

Mitteilungen.

**227. J. Dolński und K. Dziewoński:
Über eine neue Umwandlung des Acenaphthylens und
Synthese des Blacenaphthylidens, eines neuen gelben
Kohlenwasserstoffs.**

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1915.)

Das Acenaphthylen ($C_{12}H_8$) bildet, wie dies von dem einen von uns mehrfach festgestellt und an dieser Stelle beschrieben wurde, eine überaus umwandlungsfähige Substanz, die leicht sowohl unter der Lichtwirkung, wie auch beim Erwärmen Veränderungen erleidet. Es treten in beiden Fällen verschiedenartige Polymerisationen ein: während das Licht¹⁾ den Kohlenwasserstoff in zwei stereoisomere Diacenaphthylene (sogen. α - und β -Heptacycylene, $C_{24}H_{16}$) verwandelt, bewirkt die Hitze²⁾ die Umwandlung des Acenaphthylens in ein in Bezug auf die Molekulargröße sehr kompliziertes Polymeres, das sogen. Polyacenaphthylen. Erhitzt man es stärker, so findet zugleich eine Nebenreaktion statt, bei der neben dem wasserstoffreicheren Acenaphthen ($C_{12}H_{10}$) zwei wasserstoffärmere, höchstschmelzende Kohlenwasserstoffe: das gelbe Dekacyclen ($C_{36}H_{18}$) und das wegen des äußerst starken Fluoreszenzvermögens besonders interessante Fluorocyclen ($C_{48}H_{24}$) entstehen.

Es blieb folglich übrig zu erfahren, wie sich die gegen Licht und Hitze so empfindliche Substanz bei der Behandlung mit chemischen, katalytisch wirkenden Mitteln verhalten wird. Wir griffen vor allem zu Mineralsäuren, von denen besonders Schwefelsäure und Halogenwasserstoffe sich zur Polymerisation mehrerer anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe sowohl der Äthylen-, wie der Acetylenreihe als sehr wirksam erwiesen haben. Als wir diese Mittel auf das Acenaphthylen anwandten, zeigte es sich, daß auch in dem Falle eine energische Polymerisation zu erzielen ist, und zwar wieder einer anderen Art als die, welche die Licht- bzw. Wärmewirkung ausüben. Die Umwandlung ließ sich einfach ausführen, indem der in Eisessig gelöste Kohlenwasserstoff bzw. sein Pikrat mit einigen Tropfen Säure (Schwefel- oder Salzsäure) zuerst in der Kälte versetzt und dann schwach erwärmt wurde. Als Reaktionsprodukt schied sich schon

¹⁾ Vergl. K. Dziewoński und G. Rapalski, B. 45, 2491 [1912]; K. Dziewoński und C. Paschalski, B. 46, 1986 [1913] und 47, 2680 [1914].

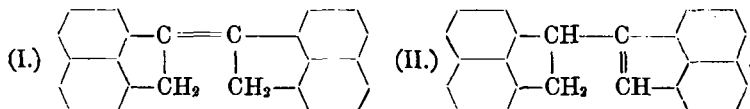
²⁾ K. Dziewoński und Z. Leyko, B. 47, 1679 [1914].

nach kurzer Zeit eine schwefelgelbe, dem äußeren Aussehen nach amorphe, harzige Masse aus. Diese wurde durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln in zwei Bestandteile zerlegt und zwar eine in goldgelben Tafeln krystallisierende, schwer lösliche Substanz (Schmp. 277°) und einen gelben, amorphen Körper (Schmp. 185—190°), der sich im Gegensatz zu der ersteren durch eine äußerst leichte Löslichkeit in Benzol auszeichnete.

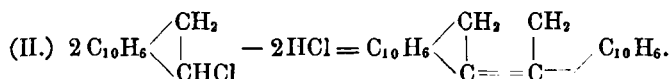
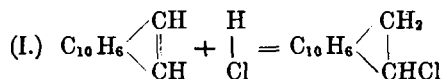
Der erste krystallinische Bestandteil konnte bei geeigneter Arbeitsweise in einer Ausbeute von 40 % des angewandten Acenaphthylens erhalten werden und erwies sich bei der näheren Untersuchung als ein Kohlenwasserstoff der empirischen Formel $C_{24}H_{16}$, also ein Dimeres des Acenaphthylens ($C_{12}H_8$), ein Isomeres dagegen dessen beider Lichtpolymeren (Heptacyclene). Von diesen letzteren unterscheidet er sich bereits auf den ersten Blick und zwar durch Farbe, Krystallform, Schmelzpunkt und seine schwer lösliche, bordeauxrote Verbin-
dungs-säure, vor allem aber durch eine intensive, violettblaue Fluoreszenz. Bemerkenswert ist weiter die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs gegen Lichtwirkung. Sie tritt nur in stark verdünnten Lösungen hervor und besteht in einer Oxydation zu einem orangeroten, amorphen Produkte, welches dann keine Fluoreszenzeigenschaften mehr aufweist.

