

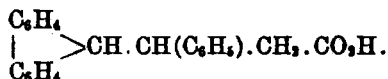
0.2120 g Sbst.: 0.6582 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.62, H 5.13.

Gef. » 84.67, » 5.21.

Durch Reduktion ihrer Lösung in Natriumcarbonat mittels Natrium-amalgam (2 1/2 %) erhält man die

β-[Diphenylen-methyl]-β-phenyl-propionsäure,



Sie löst sich leicht in Äther und Alkohol und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in farblosen, bei 184–185° schmelzenden Prismen ab.

0.1775 g Sbst.: 0.5465 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.08, H 5.73.

Gef. » 83.97, » 5.82.

Der fragmentarische Charakter, den diese Mitteilung trägt, wurde durch den Umstand verursacht, daß ich Mitte 1915 genötigt war, meine experimentellen Arbeiten abzubrechen und sie seitdem nicht wieder aufnehmen konnte.

### 88. Fritz Mayer und Waldemar Kaufmann: Studien in der Acenaphthen-Reihe<sup>1)</sup>. (I.).

[Ans dem Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

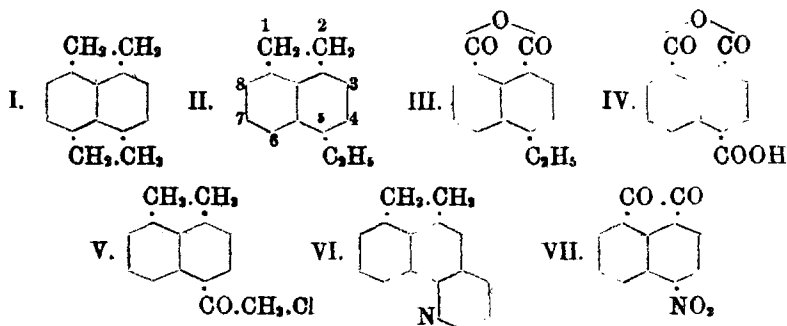
(Eingegangen am 31. Dezember 1919.)

Trotzdem das Acenaphthen<sup>2)</sup> bereits eine eingehende Bearbeitung seitens vieler Forscher, wie Berthelot, Graebe, Reissert, Sachs u. a. gefunden hat, ist von dem einen von uns (M.) eine erneute Bearbeitung nach zwei Gesichtspunkten hin aufgenommen worden. Einmal soll klargestellt werden, ob analog der in der *peri*-Stellung des Naphthalins sitzenden Äthylenbrücke sich eine weitere, in die zweite *peri*-Stellung des Naphthalins einführen läßt. Zweitens sollen neue, möglichst technisch wertvolle Abkömmlinge des Acenaphthens und seines Chinons gewonnen werden.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation des Hrn. Waldemar Kaufmann.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Bezifferung des Acenaphthens herrscht eine furchtbare Verwirrung, da drei verschiedene Bezeichnungen im Gebrauch sind. Wir lehnen uns an die in den Berichte-Registern und in den »Literatur-Registern der Organischen Chemie« benutzte an.

Für die Durchführung der ersten Idee, welche zum hypothetischen »Ace-acenaphthen« (I.) führen müßte, liegen die Aussichten schlecht. Zwei Wege stehen hier zur Verfügung, einmal durch direktes Ein-



fügen der Äthylengruppe, das Ziel zu erreichen, und ferner durch Darstellung von in 5-Stellung entsprechend substituierten Abkömmlingen, welche dann zum Ringschluß zu bringen sind.

Der erste Weg scheint wenig hoffnungsvoll, wenn man bedenkt, daß das hypothetische Ace-acenaphthen sich bis jetzt im Steinkohlenteer nicht hat auffinden lassen. Nun kann Acenaphthen selbst bei der trocknen Destillation der Steinkohle so entstehen, daß entweder hochmolekulare, hydroaromatische Kohlenwasserstoffe zu ihm abgebaut werden oder vorhandenes Acetylen sich mit Naphthalin kondensiert. Beide Annahmen müßten die gleichzeitige Bildung des Ace-acenaphthens zulassen. Auch die pyrogenen Versuche von Richard Meyer<sup>1)</sup> und seinen Schülern, bei welchen Naphthalin und Acenaphthen aus Acetylen entstehen, sprechen nicht für die Tendenz zur Bildung des Kohlenwasserstoffes.

