

angenommenen ringförmigen Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure Hand in Hand. Wir befinden uns mit dieser Meinung im Gegensatz zu der neuerdings zuerst von Thiele<sup>1)</sup> ausgesprochenen Auffassung, daß nämlich dem Azoimid, aus Analogie mit den aliphatischen Diazo-verbündungen und unter Berücksichtigung seiner Reduktionsprodukte, die lineare Formel HN:N:N zukommt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Dez. 1915.

**27. Walter Friedmann: Überführung des  $\alpha$ -Methyl-naphthalins in 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan und Picen.**

(Eingegangen am 23. Dezember 1915.)

Die Konstitution des Picens als Phenanthren der Naphthalin-reihe ist einmal durch den Abbau über Picenchinon-Picylenketon-Picensäure zum  $\beta,\beta$ -Dinaphthyl<sup>2)</sup>), dann durch den Aufbau vom  $\alpha,\alpha$ -Di-naphthostilben<sup>3)</sup> aus festgelegt.

Letzteres entsteht durch Erwärmen von Trichloräthyliden- $\alpha,\alpha$ -di-naphthyl,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ , mit Alkohol und Zinkstaub unter Salzsäure-Abspaltung und Umlagerung. Diese Bildungsweise kann weder eine ausreichende Erklärung für die Entstehung des Picens im Braunkohlenteer geben, worin es Burg<sup>4)</sup> entdeckte, noch eine solche für das Vorkommen in den von der trocknen Destillation kalifornischer Petroleumrückstände bei starker Rotglut herrührenden Produkten, woraus es Graebe und Walter<sup>5)</sup> isolierten.

Die Braun- und Schwelkohlen enthalten stets Schwefel, und zwar schwankt nach Scheithauer der Schwefelgehalt beträchtlich; er beträgt selten über 1 % der grubenfeuchten Kohle<sup>6)</sup>. Hübner<sup>7)</sup> hat aus einem Pyropissit — der reinsten Schwelkohle — eine Huminsäure mit 8.39 % Schwefel isoliert, während die von Graefe (Braunkohle III, 242) aus Schwelkohle erhaltenen Huminsäuren 1.68 % und 4.9 % Schwefel aufwiesen. Daraus erklären sich die Schwankungen im Schwefelgehalt der Schwelkohlen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Bamberger und Chattaway, B. 26, 1751 [1893]; A. 284, 52; Liebermann und Witt, B. 20, 2444 [1887].

<sup>3)</sup> Hirn, B. 32, 3341 [1899]. <sup>4)</sup> B. 13, 1834 [1880].

<sup>5)</sup> B. 14, 175 [1881]. <sup>6)</sup> W. Scheithauer, Die Schwelteere, S. 14.

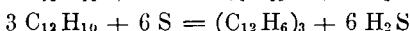
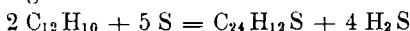
<sup>7)</sup> Hübner, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1906.

Jedenfalls muß dieser Schwefel bei der Braunkohlen-Destillation eine erhebliche Rolle spielen, da der Schwefelgehalt der Teere bis zu 1.5 % beträgt. Der Schwefel ist nur schwierig und unvollkommen zu entfernen; anderseits wird ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff schon im Schwebegas und im Destillationsgas des Teeres abgespalten, woraus auf eine Reaktion zwischen dem Schwefel und den Kohlenwasserstoffen geschlossen werden muß.

Im Gegensatz zum Steinkohlenteer entbält der Braunkohlenteer nur geringe Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen das Naphthalin der Hauptvertreter ist. Substituierte Naphthaline scheinen noch nicht mit Sicherheit aus dem Braunkohlenteer isoliert zu sein; ihr ursprüngliches Vorkommen, sei es als solche oder als hydrierte Produkte, ist aber wahrscheinlich, zumal auch im Borneo-Erdöl Naphthalin, ferner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Dimethyl-isonaphthalin von Jones und Woother<sup>1)</sup> festgestellt worden sind.

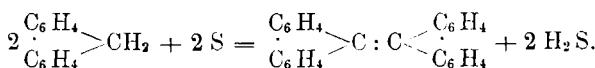
Ohne auf die vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten zwischen dem Schwefel und den verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen, worüber später zusammenhängend berichtet werden wird, jetzt einzugehen, soll hier nur die Einwirkung von Schwefel auf  $\alpha$ -Methyl-naphthalin behandelt werden.