Die gelbe Farbe, das starke Fluoreszenzvermögen des neuen Acenaphthylen-Dimeren, sowie sein labiler Charakter deuten darauf hin, daß man es hier mit einer ungesättigten Verbindung zu tun hat. Diese Vermutung wurde auch durch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei den Oxydations- bzw. Reduktionsversuchen vollauf bestätigt. Er ließ sich auf dem Oxydationswege mit Leichtigkeit und fast quantitativ zu Naphthalsäure abbauen, bei der Reduktion dagegen ging er unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in eine Verbindung der empirischen Formel $C_{24}H_{18}$ über, die sich als mit dem 7.7-Biacenaphthyl identisch erwies. Beide Reaktionen führen zu denselben Produkten, die auch aus den Diacenaphthylenen auf ähnlichem Wege von dem einen von uns früher erhalten werden konnten, was darauf hinweist, daß zwischen allen diesen drei isomeren Verbindungen eine gewisse Strukturverwandtschaft bestehen muß. Während man aber berechtigt ist, in der Struktur beider isomeren Diacenaphthylene (»Heptacyclene«) auf Grund ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens zwei durch einen Cyclobutanring verbundene Naphthalinkerne anzunehmen, läßt sich diese Hypothese auf das dritte Acenaphthylen-Dimere nicht ausdehnen; man muß im Gegenteil in Betracht seines fluorogenen und chromogenen Charakters die Existenz einer ungesättigten Atomgruppierung, also mindestens einer Äthylen-

gruppe zwischen zwei Naphthalinkernen seines Molekelkomplexes vermuten. Es sind nun nur zwei Strukturformeln, und zwar die eines Biacenaphthylidens (7.7-Dinaphthylen-butans) (I.) und diejenige eines 7-Acenaphthyl-7-acenaphthylens (II.) möglich, die mit allen diesen Erwägungen in gutem Einklang stehen.



Wir neigen zu der Annahme der ersteren Formel und zwar aus dem Grunde, daß sie zugleich die katalytische Bildungsweise des Kohlenwasserstoffs gut und ungezwungen zu erklären gestattet¹⁾. Die Umwandlung des Acenaphthylens unter der Einwirkung von Säuren läßt sich nämlich als ein aus zwei nach einander verlaufenden Reaktionen bestehender Vorgang auffassen: erstens einer Addition des Säuremolekels, z. B. des Chlorwasserstoffs an das Acenaphthylen (Gleichung I) und zweitens, einer Spaltung des in dem ersten Stadium gebildeten Additionsproduktes in zwei Säuremolekel unter dem gleichzeitigen Zusammenschluß der je zwei in Freiheit gesetzten Acenaphthyliden-Reste zu einer Biacenaphthyliden-Molekel (Gleichung II):

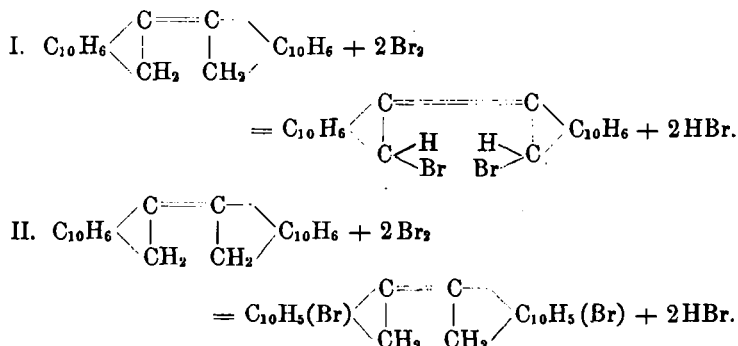


Um die Konstitution des Biacenaphthylidens näher kennen zu lernen, wurde auch ein Studium seines Verhaltens bei der Einwirkung von Brom und von konzentrierter Salpetersäure unternommen. Der ungesättigte Charakter des Kohlenwasserstoffs kommt bei der Bromierung sichtlich nicht zur Geltung, eine Erscheinung, die ebenso wie die Fluoreszenz des Biacenaphthylidens mit der Labilität einiger Wasserstoffatome seines Molekularkomplexes im Zusammenhang stehen dürfte.

¹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch beide Formeln die Konstitution des Kohlenwasserstoffs, besonders seine Molekularzustände in Lösung richtig abspiegeln, und zwar wenn man eine Labilität des Molekelkomplexes (im Sinne der Formel I gegen II und umgekehrt) annimmt. Die Oszillation der doppelten Bindung bezw. die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der Seitenkette könnte also in diesem Falle, wie in manchen andren, als Ursache des Fluoreszenzvermögens des Biacenaphthylidens gelten.

Läßt man Brom auf das in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöste Biacenaphthyliden einwirken, so verläuft die Reaktion, besonders in der Wärme, unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Bildung von zwei gelben, isomeren Dibromiden von der Formel $C_{24}H_{14}Br_2$. Diese Verbindungen wurden auf Grund ihrer Oxydationsreaktionen eingehend charakterisiert. Während das eine sehr unbeständige und äußerst schwer lösliche Dibromid sich fast quantitativ zu Naphthalsäure oxydieren ließ, wurde das andere (Schmp. 310°) bei der Oxydation in die α -Brom-naphthalsäure gespalten. Das erste Produkt stellt demnach ein in den Methen-Seitengruppen substituiertes Dibromderivat vor, dem anderen muß dagegen die Formel eines α, α' -Dibrom-biacenaphthylidens zukommen.

Auf Grund der Erforschung beider Bromierungsprodukte läßt sich nun die Reaktion der Einwirkung von Brom auf das Biacenaphthyliden durch die zwei folgenden Gleichungen zusammenfassen:



Die erste Reaktion, eine Substitution in der Seitengruppe, findet vorwiegend bei der Bromierung in der Wärme statt; wird dagegen in der Kälte und in einer sehr verdünnten Lösung bromiert, so tritt zumeist die andere Wirkung, eine Substitution in den Naphthylenkernen auf.