Wir haben ohne jeden Erfolg versucht, Äthylenbromid auf Acenaphthen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken zu lassen. Auch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Acenaphthen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid lieferte nur etwas Acenaphthencarbonsäure. Schon Liebermann und Zsuffa<sup>2)</sup> haben diese bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Acenaphthen bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid erhalten können, während Versuche dieser Forscher bei anderen Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Aluminiumchlorid manchmal zur Einführung der CO.CO-Gruppe geführt hatten. Ein weiterer Ansatz, zwei Bromatome in 5.6-Stellung unterzubringen,

<sup>1)</sup> B. 51, 1571 [1918].

<sup>2)</sup> B. 44, 202 [1911].

scheiterte und ergab das schon von Blumenthal<sup>1)</sup> erhaltene Dibrom-acenaphthen-tetrabromid, das wir zu einem Tetrabrom-acenaphthen abbauten, dessen Konstitutionsermittlung noch im Gange ist.

Der zweite Weg stützt sich auf die im Schrifttum enthaltene Angabe, daß Berthelot und Bardy<sup>2)</sup> durch Bromieren von  $\alpha$ -Äthyl-naphthalin und Abspaltung von Bromwasserstoff Acenaphthen erhalten haben, einen Versuch, den Gräbe<sup>3)</sup> wiederholt hat. Wir haben deshalb durch Einwirkung von Äthylbromid auf Acenaphthen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das für unsere Zwecke brauchbare, 5-Äthyl-acenaphthen (II.) gewonnen, das erste nunmehr bekannte Homologe des Acenaphthens. Seine Konstitution wurde durch Überführung in die bekannte Naphthalin-1.4.8-tricarbon-säure (IV.)<sup>4)</sup> über das 4-Äthyl-naphthalin-1.8-dicarbon-säure anhydrid (III.) festgelegt. Das 5-Äthyl-acenaphthenchinon-1.2 haben wir bis jetzt noch nicht rein erhalten können. Das 5-Äthyl-acenaphthen wurde sodann bromiert, jedoch verliefen die nach Berthelot angestellten Versuche zum Ringschluß ergebnislos. Die Zinkstaub-Destillation des Äthyl-acenaphthens ergab nur Acenaphthylen. Auch Versuche zur Gewinnung der Acenaphthen-5-essigsäure, die sich analog der Naphthalin- $\alpha$ -essigsäure<sup>5)</sup> in Ace-acenaphthenon hätte verwandeln lassen, blieben erfolglos. So haben wir nach Willgerodt<sup>6)</sup> die Umlagerung des 5-Acetyl-acenaphthens mit Schwefelammonium versucht, bisher uns auch vergeblich bemüht, 5-Brom-acenaphthen mit Acetessigester oder Malonester in Reaktion zu bringen; endlich scheiterte die Darstellung des Acenaphthen-5-aldehyds nach dem Verfahren von Boudroux<sup>7)</sup>, wie auch durch Behandeln von Acenaphthen mit Kohlenoxyd und Salzsäuregas nach Gattermann und Koch<sup>8)</sup>. Am aussichtsreichsten scheint für die im Gange befindliche Weiterführung der Versuche das von uns erhaltene 5-[Chloracetyl]-acenaphthen zu sein (V.).

Von neuen Abkömmlingen des Acenaphthens haben wir ein Nitro-derivat des Acetyl-5-acenaphthens gewonnen, dessen Konstitution wir noch untersuchen; ferner das Pyridino-4.5-acenaphthen (VI.), das inzwischen auch von anderer Seite<sup>9)</sup> dargestellt wurde. Endlich haben wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acenaphthenchinon das 5-Nitro-acenaphthenchinon-1.2 (VII.) erhalten, dessen Konstitutionsermittlung durch Abbau zum bekannten, von

<sup>1)</sup> B. 7, 1895 [1874].      <sup>2)</sup> A. 166, 135 [1873].

<sup>3)</sup> B. 20, 657 [1887].    <sup>4)</sup> A. 327, 77 [1903].    <sup>5)</sup> D. R.-P. 230237.

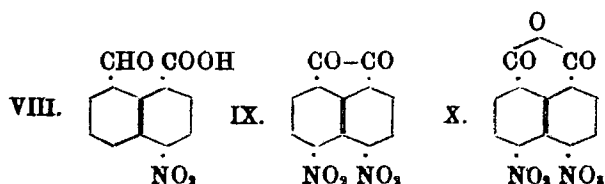
<sup>6)</sup> B. 20, 2469 [1887]; 21, 535 [1888]; J. pr. [2] 80, 183, 192 [1909].

