

Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Methyl-*m*-tolylketon, Pinakolin und Acenaphtenon

von

stud. phil. **Siegfried Wiechowski.**

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

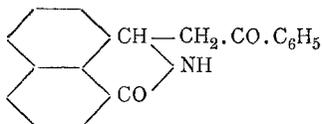
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Vor einigen Jahren hat Zink¹ die Naphtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse von Alkalien zur Kondensation gebracht. Das durch Säuren aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzte Kondensationsprodukt, welches sich anfangs ölig abscheidet, erleidet in kurzer Zeit eine Umlagerung, wobei es als kristallinische Masse erstarrt, wie dies bisher in allen analogen Fällen beobachtet worden ist. In dieser Form ist das betreffende Kondensationsprodukt als Derivat der laktonartigen Pseudoform der Naphtalaldehydsäure aufzufassen, denn Goldschmiedt² und seine Schüler haben klargelegt, daß sich die primären Kondensationsprodukte der Aldehydosäuren mit Ketonen, sobald sie aus alkalischer Lösung durch Säuren zur Ausscheidung gebracht werden, alsbald in die laktonartige Pseudoform umlagern. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese Kondensationsprodukte erhielt Zink weiß gefärbte Ammoniakderivate, welche mit Hydroxylamin Oxime geben; auf Grund des Verhaltens dieser Verbindungen konnte ihnen eine imidinartige Struktur zugeschrieben werden.

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 813 (1901).

² Monatshefte für Chemie, XII, 49 (1891); XIII, 663 (1892); XIX, 427 (1898); XX, 698 (1899); XXII, 813 (1901); XXII, 986 (1901).

Das Phenacylnaphtalimidin Zink's



lagert sich beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Säuren oder Alkalien in ein zitronengelb gefärbtes isomeres Produkt um. Bei dem Acetonylnaphtalimidin trat bei der gleichen Behandlung wohl intensive Gelbfärbung der Lösung auf, doch konnte das dem Phenacylderivat analoge gelbe Produkt nicht isoliert werden.

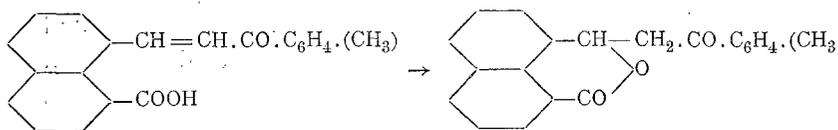
Das am Stickstoff methylierte Phenacylnaphtalimidin bleibt im Gegensatz zu dem Phenacylnaphtalimidin selbst bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure und Lauge unverändert. Zink folgert daraus, daß das Stickstoffatom des weißen Körpers ein sekundär gebundenes ist und daß der mit demselben isomere gelbe Körper tertiären Stickstoff enthalten dürfte. Immerhin war die Konstitution der gelben Verbindung noch nicht genügend sichergestellt, weshalb A. Luksch¹ außer den bisher im hiesigen Laboratorium dargestellten Kondensationsprodukten von Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Ketonen eine Reihe neuer solcher Verbindungen bereitete und mit Ammoniak reagieren ließ. Er kam zu dem Resultat, daß von den zahlreichen untersuchten Substanzen nur das Mekoninmethylisopropylketon überhaupt ein Ammoniakderivat liefert; der entstehende Körper ist jedoch nicht, analog den von Zink dargestellten Verbindungen, ein Imidin, sondern er enthält ein Molekül Wasser mehr, weshalb ihm die Formel eines Oxysäureamids zukommt. Da sich hiernach die Derivate der Opiansäure und Phtalaldehydsäure für die Lösung der Aufgabe nicht geeignet erwiesen haben, beauftragte mich Herr Prof. Goldschmiedt, wieder zur Naphtalaldehydsäure zurückzukehren und dieselbe noch mit einigen Ketonen in Kondensation zu bringen, in der Hoffnung, daß die erhaltenen Kondensationsprodukte mit Ammoniak besser in Reaktion zu