Beide erwähnten Bromderivate des Biacenaphthylidens zeichnen sich durch eine schöne, intensiv gelbe Farbe aus, ein Umstand, der sich wohl durch Existenz einer Äthylengruppe im Zentrum des sechskernigen Molekel-Komplexes dieser Körper erklären läßt; andererseits weisen diese Substanzen im Gegensatz zu ihrem Ausgangskohlenwasserstoff keine Fluoreszenz-Eigenschaften auf, was wieder in dem mehr stabilen Charakter ihres Molekelzustandes und dem Mangel an beweglichen Wasserstoffatomen seinen Grund haben dürfte.

Wird das Biacenaphthyliden mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so bildet sich ein carminrotes Nitrierungsprodukt, das durch

die Oxydationsreaktion zur α -Nitro-naphthalsäure, als ein α, α' -Dinitroderivat des Kohlenwasserstoffs charakterisiert wurde.

Als Begleitstoff des Biacenaphthylidens bei dessen Bildung aus Acenaphthylen wurde bereits oben der gelbe, amorphe, in Benzol und Chloroform äußerst leicht lösliche Körper (Schmp. 185—190°) erwähnt. Er ist ebenfalls ein Acenaphthylen-Polymeres und zwar scheint sein Molekel eine mindestens fünffache Agglomeration des Acenaphthylen-Molekels ($C_{12}H_8$)₅ oder $C_{60}H_{40}$ vorzustellen. Wegen gewisser Ähnlichkeit mit dem früher von dem einen von uns beschriebenen farblosen Polyacenaphthylen (Schmp. 340—350°) wird der neue Kohlenwasserstoff als ein Allo-polyacenaphthylen bezeichnet. Er geht keine Verbindung mit Pikrinsäure ein; diese Eigenschaft gestattet ihn leicht von dem Biacenaphthyliden, welches ein schwerlösliches Pikrat liefert, aus dem Reaktionsgemische zu trennen. Die glatte und quantitative Oxydation des Allo-polyacenaphthylens zu Naphthalsäure läßt auf eine Verkettung der Acenaphthylen-Molekel mittels der seitlichen Kohlenstoffatome und nicht derjenigen der Naphthalinkerne in seinem Molekelbau schließen.

Spezieller Teil.

Aci-Polymerisation¹⁾ des Acenaphthylens.

Die Einwirkung der Säuren auf das Acenaphthylen trägt alle Anzeichen einer typisch katalytischen Reaktion und wird etwa nach folgender Vorschrift ausgeführt:

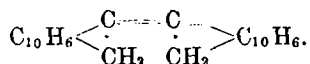
50 g Acenaphthylen, in etwa 120 g Eisessig gelöst, werden mit 0.5 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) versetzt und die anfänglich klare Lösung etwa eine bis zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit, denn während des fünf bis zehn Minuten dauernden Erwärmens trübt sich die Flüssigkeit, bemerkt man das Ausfallen eines hellgelben, schweren Niederschlages, der sich nach und nach an den Wänden des Kolbens in Form eines festen, amorphen Körpers oder einer harzartigen, plastischen, aber schnell erstarrenden Masse ansammelt. Das nach der zu Ende gebrachten Reaktion ausgeschiedene Polymerisationsprodukt (etwa 40 g) besteht in der Hauptmasse aus krystallinischem Biacenaphthyliden und einem gelben, amorphen, in Benzol sehr leicht, nämlich schon in der Kälte löslichen Körper. Um beide Substanzen zu trennen, empfiehlt es sich, die Reaktionsmasse in gepulverter Form zuerst

¹⁾ Wir gebrauchen die Bezeichnung »Aci-Polymerisation« als gleichbedeutend mit Polymerisation durch Säure und analog den vereinfachten Bezeichnungen Photo- bzw. Thermo-Polymerisation.

mehrere Male mit kaltem und hierauf mit heißem Benzol auszuziehen. Während nämlich das amorphe Polymerisationsprodukt bereits durch das kalte Benzol gelöst wird und in dieser Lösung verbleibt, scheidet sich das in Benzol schwer lösliche Biacenaphthyliden der heißen Lösung in Form von einer hellgelben, in Blättern krystallisierenden Substanz aus. Die Ausbeute an dem reinen, durch Krystallisation gereinigten Kohlenwasserstoff beträgt bei dieser Arbeitsweise nur etwa 20% des zur Reaktion verwendeten Acenaphthylens.

Beide Reaktionsprodukte lassen sich chemisch scharf von einander unterscheiden, so z. B. verbindet sich das Biacenaphthyliden mit Pikrinsäure zu einem sehr schwer löslichen, bordeauxroten Pikrate, während das amorphe Polymere keine Verwandtschaft zur Pikrinsäure aufweist. Dieser Unterschied im Verhalten gibt ein bequemes Mittel an die Hand, um beide Substanzen im Gemisch zu erkennen und voneinander zu trennen.

1. 7.7-Biacenaphthyliden (Dinaphthylen-buten), $C_{24}H_{16}$,



Sieht man von der Isolierung des amorphen Begleitstoffes des Biacenaphthylidens ab und will man nur diesen letzteren Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute und Reinheit rasch erhalten, so empfiehlt sich eine Änderung der beschriebenen Arbeitsweise und zwar die Anwendung des Acenaphthylen-pikrates anstatt des Kohlenwasserstoffes als Ausgangsmaterials zu der Polymerisationsreaktion. Diese Änderung bezweckt eine Erhöhung der Ausbeute an Biacenaphthyliden und erleichtert in hohem Grade seine Reinigung.

