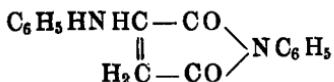


entsteht. Neben dieser Verbindung kann bei längerer Einwirkung Anilidosuccinanil



aufreten.

Bei noch grösserem Ueberschuss von Anilin und gesteigerter Temperatur wird als Hauptproduct das Dianilid der Anilidobernsteinsäure sich bilden.

Ueber die Einwirkung der beiden Naphtylamine, sowie des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen.

Stuttgart, im Februar 1892.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

**97. C. Graebe und E. Gfeller: Ueber Oxydation
des Acenaphtens.**

(Eingegangen am 23. Februar.)

Anschliessend an frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium haben wir die Oxydation des Acenaphtens von neuem studirt. Unsere Versuche betreffen erstens die Gewinnung von Naphtalsäure und zweitens die Charakterisirung der bei der Bildung dieser Säure auftretenden Nebenprodukte. In reinem Zustand haben wir bisher das Acenaphtenchinon, ein Diketon, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$, und Acenaphtylen erhalten. Letzteres aber nur bei einigen wenigen Versuchen und in sehr geringer Menge.

Aus dem Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Kalhydrat glauben wir die theoretisch nicht unwichtige Ansicht herleiten zu dürfen, dass ein und dasselbe Kohlenstoffatom nicht die beiden in Peri-Stellung befindlichen Wasserstoffatome des Napthalins ersetzen kann.

Darstellung der Naphtalsäure.

Die Methode von Graebe und Veillon¹⁾, Oxydation des Acenaphtens mitteist Kaliumbichromat und Eisessig, ist von Herrn Dr. Anselm genauer ausgearbeitet worden und ist es ihm gelungen bei-

¹⁾ Diese Berichte XX, 659.

nahe quantitative Ausbeuten zu erhalten. Die wesentlichen Bedingungen sind die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur einzuleiten und dann beim Siedepunkt der Essigsäure zu vollenden. Ferner ist erforderlich, ein sehr fein pulverisiertes Kalumbichromat zu benutzen. Nach Anselm verfährt man folgendermaassen: 100 g Acenaphthen, 600 g Kalumbichromat und 1200 ccm Eisessig werden zuerst während 5 Stunden auf dem Wasserbad auf ungefähr 80° erwärmt und dann mit Rückflusskühler 25 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird dann in heißes Wasser gegossen und soviel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtriren verhindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrirte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle erwärmt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure erhalten, während der Theorie 140 g entsprechen. Gewöhnlich wurde die Säure noch durch Krystallisation aus heißer concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) gereinigt, wobei man sie farblos und als Anhydrid erhält.

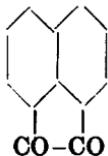
Bei Anwendung geringerer Mengen von Acenaphthen gelang die Oxydation in etwas kürzerer Zeit. Es wurde wie oben verfahren, aber nur 15—18 Stunden im Oelbade erhitzt und fast theoretische Ausbeuten erhalten; aus 25 g Acenaphthen 30—31 g Naphtalsäureanhydrid statt 32 g.

Wir haben nun gefunden, dass die Oxydation sich viel schneller vollenden lässt, und man direct ein reineres Product erhält, wenn man das Kalumbichromat durch Natriumbichromat ersetzt. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer; 28—29 g Anhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff. Es ist aber erforderlich anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphthen werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmung gelöst; man lässt die Flüssigkeit bis auf 80° abkühlen und fügt nun anfangs sehr allmählich unter Röhren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumbichromat hinzu und zwar mit der Vorsicht, dass die Temperatur nur bis 85° steigt. Lässt die Reaction nach, so giebt man das Bichromat schneller hinzu und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbad. Bei obigen Mengen ist diese Operation ungefähr in einer Stunde vollendet. Wenn man gut auf die Temperatur achtet, so kann der Ballon bis zur Hälfte und selbst zwei Drittel gefüllt sein. Man erwärmt dann mit aufsteigendem Kühler noch während zwei Stunden im Oelbade bis zum Sieden der Essigsäure. Eine Kugelröhre mit Luftkühlung genügt hierzu. Man gießt dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und sorgt den körnigen Niederschlag vor der Pumpe ab. Zusatz von Schwefelsäure ist nicht nötig. Man erwärmt mit etwa 400 ccm Natronlauge von 5 pCt. Gehalt, bis sich alles Anhydrid gelöst hat. Es ist nötig noch etwas Wasser zuzugeben, da das Natronsalz in über-