¹ Monatshefte für Chemie, XXV, 1051 (1904).

bringen sein würden und auf diese Weise ein eingehenderes Studium dieser Verbindungen möglich sein werde. Ich habe die Kondensationsprodukte des Methyl-*m*-tolylketons, Pinakolins und Acenaphtenons dargestellt. Leider sind aber auch hier die Verhältnisse in Rücksicht auf Ausbeute und glatten Verlauf der Reaktion nicht günstig, so daß es nicht möglich gewesen ist, die Frage nach der Konstitution der gelben stickstoffhaltigen Körper der Erkenntnis näher zu bringen. Ich muß mich daher darauf beschränken, die neu dargestellten Verbindungen zu beschreiben.

Kondensation mit Methyl-*m*-tolylketon.

14 g Naphtalaldehydsäure wurden in 1000 cm^3 Wasser unter Zusatz von 28 cm^3 einer 12 prozentigen Natronlauge gelöst, 11.2 g Methyltolylketon hinzugefügt und bei 38° C. durch 48 bis 72 Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Die behufs Entfernung des an der Reaktion unbeteiligt gebliebenen Ketons mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; es entstand zunächst, wie bei den analogen Kondensationen immer beobachtet werden konnte, eine milchige Trübung, aus der sich bald größere, gelb gefärbte Öltropfen abschieden. In dieser Form liegt, als primäres Kondensationsprodukt, erfahrungsgemäß eine ungesättigte freie Säure vor, welche aber in kurzer Zeit, im vorliegenden Falle in wenigen Minuten, sich in die farblose kristallisierte Pseudosäure umlagert, was durch häufiges Umrühren beschleunigt werden kann:



Der Niederschlag besteht, wie sich deutlich erkennen läßt, aus zwei Substanzen: dem Kondensationsprodukt und unangegriffener Naphtalaldehydsäure, welche letztere durch Behandlung mit Sodälösung leicht entfernt werden kann.

Aus der Sodalösung kann die Aldehydsäure durch Ansäuern, aus dem Ätherauszuge das Keton durch Destillation des Äthers zurückgewonnen werden. Da ich von 14 g Naphtalaldehydsäure 9 g zurückerhielt, gingen 5 g in Reaktion. Diese 5 g Säure gaben mit der entsprechenden Menge Methylmetatolylketon 7 g Kondensationsprodukt, also 88·6% der theoretischen Ausbeute.

Das des öfteren aus Alkohol umkristallisierte Kondensationsprodukt schmilzt bei 118 bis 120°. Es ist leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Eisessig, Benzol und Chloroform; in Äther löst es sich sehr schwer. Von Kalilauge wird es nur allmählich zu weingelber Lösung aufgenommen. Beim Kochen dieser Lösung zersetzt sich das Kondensationsprodukt unter Auftreten des Geruches nach Methyl-*m*-tolylketon. Ein ähnliches Verhalten zeigt eine Lösung des Kondensationsproduktes in Natriumcarbonat.

0·1590 g Substanz gaben 0·4645 g CO₂ und 0·0756 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ O ₃
C	79·67	79·75
H	5·28	5·06

Oxim. 2·8 g fein zerriebenes Kondensationsprodukt wurden in 300 cm³ Alkohol (96%) mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gemischt und unter Schütteln durch eine Woche hindurch stehen gelassen. Es blieb anfangs eine erhebliche Menge des Kondensationsproduktes im Alkohol ungelöst; im Laufe der Zeit aber ging immer mehr und mehr in Lösung, so daß ich daran das Fortschreiten der Reaktion beobachten konnte. Schließlich war alles in Lösung gegangen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwerer, kristallinischer, weißer Niederschlag ab, welcher den Schmelzpunkt 163° zeigt. Durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum gewann ich neue Mengen des Körpers, dessen Schmelzpunkt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 163° bleibt. Beim allmählichen Erkalten einer heißgesättigten alkoholischen Lösung

