

als ein Phosphorigsäure- oder Unterphosphorigsäure-ester, der sich auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali nur unvollständig spaltete.

Eine Oxydation des Azafrins gelang uns mit Ammoniumpersulfat. Zur siedenden Lösung von 2 g Azafrin in 40 g Eisessig läßt man die Lösung von 15 g Persulfat in 30 ccm Wasser allmählich zulaufen. Die auftretende Violettfärbung röhrt von freiwerdender Schwefelsäure her und verschwindet mit der Zerstörung des Azafrins. Die farblose Lösung kocht man auf ihr halbes Volumen ein und fällt das Produkt (1.3 g) durch Wasser aus. Die weiße, flockige Fällung stellt eine, in wenig kaltem Aceton leicht lösliche Säure dar. Nach verschiedenen Reinigungsmethoden erhielten wir für eine Veröffentlichung noch nicht genügend übereinstimmende Zahlen.

Wir hoffen aber in dem Oxydations- und obigem Reduktionsprodukt geeignete Verbindungen zu einer Weitererforschung des Azafrins jetzt in Händen zu haben.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

253. K. Dziewoński und C. Paschalski: Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. II.¹⁾

(Eingegangen am 3. Juni 1913).

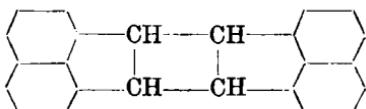
Der gelbe Kohlenwasserstoff, das Acenaphthylen, verwandelt sich, wie es bereits der eine von uns an dieser Stelle²⁾ berichtet hat, in zwei farblose, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Nachdem in der ersten Mitteilung über dieses Thema nur das höher schmelzende (Schmp. 306—307°) und schwerer lösliche Polymerisationsprodukt als ein Diacenaphthylen (Dinaphthylen-cyclobutan) näher charakterisiert werden konnte, sind wir jetzt in der Lage, auch über das andere Polymere (Schmp. 232—234°) eingehender zu berichten und somit die Reaktion in ihrem ganzen Umfange zu betrachten.

Wird das Acenaphthylen in Pulverform oder in Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich die beiden erwähnten Kohlenwasserstoffe gleichzeitig und zwar in einem verschiedenen quantitativen Verhältnis, das von der Lichtintensität und dem angewandten Lösungsmittel abhängig ist. Beide Acenaphthylen-Polymeren unterscheiden sich vom Acenaphthylen und von einander in vielfacher Beziehung, so durch Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt. Dank ihrer ver-

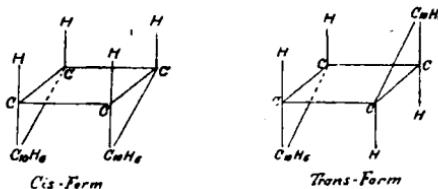
¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 2. Juni 1913.

²⁾ B. 45, 2491 [1912].

schiedenen Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders aber in Benzol, lassen sie sich rasch und bequem von einander trennen. Das schwerer lösliche und bereits beschriebene Diacenaphthylen stellt weiße, seidenglänzende Nadeln (Schmp. 306—307°) dar, während das andere Polymerisationsprodukt prachtvoll ausgebildete, farblose, monokline Prismen (Schmp. 232—234°) bildet. Beide Kohlenwasserstoffe besitzen, wie wir es auf Grund vielfacher Untersuchungen feststellen konnten, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht, so daß sie als zwei isomere Diacenaphthylen von derselben empirischen Formel $C_{14}H_{16}$ zu betrachten sind. Die Art der Isomerie, die hier vorliegt, dürfte eine sterische sein, denn beide Diacenaphthylen liefern beim Oxydieren quantitativ Naphthalsäure; sie sind also in chemischer Hinsicht sehr nahe verwandte Körper, deren Struktur durch dieselbe von uns früher festgestellte Dinaphthylen-cyclobutan-Formel¹⁾