Man versetzt eine heiße Lösung von 50 g Acenaphthylen in 500 ccm Eisessig mit etwa 80 g in demselben Mittel gelöster Pikrinsäure und man bringt unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade und unter fleißigem Umrühren 5 ccm konzentrierter Salzsäure hinzu. Die Mischung wird nun noch etwa 10 Stunden lang erwärmt, bis der goldgelbe Niederschlag des Acenaphthylen-pikrates nach und nach in die bordeauxrote Verbindung des Biacenaphthylidens mit Pikrinsäure übergeht. Man filtriert dann das Reaktionsprodukt und krystallisiert es aus siedendem Xylol um.

So scheidet es sich in Form von carminroten, metallglänzenden Nadeln aus, frei von den amorphen Begleitstoffen, die als leicht in Xylol löslich in der Lösung beim Erkalten zurückbleiben. Das dunkelrote Pikrat zerlegt man mit Ammoniak und reinigt nun den in Freiheit gesetzten und mit heißem Wasser gründlich gewaschenen Kohlenwasserstoff durch Umkrystallisieren aus Xylol bzw. Nitrobenzol. Die Ausbeute an reinem Biacenaphthyliden, die bei dieser Methode

erzielt werden konnte, beträgt etwa 37—40 % der angewandten Acenaphthylenmenge.

Der auf dem Wege der Aci-Polymerisation des Acenaphthylens erhaltene und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol oder dessen höhersiedenden Homologen gereinigte Kohlenwasserstoff stellt goldgelbe, glänzende Blätter oder Tafeln¹⁾ vom Schmp. 277° (korr.) dar. Er löst sich sehr schwer in den meisten organischen Mitteln, wie Ligroin, Äther, Alkohol usw., leichter wohl in siedendem Schwefelkohlenstoff, Benzol, am leichtesten in höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Nitrobenzol. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit blauer bzw. grünlichblauer Farbe auf; dabei bemerkt man vorübergehend ein interessantes Farbenspiel: Beim Übergießen löst sich die Substanz langsam nach und nach, und zwar zuerst mit grünlichblauer Farbe auf; bei weiterem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure schlägt die Farbe in durchgehendem Lichte in reines Indigoblau um, in reflektiertem Lichte (besonders rings um die noch ungelösten Substanzteilchen herum) erscheint sie dagegen rot; wird die Substanz schließlich vollständig gelöst, so kehrt die ursprüngliche grünlichblaue Farbe der Lösung zurück.

Die Lösungen des Biacenaphthylidens fluorescieren intensiv violett-blau; die Erscheinung tritt aber erst bei sehr starker Verdünnung (z. B. in etwa 0.00125-prozentiger Benzollösung) in ihrer ganzen Pracht hervor, wenn nämlich die gelbe Farbe des gelösten Kohlenwasserstoffs nicht mehr gut wahrnehmbar ist. Ihrer Intensität und Nuance nach erinnert die schöne Fluorescenz des Biacenaphthylidens an diejenige des Fluorocyclens, nur ist sie im Vergleich mit der letzteren gegen Licht viel empfindlicher; sie erlischt beim Aussetzen der verdünnten

¹⁾ Hrn. Privat-Dozenten Dr. S. Kreutz (Krakau) verdanken wir folgende Notiz über den kristallographischen Charakter des neuen Kohlenwasserstoffs:

Die tafelförmig ausgebildeten Krystalle haben rektangulären Umriß und sind nach einer Richtung hin verlängert. Infolge des Auftretens von steilen, zu der Längsrichtung wenig geneigten Flächen erscheinen die längeren Kanten oft gekrümmt.

Die Krystalle sind sehr stark lichtbrechend und zeigen eine kräftige Doppelbrechung. An dünneren rektangulären Platten bestimmt man gerade Auslöschung, c' ist den längeren Krystallkanten parallel. Dichroismus deutlich: a' strohgelb, c' schwach grünlichgelb.

Optische Achsenebene || der längeren Kante.

Etwas gegen die Plattennormale geneigt, tritt eine sehr stark dispergierte optische Achse aus.

Das gesamte Verhalten spricht für das monokline Krystallsystem. An etwas dickeren Platten sind die optischen Eigenschaften, vielleicht durch Über-einanderlagerung der Lamellen, gestört.

Lösungen an starkes Sonnenlicht bereits in kurzer Zeit, indem gleichzeitig auch der Farbumschlag von Hellgelb in Orange eintritt. Die darin sich kundgebende Unbeständigkeit des Kohlenwasserstoffs beruht auf dessen durch Belichten begünstigter Oxydation in Gegenwart von Luftsauerstoff. Wird dagegen die Substanz in trockenem Zustande oder sogar in verdünnter Lösung im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt, so läßt sich nicht die geringste Änderung wahrnehmen.

0.1005 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.0845 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.0547 g H₂O.

(C₂₄H₁₆)_n. Ber. C 94.74,

H 5.26.

Gef. » 94.62, 94.43, 94.50, » 5.34, 5.52, 5.33.

Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs wurde mittels ebullioskopischer Methode mit Nitrobenzol als Lösungsmittel (K = 50.1) bestimmt.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. f. C ₂₄ H ₁₆
27.17 g	0.3221 g	0.200°	297	304
»	0.3086 »	0.205°	306	—
»	0.3334 »	0.205°	299	—

Auf Grund der Analyse und Bestimmung der Molekulargröße ergibt sich für den Kohlenwasserstoff die empirische Formel C₂₄H₁₆.

