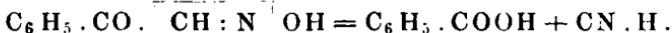


oder mit Schwefelsäure scheint er leicht in Benzoësäure und Blausäure resp. Kohlenoxyd zu zerfallen:



Herr Dr. Manasse hat es übernommen, diese Verbindung näher zu untersuchen, sowie festzustellen, ob sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Gemische von Amylnitrit mit anderen Ketonen oder Aldehyden oder Fettsäureäthern gleichfalls Nitrosoverbindungen werden erhalten lassen.

Noch möchte ich bemerken, dass auch für die Condensationen der Ketone mit Aldehyden die Natriumalkylate ein ganz vorzügliches Mittel bieten, und dass sich so die grossen Flüssigkeitsmengen, wie sie das früher von G. Schmidt¹⁾ und mir ausgearbeitete Verfahren erforderte, ganz vermeiden lassen. 12 g Acetophenon wurden mit 10.5 g Benzaldehyd vermischt und nach Zufügen von 3 ccm 20 prozentiger Natriummethylatlösung einige Tage bei Winterkälte stehen gelassen. Die Mischung war dann vollständig zu schönkristallisiertem, bei 57° schmelzendem Benzalacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erstarrt, dessen Menge 17 g, also circa 90 pCt der theoretischen Ausbeute, betrug.

140. C. Graebe: Ueber Acanaphten.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die interessante Synthese der Naphtalsäure, welche die HH. Bamberger und Philip in dem letzten Heft der Berichte mittheilen, haben dieselben die Frage nach der Constitution des Acenaphthens in schönster Weise gelöst. Gelegentlich einer Wiederholung der Berthelot'schen Synthesen war mir dieselbe Formel, die jetzt durch die genannten Chemiker bewiesen ist, als wahrscheinlich erschienen. Hr. Ferko hatte auf meine Veranlassung eine Reihe pyrogener Synthesen wiederholt und dabei sein Augenmerk wesentlich auf das Auftreten von Acenaphthen und auf Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gerichtet, die noch nicht bekannt waren, als Berthelot seine Untersuchungen mittheilte. Die Resultate von Ferko wollte ich mit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

anderen pyrogenen Reactionen zusammenfassen, ich theile aber in der folgenden Abhandlung einen Ausszug aus Ferko's Dissertation (Erlangen 1883) mit, da durch die Arbeit von Bamberger und Philip das Acenaphthen an Interesse gewonnen hat. Ich selbst hatte die Synthesen nach Berthelot und Bardy soweit wiederholt, um dieselben kennen zu lernen und kann die Bildung des Acenaphthens aus α -Aethynaphtalin bestätigen. Keine dieser Methoden ist aber geeignet, um sich Acenaphthen zu verschaffen. Ich hatte früher wiederholt vergeblich versucht Acenaphthen aus Theer zu erhalten. Jetzt ist es. Dank der Versuche der Chemischen Fabriks-Actien-Gesellschaft in Hamburg in reiner Form zu haben. Ich hatte daher Hrn. Veillon veranlasst, die Frage nach der Constitution womöglich durch eine neue Untersuchung des Acenaphthens selbst zu lösen. Obwohl jetzt diese Frage durch die Untersuchung von Bamberger und Philip entschieden ist, führe ich doch im Folgenden die Resultate, zu denen Veillon und ich gelangt sind, in einer freilich noch wenig fortgeschrittenen Form an, um Hrn. Veillon das Recht zu wahren, die unten erwähnte Base wie die chinonartigen Derivate des Acenaphthens genauer zu studiren.

Auch führe ich die Betrachtung an, die mir die jetzt bewiesene Formel des Acenaphthens wahrscheinlich gemacht hatte, um gleichfalls darauf hinzuweisen, dass bei der Discussion über die Constitution des Acenaphthens die Berthelot'schen Synthesen nicht genügend berücksichtigt wurden. Mit Recht hat Terisse darauf hingewiesen, dass jedenfalls ein Kohlenstoff in der α -Stellung sich befinden muss. Berücksichtigt man aber ferner, dass Aethylbenzol unter denselben Bedingungen, unter denen aus α -Aethynaphtalin das Acenaphthen entsteht, immer Styrol liefert, also keine Ringbildung zeigt, so erschien auch von vorn herein die durch die Arbeit von Bamberger und Philip bewiesene Formel als die wahrscheinlichere, da nur durch dieselbe sich befriedigend erklärt, warum Aethynaphtalin und Aethylbenzol sich verschieden verhalten.

Um für diese Formel Stützpunkte zu finden haben Hr. Veillon und ich die Untersuchung des Acenaphthens nach zwei Richtungen unternommen. Wir haben versucht das Imid der Naphtalsäure zu reduciren. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Naphtalimid nicht so leicht durch Zinn und Säure wie das Phtalimid reducirt wird und möglicherweise Naphtalimid und Phtalimid nicht dieselbe Constitution haben. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht aber aus Phtalimid eine Base, die soweit wir es bisher bei der geringen Ausbeute feststellen konnten, unbedingt zu den Chinolinderivaten gehört und halten wir es für wahrscheinlich, dass wir es mit einer Verbindung von folgender Constitution:



zu thun haben, welches also von dem Isochinolin sich herleitet.

Bei der Oxydation des Acenaphhtens zu Naphtalsäure wird, wie Behr und van Dorp sowie auch Terisse anführen, nur 12—22 pCt. von reinem Anhydrid gewonnen. Obwohl es uns gelang etwas mehr zu erhalten, so zeigte sich, dass immer ein Theil des Kohlenwasserstoffs in anderer Weise oxydiert wird. Es entsteht neben der Säure ein hochschmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliches Product. Am Besten eignete sich Chloroform zum Lösen. Beim Erhitzen sublimiren schöne rothe Nadeln, die in Form und Farbe dem sublimirten Alizarin ähnlich sind; es verkohlt aber dabei das meiste. Die Analyse eines durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigten Products, gab Zahlen, die am Besten einer Formel, $C_{24}H_{14}O_2$, entsprechen. Der Schmelzpunkt liegt bei 260° , während die sublimirte Substanz etwas höher (269°) schmilzt.

Eine chinonartige Verbindung von anderer Zusammensetzung erhält man durch Oxydation von in Eisessig gelöstem Acenaphthen mit Chromsäure oder chromsaurem Kali. Die aus Eisessig krystallisierte Substanz schmolz gegen 230°, besteht aus gelblich rothen Nadeln oder säulenförmigen Krystallen und gab bei der Analyse Zahlen, die in der Mitte stehen zwischen den für die Formel $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} >$ und für Naphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} >O$ berechneten. Bei länger fortgesetztem Behandeln mit kohlensaurem Natron steigt der Kohlenstoffgehalt und nähert sich dem für das eigentliche Acenaphthenchinon $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} >$ berechneten. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man Naphtalsäure. Wässrige schwefelige Säure reducirt dieses Oxydationsproduct bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Genf. Universitätslaboratorium.