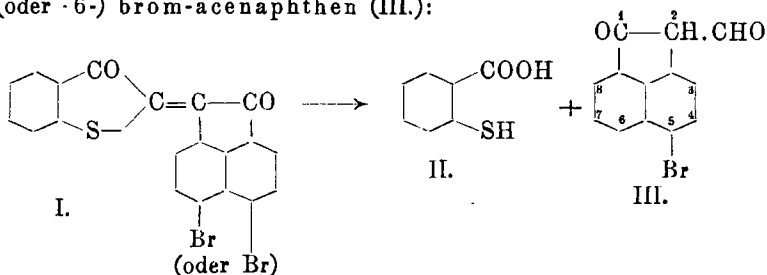


324. Fritz Mayer und Heinrich Schönfelder: Studien in der Acenaphthen-Reihe (II.).

(Eingegangen am 11. August 1922.)

Bereits in der ersten Abhandlung¹⁾ hat der eine von uns mitgeteilt, daß bei der unmittelbaren Bromierung von Acenaphthenchinon kein einheitliches Produkt erhalten wurde. Bei der Fortsetzung der Versuche haben wir auf Acenaphthenchinon in nitrobenzolischer Lösung bei 200° Brom einwirken lassen und gefunden, daß überraschenderweise hierbei Naphthalsäure-anhydrid gebildet wird. Brom allein, wie auch Nitro-benzol allein, oder Brom bei Gegenwart anderer Lösungsmittel, z. B. Chlor-benzol, bewirkt die Reaktion nicht. Für gute Trocknung des Nitro-benzols wie des Broms war Vorsorge getroffen. Eine Analogie für diese Reaktion haben wir bislang in der Literatur nicht finden können.

Da somit die Bromierung von Acenaphthenchinon auf Schwierigkeiten stößt, so hat uns die Frage interessiert, ob in dem durch Bromieren des Cibascharlach G I erhältlichen Cibarot R (I.) das Brom in den Acenaphthen-Rest oder in den Thionaphthen-Rest eintritt. Wir erhielten den Farbstoff durch die Freundlichkeit der Gesellschaft für Chem. Industrie in Basel, der wir auch an dieser Stelle bestens danken. Nach der Elementaranalyse ist ein Bromatom eingetreten, und die Spaltung des Farbstoffs mit alkoholischem Kali ergibt Thio-salicylsäure (II.) und ein 1-Keto-2-aldehydo-5-(oder -6-) brom-acenaphthen (III.):



Die Ortsbestimmung des Broms ist nämlich durch Abbau des Aldehyds zum 4-Brom-naphthalsäure-anhydrid, das Graebe beschrieben hat, erwiesen. Die Aldehydgruppe haben wir durch Darstellung des Anils und Phenyl-hydrazons gekennzeichnet²⁾.

¹⁾ B. 53, 289 [1920].

²⁾ Die ersten gelungenen Versuche zur Darstellung des Aldehyds und des daraus erhältlichen Anils hat Fr. Rosel Schäfer im Wintersemester 1920/21 ausgeführt, der wir auch an dieser Stelle danken.

Demnach ist hier die Bromierung des Acenaphthen-Restes und zwar verhältnismäßig leicht eingetreten.

Beschreibung der Versuche.

Bromierung von Acenaphthenchinon.

9 g Acenaphthenchinon wurden in 20 ccm siedendem Nitro-benzol gelöst und bei 200° 8 g Brom in 2 ccm Nitro-benzol langsam zutropfen gelassen. Die Reaktion war von einer starken Bromwasserstoff-Entwicklung begleitet. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Eisessig umkrystallisiert. Die bei 270° schmelzende Verbindung erwies sich als Naphthalsäure-anhydrid.

0.1141 g Sbst.: 0.3011 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₁₂H₆O₂ (198.04). Ber. C 72.27, H 3.05.

Gef. » 71.99, » 3.08.

Ein zweiter Versuch wurde unter denselben Bedingungen mit wasserfreien Materialien ausgeführt. Es entstand ebenfalls Naphthalsäure-anhydrid: 9 g Acenaphthenchinon wurden in 20 ccm siedendem Chlor-benzol gelöst und bei 200° 8 g Brom in Chlor-benzol-Lösung langsam zutropfen gelassen. Die Reaktion war von Bromwasserstoff-Entwicklung begleitet. Nach dem Aufarbeiten erhielt man wieder unverändertes Ausgangsmaterial. Das Chlor-benzol war jedoch der Bromierung anheimgefallen.

