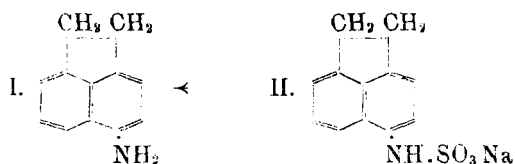


358. Karl Fleischer und Karl Schranz: Zur Kenntnis des 5-Amino-acenaphthens¹⁾.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M.
u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 26. Juli 1922.)

Das 5-Amino-acenaphthen (I.) hat bisher nur in beschränktem Maße eine Bearbeitung gefunden. Zuerst von F. Quincke²⁾ dargestellt und durch eine Reihe von Salzen und anderen einfachen Derivaten charakterisiert, ist die Stellung der Aminogruppe erst später, zugleich mit der Konstitutionsaufklärung des Mononitro-acenaphthens, von Graebe³⁾ festgelegt worden. Sachs und Mosebach⁴⁾, die die Base namentlich im Hinblick auf ihre Diazotierungsfähigkeit und die hiermit im Zusammenhang stehenden Reaktionen untersucht haben, geben auch eine neue Darstellungsmethode für dieselbe an, indem sie ebenfalls vom 5-Nitro-acenaphthen ausgehen, die Reduktion jedoch mit Hilfe von Natriumhydrosulfit durchführen. Diese nach den vorhandenen Angaben eine Ausbeute von 77 % liefernde Methode schien am geeignetsten, um das Ausgangsmaterial für vorliegende Untersuchung zu gewinnen. Bei genauer Innehaltung dieser Arbeitsvorschrift wurde jedoch insofern ein abweichendes Resultat erzielt, als nur 20 % der theoretisch möglichen Menge an 5-Amino-acenaphthen gewonnen und als Hauptprodukt eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3NSNa$ erhalten wurde. Dieselbe wurde als *N*-acenaphthyl-5-sulfaminsaures Natrium (II.) erkannt, und ließ sich, in Übereinstimmung mit dem für aromatische Sulfaminsäuren und ihre Salze charakteristischen Verhalten, beim kurzen Erhitzen mit verd. Säuren hydrolytisch spalten und in 5-Amino-acenaphthen (I.) überführen.



¹⁾ vergl. die gleichnamige Dissertation von Karl Schranz, Frankfurt a. M. 1920. Auf dieselbe sei auch bezügl. der ausführlichen Literaturzusammenstellung verwiesen.

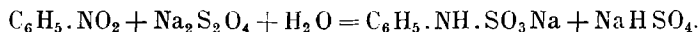
²⁾ B. 20, 610 [1887]; 21, 1455 [1888]; Dissertation Berlin 1888.

³⁾ Graebe und Briones, A. 327, 77 [1903].

⁴⁾ B. 43, 2174 [1910]; 44, 2855 [1911].

Diese leichte Spaltbarkeit schließt die Annahme aus, daß die vorliegende Substanz etwa als Natriumsalz einer isomeren 5-Amino-acenaphthen-Kernsulfonsäure anzusehen ist¹⁾. Gestützt wird diese Ansicht durch die Widerstandfähigkeit der beiden in dieser Arbeit beschriebenen 5-Amino-acenaphthen-sulfonsäuren beim Kochen mit verd. oder konz. Salzsäure.

Die Entstehung von Natriumsalzen von Sulfaminsäuren bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mittels Natriumhydrosulfits ist schon von Seyewetz und Bloch²⁾, wenn auch unter etwas anderen Versuchsbedingungen, beobachtet worden. Sie erhielten nach dieser Methode die Natriumsalze der Phenyl-, der drei Toly-, der *m*-Xylyl- und der α -Naphthyl-sulfaminsäure und stellten das Prinzip dieser Reaktionen durch folgende Gleichung dar:

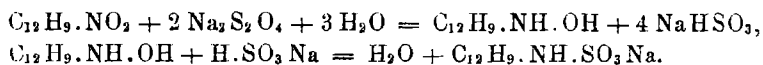


Die hier beschriebene Reduktion des 5-Nitro-acenaphthens scheint nicht in so einfacher Weise zu verlaufen. Sie verlangte, um vollständig zu werden, eine Menge Natriumhydrosulfit, die zwei Mol. entsprach. Als nach vollzogener Reduktion zur Spaltung des sulfaminsauren Natriums mit Salzsäure behandelt wurde, trat starke Schwefeldioxyd-Entwicklung ein. Dies läßt darauf schließen, daß wohl der größte Teil des Hydrosulfits nur bis zum Natriumbisulfit oxydiert worden ist.