Das Biacenaphthyliden ist eine sehr reaktionsfähige Substanz. Vor allem zeichnet es sich durch eine ausgeprägte Verwandtschaft zur Pikrinsäure aus.

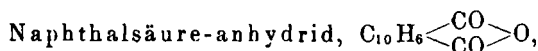
Das Pikrat, C₂₄H₁₆, 2C₆H₂(NO₂)₃.OH, entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff, wenn man beide Substanzen in heiß gesättigter Lösung zusammenbringt. Es scheiden sich dann in der Kälte dunkelrote, bei 216–217° schmelzende Nadeln aus, die sich durch ihre schwere Löslichkeit und Unbeständigkeit bei erhöhter Temperatur auszeichnen.

0.7698 g Pikrat gaben beim Zersetzen mit Ammoniak 0.3096 g Kohlenwasserstoff und 0.4932 g Ammoniakpikrat.

C₂₄H₁₆, 2C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. C₂₄H₁₆ 39.89, C₆H₃N₃O₇ 60.11.

Gef. » 40.22, » 59.63.

Um die Struktur des Kohlenwasserstoffs zu erforschen, wurde zuerst sein Verhalten bei der Einwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln untersucht. Bei der Oxydation erhielten wir als Abbauprodukt das



in fast quantitativer Ausbeute.

Zu diesem Zwecke wird der Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst, mit Natriumbichromat in überschüssiger Menge versetzt und einige Zeit bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Das durch Zusatz von Wasser aus der Lösung ausgeschiedene Oxydationsprodukt wird gereinigt und stellt nach Um-

krystallisieren aus Alkohol oder Eisessig weiße, feine Nadeln vom Schmp. 266° (korr.) dar. Es erwies sich als das Naphthalsäure-anhydrid.

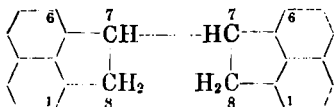
0.0852 g Subst.: 0.2266 g CO₂, 0.024 H₂O.

C₁₂H₆O₃. Ber. C 72.70, H 3.05.

Gef. » 72.52, » 3.12.

Bei der Reduktion des Biacenaphthylidens, die sich am besten mittels Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor bewerkstelligen ließ, bildete sich als Reaktionsprodukt das

7.7-Biacenaphthyl (norm. Dinaphthylen-butan), C₂₄H₁₈,



Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von dem einen von uns¹⁾ vor kurzem bei der Reduktion der beiden Heptacyclene erhalten und an dieser Stelle beschrieben worden. Die Reaktion ließ sich am besten unter folgenden Bedingungen ausführen:

2 g Kohlenwasserstoff, mit 1.5 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.5) und 0.5 g rotem Phosphor versetzt, wurden in geschlossenem Rohr bei 180—185° 8 Stdn. lang erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt laugten wir mit siedendem Alkohol mehrmals aus und seine heiße Lösung versetzten wir mit Pikrinsäure, solange das Pikrat (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 222—223°) noch ausfiel. Dieses wurde mit Ammoniak zersetzt und der in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. 120°.

0.1202 g Subst.: 0.4143 g CO₂, 0.065 g H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88.

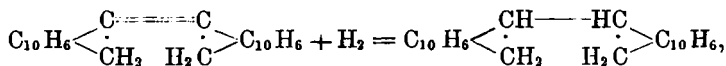
Gef. » 93.99, » 6.00.

Die Untersuchung des erhaltenen Reaktionsproduktes gestattete uns, es als das bereits bekannte 7.7-Biacenaphthyl, C₂₄H₁₈, d. h. einen um 2 Wasserstoffatome reicheren Kohlenwasserstoff zu erkennen.

Wie aus dem Oxydationsverlaufe, also dem quantitativen Abbau zum Naphthalsäure-anhydrid folgt, sind die in dem Molekel des Kohlenwasserstoffs enthaltenen zwei Naphthalinkerne in der *peri*-Stellung durch je 2 Kohlenstoffatome in derselben Weise wie im Ace-naphthen verbunden. Da nun anderseits seine Reduktion unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen und Bildung des Biacenaphthyls erfolgt, so muß auf die Existenz einer Äthylenbindung, und zwar in

¹⁾ B. 47, 2685 [1914]:

der die Naphthalinkerne verbindenden Seitengruppe geschlossen werden. Aus dem Reduktionsvorgang, der sich somit im Sinne der Gleichung:

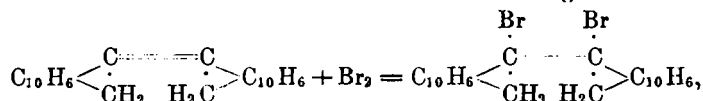


abspielen dürfte, ergibt sich die hypothetische Struktur des neuen Kohlenwasserstoffs, wonach dieser als ein 7.7-Biacenaphthyliden bzw. Dinaphthylen-butan definiert werden soll.