Aufspaltung des Cibarot R.

Da der Farbstoff auf Typ eingestellt war, wurde er aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Rote Nadeln, im Vakuum bei 140° getrocknet, schmilzt oberhalb 300°.

0.1586 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 0.0842 g AgBr. — 0.2179 g Sbst.: 0.1338 g BaSO₄.

C₂₀H₉O₂BrS (393.15). Ber. C 61.07, H 2.31, Br 20.33, S 8.16.

Gef. » 61.29, » 2.54, » 20.76, » 8.43.

10 g Farbstoff wurden mit 100 g konz. alkohol. Kalilauge (100 ccm absol. Alkohol, 50 g Ätzkali) am Rückflußkühler erhitzt, wobei er mit grüner Farbe in Lösung ging. Nach kurzer Zeit setzten sich orangerote Krystalle des Kaliumsalzes des 5-(6-)Brom-acenaphthenon-1-aldehyds-2 (III) ab, die nach 2-stündigem Erhitzen abgesaugt und mit alkoholischer Kalilauge ausgewaschen wurden. Das Kaliumsalz wurde in Wasser gelöst und der Aldehyd mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Er schied sich in gelben bis gelblich-grünen Flocken aus und ist in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr wenig löslich. Aus Nitro-benzol umkrystallisiert, bildet er grünlich-braune Nadeln vom Schmp. 255°.

0.1211 g Sbst.: 0.2528 g CO₂, 0.0308 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.1358 g AgBr.

C₁₃H₇O₂Br (275.05). Ber. C 56.74, H 2.57, Br 29.06.

Gef. » 56.95, » 2.81, » 28.98.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünlich-blaue Färbung.

Das Anil entsteht durch Kochen von 2.8 g Aldehyd mit 1 g Anilin. Es bildet orangefarbene Nadeln (aus Nitro-benzol). Schmp. 175°.

0.1347 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.2123 g Sbst.: 7.2 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₉H₁₂ONBr (350.13). Ber. C 65.15, H 3.46, N 4.00.

Gef. » 65.03, » 3.77, » 3.88.

Auf Zusatz von Phenyl-hydrazin zur alkoholischen Aufschlammung des Aldehyds, wobei letzterer zum Teil in Lösung geht, scheidet sich beim Kochen der Mischung das Phenyl-hydrazon in schönen, gelben Nadeln ab (aus Chlor-benzol). Schmp. 193° unt. Zers.

0.1587 g Sbst.: 11.1 ccm N (25°, 755 mm).

C₁₉H₁₃ON₂Br (365.14). Ber. N 7.67. Gef. N 7.96.

4-Brom-naphthalsäure-anhydrid.

3 g Aldehyd wurden, wie bei Graebe¹⁾ für das Brom-acenaphthen beschrieben, mit 7 g Natrium-bichromat und 30 ccm Eisessig oxydiert und entsprechend aufgearbeitet. Der Schmelzpunkt lag jedoch bei 215° (Graebe: 210°). Ein nach Graebe aus Brom-acenaphthen dargestelltes Vergleichspräparat schmolz ebenso, desgleichen die Mischprobe.

0.1247 g Sbst.: 0.2367 g CO₂, 0.0218 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 0.1055 g AgBr.

C₁₂H₅O₃Br (277.02). Ber. C 52.00, H 1.82, Br 28.85.

Gef. » 51.78, » 1.92, » 28.52.

Zur Absonderung des zweiten Spaltproduktes des Farbstoffes wurde in die alkoholische Kali-Lösung 12 Stdn. Salzsäure eingeleitet und die Thio-salicylsäure (II.) — in allerdings sehr geringer Menge — als Äthylester der Di-thiosalicylsäure nachgewiesen. Schmp. 117—118°²⁾.

Frankfurt a. M., Juli 1922.

¹⁾ A. 327, 77 [1903]. ²⁾ B. 31, 1670 [1898]; 32, 1150 [1899].