<sup>7)</sup> C. r. 1904, I 38, 700.      <sup>8)</sup> B. 30, 1622 [1897].

<sup>9)</sup> Zinke und Raith, M. 40, 271 [1919].

Graebe<sup>1)</sup> in der Konstitution sichergestellten 4-Nitro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid gelang. Es ist nun höchst auffallend, daß die in der *peri*-Stellung befindliche CO-Gruppe in die *para*-Stellung orientieren soll, aber unsere sorgfältig wiederholten Versuche lassen keinen Zweifel. Merkwürdigerweise liefert jedoch Naphthalsäure selbst beim Nitrieren 3-Nitro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid, also mit der Nitrogruppe in *meta*-Stellung zur COOH-Gruppe substituiert. Allerdings erhält man andererseits aus  $\alpha$ -Naphthoesäure 1.5- und 1.8-Nitro-naphthoesäure.

Auch die 4(5?)-Nitro-naphthal-aldehydsäure (VIII) haben wir aus dem Chinon gewonnen. Durch stärkeres Nitrieren von Ace-



naphthenchinon erhält man ein Dinitro-acenaphthenchinon (IX). Wir schreiben ihm die Konstitution eines 5.6-Dinitro-chinons zu, weil sich beim Abbau eine Dinitro-naphthalsäure ergab, welche mit der von uns aus dem Quincke-Sachsschen Dinitro-acenaphthen<sup>2)</sup> erhaltenen Dinitro-naphthalsäure (X) identisch zu sein scheint. Für das Dinitro-acenaphthen hat schon Sachs die Konstitution festgelegt.

Zum Schluß sei erwähnt, daß wir auch Brom in den Kern des Chinons eingeführt haben, es ist uns aber bis jetzt noch nicht gelungen, völlig durchbromierte Verbindungen zu erhalten. Die weitere Bearbeitung muß ergeben, ob die Bromgruppe ebenfalls in die 5-Stellung eintritt, woran wir nach den bisherigen Ergebnissen Zweifel hegen. Wir bitten die Fachgenossen, uns die ungestörte Weiterführung unserer Arbeiten vorbehalten zu dürfen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dibrom-acenaphthen-tetrabromid.

Nähere Angaben sind bei Blumenthal nicht gegeben. 10 g Acenaphthen wurden in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst und 42 g Brom in Chloroform-Lösung zutropfen gelassen. Die Reaktion ist sehr heftig. Man ließ nun den größten Teil des Chloroforms verdunsten und rührte die schmierige Masse mit Äther (20 ccm) gut durch, dekantierte und wiederholte dieses Verfahren, bis die Kry-

<sup>1)</sup> A. 327, 77 [1903].

<sup>2)</sup> B. 21, 1455 [1888]; 44, 2852 [1911].

stalle rein weiß waren. Reines Bromid erhält man durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Ligroin. Schmp. 179—180°.

0.1025 g Sbst.: 0.0856 g CO<sub>2</sub>, 0.0189 g H<sub>2</sub>O. — 0.1488 g Sbst.: 0.2659 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (631.58). Ber. C 22.80, H 1.27, Br 75.92.

Gef. » 22.56, » 1.51, » 76.26.

### Tetrabrom-acenaphthen.

Behandelt man Dibrom-acenaphthen-tetrabromid  $\frac{1}{2}$  Stde. mit kochender konz. alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine orangefarbene Masse, die sich aus Ligroin umkrystallisieren läßt. Schmp. 180—181°.

0.1802 g Sbst.: 0.1476 g CO<sub>2</sub>, 0.0160 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 0.2015 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (469.73). Ber. C 30.66, H 1.29, Br 68.06.

Gef. » 30.92, » 1.33, » 67.84.

### 5-Äthyl-acenaphthen (II).

30 g A., 30 g Bromäthyl und 25 g Aluminiumchlorid wurden mit 250 ccm Schwefelkohlenstoff auf einem schwach erwärmten Wasserbade erhitzt. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung (4—6 Stdn.) wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert, von der wäßrigen Schicht abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert und das von 290—340° Übergende im Vakuum (20 mm) rektifiziert. Der Vorlauf bis 160° enthielt Acenaphthen (Sdp.<sub>760</sub> 147°), sodann ging bis 180° das Äthyl-acenaphthen über. Wir erhielten es als ein Öl vom ungefähren Sdp. 166° (20 mm) und etwa 310° bei Atmosphärendruck. Ausbeute 10 g. Über das Pikrat gereinigtes Äthyl-acenaphthen erstarrt in einer Kältemischung.