Im allgemeinen lassen sich zwei Wirkungen beobachten, die der Schwefel auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausübt; erstens kann er Wasserstoff-entziehend wirken, ohne selbst in das Molekül einzutreten, zweitens kann er zugleich mit dieser Wasserstoffabspaltung in das Molekül eintreten, wobei gewöhnlich Thiophenderivate entstehen. Für die Naphthalinreihe mögen als Beispiel dienen die Untersuchungen von Rebländer und die von Dziewonski<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Schwefel auf Acenaphthen. Bei diesem Körper ergeben sich nach folgenden Gleichungen:



das Di-peri-naphthylenthionphen und das Trinaphthylenbenzol oder Dekacyclen.

Ein Analogon der Bildung des Trinaphthylenbenzols ist die von Dibiphenylenäthylen (Bifluoren) beim Erhitzen von Fluoren mit Schwefel:



Das einfachste Beispiel dieser Art ist jedenfalls die Bildung von Dibenzyl und Stilben durch Erhitzen von Schwefel und Toluol, die

<sup>1)</sup> C. 1907, II, 1029.

<sup>2)</sup> B. 36, 965, 1583, 3768 [1903].

zuerst von L. Aronstein und A. L. van Nicrop<sup>1)</sup> beobachtet wurde. Hierbei entsteht außerdem noch Thionessal, das Tetraphenyl-thiophen.

Eigene Versuche, die im Zusammenhang mit ähnlichen Arbeiten stehen, haben ergeben, daß außer den oben erwähnten Körpern auch noch *o*-Ditolyl gebildet wird, was auch mit der Bildung von Phenanthren aus Toluol, Dibenzyl und Stilben im Einklang steht.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf  $\alpha$ -Methyl-naphthalin waren als Produkte das  $\alpha$ -Dinaphthostilben und ein dem Tetraphenyl-thiophen entsprechendes Tetranaphthyl-thiophen zu erwarten, ferner noch Hydrierungsprodukte wie Dinaphthyl-äthan und, wenn die Bedingungen zu weiterer Ringschließung vorhanden waren, auch das Picen.

Diese Erwartungen sind zum Teil erfüllt worden, da 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan als Hauptprodukt,  $\alpha$ -Dinaphtho-stilben und Picen als Nebenprodukte erhalten wurden.

Es gelang, ein Zwischenprodukt zu isolieren, durch das der Reaktionsverlauf noch klarer zutage tritt als beim Übergang vom Toluol zum Stilben oder *o*-Ditolyl.

#### Experimenteller Teil.

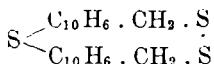
24 g  $\alpha$ -Methyl-naphthalin wurden mit 3 g Schwefel im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden auf 300—310° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war wenig Druck vorhanden, das Reaktionsprodukt war dickflüssig, teerartig und enthielt beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, der unter dem Druck gelöst war. Da sich auch nach längerem Stehenlassen aus der Lösung nichts ausschied, wurde bei 8 mm destilliert. Der größte Teil des nicht angegriffenen Methylnaphthalins wurde abdestilliert und der Rückstand in einem Kolben einige Tage sich selbst überlassen. Es hatte sich dann eine dicke mit festen Teilen vermischt Masse abgesetzt, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. Es hinterblieben silbergraue krystallinische Massen, die sich in Benzol schwer lösen, und sich aus diesem Mittel nach dem Kochen mit Tierkohle in silberglänzenden Blättchen abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den Schmp. 298—300° und gaben folgende Analysenwerte.

0.1326 g Sbst.: 0.3401 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1246 g Sbst.: 0.2346 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 70.21, H 4.25, S 25.54.  
Gef. » 69.95, » 4.28, » 25.86.

<sup>1)</sup> C. 1903, I, 502.

Hiernach scheint der Körper folgende Zusammensetzung zu haben:



Der Körper ist in Alkohol und Äther so gut wie unlöslich, schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, leichter löslich in siedendem Chloroform.

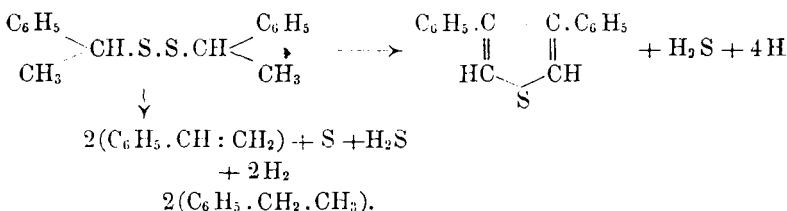
In Chloroform gelöst gibt er mit Pikrinsäure im gleichen Mittel ein in seinen roten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 240°.