ausgedrückt werden kann. Betrachtet man nun diese letztere vom Standpunkt der bekannten sterischen Anschauung über die Unbeweglichkeit der ringförmigen, gesättigten Atomsysteme, so läßt sich hier ein Fall der sogenannten *cis-trans*-Isomerie voraussehen. Es sind nämlich 2 Strukturmöglichkeiten denkbar, die man sich durch die verschiedene, gegenseitig symmetrische oder asymmetrische Lagerung der Wasserstoffatome bzw. Naphthylenkerne beiderseits der durch die Atomzentren der 4 Cyclobutan-Ringglieder gelegten Ebene entstanden vorstellen kann. Dieser Annahme der *cis-trans*-Struktur-Verschiedenheit für beide Dinaphthylen-cyclobutane glauben wir durch folgende Formelschemata den besten graphischen Ausdruck zu geben:



Einer derartigen Isomerie-Auffassung entspricht auch vollkommen das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe sowohl in physikalischer wie

¹⁾ Wir schlagen für beide Kohlenwasserstoffe die kurze Benennung »Heptacyclene« vor, aus Gründen, die bereits in der ersten Mitteilung über dieses Thema angeführt worden sind.

chemischer Hinsicht. Beide Körper lassen sich nämlich durch Oxydation gleicherweise spalten, beide werden auch durch kurzes Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur teilweise in ihre Stammsubstanz, d. h. das Acenaphthylen zurückverwandelt¹⁾. Nichtsdestoweniger bilden sie chemisch ganz verschiedene Individuen und lassen sich keinesfalls nur als sogen. »physikalische Isomere«, d. h. polymorphe Modifikationen derselben Substanz betrachten. Werden z. B. beide Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure zusammengebracht (am besten unter Anwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel), so bilden sich zwei Pikrate, die in Bezug auf Farbe, Krystallisationsform, Beständigkeit und sogar Zusammensetzung völlig verschiedene Verbindungen vorstellen und die durch Spaltung in dieselben (gegenseitig verschiedenen) Heptacyclene wieder zurückverwandelt werden können. Auch Brom führt in beiden Fällen zu ganz verschiedenen Resultaten, indem die beiden Kohlenwasserstoffe ganz verschiedene bromsubstituierte Heptacyclene liefern.

Es ist uns leider bisher nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, bei denen die Umwandlung eines Kohlenwasserstoffs in den anderen und somit die Feststellung seines labilen Charakters möglich wäre. Um nichtsdestoweniger eine praktische Nomenklatur beider Verbindungen zu ermöglichen, wollen wir sie kurz unter Benennung von » α «- und » β «-Heptacyclene von einander unterscheiden und zwar so, daß wir als » α «- den höher (Schmp. 306—307°), als » β «-Heptacyclen dagegen den niedriger schmelzenden (Schmp. 232—234°) Kohlenwasserstoff bezeichnen werden.

Spezieller Teil.

Photochemische Umwandlung des Acenaphthylens in α - und β -Heptacyclene.

Die Versuchsbedingungen, die wir zwecks Umwandlung des Acenaphthylens in seine Polymeren bei diesem Studium der Reaktion angewendet haben, waren beinahe dieselben, die bereits in der ersten Mitteilung erwähnt wurden.

Ohne uns bisher eingehender mit der quantitativen Erforschung des Reaktionsverlaufes zu befassen, haben wir folgende Beobachtungen allgemeiner Natur machen können. Die Polymerisation des Acenaphthylens in beide Heptacyclene bildet eine ziemlich langsam verlaufende, photochemische Reaktion, bei der gute Ausbeute nur bei Bestrahlung

¹⁾ Dieses letztere stellt eine in höherer Temperatur sehr unbeständige Verbindung dar und wandelt sich seinerseits beim längeren Erhitzen in andere, bisher unbekannte, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe um.

im direkten und sehr intensiven Sonnenlicht zu erlangen war. Die Konzentration der zur Belichtung angewandten Lösung, wie auch die Art des Lösungsmittels sind ohne größeren Einfluß auf die summarische Ausbeute beider gebildeten Polymerisationsprodukte; sie scheinen aber bedeutend das quantitative Verhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte zu beeinflussen. So bemerkten wir z. B., daß bei Belichtung von verdünnten Acenaphthylen-Lösungen im Benzol sich verhältnismäßig mehr α -Heptacyclen bildete, als bei Anwendung von konzentrierten Lösungen in demselben Lösungsmittel. Wurde das Acenaphthylen in Ligroin belichtet, so ließ sich hauptsächlich die Bildung des β -Heptacyclens (Schmp. 232–234°) feststellen.