0.1858 g Sbst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> (182.18). Ber. C 92.26, H 7.74.

Gef. » 91.86, » 7.87.

Erhitzte man 1.8 g Äthyl-acenaphthen mit 2.3 g Pikrinsäure und 10—15 ccm Alkohol zum Sieden, so färbte sich die Lösung rotbraun. Das Pikrat schied sich beim Erkalten als dunkelrotes Öl ab, das zu roten, aus Methylalkohol umkrystallisierbaren Krystallen erstarrte. Schmp. 95—96°.

0.1891 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.0980 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (411.27). Ber. C 58.37, H 4.17, N 10.22.

Gef. » 58.68, » 4.39, » 10.04.

Die Oxydation des 5-Äthyl-acenaphthens zum Chinon wurde anschließend an die Angaben von Graebe<sup>1)</sup> vorgenommen. Trotz Variation der Mengen Natriumbichromat konnten aus 10 g Kohlenwasserstoff nur 0.5 g offenbar unreinen Chinons erhalten werden. Die Analysen ergaben etwa 72.90 % Kohlenstoff statt ber. 79.97 %.

#### 4-Äthyl-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid (III).

5 g 5-Äthyl-acenaphthen wurden mit 75 ccm Eisessig auf 80° erhitzt und 15 g grob zerstoßenes Natriumbichromat eingetragen. Sodann wurde  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbade und 2 Stdn. im Ölbade bei 140° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, etwas Salzsäure zugesetzt und der nach dem Filtrieren bleibende Rückstand mit Sodalösung ausgezogen. Die Sodalösung wurde mit Säure gefällt und die ausgeschiedene Säure aus Eisessig umgenommen. Beim Trocknen bei 120° geht sie in das Anhydrid über. Schmp. 180°.

0.1622 g Sbst.: 0.4400 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (226.08). Ber. C 74.31, H 4.46.

Gef. > 74.01, > 4.15.

#### Naphthalin-1.4.8-tricarbonsäure-anhydrid (IV.).

3.5 g 4-Äthyl-naphthalsäureanhydrid wurden in 20 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst und 12 g gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, wobei die Lösung zum Sieden erhitzt wurde. Der gebildete Braunstein wurde sodann abfiltriert und die Säure nach dem Einengen der Lösung gefällt. Nach öfterem Umlösen aus Eisessig schmolz das Anhydrid bei 248°.

0.1254 g Sbst.: 0.2947 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (242.12). Ber. C 64.46, H 2.50.

Gef. > 64.11, > 2.70.

#### Bromierung von 5-Äthyl-acenaphthen.

3.6 g Äthyl-acenaphthen wurden auf 170° erhitzt und 1 ccm trocknes Brom zugetropft. Die Temperatur stieg dabei um etwa 15–20°. Das entstandene braune, ölige Produkt wurde im Vakuum fraktioniert. Über 170° ging ein gelbes Öl über. Dieses wurde in einer verschlossenen Flasche mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge 8 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Es blieb unverändert.

#### Zinkstaub-Destillation von 5-Äthyl-acenaphthen.

Die Destillation, wie üblich mit Zinkstaub im Verbrennungsrohr ausgeführt, ergab an den kälteren Teilen des Rohres einen dunkel-

<sup>1)</sup> A. 276, 3 [1893]; 327, 87 [1903].

roten Belag, der aus Methylalkohol gut krystallisierte und bei etwa 85—90° noch etwas unscharf schmolz. Das Pikrat schmolz bei 201° und erwies sich durch die Mischprobe als identisch mit dem Pikrat des Acenaphthylens.

#### 5-[Chlor-acetyl]-acenaphthen (IV.).

25 g Acenaphthen (1 Mol.) wurden mit 30 g Chlor-acetylchlorid (1½ Mol.) und 250 ccm Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhitzt und 30 g Aluminiumchlorid nach und nach eingetragen. Sodann wurde zersetzt. Da das neue Produkt durch Destillation nicht zu isolieren war, wurde der Rückstand 2—3 Mal mit Ligroin oder Methylalkohol ausgezogen. Die gelbliche, schmierige Masse, welche man so erhält, wurde durch Umlösen aus Methylalkohol unter Verwendung von Tierkohle gereinigt. Schmp. 104°.

0.1568 g Sbst.: 0.4205 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.1324 g Sbst.: 0.0809 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl (230.62). Ber. C 72.88, H 4.81, Cl 15.38.