schüssiger Natronlauge schwer löslich ist. Sollte noch eine merkliche Menge in verdünnter Natronlauge unlöslicher Substanz zurückbleiben, so kann man dieselbe nach dem Trocknen mit 2 Theilen Natriumbichromat und 4—5 Theilen Eisessig rasch im Oelbad zu Naphtalanhydrid oxydiren. Ist die Operation gut gelungen, so ist die erhaltene Säure nur wenig gefärbt und zeigt fast den richtigen Schmelzpunkt (reines Naphtalsäureanhydrid schmilzt bei 274° cor.) Will man die Säure ganz farblos haben, so ist es am besten, sie mit Natriumbichromat und Eisessig nochmals während einiger Stunden bis zum Sieden der letzteren zu erhitzen. Es genügt für 1 Theil Säure oder Anhydrid 1 Theil Natriumbichromat und 2—3 Theile Eisessig anzuwenden. Naphtalsäureanhydrid kann stundenlang mit Bichromat und Eisessig bis 120° erwärmt werden, ohne dass eine merkliche Oxydation eintritt.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen Acenaphtens ist es vielleicht bequemer anfangs an Stelle von Natriumbichromat sehr fein gepulvertes Kalumbichromat oder die entsprechende Menge Natriumchromat zu benutzen. Es ist dann das Eintreten einer zu starken Reaction weniger zu befürchten. Bei Versuchen im Kleinen, bei denen wir ein Drittel oder ein Viertel des Natriumbichromats in der angegebenen Weise ersetzen, ergab sich aber kein Vortheil. Bei der theilweisen Anwendung von Kalumbichromat hatte sich wie bei Kalumbichromat allein eine unlösliche Chromverbindung ausgeschieden und musste Schwefelsäure zugefügt werden.

Acenaphtenchinon.



Verhältnissmässig reichlicher als bei den Oxydationsversuchen mit Kalumbichromat haben wir das Acenaphtenchinon bei Anwendung von Natriumbichromat oder Natriumchromat erhalten. Doch trat es bei all' unseren bisherigen Versuchen immer nur in geringer Menge neben der Naphtalsäure und dem Keton, $C_{24}H_{18}O_2$, auf. Am reichlichsten und zwar bis 15 pCt. vom angewandten Acenaphten wurde es beim Oxydiren des Kohlenwasserstoffs bei möglichst niedriger Temperatur und während kurzer Zeit erhalten. Da wir unsere Versuche fortsetzen, so werden wir später auf die Gewinnungsweise zurückkommen.

Das roth gefärbte, aus Acenaphten erhaltenen Oxydationsproduct wurde auf dem Wasserbad längere Zeit mit 5 procentiger Natronlauge erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen. Aus dem Rückstand

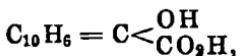
hatten wir das Chinon anfangs durch Krystallisation aus Benzol isolirt und so in Form röthlichgelber Nadeln erhalten. Später zogen wir es vor das Acenaphtenchinon durch Erwärmen mit einer Natriumbisulfatlösung zu extrahiren. Aus dem wässerigen Filtrat wird es dann durch Säuren sofort rein gelb gefärbt ausgeschieden. Die Analysen beider Producte geben Zahlen, welche genau der Formel, $C_{12}H_6O_2$, entsprechen.

Dasselbe krystallisiert und sublimirt in schön gelben Nadeln, die bei 261° schmelzen. Es ist in Benzol und Eisessig löslich. Mit Natriumbisulfat bildet es eine in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heissem Wasser reichlich lösliche Verbindung. Beim Kochen im Wasser, welches kein Bisulfat im Ueberschuss enthält, wird diese zersetzt.

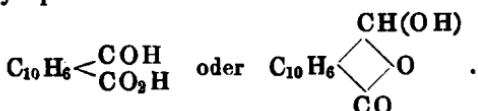
Acenaphtenchinon lässt sich durch Erwärmen mit Eisessig und Kalium- oder Natriumbichromat quantitativ in Naphtalsäure verwandeln. Schweflige Säure wirkt nur schwierig auf dasselbe ein; leichter erfolgt die Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Acenaphtenchinons gegen Alkalien. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (etwa 30 pCt.) wird es gelöst und Mineralsäuren fallen eine Säure, welche der Formel, $C_{12}H_8O_3$, entsprechend zusammengesetzt ist. Sie schmilzt bei 172° , löst sich in der Kälte leicht in Carbonaten und auch noch nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen, wodurch sie sich von Naphtalsäure unterscheidet. Aus Alkohol krystallisiert sie in Nadelchen. Der Zusammensetzung der Salze nach ist sie eine einbasische Säure.