Beim Kochen der wässerigen Lösung dieser Verbindung geht dieselbe in eine mit der gelben isomere weiße Verbindung über. Fulda¹ stellte später auf Grund des Ergebnisses von Titrierversuchen fest, daß diese beiden Verbindungen zueinander in demselben Verhältnisse stehen wie die freie Säure zur Pseudosäure. Die gelbe Verbindung ist glatt titrierbar, reagiert in wässeriger Lösung sauer und könnte wohl als Isoxazolinderivat betrachtet werden, die, mit der gelben isomere, weiße Substanz zeigt zeitliche Neutralisationsphänomene und ist als Oxim der Pseudoform des Kondensationsproduktes aufzufassen.

Es wurde nun versucht, durch Anwendung einer alkalischen Lösung das Oxim mit freier Carboxylgruppe, beziehungsweise das daraus eventuell entstehende Isoxazolinderivat des primären Kondensationsproduktes darzustellen. Zu einer alkoholischen Lösung von 5 g Kondensationsprodukt fügte ich 1 g in wenig Wasser aufgenommenes Hydroxylamin und 25 cm³ 8% Natronlauge. Das freie alkoholische Hydroxylamin wurde nach der Vorschrift von Volhard² bereitet. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte hatte die Flüssigkeit eine rubinrote Färbung angenommen und gelbe Kristalle ausgeschieden. Ich trennte diese von der Flüssigkeit. Das rubinrote Filtrat säuerte ich mit Salzsäure an. Die rote Farbe verschwand und die Flüssigkeit färbte sich gelb. Nun verdünnte ich stark mit Wasser und es trat eine milchige Trübung auf, welche sich nach längerem Rühren mit dem Glasstabe zu einer plastischen, verschmierten Masse zusammenballte. Diese Masse ist äußerst leicht in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Pyridin und Eisessig löslich. Nur aus letzterem aber scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag aus, aus allen andern Lösungsmitteln erhielt ich nur Schmierer. Diese aus Eisessig erhaltenen Kristalle schmelzen unter Zersetzung bei 235°. Bei verschiedenen Konzentrationen, bei gewöhnlicher Temperatur und auch unter Kühlung angestellte Versuche, diese Verbindung in größerer Menge darzustellen, führten zu keinem Resultat. Die vorhandene geringe Substanzmenge reichte nur zur Schmelz-

¹ Monatshefte für Chemie, XX, 698 (1899).

² Ann., 253, 206 (1889).

punktsbestimmung und zum qualitativen Nachweise von Stickstoff aus. Die gelben Kristalle, welche sich anfangs ausgeschieden hatten, dürften das Natriumsalz des erwarteten Oxims oder wahrscheinlicher jenes des Oxaminooximanhydrides des Naphtalidmethyltolylketons sein, da Zink bei durchaus gleicher Behandlung des niederen Homologen meiner Verbindung die Bildung eines Körpers von solcher Struktur nachgewiesen hat. Wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz konnte nur eine Natriumbestimmung ausgeführt werden, die aber die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Fällen nicht gestattet.

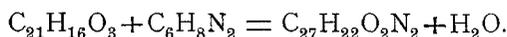
Phenylhydrazon. 3 g Kondensationsprodukt wurden in heißem Alkohol gelöst, 1.5 g Phenylhydrazin hinzugefügt, mit Eisessig angesäuert und etwa 1 Stunde lang erwärmt. Beim Erkalten erfolgte Ausscheidung beträchtlicher Mengen hellgelber kleiner Kriställchen, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 152 bis 155° schmolzen. Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel miteinander am Wasserbad erwärmt. Das Hydrazon ist in kaltem Alkohol und Äther beinahe unlöslich, in heißem Alkohol, mit gelber Farbe, schwer löslich. Chloroform nimmt bereits in der Kälte viel mit gelber Farbe auf. Heißer Eisessig ist auch ein gutes Lösungsmittel.