Bucherer³⁾ macht es wahrscheinlich, daß die Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen mittels Bisulfits über ein Hydroxylamin-Derivat führt, das sich unter Wasserabspaltung mit 1 Mol. Bisulfit umsetzt.



Unter der Annahme, daß der Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des 5-Nitro-acenaphthens mittels Hydrosulfits ein ähnlicher sei, ließe sich die Bildung des acenaphthyl-5-sulfaminsauren Natriums durch folgende Umsetzungen formulieren:



¹⁾ Wohl sind auch Kernsulfonsäuren leichter hydrolytischer Spaltbarkeit bekannt geworden, doch ist diese auf den Einfluß einer zur Sulfogruppe *para*-ständigen Hydroxylgruppe oder die Nähe negativierender Gruppen zurückzuführen, Voraussetzungen, die hier nicht zutreffen; vergl. Bucherer und Ullmann, J. pr. [2] 80, 201 [1909]; ferner D. R. P. 57525 [1891], 62634 [1892], 64979 [1892], 73076 [1893], 77596 [1894], 89539 [1896] u. a.

²⁾ C. 1906, II 37; C. r. 142, 1052.

³⁾ Lehrb. der Farbenchemie, S. 155 ff. [1921].

Ein vollständiges Bild der bei der Reduktion des 5-Nitro-acenaphthens sich abspielenden Vorgänge wird jedoch durch diese Gleichungen nicht gegeben. Sie verläuft in Wirklichkeit komplizierter, da sich, wie schon erwähnt, neben dem sulfaminsauren Salz auch Amino-acenaphthen unter den Reaktionsprodukten findet, sowie eine Kernsulfonsäure, von der noch weiter unten die Rede sein wird.

Die leichte Zerlegbarkeit des acenaphthyl-5-sulfaminsauren Natriums durch Kochen mit Säuren gestattete das von Sachs und Mosebach¹⁾ angegebene Reduktionsverfahren so abzuändern, daß tatsächlich eine Ausbeute von etwas über 70% d. Th. an fast reinem 5-Amino-acenaphthen erhalten wurde. Aus den Angaben von Sachs und Mosebach ist nicht ersichtlich, wieso ihnen das Auftreten des acenaphthyl-5-sulfaminsauren Natriums entgangen ist.

Bei der Einwirkung von kalter verd. Salzsäure auf diese Substanz konnte die freie Acenaphthyl-5-sulfaminsäure als krystallisierte, hochschmelzende Verbindung gewonnen werden.

Es ist bekannt, daß sich bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen mittels Natriumbisulfits geringe Mengen von Amino-Kernsulfonsäuren bzw. ihrer Salze als Nebenprodukte²⁾ bilden, die nach Bucherer³⁾ als Umlagerungsprodukte der entstandenen sulfaminsauren Salze anzusehen sind. Im Vorhergehenden ist gezeigt worden, daß die Reduktion des 5-Nitro-acenaphthens mittels Hydrosulfits viel Ähnlichkeit mit einer Bisulfit-Reduktion hat. Es erschien daher das Auftreten einer Sulfonsäure des 5-Amino-acenaphthens als Nebenprodukt möglich, trotzdem Seyewetz und Bloch⁴⁾ bei den von ihnen beschriebenen Hydrosulfit-Reduktionen keine derartigen Feststellungen gemacht haben. Bei Aufarbeitung der in Rede stehenden Reduktion gelang es nun tatsächlich, eine 5-Amino-acenaphthen-sulfonsäure zu isolieren, die im Gegensatz zur Sulfaminsäure beim Kochen mit Salzsäure keine Schwefelsäure abspaltet, also eine Kernsulfonsäure ist⁵⁾.