Die hier besprochene Synthese des Biacenaphthylidens dürfte ein gewisses historisches Interesse bieten. Der Kohlenwasserstoff dieser Formel stellt nämlich die Muttersubstanz einiger von Graebe und Gfeller¹⁾ einst erhaltenen, bimolekularen Abkömmlinge des Acenaphthens vor, insbesondere der vom Standpunkte der Chromophortheorie interessanten, durch Reduktion des Acenaphthenchinons dargestellten Ketone: des Biacenaphthyliden-dions und des Biacenaphthyliden-ons. Seine Synthese, die seinerzeit Graebe auf dem Wege der Reduktion beider Ketone nicht gelang, ist nun auf die oben geschilderte, einfache Weise aus Acenaphthylen gelungen.

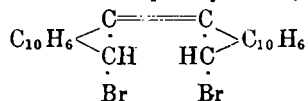
Einwirkung von Brom.

Unsere ersten mit Bromierung des Biacenaphthylidens angestellten Versuche bezweckten eine Addition von 2 Bromatomen an 1 Molekel Kohlenwasserstoff, eine Addition, die in Anbetracht der ungesättigten Natur des Kohlenwasserstoffs im Sinne der Gleichung:



zu erwarten war. Statt dessen ergab sich, daß auch bei Anwendung der für diese Reaktion erforderlichen Brommenge die Reaktion stets substitutiv verläuft, während ein Teil des verwendeten Kohlenwasserstoffs unverändert verbleibt. Um nun die Reaktion möglichst vollständig, wenn auch substitutiv, zu gestalten, wurde ein Überschuß von Brom (etwas mehr als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Biacenaphthyliden) verwendet und die Bromierung in Schwefelkohlenstoff bzw. Chloroform als Lösungsmittel vorgenommen.

8.8-Dibrom-biacenaphthyliden, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2$,



Zur Darstellung dieses Dibromids werden 2 g Biacenaphthyliden, gelöst in ca. 300 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff, mit einer Lösung von 2.3 g Brom

¹⁾ A. 276, 1—20 [1893].

in demselben Mittel versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verläuft unter starker Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen und unter Ausscheidung eines gelben, sehr voluminösen Niederschlages. Dieser wird auf der Pumpe abgesaugt und zuerst mit kaltem, dann mit heißem Benzol einige Male gewaschen.

Das auf diese Weise mit einer Ausbeute von etwa 80% des angewandten Kohlenwasserstoffs erhaltene Bromprodukt stellt eine prachtvoll krystallinische Substanz (haarfeine, orangegelbe Nadeln) vor, die in den meisten organischen Mitteln so gut wie unlöslich ist und sich durch eine charakteristische Unbeständigkeit auch bei schwacher Hitze auszeichnet. So zersetzt sie sich bei etwas länger dauernder Behandlung mit siedendem Benzol, viel schneller dagegen beim Erhitzen in den höhersiedenden Lösungsmitteln, wie z. B. Xylol, Nitrobenzol usw. Das Bromierungsprodukt geht dabei nach und nach mit dunkelroter Farbe in Lösung, indem es sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in einen anderen, äußerst leicht löslichen, amorphen, rotbraunen Körper umwandelt. Es zersetzt sich auch beim Erhitzen im Capillarröhrchen, und zwar bei etwa 203°, und wird dabei schwarz. Von konzentrierter, kalter Schwefelsäure wird es äußerst leicht mit dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe gelöst. Infolge der schweren Löslichkeit in organischen Mitteln und seiner Zersetzlichkeit konnte das Dibromid durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden; es wurde daher in rohem Zustande analysiert. Die Analyse der mit Benzol gewaschenen, an der Luft getrockneten Substanz ergab uns folgende, für die Formel $C_{24}H_{14}Br_2$ stimmende Zahlen:

0.1079 g Subst.: 0.2463 g CO_2 , 0.0289 g H_2O . -- 0.1293 g Subst.: 0.1036 g AgBr.

$C_{24}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.62, C 62.35, H 3.03.
Gef. » 34.10, » 62.54, » 2.99.

Läßt man auf das in Rede stehende Dibromid das Natriumbichromat in siedendem Eisessig einwirken, so bildet sich als Oxydationsprodukt fast quantitativ Naphthalsäure-anhydrid, $C_{12}H_6O_3$.

Man versetzt eine Lösung von 1 g Dibromid in etwa 100 g Eisessig mit 10 g gepulvertem Natriumbichromat und erwärmt sie auf dem Wasserbade anfangs vorsichtig, um den sonst zu stürmisch erfolgenden Reaktionsgang zu vermeiden, dann über freiem Feuer etwa 2 Stunden lang stärker bis zum Sieden des Lösungsmittels. Das erhaltene Oxydationsprodukt wird aus der Lösung durch Zusatz von viel Wasser als ein gelblicher Niederschlag gefällt, gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol bezw. Eisessig gereinigt. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 274°. Die Untersuchung ergab, daß man hier mit reinem Naphthalsäure-anhydrid zu tun hatte.

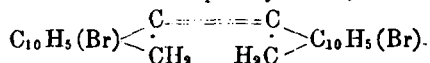
0.1002 g Subst.: 0.2660 g CO_2 , 0.0275 g H_2O .

$C_{12}H_6O_3$. Ber. C 72.70, H 3.05.
Gef. » 72.40, » 3.05.

Die fast quantitativ erfolgte Oxydation des oben beschriebenen Dibrom-biacenaphthylidens zu der Naphthalsäure beweist, daß in der Verbindung ein in der Seitenkette substituiertes Dibromderivat unseres Kohlenwasserstoffs vorliegt.