0.2166 g Substanz lieferten 14.2 cm^3 Stickstoff bei 19° und 728 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_2N_2$
N	7.23	6.9

Die Reaktion erfolgt daher nach der Gleichung:



In Natriumcarbonat ist die Verbindung unlöslich, desgleichen in wässrigem Alkali. Konzentrierte Salzsäure spaltet Phenylhydrazin ab, was durch die Reduktion Fehling'scher

Lösung konstatiert wurde. Die Abspaltung gelingt auch beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe. Kaliumbichromat ruft in dieser Lösung eine dunklere Färbung hervor.

Zink erhielt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Naphtalidmethylphenylketon ein Hydrazon, welches dieselben Eigenschaften aufweist; man kann daher beiden eine gleiche Struktur zuteilen, und zwar die eines normalen Hydrazons, obwohl sich auch einige Verschiedenheiten im Verhalten ergeben haben. Das Naphtalidmethylphenylhydrazon Zink's geht beim Kochen mit alkoholischem Alkali in Lösung; wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der Alkohol abgedunstet, so bleibt die Substanz gelöst. Hierin unterscheidet sich mein Körper, indem er sich zwar in alkoholischem Kali löst, beim Abdunsten des Alkohols jedoch wieder herausfällt. Auch darin unterscheidet sich meine Verbindung von dem analogen Körper Zink's, daß letzterer durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat leicht in das Oxim übergeführt wird, was in meinem Falle nicht gelingt.

Bekanntlich haben Hemmelmayer¹ und Hamburger² durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Mekoninmethylphenylketon respektive Phtalidmethylphenylketon Dihydrzone erhalten. Eine solche Dihydrzonbildung konnte weder Zink beim Naphtalidmethylphenylketon noch ich beim Naphtalidmethyltolylketon beobachten. Hierin zeigt sich ein Unterschied bei den Derivaten der Phtalaldehydsäure und denen der Naphtalaldehydsäure. Auch die Bildung eines isomeren Pyrazolinderivates aus dem Hydrazon, welche Hamburger beim Phtalidmethylphenylketon erzielte, konnte bei den Kondensationsprodukten der Naphtalaldehydsäure nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Naphtalidmethyltolylketon.

8 g Kondensationsprodukt wurden fein zerrieben und in 200 *cm*³ konzentrierter Ammoniaklösung suspendiert. Nachdem ich noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang unter Kühlung trockenes Ammoniak

¹ Monatshefte für Chemie, XIII, 663 (1892); XIV, 390 (1893).

² Monatshefte für Chemie, XIX, 427 (1898).

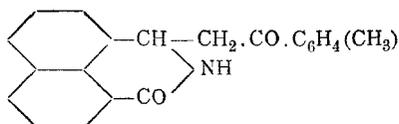
eingeleitet hatte, ließ ich diese Suspension durch 6 bis 8 Tage auf der Maschine durchschütteln. Der Niederschlag erscheint äußerlich verändert, indem an Stelle des Pulvers Nadeln getreten sind, die Flüssigkeit ist gelblich gefärbt, da ein geringer Teil der Säure als Ammoniaksalz in Lösung geht. Es wird abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Um das Ammoniakderivat von dem unverändert gebliebenen Teil des Kondensationsproduktes zu trennen, schüttelte ich eine Zeit lang mit kaltem Alkohol. Das Ammoniakderivat, das in kaltem Alkohol bedeutend leichter löslich ist als das Naphtalidmethyltolylketon, gewann ich beim Verdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur in sehr feinen weißen Nadeln. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 152 bis 154°. Die Ausbeute ist viel schlechter als bei dem analogen Ammoniakderivat Zink's, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte. In Kalilauge ist die Verbindung unlöslich; beim Kochen aber tritt Zersetzung ein, indem der Geruch des Methyltolylketons auftritt; Ammoniakentwicklung findet hiebei nicht statt. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelber Farbe.