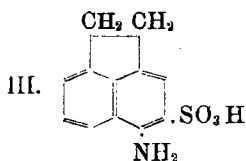
Aus der Literatur geht hervor, daß bei der Umlagerung von Sulfaminsäuren bzw. deren Salzen ausschließlich eine Wanderung der Sulfogruppe in die *ortho*- oder *para*-Stellung zur Aminogruppe erfolgt. Ist die *para*-Stellung zur Aminogruppe besetzt, so entstehen

¹⁾ B. 44, 2855 [1911]. ²⁾ D. R. P. 151134; Frdl. VII. 61.

³⁾ a. a. O., S. 154 ff. ⁴⁾ C. 1906, II 37.

⁵⁾ Auch dieser Verbindung wird in der mehrfach erwähnten Arbeit von Sachs und Mosebach nicht Erwähnung getan.

lediglich *o*-Amino-sulfonsäuren¹⁾. Nach dem Gesagten darf also geschlossen werden, daß es sich bei der 5-Amino-acenaphthen-sulfonsäure um eine *ortho*-(4)-Sulfonsäure der Formel III. handelt.



Die Entstehung einer *p*-Sulfonsäure erscheint infolge Besetzung der *para*-Stellung durch die Ace-Brücke ausgeschlossen²⁾. Im Einklang mit der angenommenen Konstitution stehen die Eigenschaften der Verbindung, die, weil *ortho*- und *para*-Stellung besetzt sind, selbst mit der sehr reaktionsfähigen, diazotierten *m*- oder *p*-Nitranilin-Lösung nicht kuppelt.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungsergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei der von Sachs und Mosebach³⁾ beschriebenen, nicht abgeänderten Reduktionsmethode rd. 50% des 5-Nitro-acenaphthens in das *N*-acenaphthyl-5-sulfaminsäure Natrium, rd. 20% in das 5-Amino-acenaphthen und etwa 4% in die 5-Amino-acenaphthen-4-sulfonsäure übergeführt werden.

Zum Vergleich mit der bei der Reduktion als Nebenprodukt entstehenden 5-Amino-acenaphthen-4-sulfonsäure, im Folgenden immer kurz Sulfonsäure I genannt, wurde eine andere 5-Amino-acenaphthen-(?)-sulfonsäure durch direkte Sulfurierung der Base gewonnen. Behandelt man diese bei 100° mit konz. Schwefelsäure, so erhält man ein völlig wasserlösliches, vermutlich aus Di- und Trisulfonsäuren bestehendes Produkt. Läßt man dagegen eine nur 80-proz. Schwefelsäure bei der glei-

¹⁾ Bamberger und Kunz, B. 30, 2274 [1897]; Bamberger und Hindermann, B. 30, 654 [1897]; Tobias, D. R. P. 79132; Frdl. IV, 527; Weil, D. R. P. 151134; Frdl. VII, 61.

²⁾ Nach Weil (D. R. P. 151134; Frdl. VII, 61) vollzieht sich die Bildung von Kernsulfonsäuren aus Sulfaminsäuren nicht durch bloße Umlagerung, sondern über ein Zwischenprodukt, ein sulfaminsulfonsaures Salz. Ein solcher Verlauf ist natürlich auch im vorliegenden Falle möglich, doch wird die bezüglich der Konstitution des Endprodukts gemachte Annahme durch diese unterschiedliche, den Reaktionsmechanismus betreffende Ansicht nicht berührt. Die in bezug auf die Konstitution gezogenen Schlüsse erfahren vielmehr eine Stütze dadurch, daß auch Weil bei zahlreichen, mittels Bisulfits ausgeführten Reduktionen von Nitrokörpern stets nur *o*-Amino-sulfonsäuren als Nebenprodukte erhalten hat.

³⁾ B. 44, 2855 [1911].

chen Temperatur einwirken, so erhält man in rd. 90% der theoretischen Ausbeute eine Monosulfonsäure des 5-Amino-acenaphthens, hier kurz Sulfonsäure II genannt, die sich ebenso wie Sulfonsäure I, der sie isomer ist, durch Kochen mit Säuren nicht hydrolysieren läßt, sich aber sonst von dieser in ihren Eigenschaften völlig unterscheidet.

Während die Sulfonsäure I gut krystallisiert erhalten wurde, fiel die Sulfonsäure II aus heißem Wasser meist amorph aus. Nur selten konnten krystallinische Abscheidungen beobachtet werden, die jedoch einen sicheren Schluß bezüglich der Einheitlichkeit der Substanz nicht zuließen¹⁾.