Als Nebenprodukt der Bromierung in der Wärme bildet sich nun noch, wenn auch nur in geringer Menge, ein anderes, in den Naphthalinkernen substituiertes Dibromid, nämlich das

α, α' -Dibrom-biacenaphthyliden, $C_{24}H_{14}Br_2$,



Man erhält dieses Derivat in besserer Ausbeute, wenn man Brom (2 Mol.) auf das in viel Chloroform gelöste Biacenaphthyliden (1 Mol.) in der Kälte wirken läßt.

Zu einer Lösung von 1.5 g Kohlenwasserstoff in etwa 1 l Chloroform werden 1.2 g in demselben Mittel gelöstes Brom unter Umrühren zugesetzt und die Lösung einige Zeit (etwa 12 Stunden) stehen gelassen. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich alsdann ein hellgelber, sehr voluminöser Niederschlag aus. Bei Behandlung dieses aus zwei Dibromiden bestehenden Gemisches mit siedendem Benzol geht das im Kerne substituierte Bromprodukt in Lösung und krystallisiert nach Erkalten in haarfeinen, gelben Nadeln aus, während das andere, früher beschriebene Dibromid als unlöslich im Rückstande zurückbleibt.

Das neue Bromderivat unterscheidet sich von dem bereits erwähnten durch seine verhältnismäßig leichte Löslichkeit in organischen Mitteln und seine größere Beständigkeit gegen Hitze. Es schmilzt erst bei 310° (unter Zersetzung) und löst sich im Gegensatz zu dem anderen Dibromid nur sehr schwer (mit hellgrüner Farbe) in konzentrierter kalter Schwefelsäure auf.

0.1628 g Sbst.: 0.1312 g AgBr. — 0.1073 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

$C_{24}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.62, C 62.35, H 3.03.

Gef. » 34.31, » 62.07, » 3.25.

Dieses Dibromid wurde nun ebenfalls mittels Natriumbichromats in siedendem Eisessig in ähnlicher Weise wie das andere oxydiert. Als Reaktionsprodukt erhielten wir eine in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 212°, die als mit dem α -Brom-naphthalsäure-anhydrid identisch erkannt wurde.

Die Analyse des so dargestellten Oxydationsproduktes ergab uns folgende Resultate.

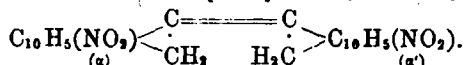
0.1051 g Sbst.: 0.0696 g AgBr. — 0.0971 g Sbst.: 0.0654 g AgBr.

$C_{12}H_8BrO_3$. Ber. Br 28.88. Gef. Br 28.21, 28.69.

Au Grund dieser fast quantitativ verlaufenden Oxydation zu der α -Brom-naphthalsäure wurde festgestellt, daß in dem bei 310° schmelzenden Dibromid ein in den α -Stellungen beider Naphthalinkerne bromiertes Biacenaphthyliden vorliegt.

Nach unseren bisherigen Versuchen trägt also der Verlauf der Bromierung des Biacenaphthylidens einen substitutiven Charakter. Es bilden sich gleichzeitig zwei verschiedene Dibromide, und zwar je nach den Reaktionsbedingungen in wechselnder Menge¹⁾.

α, α' -Dinitro-biacenaphthyliden, $C_{24}H_{14}(NO_2)_2$,



Die Nitrierung des Biacenaphthylidens gelingt am besten unter Anwendung von konzentrierter Salpetersäure und Eisessig als Verdünnungsmittel. Der Kohlenwasserstoff muß wegen seiner schweren Löslichkeit in Essigsäure in sehr fein verteilter Form zur Verwendung kommen, weil die Reaktion mit grobkristallinischem Ausgangsmaterial unvollständig und unter Bildung von schwer zu reinigendem Produkt verläuft. Deshalb werden 2 g Biacenaphthyliden in 15 ccm Nitrobenzol heiß gelöst und die Lösung in etwa 150 ccm Alkohol gegossen. Die fein ausgefällte Substanz wird gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und mit Eisessig (etwa 50 ccm) in einem Kölbchen vermischt. Man setzt nun unter fleißigem Umrühren 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (1.5 spez. Gewicht) hinzu und läßt das Gemisch etwa 12 Stunden lang im Dunkeln stehen. Der gelbe Kohlenwasserstoff verwandelt sich bei der Nitrierung in ein carminrotes Produkt, das man durch ein zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten kann.

Dunkelrote, glänzende Nadeln. Es schmilzt noch nicht bei 360° . Bei starkem Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt es sich mit Verpuffen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1803 g Sbst.: 11 ccm N (18° , 754 mm).

$C_{24}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 7.10. Gef. N 6.95.

¹⁾ Nebenbei kann man noch die Bildung eines amorphen, äußerst leicht in organischen Mitteln löslichen, rotbraunen Bromproduktes beobachten. Diese stets nach Verdunsten der Mutterlauge als ein harzartiger Rückstand verbleibende Substanz wurde wegen der mit ihrer Isolierung und Reinigung verbundenen Schwierigkeiten bisher nicht näher untersucht. In Anbetracht des ausgeprägt unbeständigen Charakters des Biacenaphthylidens ist es wahrscheinlich, daß mit dieser Bromierung gleichzeitig auch eine Polymerisation bezw. Oxydation eintritt und daß eben in dem genannten Nebenprodukte der Einwirkung von Brom ein derartiges kompliziertes Derivat vorliegt.

Oxydiert man das so erhaltene Dinitro-biacenaphthyliden mit Chromsäure, so bildet sich eine in weißen Nadeln krystallisierende, bei 222—223° schmelzende Substanz, die als das α -Nitro-naphthalsäure-anhydrid erkannt wurde.