Gef. » 73.16, » 4.67, » 15.12.

#### ?-Nitro-5-acetyl-acenaphthen.

5 g Acetyl-acenaphthen<sup>1)</sup> in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Rühren und Kühlen langsam mit 4 ccm farbloser Salpetersäure (1.39) versetzt. Beim Abkühlen schied sich Nitro-acetyl-acenaphthen aus, durch Einengen der Mutterlauge erhält man mehr. Umkrystallisiert aus Eisessig, schmolz die Substanz bei 204°.

0.1511 gg Sbst.: 0.3853 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 775 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.68, H 4.60, N 5.81.

Gef. » 69.55, » 4.67, » 6.22.

#### Pyridino-4.5-acenaphthen (VI.).

6 g 5-Amino-acenaphthen, 18 g wasserfreies Glycerin, 9.5 g Arsensäure und 10 g konz. Schwefelsäure wurden 3 Stdn. im Ölbad auf 140° erwärmt. Man goß in 150 ccm heißes Wasser, filtrierte und kochte das Filtrat mit Tierkohle auf. Dann wurde mit Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene graue Reaktionsprodukt mit Ligroin ausgezogen, woraus auch die Base sich umkrystallisieren ließ. Schmp. 60—61°, während Zinke und Raith 67° finden.

<sup>1)</sup> A. 327, 91 [1903].

0.1116 g Sbst.: 0.3581 g  $\text{CO}_2$ , 0.0562 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1840 g Sbst.: 8.0 ccm N ( $18^\circ$ , 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}$  (205.10). Ber. C 87.76, H 5.41, N 6.83.

Gef. » 87.52, » 5.64, » 7.16.

### 5-Nitro-acenaphthenchinon-1.2 (VII.).

5 g Acenaphthenchinon wurden in 75 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 1.5 ccm Salpetersäure (1.51), die mit 10 ccm konz. Schwefelsäure vermischt war, zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich ein wenig; sodann erhitzte man etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, goß in Wasser und krystallisierte das ausgefällte Nitro-chinon aus Nitrobenzol mehrfach um. Es bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp.  $199^\circ$ .

0.1306 g Sbst.: 0.3019 g  $\text{CO}_2$ , 0.0301 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0904 g Sbst.: 5 ccm N ( $13^\circ$ , 740 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  (227.05). Ber. C 63.42, H 2.22, N 6.17.

Gef. » 63.04, » 2.58, » 6.41.

### Mono- und Bis-phenylhydrazon des 5-Nitro-acenaphthenchinons-1.2.

Je 2.3 g Nitro-chinon wurden mit 1 g bezw. 2.5 g Phenylhydrazin in Eisessig-Lösung während etwa 10 Minuten erhitzt. Das entstandene Monohydrazon bildet dunkelrotbraune Nadeln vom Schmp.  $186^\circ$ . Das Dihydrazon ist dunkler gefärbt und schmilzt bei  $148^\circ$ .

0.0931 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $17^\circ$ , 766 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$  (317.17). Ber. N 13.25. Gef. N 12.98.

0.0764 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $18^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_5$  (407.18). Ber. N 17.20. Gef. N 17.50.

### Nitro-4-naphthalin-1.8-dicarbonssäure-anhydrid aus 5-Nitro-acenaphthenchinon-1.2.

1.5 g Nitro-chinon wurden mit 15 ccm Eisessig auf  $80^\circ$  erhitzt und 1 g gepulvertes Natriumbichromat zugegeben, so langsam, daß die Temperatur nicht über  $85^\circ$  stieg. Sodann wurden 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Nitro-naphthalsäure wurde mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert und hatte — als Anhydrid — schließlich den von Graebe angegebenen Schmelzpunkt von  $220^\circ$ .

0.0598 g Sbst.: 3.0 ccm N ( $18^\circ$ , 776 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$  (243.14). Ber. N 5.77. Gef. N 5.98.

