

**65. Fritz Ullmann und Erwin Cassirer:
Studien in der Acenaphthen-Reihe.**

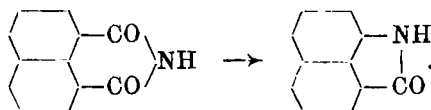
[Mitteil. aus dem Techn.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. Februar 1910.)

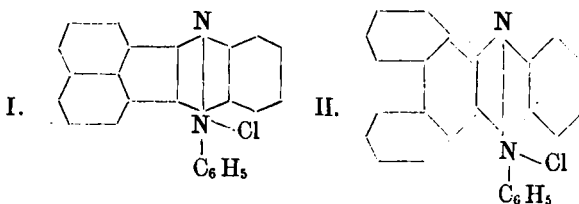
Vor einiger Zeit wies Max Weger¹⁾ in einer Mitteilung: Über seltenere Reinpräparate aus Steinkohlenteer darauf hin, daß Acenaphthen in großen Mengen aus dem Steinkohlenteer isoliert werden könnte, falls eine Verwendung vorliege. Da nun die Aktien-Gesellschaft für Teer- und Erdölindustrie, Berlin, technisches Acenaphthen zu relativ niederem Preis in den Handel bringt, so stellten wir damit eine Reihe von Versuchen an, um das Acenaphthen in Substanzen überzuführen, die entweder als Farbstoffe oder als Ausgangsmaterial für solche, in Betracht kommen.

In erster Linie untersuchten wir die Oxydation des Acenaphthens zur Naphthalsäure mittels Bichromat und Schwefelsäure. Während Behr und van Dorp²⁾ unter Benutzung von Kaliumbichromat Ausbeuten von 16–20% bekamen, konnten wir unter Benutzung von Natriumbichromat solche auf 40% steigern, erreichten aber lange nicht die fast theoretischen Zahlen, die Graebe und Gieller³⁾ unter Benutzung von Eisessig erhielten.

Aus dem aus Naphthalsäure leicht erhältlichen Naphthalimid stellten wir Naphthostyryl her:



In einem anderen Teil wurden aus Acenaphthenchinon und phenylierten *o*-Diaminen Azoniumfarbstoffe (I) gewonnen und



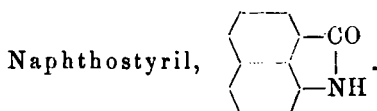
diese mit den aus Phenanthrenchinon gewonnenen Flavindulinen (II) verglichen.

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 358 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. **172**, 266 [1873]. ³⁾ Diese Berichte **25**, 652 [1892].

Bei quantitativ durchgeführten Färbeversuchen unter Benutzung von tannierter Baumwolle und Seide zeigte es sich, daß die Phenanthrophenazoniumverbindungen durchweg farbkraftiger sind als die entsprechenden Acenaphthophenazoniumderivate.

Experimenteller Teil.



Während die Umwandlung von Phthalimid in Antbranilsäure sehr glatt verläuft, bereitet die Gewinnung von Naphthostyryl aus Naphthalimid Schwierigkeiten. Von den zahlreichen Versuchen ergab der folgende, unter Berücksichtigung des regenerierten Naphthalimids und der Naphthalsäure eine Ausbeute von 75% der Theorie.

13.4 g fein gepulvertes Naphthalimid werden in einer Schale mit einer Lösung von 5.9 g Ätznatron in 50 ccm Wasser übergossen, und unter Rühren und schwachem Erwärmen allmählich noch mit etwa 150 ccm Wasser versetzt, wobei Lösung eintritt. Die Flüssigkeit wird noch warm durch ein Faltenfilter gegossen, wobei Spuren eines roten Niederschlags zurückbleiben. Das abgekühlte Filtrat versetzt man mit einer, nach den Angaben von C. Graebe¹⁾ aus 4.4 g Kaliumpermanganat und 9 g Ätznatron hergestellten Natriumhypochloritlösung, wobei die Temperatur von 15° alsbald auf 25° steigt, und zu gleicher Zeit scheiden sich glänzende Krystalle aus. Nach Ablauf einer Stunde erwärmt, man die Masse während einiger Zeit auf 70°, fügt dann Natriumbisulfidlösung hinzu und filtriert das ausgeschiedene Naphthalimid (5 g) nach dem Erkalten ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure stark sauer gemacht, 20 Minuten zum Sieden erhitzt, das in gelbgrünen Nadeln ausgeschiedene Naphthostyryl nach dem Abkühlen abgesaugt und zur Entfernung von Naphthalsäure mit Sodalösung ausgekocht, wobei 4 g Naphthostyryl zurückbleiben. Weitere 0.35 g scheiden sich beim Einengen der essigsauren Mutterlauge aus, und 1.6 g Naphthalsäure wurden schließlich aus den sodaalkalischen Auszügen durch Mineralsäure gewonnen.