Im Folgenden werden wir bei Besprechung einzelner Heptacyclene auch ihre verhältnismäßig günstigsten Bildungsbedingungen an zwei typischen Versuchsbeispielen zeigen.

α -Heptacyclen (α -Dinaphthylen-cyclobutan), $C_{24}H_{16}$.

10 g Acenaphthylen gelöst in 50 ccm Benzol wurden während 2 Monate (August-September) bei ziemlich trübem Wetter dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit schied sich ein grobkristallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit siedendem Alkohol gewaschen und in viel siedendem Benzol gelöst wurde. Nach Erkalten der Benzollösung krystallisierte der bei 306–307° schmelzende Kohlenwasserstoff in haarfeinen, weißen Nadeln aus, während der andere (Schmp. 232–234°) nachher aus der verdunsteten Mutterlauge in monoklinen Prismen ziemlich rein erhalten werden konnte. Die Ausbeute an rohem, beido Heptacyclene enthaltendem Polymerisationsprodukte betrug etwa 3 g (d. h. 30% der angewandten Acenaphthylen-Menge), davon 2 g α -Heptacylen und 1 g seines β -Isomeren. Die maximale Ausbeute, die wir ohne Entfernung der Polymerisationsprodukte bei den günstigsten Belichtungsbedingungen erhalten konnten, betrug stets etwa 20–30% der angewandten Acenaphthylen-Menge. Es ist nun ratsam, wegen des ziemlich rasch bei dieser Reaktion eintretenden Gleichgewichtszustandes das Reaktionsprodukt in dem Maße, wie es sich ausscheidet, von Zeit zu Zeit der belichteten Lösung zu entziehen.

α -Heptacyclen (Schmp. 306–307°) bildet farblose, seidenglänzende, zum rhombischen Krystalsystem gehörende Nadeln¹⁾. Zur Ergänzung unserer früheren Angaben folgen einige neuere Versuche:

Um das Molekulargewicht des α -Heptacyclens mit absoluter Sicherheit festzustellen, wurden neue Bestimmungen mittels ebullioskopischer Methode unter Anwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel (anstatt Nitrobenzol, das uns früher zu diesem Zwecke diente) ausgeführt:

¹⁾ Nach den mir von Hrn. Dr. Z. Rozen übermittelten Angaben: Nadelnformig ohne Terminalflächen, stets gerade Auslöschung, zweiachsig.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. f. C ₂₄ H ₁₆
31.89 g	0.3988 g	0.255°	317	304
31.89 »	0.2488 »	0.165°	305	

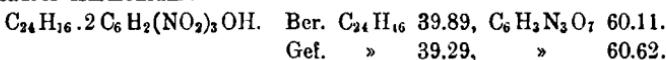
Das Pikrat des α -Heptacyclens: C₂₄H₁₆.2C₆H₂(NO₂)₃OH.

In der ersten Mitteilung über diesen Kohlenwasserstoff wurde irrtümlich angegeben, daß das Dinaphthylen-cyclobutan keine Pikrinsäure-Verbindung zu bilden vermag. Wie wir neuerdings feststellten, trifft dies nur bei Anwendung der meisten gewöhnlichen Lösungsmittel zu und zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffs und Leichtlöslichkeit der Pikrinsäure in ihnen, nicht aber für den Fall, daß die Pikrinsäure-Einwirkung in Äthylenbromid-Lösung vorgenommen wird.