Die Mischprobe mit einem Präparat von 4-Nitro-naphthalin-1.8-dicarbonssäure aus 5-Nitro-acenaphthen ergab:

Säure aus Chinon	Mischprobe	Säure aus Acenaphthen
Schmp. $219-220^\circ$	$219-220^\circ$	$218-220^\circ$



Die Mischprobe mit einem Präparat von 3-Nitro-naphthalin-1.8 dicarbonsäure aus nitrierter Naphthalsäure ergab:

4-Säure aus Chinon	Mischprobe	3-Nitro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure
Schmp. 219—220°	erweicht bei 195° geschmolzen 205°	erweicht bei 230° geschmolzen 242—245°

#### 4(5?)-Nitro-naphthal-aldehydsäure (VIII.)

4 g Nitro-chinon wurden in einer Nickelschale mit 60 ccm 30-proz. Kalilauge, die auf 50—60° erhitzt wurden, übergossen. Es trat sofort heftige Reaktion ein, die sich durch starke Erwärmung, Aufsteigen von Blasen und völliges Lösen des Chinons zeigte. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und absitzen gelassen. Die ausgeschiedene braune Masse wurde mit kalter Sodalösung nochmals ausgezogen und wieder gefällt. Sodann wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 245—247°.

0.1386 g Sbst.: 0.2966 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O. — 0.1426 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N (245.06). Ber. C 58.76, H 2.88, N 5.72.  
Gef. » 58.38, » 2.97, » 5.51.

#### 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon-1.2 (IX.).

5 g Acenaphthenchinon wurden in 75 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 3.5 ccm Salpetersäure (1.51) langsam zugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Dinitro-chinon gefällt und zur Entfernung gebildeter Naphthalsäuren mit 50 ccm Sodalösung ausgekocht. Das Chinon ist nach einmaligem Umlösen aus Eisessig rein. Es schmilzt unter langsamer Zersetzung oberhalb 300.

0.1507 g Sbst.: 0.2942 g CO<sub>2</sub>, 0.0215 g H<sub>2</sub>O. — 0.0983 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 767 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (272.05). Ber. C 52.93, H 1.48, N 10.30.  
Gef. » 53.21, » 1.60, » 10.51.

#### 4.5-Dinitro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid (X.) aus 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon-1.2 (IX.).

1.2 g Dinitro-chinon wurden in siedendem Eisessig gelöst und nach Entfernung der Flamme 1.5 g Natriumbichromat zugegeben. Dann wurde eine Stunde im Ölbad zum Sieden der Essigsäure erhitzt, in Wasser gegossen und angesäuert. Der Rückstand wurde mit Sodalösung ausgezogen, beim Ansäuern fällt fast reines Dinitro-naphthalsäure-anhydrid aus. Schmelzpunkt über 300°.

0.1498 g Sbst.: 0.2736 g CO<sub>2</sub>, 0.0188 g H<sub>2</sub>O. — 0.1053 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (288.05). Ber. C 49.99, H 1.40, N 9.73.

Gef. » 49.81, » 1.41, » 9.47.

#### 4.5-Dinitro-naphthalin-1.8-dicarbonsäure-anhydrid aus 5.6-Dinitro-acenaphthen.

1.4 g Dinitro-acenaphthen (Schmp. 203°) wurden in Eisessig in der Hitze gelöst und 8 g Natriumbichromat zugegeben. Die Reaktion wurde durch 3-stündiges Erhitzen bei 140° vollendet und das Anhydrid genau wie oben beschrieben isoliert. Es schmilzt bei 310°.

0.1584 g Sbst.: 0.2910 g CO<sub>2</sub>, 0.026 g H<sub>2</sub>O. — 0.0947 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> (288.05). Ber. C 49.99, H 1.40, N 9.73.

Gef. » 50.10, » 1.83, » 9.34.

Die Mischprobe der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säureanhydride erweichte bei ungefähr 305°, während die Anhydride jedes für sich unscharf bei 310° zu schmelzen begannen. Es scheint also Identität vorzuliegen.

### 39. K. A. Hofmann und Lotte Zipfel:

**Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff Gemischen  
bei gewöhnlicher Temperatur an wasser-benetzten Kontakten.**

#### II. Mitteilung:

**Ein Beitrag zur Wasserstoff-Übertragung durch Platin-Metalle.**

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

In der ersten Mitteilung haben K. A. Hofmann und Ralf Ebert<sup>1)</sup> angegeben, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an den mit Platinmetallen bedeckten Kontakten, sofern diese mit Wasser benetzt sind und der Vorgang sich bei gewöhnlicher Temperatur abspielt, auf elektrochemischer Betätigung der Komponenten beruht.

Demgemäß erwiesen sich Zusätze von Oxydationsüberträgern wie Vanadinsäure oder Osmiumtetroxyd als zwecklos, weil sie die treibenden Potentiale von Sauerstoff bzw. Wasserstoff nur vermindern. Wohl aber stieg die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtlich, als die Kontakte in der Weise kombiniert wurden, daß auf das an

<sup>1)</sup> B. 49, 2369 [1916].