Das Rohprodukt ist sehr rein. Es schmilzt bei 180° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 181°. Es stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der von Eckstrand²⁾ aus α -Naphthoesäure hergestellten Substanz überein.

¹⁾ Diese Berichte 35, 44 [1902].

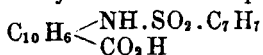
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 160 [1888].

0.1968 g Sbst.: 0.5641 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₁H₇ON. Ber. C 78.17, H 4.1, N 8.3.

Gef. » 78.10, » 4.4, » 8.1.

p-Toluolsulfonyl-8-amino-naphthoesäure,



4 g Naphthostyryl werden in 30 ccm einer 10-prozentigen Ätznatronlösung in der Siedehitze gelöst und nach dem Abkühlen 6.7 g Toluolsulfochlorid in kleinen Anteilen hinzugefügt, wobei beim Schütteln rasch Lösung eintritt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich das Kondensationsprodukt erst harzig aus und wird beim Erwärmen alsbald krystallinisch. Das Rohprodukt wird in Soda gelöst, wieder ausgefällt (6.8 g) und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2021 g Sbst.: 0.4687 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₄NS. Ber. C 63.34, H 4.40.

Gef. » 63.25, » 4.71.

Die Säure bildet fast farblose Nadeln; sie schmilzt bei 158–159° unter Aufschäumen, ist leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, wird sehr schwer von Äther und nicht von Ligroin aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

Erwärmt man 4.6 g Toluolsulfonylamino-naphthoesäure mit 9 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden, so entsteht eine gelbe Lösung aus der sich das *p*-Toluolsulfonaphthostyryl in Nadeln beim Abkühlen ausscheidet (4.1 g). Durch Umlösen aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol erhält man strohgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 174° schmelzen.

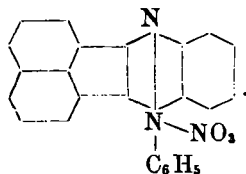
0.2036 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₃NS. Ber. C 66.87, H 4.02.

Gef. » 66.89, » 4.41.

Die Substanz ist in der Siedehitze leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und wird von Ligroin nicht gelöst. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Lauge wird die Verbindung aufgespalten.

Phenyl-acenaphthophenazonium-nitrat,



Zur Gewinnung dieser Verbindung werden 0.5 g Acenaphthenchinon und 0.5 g α -Aminodiphenylamin mit 5 ccm Eisessig übergossen, schwach erwärmt, wobei alsbald alles mit brauner Farbe in Lösung geht. Hierauf fügt man 35 ccm Wasser hinzu, trennt von Spuren von Acenaphthenchinon durch Filtration und gibt dann zur warmen Lösung

einige Tropfen Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat in glänzenden, gelben, sternförmig gruppierten Nadeln aus (0.9 g = 83 % der Theorie).

0.1772 g Subst.: 0.4748 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₂₄H₁₅N₃O₃. Ber. C 73.28, H 3.82.

Gef. » 73.08, » 4.21.

Das Nitrat löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe und wird von Benzol und Äther nicht gelöst. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Tannierte Baumwolle wird in citronengelben Tönen angefärbt, während das entsprechende, unter Benutzung von Phenanthrenchinon hergestellte Flavindulin¹⁾ goldgelb färbt.

Das Chlorzinkdoppelsalz bildet zentrisch angeordnete, messingglänzende Blättchen, die sehr leicht in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser löslich sind.

(C₂₄H₁₅N₂Cl)₂, ZnCl₂. Ber. Cl 16.33. Gef. Cl 16.19.

Fügt man zur wäßrigen Lösung des Phenylacetonaphthophenazoniumacetates Kaliumbichromatlösung hinzu, so scheidet sich das Bichromat als gelbbraunes Krystallpulver ab, das von siedendem Wasser nicht gelöst wird.

0.2935 g Subst.: 0.0585 g Cr₂O₃.

(C₂₄H₁₅N₂)₂Cr₂O₇. Ber. Cr₂O₃ 17.33. Gef. Cr₂O₃ 17.21.

