwa zehnpromentiger Kalilauge unter Zusatz von so viel Alkohol, als zur Lösung der Substanz erforderlich ist, wenige Minuten gekocht wird. Die Reaction geht unter partieller Zersetzung der Substanz vor sich, denn es ist deutlich Geruch nach Acetophenon bemerkbar, welches auch durch die Darstellung seines bei 105° schmelzenden Hydrazons nachgewiesen wurde. Die von den Nadeln abfiltrirte, gelb bis rothbraun gefärbte Flüssigkeit schied beim Ansäuern eine citronengelbe, amorphe, stickstoffhaltige Masse ab, die bisher noch nicht in einem zur Analyse verwendbaren Zustande erhalten worden ist. Dieser Körper ist in Alkalien leicht löslich und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf.

Dass die beiden auf verschiedenem Wege bereiteten, bei 212° schmelzenden Präparate identisch sind, geht aus dem Umstande hervor, dass ein Gemenge beider auch scharf bei 212° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, ohne dass der Schmelzpunkt eine Veränderung erfahren hätte.

- I. 0·1538 g Substanz gaben 0·4503 g Kohlendioxyd und 0·0730 g Wasser.
- II. 0·2631 g Substanz gaben bei 20° C. und 750 mm $11\cdot4\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_2$
	I.	II.	
C	79·80	—	79·73
H	5·27	—	4·98
N	—	4·89	4·65

Die Substanz ist daher isomer oder polymer mit jener, aus der sie entstanden ist.

Die nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergibt, dass die beiden Verbindungen dasselbe Moleculargewicht besitzen.

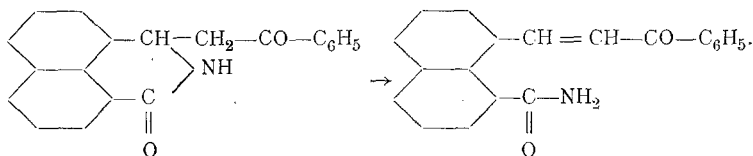
Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{20}H_{15}NO_2$
18·7	0·1520	0·23	248	301
18·7	0·2800	0·43	245	—

Die Substanz ist in Alkohol und Benzol, selbst in der Wärme, sehr schwer löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit prachtvoll carminrother Farbe gelöst, die namentlich in dünnen Schichten einen violetten Stich hat, wodurch sie sich von der Lösung des isomeren Körpers in concentrirter Schwefelsäure unterscheidet. Durch Wasser werden aus dieser Lösung tiefgelbe Flocken gefällt.

Wird der gelbe Körper anhaltend mit Kalilauge gekocht, so wird er vollständig zersetzt, es wird Acetophenon abgespalten und die oben erwähnte, aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern erhaltene gelbe Substanz gebildet.

Über die Structur der dem Imidin isomeren gelben Verbindung kann ich mich vorläufig nicht mit Bestimmtheit aussprechen, doch spricht die gelbe Farbe und die verhältnismäßig leicht erfolgende Abspaltung von Acetophenon dafür, dass die Atomgruppe $-CH=CH-CO-$ in derselben enthalten ist, und man wäre dann geneigt, anzunehmen, dass dieselbe sich zu

dem Imidin verhält, wie die Säure zur Pseudosäure, welche Beziehung in folgender Structurformel zum Ausdruck käme:



Doch sprechen auch manche Umstände gegen diese Auffassung, vor allem die Beständigkeit der gelben Verbindung, insoferne es weder durch Alkalien, noch durch Säuren gelingt, Ammoniak abzuspalten, ferner die Unwahrscheinlichkeit einer derartigen Ringöffnung. Es wird weiterer, eingehender Untersuchungen bedürfen, um die Frage ins Klare zu stellen.

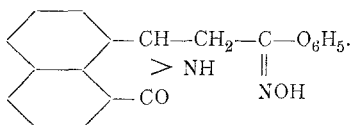
Phenacylnaphthalimidinoxim. Man erhält dieses Oxim leicht, wenn man Phenacylnaphthalimidin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat drei Tage sich selbst überlässt. Nach Verdünnen des Gemenges mit Wasser und Verdampfen eines Theiles des vorhandenen Alkohols scheidet sich ein krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes Pulver ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, unter dem Mikroskope anscheinend rhomboedrische Krystalle vom Schmelzpunkt 208° lieferte.