Bringt man die siedenden Lösungen des Kohlenwasserstoffs (1 Mol.) mit einem Überschuß der berechneten Menge von Pikrinsäure (2 Mol.) in Äthylenbromid zusammen, so bilden sich orange gefärbte Nadelchen, die bald zu einer sehr voluminösen kompakten Masse zusammen mit dem Lösungsmittel erstarren. Das so erhaltene Pikrat schmilzt bei 225–227° (unter Zersetzung) und stellt eine sehr unbeständige Substanz, die in der Lösung nur in Anwesenheit von einem Überschuß der Pikrinsäure existenzfähig ist. Es zerfällt bereits beim Waschen mit den meisten Lösungsmitteln (wie Alkohol, Benzol, Äther usw.) in seine Komponenten.

Analyse der rohen, nicht umkristallisierten Substanz:

0.6130 g Sbst. zersetzt mit Ammoniak: 0.2408 g Heptacyclen, 0.3992 g pikrinsaures Ammonium:



Wird das α -Heptacyclen auf seine Schmelztemperatur im geschlossenen Röhrchen längere Zeit erhitzt, so bilden sich zwei neue, gelblich gefärbte Kohlenwasserstoffe: ein amorpher (Schmp. ca. 350°) und ein in kleinen Prismen schön krystallisierender (Schmp. 379–380°) Körper, dessen Lösungen prachtvolle violettblaue Fluorescenz zeigen. Diese Umwandlungsreaktion ist, wie wir neuerdings feststellen konnten, mit primär erfolgter Acenaphthylen-Rückbildung verbunden. Erhitzt man nämlich das α -Heptacyclen in einem offenen Röhrchen auf seine Schmelztemperatur und kühlte es augenblicklich wieder ab, so läßt sich die Bildung von Acenaphthylen sehr genau feststellen. Dieses letztere stellt nun, unserer Beobachtung nach, eine bereits bei 110° sehr unbeständige Verbindung dar und wandelt sich bei längerem Erhitzen in die anderen eben genannten, hochschmelzenden Kohlenwasserstoffe um.

β -Heptacyclen, C₂₄H₁₆.

10 g Acenaphthylen, gelöst in 120 ccm Ligroin, wurden während fünf Monate (im Sommer und Herbst) dem Sonnenlicht ausgesetzt. Während dieser Zeit entzog man das Polymerisationsprodukt der belichteten Lösung in dem

Maße, wie es sich gebildet hat. Die Gesamtausbeute betrug 9 g, d. h. 90% des Ausgangsmaterials, davon 1 g α -Heptacyclen und 8 g β -Heptacyclen. Die Trennung beider Kohlenwasserstoffe geschah auf die bereits angegebene Weise, auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in heißem Benzol.

Das so erhaltene β -Heptacyclen wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Es stellt große, monokline, prismatisch entwickelte oder tafelartig ausgebildete, bei 232—234° schmelzende Krystalle dar.

Hrn. Dr. Z. Rozen¹⁾ verdanken wir folgende krystallographische Angaben:

Krystalsystem: monoklin.

$a : b : c = 0.7223 : 1 : 0.9527$. $\beta = 119^\circ 8'$.

Die Krystalle sind entweder prismatisch nach (110) mit vorherrschender Längsfläche (010) oder tafelartig nach (001) entwickelt. Zwillinge nach (001) gehören nicht zur Seltenheit. Achsenrichtung $\parallel (010)$. Optisch positiv.

Der Kohlenwasserstoff löst sich schwer in siedendem Alkohol, Äther, Essigsäure, sehr leicht dagegen in Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. In kalter konzentrierter Schwefelsäure fast unlöslich, löst er sich darin erst beim Erwärmen mit schön smaragdgrüner Farbe.

0.1027 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

(C₁₂H₈)n. Ber. C 94.74, H 5.26.

Gef. » 94.70, 94.73, » 5.69, 5.34.