Die Zusammensetzung dieses Pikrates ist  $C_{22}H_{16}S_3 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , wie aus folgender Analyse ersichtlich ist.

0.1056 g. Sbst.: 9.25 ccm N ( $18^{\circ}$ , 752 mm).

Ber. N 10.07. Gef. N 10.16.

Wenn auch obiger Körper aus Mangel an Material noch nicht in das später beschriebene  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthostilben übergeführt werden konnte; so spricht die Wahrscheinlichkeit für die angegebene Struktur, zumal sich in der Literatur ein ziemlich ähnliches<sup>1)</sup> Beispiel für die Abspaltung des Schwefels aus einem Disulfid unter Bildung eines ungesättigten und eines gesättigten Kohlenwasserstoffes findet. Das Bis-[ $\alpha$ -phenyl-äthyl]-disulfid geht beim Erhitzen in Styrol, Äthylbenzol und Diphenyl-thiophen über, wobei Schwefel und Schwefelwasserstoff abgespalten werden:



Da das geschwefelte Produkt nur in geringer Ausbeute erhalten wurde, konnte die Richtigkeit der Annahme, daß dieser Körper das primäre Produkt ist, aus dem erst durch Schwefel-Abspaltung das Naphthostilben entsteht, noch nicht entschieden werden. Es wäre auch möglich, daß hier ein Persulfid vorliegt, entstanden durch Anlagerung von Schwefel an die Doppelbindung, so daß also das  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Naphthostilben das primär gebildete Produkt der Einwirkung des Schwefels auf  $\alpha$ -Methyl-naphthalin wäre. Es gelang aber nicht, das  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Naphthostilben oder 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan aus dem Reaktionsprodukt durch Lösungsmittel zu isolieren, vielmehr mußte folgender Weg eingeschlagen werden.

<sup>1)</sup> B. 28, 907 [1895].

Nachdem der Körper  $C_{22}H_{16}S_3$  festgestellt war, wurde bei einem anderen Versuche, bei dem vom ersten Versuch zurückgewonnenes  $\alpha$ -Methyl-naphthalin mit Schwefel im gleichen Mengenverhältnisse angewendet und 3-mal 24 Stunden auf  $300^\circ$  erhitzt wurde, das Reaktionsprodukt sogleich der Destillation im Vakuum unterworfen.

Als alles nicht angegriffene Methyl-naphthalin überdestilliert war, wurde die Vorlage gewechselt (2). Die Temperatur stieg rasch auf  $300^\circ$ , wobei Zersetzungsdämpfe auftraten. Zwischen  $300^\circ$  und  $320^\circ$  ging dann ein äußerst zähflüssiges, rotbraunes Öl über und zwar zuerst kontinuierlich, später so, daß immer erst eine Abspaltung vor sich zu geben schien, bevor weitere Mengen überdestillierten. Als nach geraumer Zeit nichts mehr überging, wurde die Destillation abgebrochen.

Da aber im Destillationskolben noch erhebliche Mengen Substanz vorhanden waren, die nicht zersetzt erschien, wurde die Destillation mit einer neuen Vorlage (3) bei höherer Temperatur fortgesetzt. Das dann übergehende Destillat unterschied sich äußerlich kaum von dem vorhergehenden, auch die Zersetzungsdämpfe waren anfänglich nicht stärker, so daß noch reichliche Mengen übergetrieben werden konnten. Als die Zersetzung dann zu kräftig wurde, wurde aufgehört zu destillieren.

Das Destillat in Vorlage 1 enthielt zurückgewonnenes Methyl-naphthalin. Der Inhalt von Vorlage 2 wurde nach einigen Stunden halbfest; er wurde mit absolutem Alkohol gut durchgemischt, wobei sich die Ausscheidung des festen Körpers vermehrte, der nunmehr abfiltriert werden konnte. Auf Zusatz von leichtem Petroläther zu der alkoholischen Lösung fielen noch weitere reichliche Mengen eines hellgelben Pulvers aus, die mit den ersten vereint mit Petroläther ausgewaschen wurden, bis der ablaufende Äther nach dem Verdunsten keinen harzigen Rückstand hinterließ. Hierauf wurde in Benzol gelöst (I), worin der Körper leicht löslich war, so daß sich erst nach geraumer Zeit Krystalle ausschieden.

