

anzusehen sind, sehe ich mich doch genöthigt, die Ergebnisse derselben zusammenzufassen, da ich wegen privater Verhältnisse das Arbeiten im Laboratorium zu unterbrechen genöthigt bin.

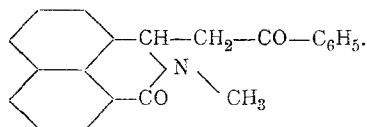
Was das weiße Isomere betrifft, so sprechen eine Reihe von Thatsachen dafür, dass wir es wirklich mit einem Imid zu thun haben, wie es die obige Formel zum Ausdrucke bringt. Ebenso wie mit Ammoniak tritt nämlich auch beim Schütteln des feinzerriebenen Naphthalidmethylphenylketons mit einer bei 0° gesättigten, wässerigen Methylaminlösung nach kurzer Zeit eine Reaction ein, die an dem Erstarren der Masse zu erkennen ist. Nach dreitägigem Stehen wurden aus dem Reactionsgemische nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50procentigem Alkohol schöne weiße Nadeln (Schmelzpunkt 95 bis 100°) erhalten. Während die Substanz von Wasser nur schwer aufgenommen wird, ist sie in organischen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, schon bei Zimmertemperatur leicht löslich.

0·3859 g lieferten bei der Bestimmung des Methyls am Stickstoff nach Herzig und Meyer 0·2724 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N
CH ₃	4·52	4·76

Wir können diese Substanz als das am Stickstoff methylierte Phenacylnaphthalimidin ansprechen:



Die Versuche, denselben Körper durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenacylnaphthalimidin im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur zu erhalten, führten nicht zum Ziele, jedoch fand dabei, ob nun zu der methylalkoholischen

Lösung der Substanz Jodmethyl und Alkali oder nur Jodmethyl zugesetzt wurde, stets eine Umlagerung in das gelbe Isomere statt.

Das Methylphenacylnaphthalimidin ist gegen Lauge und alkoholische Salzsäure auch bei Kochhitze beständig und wandelt sich nicht in ein gelbes Isomeres um; es gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat kein Acetylproduct, sondern es scheidet sich aus der gelb bis braun gewordenen Lösung beim Eingießen in Wasser die unveränderte Substanz aus.

Das Phenacylnaphthalimidin selbst hingegen wird durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, und durch Umkrystallisieren der durch Wasserzusatz ausgeschiedenen Substanz aus Alkohol werden schöne weiße Nadeln (Schmelzpunkt 145°) erhalten, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind.

I. 0·3284 g wurden mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr bei 100° zersetzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Essigsäure mit Wasserdämpfen abdestilliert. Zur Neutralisation des Destillates waren 9·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge nöthig.

II. 0·2950 g lieferten bei 730 mm und 19° C. 11·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3N$
C_2H_3O	11·92	12·53
N	4·27	4·08

Aus der Thatsache, dass das Phenacylnaphthalimidin ein Acetylderivat liefert, während sein am Stickstoff methyliertes Homologes gegen Essigsäureanhydrid indifferent ist, ist der Schluss gestattet, dass im ersteren der Stickstoff secundär gebunden ist, während das letztere keinen verfügbaren Wasserstoff am Stickstoff besitzt.

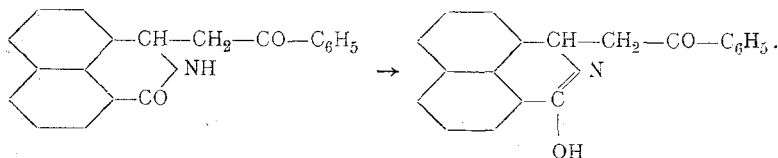
Die Beständigkeit des Methylphenacylnaphthalimidins gegen alkoholische Salzsäure und Lauge im Gegensatze zu dem Phenacylnaphthalimidin weist daher dem am Stickstoffe

befindlichen Wasserstoff des letzteren eine gewisse Bedeutung bei der Umlagerung in das gelbe Isomere zu. Während die Vermuthung, den weißen Körper als secundär anzusprechen, sich so bestätigt hat, dürfte der Stickstoff des gelben Isomeren tertiär sein.

Dafür spricht auch der Umstand, dass Einwirkung von salpetriger Säure weder auf die in Äther oder Eisessig gelöste, noch auf die in Wasser suspendierte Substanz stattfindet, dieselbe vielmehr unverändert bleibt. In concentrirter Schwefelsäure wurde die Substanz verschmiert.