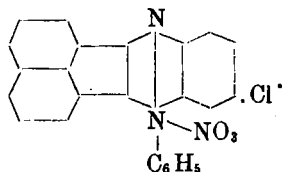
Auf Zusatz von Ammoniak zu einer wäßrigen Lösung des Farbstoffes scheidet sich die Base als gelbgrüner Niederschlag aus, der in Alkohol und Chloroform gut löslich ist. Übergießt man 0.5 g dieser Farbbase mit 10 ccm Methylalkohol, so erfolgt Lösung; erwärmt man nun die braungelbe Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich alsbald der Methyläther in glänzenden gelben Krystallen aus, die bei 180—185° unscharf schmelzen. Er ist leicht löslich in siedendem Benzol mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz und sehr schwer in Ligroin.

0.1827 g Subst.: 0.5530 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1370 g Subst.: 11.1 ccm N (18°, 773 mm).

C₂₅H₁₈N₂O. Ber. C 82.87, H 4.97, N 7.73.

Gef. » 82.55, » 5.21, » 7.65.

3-Chlor-phenyl-acenaphtho-
phenazonium-nitrat,



Dieses Chlorderivat wird unter Verwendung von 0.5 g Acenaphthenchinon und 0.65 g 5-Chlor-2-aminodiphenylamin nach der bei der

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 266 [1896].

Muttersubstanz angegebenen Methode hergestellt. (Ausbeute 1.1 g = 94 % der Theorie.)

0.2004 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 775 mm).

$C_{24}H_{14}N_3ClO_3$. Ber. N 9.82. Gef. N 9.82.

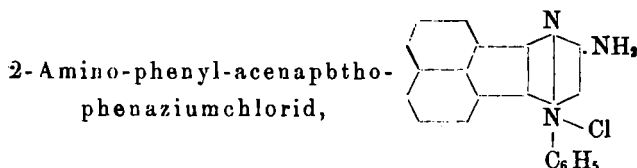
Das Nitrat bildet gelbe Nadeln und ist leicht mit gelber Farbe in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich. Die rote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Der Farbstoff färbt tannierte Baumwolle in gelben grünstichigen Tönen an, während das entsprechende 3-Chlor-flavindulin¹⁾ eine gelbbraune Färbung gibt.

Der aus der Farbbase durch Behandeln mit Methylalkohol gewonnene Methyläther ist in siedendem Methylalkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in hellgrünen, glänzenden Blättchen, die unscharf zwischen 200 und 220° schmelzen. Er ist leicht löslich mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz in Chloroform, schwer in Benzol und unlöslich in Äther.

0.1916 g Sbst.: 0.5315 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

$C_{25}H_{17}N_2OCl$. Ber. C 75.66, H 4.29.

Gef. » 75.65, » 4.41.



Während sich Phenanthrenchinon nicht glatt mit 2.4-Diaminodiphenylamin kondensieren läßt, verläuft die Umsetzung mit Acenaphthenchinon sehr gut.

0.5 g Acenaphthenchinon, 0.55 g 2.4-Diaminodiphenylamin und 4 ccm Eisessig werden kurze Zeit erwärmt, hierauf mit 40 ccm Wasser verdünnt und zur filtrierten violetten Lösung etwas Salzsäure und Kochsalz hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorid in dunkelvioletten Nadelchen ab (0.9 g = 89 % der Theorie). Für die Analyse wurde der Farbstoff aus Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert.

¹⁾ Das 3-Chlor-flavindulinnitrat wurde durch Erwärmen gleicher Teile Phenanthrenchinon und 5-Chlor-2-aminodiphenylamin mit Eisessig und Versetzen der mit Wasser stark verdünnten, braungelben Lösung mit etwas verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es krystallisiert in rotbraunen Nadeln, die in heißem Wasser mit gelbbrauner Farbe sich lösen. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt, die Lösung wird beim Verdünnen orange.

0.1015 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{26}H_{16}N_2O_3Cl$. Ber. N 9.26, Gef. N 9.22.

0.1807 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1832 g Sbst.: 0.0695 g AgCl.

$C_{24}H_{16}N_4Cl$. Ber. N 11.01, Cl 9.31.
Gef. » 10.76, » 9.38.

Das Chlorid ist mit bordeauxroter Farbe in heißem Alkohol und Wasser löslich. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt, die Lösung wird auf Zusatz von Wasser rot. Tannierte Baumwolle wird in bordeauxroten Tönen angefärbt, während das von F. Kehrman¹⁾ zuerst hergestellte 2-Amino-flavindulin ein stumpfes Violett lieferte.

Das Nitrat krystallisiert aus Wasser in violetten Blättchen, die etwas schwerer von Wasser aufgenommen werden als das Chlorid.