Im Gegensatz zur Sulfonsäure I, die mit Diazokomponenten nicht kuppelte, reagierte die Sulfonsäure II in dieser Hinsicht außerordentlich leicht und quantitativ²⁾. Mit diazotiertem *m*-Nitranilin wurde ein roter Farbstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_5N_4SNa = C_{12}H_7(NH_2)_2(SO_3Na)(N:N.C_6H_4.NO_2-m)$ ⁴ erhalten.

Die direkte Diazotierung der Sulfonsäure I und II verläuft, wie auch bei anderen Aminosulfonsäuren³⁾ beobachtet worden ist, nur sehr langsam. Versetzt man aber die alkalische Lösung der Sulfonsäuren mit der erforderlichen Menge Nitrit-Lösung, und gibt dann überschüssige Säure hinzu, so erfolgt rasche und glatte Diazotierung. Die Diazolösung der Sulfonsäure I ist gelb, die der Sulfonsäure II olivgrün gefärbt.

Im Gegensatz zur Diazolösung der Sulfonsäure I, die mit Aminen und Phenolen nur träge zu kuppeln scheint, lieferte die diazotierte Sulfonsäure II mit β -Naphthol in alkalischer Lösung leicht ein Kupplungsprodukt der Zusammensetzung



Die Frage nach der Stellung der Sulfogruppe in der Sulfonsäure II kann nur auf Grund besonderer Abbauprobe entschieden werden und muß zurzeit noch offen gelassen werden. Da sich aber die 5- und 6-Stellung des Acenaphthens erfahrungsgemäß durch besondere Reaktionsfähigkeit aus-

¹⁾ Keine der beiden Sulfonsäuren hat einen definierten Schmelzpunkt. Sie verkohlen, ohne zu schmelzen.

²⁾ Die quantitative Kuppelung beweist, falls es sich bei der Sulfonsäure II um ein Gemisch isomerer Produkte handeln sollte, daß jedenfalls keine oder doch nur Spuren der Sulfonsäure I hierin enthalten sind.

³⁾ Frdl. I, 543 [1887].

zeichnen, erscheint uns die Annahme, daß die Sulfogruppe in die 6-Stellung eingetreten ist, augenblicklich als die wahrscheinlichste¹⁾.

Im Anschluß an die Sulfurierung unternommene Versuche, das 5-Amino-acenaphthen zu arsenieren, boten, wie bei einem *para*-substituierten Amin zu erwarten war²⁾, erhebliche Schwierigkeiten und führten zu keinem greifbaren Resultat. Dagegen zeigte sich die Base befähigt, in glatter Weise, mit aromatischen Aldehyden meist sehr gut krystallisierende Azomethine der allgemeinen Formel $C_{12}H_9(N:CH.R)^3$ zu geben. Diese Verbindungen waren gelb gefärbt. Nur das mit *p*-Nitro-benzaldehyd gewonnene Kondensationsprodukt besaß zinnoberrote Farbe und kann, da es von guter Krystallisationsfähigkeit und schwer löslich ist, zur Identifizierung und gelegentlich vielleicht auch zur Trennung der Base von anderen Produkten herangezogen werden.

Auch die Einwirkung zweibasischer Säurechloride auf das 5-Amino-acenaphthen ist an einer Reihe von Beispielen untersucht worden. Dabei werden die symmetrischen Diacenaphthylderivate der betreffenden Säureamide gebildet. Die mit Phosgen, Oxalylchlorid, Malonylchlorid, Diäthyl-malonylchlorid und Succinylchlorid erhaltenen Substanzen werden durch die Formeln $CO[NH.C_{12}H_9]_2$, $[-CO.NH.C_{12}H_9]_2$, $CH_2[CO.NH.C_{12}H_9]_2$, $(C_2H_5)_2C[CO.NH.C_{12}H_9]_2$ und $[-CH_2.CO.NH.C_{12}H_9]_2$, dargestellt. Diese Verbindungen besitzen gutes Krystallisationsvermögen und sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich³⁾. Beim Vergleich dieser Substanzen mit den analogen Verbindungen der α -Naphthylamin-Reihe ist eine Schmelzpunktsregelmäßigkeit insofern zu erkennen, als die Malonsäure-Derivate gegenüber den entsprechenden Abkömmlingen der Oxal- und Bernsteinsäure-Reihe den tiefsten Schmelzpunkt aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit ist weiter die Alkylierung des 5-Amino-acenaphthens in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Es hat sich gezeigt, daß sich die beiden Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe leicht durch Alkyl ersetzen lassen. So lieferte die Behandlung der Base mit Dimethylsulfat in wäß-