Vorlage 3 wurde genau ebenso behandelt; hierbei zeigte sich, daß nach dem Reinigen mit Petroläther nur etwa die Hälfte in Benzol gelöst werden konnte. Das Ungelöste wurde abfiltriert und nach dem Trocknen in Cumol gelöst, aus dem sich sofort beim Abkühlen gut ausgebildete Krystalle ausschieden. Die aus der Benzollösung (II) sich später ausscheidenden Krystalle wurden für sich weiter gereinigt, ohne mit denen aus Benzollösung (I) erhaltenen zusammengebracht zu werden.

Die Krystallisation aus Benzollösung I war stark gelb gefärbt, weshalb sie nochmals in Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht

wurde. Die Krystalle schieden sich nach dem Einengen wieder in derselben Farbe aus und machten den Eindruck eines Gemisches verschiedener Körper; sie wurden dann aus Alkohol umkristallisiert, worin sie recht schwer löslich sind. Aus dieser nicht zu konzentrierten Lösung, welche stark grünblaue Fluorescenz zeigte, schieden sich beim Erkalten grüngelbe Tafeln aus, die bei 159—160° schmolzen.

0.1603 g Sbst.: 0.5488 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.62, H 6.38.

Gef. » 93.37, » 6.31.

Hierach liegt ein Dinaphthyläthan vor und zwar das gleiche 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan, welches Bamberger und Lodter<sup>1)</sup> als Nebenprodukt bei der Reduktion des  $\alpha$ -Thionaphthoësäureamids zu  $\alpha$ -Naphthomethylamin erhalten haben.

In Chloroform gelöst und mit Pikrinsäure im gleichen Mittel versetzt, scheidet sich ein orangegelbes Pikrat aus, das bei 205° schmilzt.

Wie die Analyse zeigte, werden zwei Pikrinsäure-Moleküle addiert.

0.1457 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. N 11.38. Gef. N 11.57.

Die eingeengten Mutterlaugen des 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthans gaben noch reichliche Mengen eines Krystallgemisches, aus dem noch keine analysenreinen Körper erhalten werden konnten.

Die Krystallausscheidungen aus Benzollösung II wurden gleichfalls durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt, bis sie scharf bei 160° schmolzen. Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sind beinahe die gleichen wie beim 1.2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan. Die Analysenzahlen konnten keinen sicheren Anhalt geben, ob letzterer Körper oder ein anderer vorlag. Der aus Benzollösung II erhaltene Körper gibt aber ein anderes Pikrat und zwar orangerote bis rote Nadeln, die scharf bei 210° schmelzen. Dieses Pikrat enthält 3 Mol. Pikrinsäure und ist mit dem von Elbs<sup>2)</sup> beschriebenen aus dem  $\alpha$ -Dinaphtho-stilben erhaltenen identisch.

0.1286 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, 3C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. N 13.02. Gef. N 13.10.

Die aus Cumol erhaltenen Krystalle geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung; der Schmelzpunkt liegt bei ca. 345° (unkorr.).

0.1404 g Sbst.: 0.4871 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 94.96, H 5.04.

Gef. » 94.62, » 5.12.

<sup>1)</sup> B. 21, 54, 55 [1888].

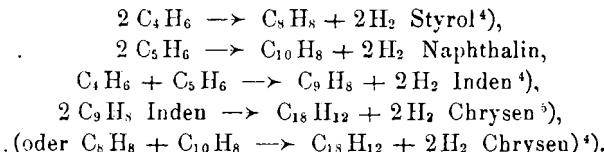
<sup>2)</sup> Elbs, J. pr. [2] 47, 56 [1893].

Hier nach liegt Picen<sup>1)</sup> vor, dessen Schmelzpunkt unkorrigiert mit 350° angegeben wird.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß sich in den rotbraunen, festen Massen, die sich gegen Ende der Destillation des Braunkohlenteeres in den Kübelschlangen absetzen, Picen zusammen mit Chrysen vorfindet. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Körpern konnte bisher noch nicht festgestellt werden; die Möglichkeit für einen Zusammenhang scheint aber zu bestehen. Ebenso wie 1,2-Di- $\alpha$ -naphthyl-äthan resp.  $\alpha$ -Dinaphtho-stilben in Picen übergeht, geht Phenyl-naphthyl-äthan beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr in Chrysen<sup>2)</sup> über,  $C_{18}H_{16} \rightarrow C_{18}H_{12} + 2H_2$ . Dieses Phenyl-naphthyl-äthan dürfte entweder durch Kondensation von Toluol mit  $\alpha$ -Methyl-naphthalin oder aus Naphthalin mit Äthylbenzol oder Styrol auf pyrogenem Wege oder mit Hilfe von Schwefel synthetisch darstellbar sein, worüber spätere Versuche entscheiden sollen.