Eine weitere Thatsache, die sich gegen die Annahme der Structur eines Amids geltend machen lässt, ist die Unmöglichkeit, die Acetylgruppe einzuführen und den Hofmann'schen Abbau mit Bromlauge vorzunehmen. In letzterem Falle wird ein Theil der Substanz unter Einfluss des Alkalis zersetzt.

Um aber ein entscheidendes Urtheil über die Constitution zu fällen, reichen die Versuche keineswegs aus. Ein Versuch, die Umlagerung des Phenacylnaphthalimidins in sein gelbes Isomere durch die Annahme einer Erweiterung des vorhandenen sechsgliedrigen Ringes zu einem siebengliedrigen zu erklären, würde mit der Thatsache, dass die reine Substanz beim Kochen mit zehncprocentigem Alkali Acetophenon abspaltet, in Widerspruch stehen. Nicht ganz von der Hand zu weisen ist vielleicht die Annahme, dass das gelbe Isomere sich zu dem Phenacylnaphthalimidin verhält wie ein Lactam zu dem Lactim und dass also der Übergang in einem Platzwechsel des am Stickstoffe befindlichen Wasserstoffatoms besteht; doch soll diese Möglichkeit nur mit der allergrößten Reserve ausgesprochen werden:



Damit wäre vereinbar, dass sich die Substanz nicht acetylieren lässt; denn wie z. B. Kudernatsch¹ bei seinem Dioxy-

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 620 (1897).

pyridin oder Diamant¹ beim Trioxychinolin constatirt hat, bleibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid die α -Hydroxylgruppe intact, und in Übereinstimmung hiemit konnten La Coste und Fr. Valeur² mit Acetylchlorid auch nur ein Monoacetyl- α -Dioxychinolin darstellen.

Einwirkung von Methyl-*n*-butylketon auf Naphthalaldehydsäure.

Analog dem Phenacylnaphthalimidin habe ich durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigen Ammoniak auf Naphthalidimethylketon ein Acetonylnaphthalimidin erhalten, dessen alkoholische Lösung sich zwar bei Kochhitze auf Zusatz von Alkalien oder Säuren gelb färbt, ohne dass jedoch ein Umlagerungsproduct isolirt werden konnte. Die aus der Lösung nach Eindunsten derselben krystallisierende Substanz zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt. Da es von Interesse ist, die Einwirkung von Ammoniak auf Condensationsproducte der Naphthalaldehydsäure mit anderen Ketonen zu studieren, habe ich zunächst die Säure mit Methyl-*n*-butylketon in Reaction gebracht und lasse nun die Beschreibung des so erhaltenen Naphthalidmethylbutylketons folgen. Die weitere Untersuchung dieses neuen Condensationsproductes ist mir leider nicht mehr möglich.

5 g Säure wurden mit 500 g Wasser und 20 cm³ zehncprocentiger Natronlauge in Lösung gebracht und nach Zusatz von 3 g Keton 36 Stunden auf 40 bis 45° erwärmt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit entsteht zunächst eine milchige Emulsion, worauf sich eine bald erstarrende, braune Schmiere abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren derselben aus verdünntem Alkohol werden weiße Nadeln (Schmelzpunkt 75°) erhalten. Letztere werden von Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht, von Wasser aber auch beim Erwärmen nur schwer aufgenommen.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 770 (1895).

² Ber., 20, 1822 (1887).

0·2013 g lieferten 0·5617 g Kohlendioxyd und 0·1180 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$
C.....	76·10	76·59
H.....	6·51	6·36

Das Naphthalidmethylnormalbutylketon ist in Laugen, selbst beim Erwärmen, wobei Methylbutylketon abgespalten wird, nur langsam löslich und zeigt dementsprechend bei der Titration auffallende Neutralisationsverzögerungen.

- I. 0·2625 g wurden in 40 cm^3 Äthylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 9·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge (= 0·05152 g KOH).
- II. 0·1452 g wurden in 20 cm^3 Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 4·9 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge (= 0·02744 g KOH).
- III. 0·1803 g wurden in einer Mischung von 20 cm^3 Methylalkohol und 20 cm^3 Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur titriert. Gebraucht wurden 6·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge (= 0·03472 g KOH).

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3$
	I.	II.	III.	
Moleculargewicht	285	296	290	282

In allen drei Fällen machte sich gleich anfangs ein mehrere Secunden dauernde Verzögerung der Entfärbung (als Indicator diente Phenolphthaleïn) bemerkbar. Gegen Schluss der Reaction hielt die Rothfärbung einige Minuten an. Die neutralisierte Lösung hat eine kaum merkliche gelbe Färbung.