Das Molekulargewicht wurde aus der Siedepunktserhöhung unter Anwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel (Konstante 64.5) bestimmt: Lösungsmittel Substanz Erhöhung Gef. Mol.-Gew. Ber. Mol.-Gew. f. C₂₄H₁₆

31.89 g	0.3988 g	0.255°	317	304
31.89 »	0.2488 »	0.165°	305	—
30.87 »	0.4103 »	0.305°	281	—
30.87 »	0.4092 »	0.260°	328	—
30.87 »	0.3368 »	0.225°	312	—

Somit wurde die empirische Formel des β -Heptacyclens zu C₂₄H₁₆ festgestellt und bewiesen, daß auch das zweite Polymerisationsprodukt des Acenaphthylens als ein Diacenaphthyen zu betrachten ist. Die mittels ebullioskopischer Methode erhaltenen Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung ließen sich auch chemisch durch die quantitative Spaltung der Pikrinsäure-Verbindung bestätigen.

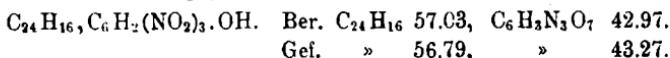
β -Heptacyclen-pikrat: C₂₄H₁₆, C₆H₂(NO₂)₂ OH.

β -Heptacyclen verbindet sich im Gegensatz zu α -Heptacyclen nur mit einem Molekül Pikrinsäure zu einer Verbindung, die sich durch ziemlich

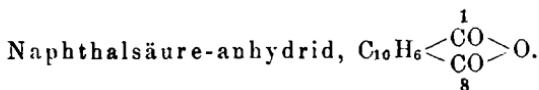
¹⁾ Krakau, das mineralogische Universitätsinstitut.

große Beständigkeit auszeichnet. Sie wurde durch Vermischen der heißen Lösungen von dem Kohlenwasserstoff (1 Mol.) und Pikrinsäure (1 Mol.) in Äthylenbromid oder Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Beim Erkalten krystallisierte sie in großen schön ausgebildeten carminroten Nadeln, die bei 215—216° schmolzen.

0.6020 g Pikrat lieferten beim Zersetzen mit Ammoniak 0.3419 g Kohlenwasserstoff und 0.2798 g pikrinsaures Ammonium:

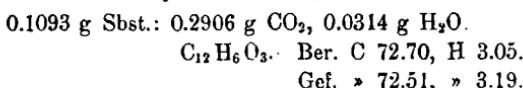


Auf Grund der obigen Pikratanalyse findet man das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs zu: 302 (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$ = 304).



8

Bei der Oxydation des β -Heptacyclens, die auf die gleiche Weise, wie diejenige des α -Heptacyclens mittels Natriumbichromat in Essigsäure-Lösung geschah, erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute das Naphthalsäure-anhydrid. Weiße, feine Nadeln, die bei 274° schmelzen.



Der Oxydationsverlauf beim zweiten Diacenaphthylen (Schmp. 232—234°) bewies, daß ihm ebenfalls wie dem anderen (Schmp. 306—307°) eine Dinaphthylencyclobutan-Formel zukommen muß.

Wird das β -Heptacyclen auf seinen Schmelzpunkt kurze Zeit erhitzt, so wandelt es sich in eine gelbgefärbte Masse, die aus Acenaphthylen, einem amorphen, farblosen, bei etwa 350° schmelzenden Kohlenwasserstoff und unverändertem β -Heptacyclen besteht. Beide isomere Heptacyclene verhalten sich also beim Erhitzen auf höhere Temperatur ähnlich, indem fast dieselben Zersetzungspprodukte in beiden Fällen erhalten werden.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe bei der Bromierung: Während das α -Heptacyclen in Chloroform-Lösung in der Kälte erst ziemlich langsam der Bromeinwirkung unterliegt, wird das β -Heptacyclen unter diesen Bedingungen sofort bromiert, was am momentanen Verschwinden der Bromfarbe ersichtlich ist. In beiden Fällen scheinen hierbei verschiedene Produkte zu entstehen, die anfangs additiven, später aber substituierten Verbindungen entsprechen. Über die Reaktion des Broms auf die beiden isomeren Heptacyclene hoffen wir in nächster Zeit eingehender berichten zu können.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.