0.1412 g Substanz gaben bei 732 mm und 15° C. 11.4 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₂
N	9.12	8.9

In Wasser ist die Substanz so gut wie gar nicht, in Alkohol auch beim Erwärmen nur schwer löslich. Ebenso wie das bei 123° schmelzende Oxim des Naphthalidmethylphenylketons, spaltet auch diese Substanz beim Kochen mit Salzsäure die Oximgruppe leicht ab; als Structurformel dieser Verbindung wird man also folgende anzunehmen haben:



Versuche, denselben Körper, ausgehend vom Naphthalid-methylphenylketoxim, durch Einwirkung von Ammoniak darzustellen, hatten keinen Erfolg. Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch im Druckrohr bei 100° , wurden vergeblich in Anwendung gebracht. Während in der Kälte ein kleiner Theil der Substanz mit gelber Farbe unter Salzbildung in Lösung gieng und auf Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden konnte, wurde der größte Theil unverändert zurückgewonnen. Aus dem in der Wärme gebildeten schmierigen Reactionsproducte konnte keine reine Substanz isoliert werden.

Naphthaliddimethylketon. 2 g Substanz wurden mit concentrirtem, wässerigen Ammoniak angerührt, wobei zunächst ein großer Theil unter Salzbildung mit gelber Farbe in Lösung gieng. Nach längerem Stehen schieden sich weiße Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 142° schmolzen.

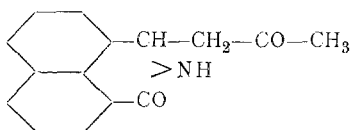
- I. 0·1765 g Substanz gaben 0·4870 g Kohlendioxyd und 0·0895 g Wasser.
 II. 0·1910 g Substanz gaben bei 750 mm und 17° C. $10\cdot0\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
	I.	II.	
C.....	75·26	—	75·31
H.....	5·63	—	5·44
N.....	—	5·99	5·86

Die Substanz ist in kaltem Wasser kaum, ziemlich gut in heißem Wasser löslich und wird von Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, schwer von Äther aufgenommen. Concentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

Aus denselben Gründen, welche bei der Auffassung des weißen Einwirkungsproductes von Ammoniak auf Naphthalid-methylphenylketon als Phenacylnaphthalimidin maßgebend waren, ist dieser Körper als Acetonylnaphthalimidin zu bezeichnen:



Die Umlagerung dieser Verbindung verläuft nicht so glatt, wie bei dem entsprechenden Ammoniakderivate des Naphthalidmethylphenylketons. Schon sehr verdünnte Salzsäure verschmiert die Substanz zu einer braunen Masse. Nach dem Kochen des Körpers mit verdünnter alkoholischer oder wässriger Kalilauge schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus der gelb bis braun gefärbten Lösung ab, die aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigten (gewöhnlich um 130°). Nach öfterem Umkrystallisieren aus Aceton und Alkohol, in welchen Lösungsmitteln die Substanz leicht löslich ist, wurde wieder der Schmelzpunkt des Acetonylnaphthalimidins (142°) erreicht, nur war das Präparat schwach gelb gefärbt und gieng in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe in Lösung. Die Analyse lieferte keine brauchbaren Zahlen. Auch das Acetonylnaphthalimidin zersetzt sich schon bei kurzem Kochen mit Alkali theilweise in Aceton und einen in Alkalien leicht löslichen, gelben, amorphen Körper.

Acetonylnaphthalimidinoxim erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von Acetonylnaphthalimidin mit Hydroxylaminchlorhydrat in Reaction bringt. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich beim Verdünnen mit Wasser aus der Lösung ein Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopische, glitzernde Prismen von weißer Farbe bildete und bei 233° schmolz.

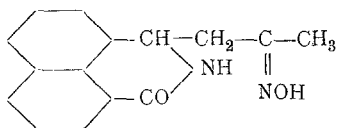
0·2141 g Substanz gaben bei 743 mm und 14° C. 20·2 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N ₂
N	10·86	11·02

Die in Wasser kaum, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht lösliche Substanz spaltet

mit Salzsäure die Oximgruppe ab und ist als Acetonynaphthalimidinoxim aufzufassen:



Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, der angenehmen Pflicht nachzukommen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Guido Goldschmidt, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten durch Rath und That unterstützte, sowie der löblichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für die mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit verliehene Subvention meinen besten Dank auszusprechen.