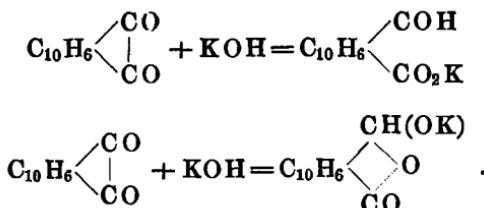
Auf Grund der Bildung könnte man vermuten, dass sie eine ähnliche Constitution besitze, wie die Benzilsäure oder die aus Phenanthrenchinon erhaltene Diphenylglycolsäure und als Naphtylen-glycolsäure,



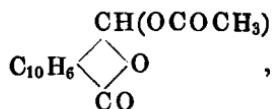
aufzufassen sei. Wie aus dem Verhalten hervorgeht ist dies aber nicht der Fall. Durch Oxydation wird sie leicht und glatt in Naphtalsäure verwandelt und zwar durch Permanganat schon in der Kälte und durch Salpetersäure beim Erwärmen. Ferner liefert sie, wie die Phtalaldehydsäure, charakteristische Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Sie ist daher wahrscheinlich Naphtaldehydsäure oder Oxynaphtalid:



In freiem Zustand kommt ihr wohl letztere Formel zu, da sie mit Fuchsin-Schwefligersäure keine Aldehydreaction liefert. Die Bildung des Kalisalzes würde einer der folgenden Gleichungen entsprechen:



Durch Essigsäureanhydrid wird diese neue Säure, wie Phtalaldehydsäure, beim Erhitzen auf 180° in ein Acetyl derivat,



übergeführt. In einer ausführlichen Abhandlung sollen diese Derivate genau beschrieben werden.

Die Frage, warum Acenaphthenechinon sich gegen Kalihydrat in anderer Weise verhält wie Benzil, Phenanthrenchinon und die Benzilcarbonsäuren ist unserer Ansicht nach durch die räumliche Lagerung der Atome im Naphtalin zu erklären. Versuchsauflicht man sich mit Hilfe des Tetraëderschemas für die Kohlenstoffatome die Configuration des Naphtalins und die des Diphenyls, so ergibt sich, dass in letzterem die den beiden Wasserstoffatomen in Orthostellung entsprechenden Tetraäderecken nahe genug liegen, um eine Substitution dieser Wasserstoffe durch dasselbe Kohlenstoffatom zu ermöglichen, wie es beim Fluoren und Diphenylenketon der Fall ist. Im Naphtalin dagegen befinden sich die Wasserstoffatome 1 und 8 in viel grösserer Entfernung und ist es daher nicht möglich, dass ein Methylen oder ein Carbonyl diese beiden Wasserstoffe ersetzen kann. Unserer Auffassung nach kann daher ein Naphtylenketon,



nicht existieren. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht das von uns beobachtete Verhalten des Acenaphthenechinons. Gegen dieselbe könnte eine Beobachtung von Anselm angeführt werden, welche noch nicht

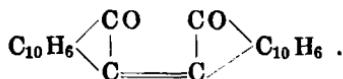
genauer publicirt ist. Als Hauptproduct beim Erhitzen der Hydro-naphtalsäure¹⁾ erhielt derselbe entsprechend folgender Gleichung:



einen Körper, der als ein Wasserstoffadditionsproduct obigen Naphtylenketons angesehen werden könnte. Da es Anselm nicht gelang, mit Hülfe von Dampfdichtebestimmungen die Moleculargrösse zu bestimmen, so haben wir die Raoult'sche Methode dazu benutzt. Phenol diente als Lösungsmittel und es zeigte sich, dass die Formel zu verdoppeln ist. Die Constitution dieser Verbindung, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$, bleibt noch zu ermitteln.

Diketon, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Neben der Naphtalsäure und dem Acenaphtentchinon entsteht bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens noch ein rother Körper, aus dem wir ein Diketon, welches obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist, isolirt haben. Der nach dem Behandeln mit Natronlauge und dann mit Bisulfit bleibende Rückstand wurde in Chloroform gelöst und so orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 294° erhalten. Beim Sublimiren entstehen dem Alizarin ähnliche Nadeln. Dieser Körper ist in Benzol und Eisessig sehr wenig, reichlicher in Chloroform löslich. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Derivat, $(\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O})\text{N}-\text{NH.C}_6\text{H}_5$. In Chloroform gelöst wird er durch Brom in ein Additionsproduct, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$, verwandelt. Beim Oxydiren mit einem Bichromat und Eisessig wird Naphtalsäure gebildet. Diesem Verhalten entspricht folgende Constitutionsformel:



Wir hoffen sie durch eine weitere Untersuchung noch bestimmter beweisen zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 859.