- I. 0·1429 g Substanz gaben 0·4179 g CO₂ und 0·073 g H₂O
 II. 0·1379 g Substanz lieferten 5·6 cm³ N bei 18° C. und 740 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ O ₂ N
	I.	II.	
C	79·77	—	80·00
H	5·75	—	5·4
N	—	4·56	4·44

Der Substanz kommt in Analogie mit dem Körper Zink's die Struktur



zu.

Zink führt nun das analoge weiße Ammoniakderivat des Naphtalidmethylphenylketons durch Erwärmen mit Salzsäure oder Lauge in alkoholischer Lösung, in eine gelbe, mit dem weißen Körper isomere Verbindung über. Bei der Ammoniakverbindung des Naphtalidmethyltolylketons wird durch Salzsäure eine Umwandlung nur in sehr geringem Maße hervorgerufen, während eine solche beim kurzen Erwärmen mit Kalilauge schnell, aber unter partieller Zersetzung eintritt. Die Ausbeute ist sehr gering und die Reindarstellung deshalb sehr erschwert. Die Umwandlung der weißen Ammoniakverbindung in die isomere gelbe findet, wie ich beobachtet habe, bereits, wenn auch in geringem Maß, bei Einwirkung des Sonnenlichtes statt. Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure ruft die gleiche schöne karminrote Färbung hervor, welche Zink bei seinem analogen Produkt beobachtet hätte.

Das gelbe isomere Derivat des *m*-Methylphenacylnaphtalimidins schmilzt bei 234° unter teilweiser Zersetzung. In Kalilauge ist die Verbindung unlöslich; durch Kochen mit diesem Reagens wird sie jedoch zersetzt, wie auch durch Kochen mit Salzsäure. Dieselbe läßt sich nach keiner Verseifungsmethode, auch nicht nach Bouveault, mit salpetriger Säure verseifen. Versuche, die Verbindung zu oxydieren und auch zu reduzieren nach verschiedenen Methoden und bei variierten Versuchsbedingungen führten zu keinem greifbaren Reaktionsprodukt. Da das Studium dieses Umlagerungsproduktes des Imidins wegen der geringen Ausbeute und wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung nicht fortgesetzt werden konnte, stellte ich noch einige andere Kondensationsprodukte der Naphtalaldehydsäure dar, in der Hoffnung, bei einem oder dem andern der zu erwartenden Ammoniakderivate größere Ausbeuten zu erzielen.

Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Pinakolin.

10 g Naphtalaldehydsäure wurden unter Zusatz von 50 *cm*³ 12% igen Natronlauge in 500 *cm*³ Wasser gelöst, mit 5 g Pinakolin versetzt und bei 45 bis 50° drei Tage unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen. Hierauf versetzte ich die klare gelbrote Flüssigkeit mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Salzsäure. Es trat eine gelblichweiße milchige Trübung

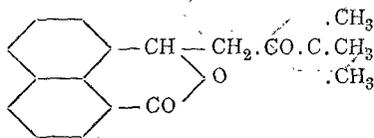
auf; an der Oberfläche schwamm ein gelbliches Öl, welches durch Rühren zum Erstarren gebracht wurde. Schließlich bestand der Niederschlag aus einem schweren, ein wenig verschmierten kristallinischen Körper und aus weißen Flocken der nicht in Reaktion gegangenen Aldehydsäure. Diesen ganzen Niederschlag digerierte ich durch längere Zeit mit 10% Soda-lösung, wobei die Naphthalaldehydsäure in Lösung ging. Der Rückstand wurde in Alkohol bei Siedehitze in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich sehr schöne schwere Kristalle aus, welche, nach mehrmaligem Umkristallisieren, konstant bei 113 bis 114° schmolzen. In Wasser und Äther ist das Kondensationsprodukt unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform nimmt bereits in der Kälte viel von dem Körper auf. In Alkalien ist er unlöslich, beim Kochen mit denselben tritt vollständige Zersetzung ein. Die Ausbeute beträgt 29% der theoretischen; die nicht in Reaktion gegangene Aldehydsäure gewinnt man zurück.