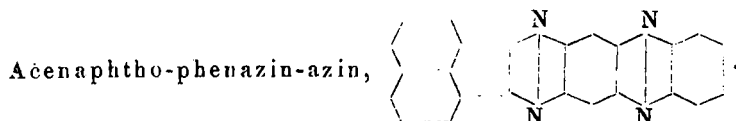
0.1672 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{24}H_{16}N_4O_3$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.69.

Das 2-Acetamino-phenyl-acenaphtho-phenazonium-chlorid bildet sich beim Erwärmen der entsprechenden Aminoverbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, bis die rotviolette Lösung orange wird. Auf Zusatz von Kochsalzlösung zu der mit siedendem Wasser verdünnten Reaktionsmasse krystallisiert das Acetylderivat in roten, langen Nadeln aus. Die Lösung in Wasser und Alkohol ist orange gefärbt und fluoresciert schwach grün. Die orangerote Lösung in Schwefelsäure wird beim Verdünnen rot.

0.1578 g Sbst.: 13.1 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{26}H_{18}N_4OCl$. Ber. N 9.92. Gef. N 9.81.



Außerordentlich leicht erfolgt auch die Kondensation von Acenaphthenchinon mit dem 2,3-Diaminophenazin. Das entstandene rote Kondensationsprodukt reagiert mit Salzsäure unter Bildung einer violetten Verbindung, die sich leicht wieder in eine chlorhaltige rote Substanz verwandelt, welche die gleichen Reaktionen zeigt, wie das Ausgangsmaterial. Die genaue Untersuchung dieser Reaktion, die auch auf ähnliche Kondensationsprodukte ausgedehnt werden soll, ist noch nicht abgeschlossen.

0.5 g Acenaphthenchinon werden in 30 ccm Eisessig gelöst und die warme, gelbgefärbte Lösung mit 0.57 g Diaminophenazin versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot, und alsbald scheiden sich rote Krystalle aus. (0.9 g = 92% der Theorie.)

Für die Analyse wurde die Substanz aus Chinolin umgelöst und hierbei schöne rote Nadeln erhalten, die bei 320° noch nicht schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 83, 400 [1900].

Sie sind in der Siedehitze unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und löslich in Anilin, Nitrobenzol und Benzoesäuremethylester. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung eines braunen, flockigen Niederschlags.

0.1251 g Subst.: 0.3703 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₂₄H₁₂N₄. Ber. C 80.9, H 3.4.

Gef. » 80.7, » 3.6.

66. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Tetrahydro-santalen, C₁₅H₂₆).

(Eingegangen am 18. Januar 1910.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ beschäftigte ich mich mit den Bestandteilen, welche sich im ätherischen Öl von Santalum album befinden. Als Hauptbestandteil dieses Öls sind anzusehen zwei Alkohole von der Bruttoformel C₁₅H₂₄O. In dem Vorlauf des Öls finden sich Santen, Ketone, Sesquiterpene usw. Von letzteren konnte ich nachweisen, daß mindestens zwei verschiedene Santalene in ihnen vorkommen; es gelang mir ferner nachzuweisen, daß in diesen Sesquiterpenen dieselben Kerne vorhanden sind wie in den Santalolen. Besonders zeigte sich in dem einen Santalen (α -Santalen) das Vorkommen des tricyclischen Kerns, der auch in einem Santalol (α -Santalol) vorhanden ist: es war nämlich möglich, durch Oxydation mit Ozon aus dem Santalen das Eksantalal, C₁₁H₁₆O, zu gewinnen. Da jedoch die Natur dieses tricyclischen Kerns bisher nicht aufgeklärt ist, ja wir nicht einmal wissen, ob in ihm analoge Anordnung der Atome vorhanden ist wie in den Terpenen oder z. B. wie im Naphthalin, so mußten weitere Versuche unternommen werden, um einen etwaigen Einblick in die Konstitution des zugrunde liegenden Kerns der Santalene zu gewinnen.

Aus diesem Grunde versuchte ich den einen Ring zu sprengen, wie es mir auch in der Eksantalsäure, C₁₁H₁₆O₂, gelungen war; bei der Einwirkung von Salzsäure auf Santalen mußte man aber im Auge behalten, daß die Salzsäure nicht nur den Ring sprengt, sondern sich auch an die unzweifelhaft vorhandene doppelte Bindung anlagert. In einer meiner Abhandlungen hatte ich erwähnt, daß man durch fraktionierte Destillation ein α -Santalen und ein β -Santalen heraustrennen

¹⁾ Diese Berichte 40, 1120, 1124, 3321 [1907]; 41, 1488 [1908].