¹⁾ Nach Oliveri-Mandalà, C. 1912, II 827, erfolgt die Sulfurierung des Acenaphthens ebenfalls in 5(6)-Stellung. Bezüglich der ebenfalls in Betracht zu ziehenden Sulfurierung des Ace-Ringes vergl. D. R. P. 248994; C. 1912, II 300.

²⁾ Benda, B. 42, 3619 [1909].

³⁾ Daß diese Verbindungen Abkömmlinge der unsymmetrischen Form der Säurechloride sind (vergl. Bl. [1] 49, 323, 345 [1888]; A. 373, 296 [1910]), scheint schon aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

riger Suspension¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur das 5-Dimethyl-amino-acenaphthen, eine gut krystallisierende, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N$ und vom Schmp. 45–46°, die durch ein Pikrat $C_{12}H_9 \cdot N(CH_3)_2$, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, (Schmp. 172–174°) und ein Jodmethylat $C_{12}H_9 \cdot N(CH_3)_2$, CH_3J , (Schmp. 177°) charakterisiert worden ist. Es gelang aber nicht, auch nicht bei Anwendung von Druck, das Bromäthylat der Base zu erhalten.

In analoger Weise wurde durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf 5-Amino-acenaphthen das 5-Diäthylamino-acenaphthen als eine bei 41–42° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N$ dargestellt und durch ein Pikrat (Schmp. 181–184°) und ein Jodmethylat (Schmp. 165–167°) festgelegt. Letzteres zeigte im Gegensatz zum Jodmethylat der dimethylierten Base große Neigung, Jodmethyl unter Rückbildung des Diäthylamino-acenaphthens abzuspalten. Auch in diesem Falle gelang es, auch bei Anwendung von Druck, nicht, Bromäthyl an die Base anzulagern.

Um eine Trennung der bei der Methylierung erhaltenen tertiären Base von der gleichzeitig entstandenen sekundären und etwa nicht in Reaktion getretenen primären Base zu bewerkstelligen, wurde das Basengemisch mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Gelegentlich dieser Versuche wurde das 5-[Acetyl-methyl-amino]-acenaphthen (Schmp. 124–125°) isoliert. Bei späteren Versuchen wurde eine glattere Trennung der Basen durch Behandlung ihres Gemisches mit Benzolsulfochlorid erzielt²⁾.

Diese Versuche führten dazu, auch die Einwirkung von Benzol- und Toluol-sulfochlorid auf 5-Amino-acenaphthen zu studieren. Das erste Sulfochlorid lieferte neben dem 5-[Benzol-sulfonyl-amino]-acenaphthen (Schmp. 198–199°) das 5-[Dibenzolsulfonyl-amino]-acenaphthen (Schmp. 220°). In analoger Weise wurden bei der Behandlung der Base mit Toluol-*p*-sulfochlorid gleichfalls zwei Verbindungen, nämlich das 5-[*p*-Toluolsulfonyl-amino]-acenaphthen (Schmp. 194–195°) und das 5-[Di-*p*-toluolsulfonyl-amino]-acenaphthen (Schmp. 215–217°) erhalten.

Die schon von Quincke³⁾ beobachtete Neigung des 5-Amino-acenaphthens, diacylierte Derivate zu bilden, trat auch bei diesen

¹⁾ vergl. F. Ullmann, A. 327, 107 ff. [1903].

²⁾ B. 23, 2962 [1890].

³⁾ B. 21, 1155 [1888]; vergl. auch W. Solonina, C. 1897, II 848; 1899, II 868.

Reaktionsfolgen deutlich in die Erscheinung, indem bei der Einwirkung des Benzol- und Toluol-*p*-sulfochlorids rd. 26 bzw. 35% des angewandten Amino-acenaphthens in die diacylierten Derivate übergingen, obwohl die Menge der angewandten Sulfochloride die bei der Identifizierung und Trennung von Aminbasen gebräuchliche nicht überstieg¹⁾.