0·2234 g Substanz gaben 0·626 g CO₂ und 0·1339 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₃
C	76·42	76·59
H	6·65	6·38

Die Reaktion hat demnach den üblichen Verlauf genommen und die Strukturformel dieses Körpers ist:



Oxim, 2 g des Kondensationsproduktes wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 0·8 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser versetzt und 6 Tage hindurch stehen gelassen. Beim Einengen im Vakuum schieden sich Kristalle aus, welche den Schmelzpunkt 113 bis 114°

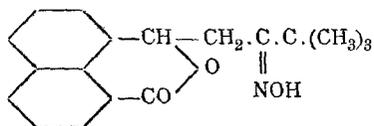
zeigten, sich also als unverändertes Kondensationsprodukt erwiesen. Da ich auf diesem Wege, bei gewöhnlicher Temperatur, zu keiner Oximbildung gelangen konnte, versetzte ich mit mehr Alkohol, fügte noch 0·8 g Hydroxylaminchlorhydrat zu und erwärmte 1 bis 2 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle hatten den Schmelzpunkt 183 bis 185°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren stieg er auf 187 bis 189° und blieb dann konstant. In Alkalien ist das Oxim unlöslich. In Wasser löst es sich nicht, dagegen leicht in Alkohol und Chloroform.

0·1593 g Substanz gaben 7·2 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und 747 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$
N	5·05	4·71

Die Darstellung dieses Oxims in saurer Lösung sowie der Umstand, daß dasselbe sich in Alkalien nicht löst, gestatten den Schluß, daß hier das Oxim der Pseudosäure vorliegt. Dementsprechend spaltet kochende Salzsäure Hydroxylamin ab, was durch die Reduktion Fehling'scher Lösung nachweisbar ist. Man kann dieser Verbindung deshalb die dem Naphtalidmethyltolylketoxim analoge laktonartige Struktur:



zuschreiben.

Einwirkung von Ammoniak auf Naphtalidpinakolin.

Das fein gepulverte Kondensationsprodukt wurde in konzentrierter wässriger Ammoniaklösung suspendiert. Nachdem ich noch unter Kühlung trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet hatte, ließ ich diese Suspension 3 Tage hindurch von der Maschine schütteln. Ein sehr geringer Teil ging mit

schwach gelber Farbe in Lösung. In dem abfiltrierten Niederschlage ließ sich Stickstoff nicht nachweisen; er bestand aus unveränderter Substanz. Ich löste nun das Naphtalidpinakolin in Alkohol, leitete unter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung ein und ließ 4 Tage stehen. Hierauf verdunstete ich den Alkohol im Exsikkator. Ich erhielt aber nur eine gelbe, verschmierte Masse, aus welcher durch Kristallisation die unveränderte Substanz wiedergewonnen wurde.

Kondensation von Naphtalaldehydsäure mit Acenaphtenon.

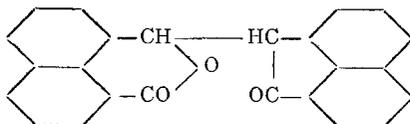
2 g Naphtalaldehydsäure wurden unter Zusatz von 8 cm^3 Natronlauge (10%ig) in 50 cm^3 Wasser gelöst. Hierzu fügte ich eine Lösung von 1.5 g Acenaphtenon in 100 cm^3 Alkohol und ließ eine Woche lang stehen. Hierauf wurde die von einer geringen Menge eines gelben Rückstandes abfiltrierte braune Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein gelbbraunes Öl ab, welches über Nacht erstarrte. Diese erstarrte Masse wurde fein zerrieben, mit 10%iger Sodalösung übergossen und stehen gelassen. Ein geringer Teil, die nicht in Reaktion gegangene Aldehydsäure, ging in Lösung. Der gelblichweiße Rückstand war unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; in Xylol ist er löslich. Aus Eisessig, in welchem die Substanz schwer löslich ist, erhielt ich schöne, klare Kristalle, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 226 bis 227° schmolzen.