Somit stellt das Nitrierungsprodukt ein in den α, α' -Stellungen der Naphthalinkerne substituiertes Dinitroderivat des Biacenaphthylidens vor.

II. Allo-polyacenaphthylen.

Bei der bereits beschriebenen Polymerisationsreaktion des Acenaphthylens mittels Säuren entsteht neben dem Biacenaphthyliden stets noch das bereits oben erwähnte Allo-polyacenaphthylen und zwar als Hauptprodukt der Reaktion in der Menge von etwa 70—80%, wenn man konzentrierte Salzsäure auf Acenaphthylen direkt in heißer, essigsaurer Lösung einwirken läßt. Diese gelbe, amorphe Substanz bildet im Gegensatz zu ihrem krystallinischen Begleitstoff kein Pikrat und so läßt sie sich von dem letzteren durch Behandlung mit Pikrinsäure befreien. Ihre weitere Reinigung geschieht durch Lösung in kaltem Benzol und Fällern mit Alkohol, wodurch sie beim öfteren Wiederholen solcher Behandlung sowohl von dem schwerer löslichen Biacenaphthyliden wie auch von dem leichter löslichen Acenaphthylen getrennt wird. Das neue Polymerisationsprodukt zeichnet sich durch eine äußerst leichte Löslichkeit in kaltem Chloroform, Benzol, Nitrobenzol u. a. m., eine schwere dagegen in Äther, Eisessig und besonders in Alkohol und Ligroin aus. Charakteristisch ist seine leichte Löslichkeit in Aceton und kalter konzentrierter Schwefelsäure (in dieser mit olivgrüner Farbe); diese Eigenschaft gestattet es nämlich von dem anderen amorphen Acenaphthylen-Polymeren, dem Polyacenaphthylen, leicht zu unterscheiden. Es schmilzt nicht scharf; erhitzt im zugeschmolzenen Röhrchen, erweicht es bei 180°, um bei 185—190° deutlich zu schmelzen¹⁾.

Der amorphe Kohlenwasserstoff ist ebenso wie das Biacenaphthyliden lichtempfindlich; seine hellgelbe Farbe schlägt beim andauernden Belichten in Dunkel- bzw. Braun-gelb um.

Seine Oxydation gelingt viel leichter, als dies beim Polyacenaphthylen der Fall ist und führt bei Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel zum Naphthalsäure-anhydrid mit fast quantitativer Ausbeute.

0.0987 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0471 g H₂O. — 0.0889 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.0484 g H₂O.

¹⁾ Das Polyacenaphthylen erweicht bei 330°, schmilzt bei 345—350°.

(C₁₂H₈)_n. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. • 94.40, 94.34, • 5.31, 5.30.

Die Analyse deutet darauf hin, daß auch das zweite Reaktionsprodukt ebenfalls ein Acenaphthylen-Polymeres vorstellt. Das Molekulargewicht wurde mittels der ebullioskopischen und kryoskopischen Methode bestimmt:

- I. 1.0797 g Subst. in 17.05 g Nitrobenzol: 0.420° Siedepunktserhöhung.
II. 0.3086 g » » 42.70 g Bromoform: 0.140° Gefrierpunktserniedrigung.
III. 0.3035 g » » 38.58 g » : 0.145° »

Mol.-Gew. Ber. (C₁₂H₈)₅: 760. Gef. I. 755, II. 738, III. 776.

Nach diesen Ergebnissen wäre nun das von uns erhaltene Polymerisationsprodukt als ein Penta-acenaphthylen, C₆₀H₄₀ zu betrachten. Mit Rücksicht aber darauf, daß die betreffende amorphe Substanz sich nur durch Ausfällen, keinesfalls durch freiwilliges Ausscheiden aus den Lösungen, reinigen läßt und daß somit keine Garantie ihrer absoluten Homogenität¹⁾ vorliegt, sind die angeführten Zahlen nur schätzungsweise und zwecks approximativer Beurteilung der Molekulargröße des Kohlenwasserstoffs in Betracht zu ziehen. Dadurch steht es jedenfalls fest, daß das besprochene Polymerisationsprodukt einen von dem Polyacenaphthylen ganz verschiedenen Kohlenwasserstoff und zwar ein in struktureller Hinsicht viel weniger kompliziertes Molekulargebilde vorstellt.

Wir behalten uns vor, die hier besprochene Reaktion noch eingehender und zwar im Zusammenhang mit den anderen von dem einen von uns aufgedeckten Umwandlungen des Acenaphthylens zu studieren.

Krakau, II. Chemisches Institut der Universität.

228. F. Kehrman: Nachträge zu zwei früheren Veröffentlichungen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

I. In der Mitteilung »Über Oxonium-Basen, welche den Charakter von Alkalien besitzen«²⁾, konnten die von Frl. M. Lada ausgeführten und notierten Analysen des Trimethyl-fluorescein-bicarbonats nicht angeführt werden, weil der damalige Aufenthalt dieses Mitarbeiters nicht

¹⁾ Die von uns vielfach gereinigte Substanz zeigte stets in verdünnter Lösung eine deutliche violett-blaue Fluoreszenz; diese Erscheinung stammt nun wahrscheinlich von den noch trotz sorgfältiger Reinigung anhaftenden Spuren Biacenaphthyliden.

²⁾ F. Kehrman und Adolf Bohn, B. 47, 3052 [1914].