Die erhaltenen Disulfamide erwiesen sich beim Kochen mit Alkalien als sehr beständig. Dagegen gelang es leicht, sie durch Kochen mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung in die alkali-löslichen Monosulfamide überzuführen, eine Reaktion, die schon von Hinsberg und Keßler²⁾ bei anderen Disulfamiden beobachtet worden ist.

Im Anschluß an die Alkylierungen angestellte Versuche ergaben, daß sich eine Phenylierung des 5-Amino-acenaphthens durch Behandlung der Base mit Brom-benzol und Kupferpulver³⁾ nicht glatt bewerkstelligen läßt. Dagegen gelang es, Derivate des 5-Anilino-acenaphthens darzustellen. Das primäre Amin ließ sich leicht sowohl mit 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol, wie mit Pikrylchlorid in Reaktion bringen und lieferte das 5-[2',4'-Dinitro-anilino]-acenaphthen vom Schmp. 177—178° bzw. das 5-[2',4',6'-Trinitro-anilino]-acenaphthen, das sich oberhalb 230° zersetzte. Beide Substanzen zeichnen sich durch eine intensiv rote Farbe aus.

Um ein Urteil bezüglich der Brauchbarkeit des Amino-acenaphthens als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen zu gewinnen, wurden einige Kupplungen der diazotierten Base, sowie ihrer Sulfonsäure II mit in der Technik häufig angewandten Azokomponenten durchgeführt und außerdem versucht, einen Acenaphthen-indigo darzustellen.

Die Kupplungen der diazotierten Base bzw. der diazotierten Sulfonsäure II mit 2-naphthol-3,6-disulfonsaurem Natrium (R-Salz) und 1-naphthol-4-sulfonsaurem Natrium ergaben rote bis violette Farbstoffe, von denen nur das aus der letzteren Komponente und der diazotierten Base gewonnene Kupplungsprodukt sich als nicht beständig erwies. Jedoch ergab die Prüfung auch der anderen hier gewonnenen Azofarbstoffe, daß

¹⁾ Hierbei werden aus primären Basen in der Hauptsache meist Monosulfamide erhalten; vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, S. 773 [1916].

²⁾ B. 38, 906 [1905].

³⁾ vergl. I. Goldberg, B. 39, 1691 [1906].

ihre Echtheitseigenschaften den praktischen Anforderungen nicht genügen. Die Farbstoffe färben lediglich Wolle an und haben zu Baumwolle keine Affinität.

Zur Herstellung des Acenaphthen-indigos war es zunächst notwendig, das Acenaphthyl-5-glycin, $C_{12}H_9.NH.CH_2.COOH$, zu erhalten. Diese Substanz wurde durch Kondensation von 5-Amino-acenaphthen mit Monochlor-essigsäure als eine bei $210-212^\circ$ schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2N$ gewonnen, die sauren und basischen Charakter besaß. Das hieraus erhaltene Glycinkali erwies sich als recht empfindliche Substanz, die bei der Natriumamid-Schmelze zerstört wurde, so daß die Untersuchung in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

N-Acenaphthyl-5-sulfaminsaures Natrium (II.).

40 g 5-Nitro-acenaphthen¹⁾ wurden genau nach der von Sachs und Mosebach²⁾ angegebenen Methode reduziert. Nach dem Abdestillieren und Abdampfen des Alkohols wurden jedoch nicht 500, sondern 1000 ccm Wasser zugesetzt und tüchtig aufgekocht, was sich für eine glatte Trennung des acenaphthyl-5-sulfaminsauren Natriums vom gleichfalls entstehenden 5-Amino-acenaphthen als zweckmäßig erwies. Beim Erkalten schied sich letzteres flockig ab. Es wurde abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 108° . Ausbeute 7 g = 20% d. Th.

Das vom Amino-acenaphthen befreite Filtrat wurde auf 250 ccm eingedampft. Nach längerem Stehen fiel das acenaphthyl-5-sulfaminsaure Natrium als weißgraue Substanz aus (27.5 g = ca. 50% d. Th.). Zur Reindarstellung wurden 7 g in 60 ccm Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Auf Zusatz von 20 ccm Alkohol krystallisierten kleine, zu Büscheln vereinigte Spieße. Die eigentlich weiße Substanz, die jedoch meist mit Rosafärbung oder gelbstichig erhalten wurde, färbt sich bei 200° dunkel, um sich oberhalb 235° unter Aufblähen zu zersetzen.