Außer dieser pyrogenen Entstehung des Chrysens im Stein- oder Braunkohlenteer kommt diejenige durch Abspaltung von Wasserstoff aus Inden in Betracht, wobei man sich die Bildung des Indens selbst folgendermaßen vorstellen könnte. Beim Durchleiten von Cyclo- oder Dicyclopentadien durch ein schwach rotglühendes Rohr konnte Weger<sup>3)</sup> die Bildung von Naphthalin beobachtet.

In analoger Weise könnte die Bildung von Styrol auf pyrogenem Wege aus 1,3-Butadien erfolgen und die von Inden aus Butadien und Cyclopentadien, was nachstehende Formelbilder zum Ausdruck bringen sollen:



Bei dem Übergang von 2 Mol. Inden in Chrysen tritt auf Kosten des einen Fünfringes die Erweiterung des anderen Indenringes zu einem Sechsring ein, wodurch ein Naphthalinkern entsteht, der sich

<sup>1)</sup> Bamberger und Chattaway, A. 284, 52.

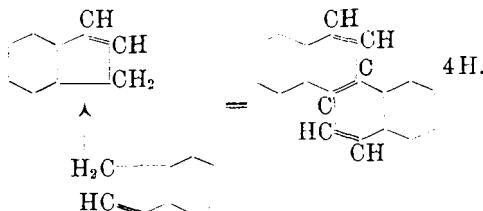
<sup>2)</sup> Graebe und Bungener, B. 12, 1078 [1879].

<sup>3)</sup> Z. Ang. 22, 338 [1909].

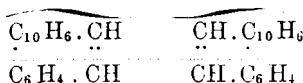
<sup>4)</sup> Noch nicht ausgeführt. Vergl. hierzu R. Meyer, B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913]; 47, 2765 [1914]. H. Staudinger, B. 46, 2466 [1913].

<sup>5)</sup> Krämer und Spilker, B. 23, 84 [1890]; Spilker, B. 26, 1544 [1893].

mit Hilfe der Brücke .CH:CH. unter Wasserstoffaustritt mit dem Phenlenrest kondensiert:



Denkt man sich nun zwei Moleküle Chrysen im Übergangszustand im gekennzeichneten Sinne aufgespalten:



so wäre dadurch, daß zwei  $\alpha$ -Methyl-naphthalin-Reste frei werden — bei einer Kondensation letzterer zu  $\alpha$ -Dinaphthostilben —, die Bildungsmöglichkeit für das Picen selbst gegeben.

Gelingt es daher, vom Inden zu einem Picen-Derivat zu gelangen, so wäre damit auch eine mögliche Grundlage für Beziehungen zwischen Chrysen und Picen geschaffen. Aus späteren Mitteilungen über die Einwirkung von Schwefel auf Inden wird ersichtlich werden, wie weit obiger Anforderung Genüge geleistet zu sein scheint.

In diesem Gedankengang wurden die hier beschriebenen Versuche,  $\alpha$ -Methyl-naphthalin in Picen überzuführen, angestellt.

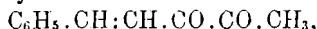
Da sich gezeigt hat, daß je nach den eingehaltenen Temperaturen und den angewandten Mengen Schwefel noch andere Produkte entstehen, sollen diese Versuche fortgesetzt und auch auf  $\beta$ -Methyl-naphthalin ausgedehnt werden.

## 28. Otto Diels und Karl Schleich: Über die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitroso-lävulinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1916.)

Die bis jetzt bekannten Verfahren<sup>1)</sup> zur Darstellung des interessanten Benzal-diacetylts:



sind zur Gewinnung größerer Mengen ungeeignet.

<sup>1)</sup> Vergl. O. Diels und E. Andersson, B. 44, 883 [1911] und P. Sharkoff: Zur Kenntnis der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten 1,2-Diketone. Inaug.-Dissert., Berlin 1913, S. 27.