0.1299 g Substanz gaben 0.3904 g CO_2 und 0.0501 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{14}O_3$
C	81.97	82.28
H	4.29	4.00

Die Strukturformel dieses Körpers ist:



Einwirkung von Ammoniak.

2 g des fein zerriebenen Kondensationsproduktes wurden in 100 cm^3 konzentrierter wässriger Ammoniaklösung eingetragen, trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und 3 Tage mit der Maschine geschüttelt. Die Substanz blieb jedoch vollkommen unverändert und zeigte denselben Schmelzpunkt wie vor der Behandlung mit Ammoniak.

Von den Kondensationsprodukten der Naphtalaldehydsäure mit Methylmetatolylketon, Pinakolin und Acenaphthenon konnte somit nur das Naphtalidmethyltolylketon mit Ammoniak in Reaktion gebracht werden. Da aber auch bei diesem Kondensationsprodukt die Verhältnisse in Bezug auf Ausbeute und Reindarstellung sehr ungünstige sind, kehrte ich, um über die Struktur der diesem Ammoniakderivat isomeren gelben Verbindung Aufschluß zu gewinnen, zu der Ammoniakverbindung des Naphtalidmethylphenylketons, welche Zink dargestellt hatte, zurück.

Das nach Zink's Vorschrift bereitete Kondensationsprodukt wurde in das Imidin übergeführt und dessen Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure bewirkt. Da Zink keine näheren Versuchsbedingungen angibt, bemühte ich mich, die günstigsten Verhältnisse ausfindig zu machen. Die beste (20%) Ausbeute erhält man, wenn eine Lösung von 1 g Phenacylnaphtalimidin in 20 cm^3 Alkohol am Wasserbade mit 4 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Nach 15 bis 25 Minuten beginnen sich bereits schöne gelbe Nadeln auszuschleiden, während die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Färbung annimmt. Die nach dem Erkalten abfiltrierten Nadeln schmelzen, wie Zink angibt, bei 212°. Mit diesem Körper unternahm ich nun folgende Versuche: Eine Reduktion mit Zink und Salzsäure, doch mit demselben negativen Resultat wie beim analogen Derivat des Naphtalidmethyltolylketons; der Körper blieb unverändert. Hierauf versuchte ich durch Bromaddition das eventuelle Vorhandensein einer Doppelbindung in dieser Verbindung nachzuweisen. Ich löste eine gewogene Menge der Verbindung

in Kohlenstofftetrachlorid und ließ aus einer Bürette eine äquivalente Menge Brom (in Kohlenstofftetrachlorid gelöst) zufließen; es fand weder Addition noch Substitution statt. Ferner untersuchte ich, ob Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf diesen Körper einwirkt. Eine Lösung des Körpers in Kohlenstofftetrachlorid von bekanntem Gehalte wurde mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid in Kohlenstofftetrachlorid versetzt, es fand zwar beim Erwärmen Salzsäureentwicklung statt, doch konnte ein brauchbares Reaktionsprodukt nicht isoliert werden.

Phosphoroxychlorid wirkt bei mäßigem Erwärmen auf die Substanz nicht ein, bei höherer Temperatur findet weitgehende Zersetzung statt.

Es ist mir daher die definitive Klärung der Frage nach der Struktur dieser interessanten gelben Ammoniakverbindung bisher leider nicht gelungen. Wegen der Kostspieligkeit des Materiales konnte ich aber das Studium dieses Körpers nicht fortsetzen.

Ich schließe, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Goldschmiedt, für die liebenswürdige Hilfe, die er mir bei der Vollendung dieser Arbeit in Rat und Tat angedeihen ließ, den herzlichsten Dank ausspreche.