0.1972 g Subst. (bei 150° getrockn.): 0.3824 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.5350 g Subst.: 24.2 ccm N (20° , 761 mm). — 0.9768 g Subst.: 0.8378 g $BaSO_4$ (durch Alkalischmelze). — 1.0926 g Subst.: 0.2804 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_{10}O_3NSNa$. Ber. C 53.09, H 3.72, N 5.17, S 11.82, Na 8.48.
Gef. » 52.88, » 3.72, » 5.28, » 11.78, » 8.31.

¹⁾ Sachs und Mosebach, B. 44, 2855 [1911].

²⁾ a. a. O.

Das acenaphthyl-5-sulfaminsäure Natrium ist in Wasser leicht löslich. Aus salzhaltigen wäßrigen Lösungen fällt es bei längerem Stehen krystallinisch aus. Ebenso aus 96-proz. Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist.

Spaltung durch Kochen mit Säuren: 1.1054 g sulfaminsaures Natrium wurden mit 50 ccm Wasser und 25 ccm konz. Salzsäure etwa 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und die Lösung siedend heiß mit Bariumchlorid-Lösung gefällt. Das sich abscheidende Bariumsulfat wurde gravimetrisch bestimmt.

1.1051 g Sbst.: 0.9251 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSNa}$. Ber. S 11.82. Gef. S 11.50.

Aus dem Filtrat des Bariumsulfats fiel beim Ammoniakalisch-machen ein voluminöser, weißer Niederschlag, der, aus Ligroin umkrystallisiert, als 5-Amino-acenaphthen erkannt wurde (0.6 g = 87.2% d. Th.).

Acenaphthyl-5-sulfaminsäure.

Eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes wurde in der Kälte mit verd. Salzsäure übersättigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in kaltem Wasser gelöst und die reine Sulfaminsäure durch Zugabe von kalter verd. Salzsäure in feinen, weißen, zu Sternen vereinigten Nadelchen ausgefällt. Sie waren bei 270° noch nicht geschmolzen.

0.1171 g Sbst.: 0.2483 g CO_2 , 0.0457 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$. Ber. C 57.79, H 4.45

Gef. » 57.83, » 4.37.

Die Acenaphthyl-5-sulfaminsäure ist in Alkohol und Wasser leicht, in verd. Salzsäure schwer löslich.

Darstellung von 5-Amino-acenaphthen (I).

Die vorstehend beschriebenen Beobachtungen führten zu einer Abänderung der von Sachs und Mosebach (l.c.) angegebenen Darstellungsmethode. Am besten hat sich nachfolgende Arbeitsvorschrift bewährt: 40 g 5-Nitro-acenaphthen werden in einem 2-l-Kolben in 400 ccm 96-proz. Alkohol heiß gelöst und hierauf 200 ccm warmes Wasser hinzugefügt, wobei von der Nitroverbindung wieder etwas ausgefällt wird. Wenn die Flüssigkeit ins Kochen geraten ist, entfernt man die Flamme und setzt 100 g Natriumhydrosulfit¹⁾ in etwa 3 Portionen hinzu. Bei jeder

¹⁾ Auf ein Mol, 5-Nitro-acenaphthen wurden rd. 2 Mol. Natriumhydrosulfit verwandt. Die in der Vorschrift angegebene Menge bezieht sich auf ein techn. Produkt von ca. 70–75% Reingehalt. Das von Sachs und Mosebach empfohlene Hinzufügen des Hydrosulfits durch den Rückflußkühler wurde, da leicht Verstopfung eintritt, als nicht zweckmäßig erkannt.

Zugabe schäumt das Reaktionsgemisch stark auf. Ist das ganze Natriumhydrosulfit zugesetzt, so wird noch etwa 10—15 Min.¹⁾ am Rückflußkühler zu lebhaftem Sieden erhitzt. Der Endpunkt der Reduktion wird durch das Farbloswerden des anfangs goldgelben Schaumes gekennzeichnet. Man destilliert den Alkohol zum größten Teil ab und läßt den Rest auf dem Wasserbade verdampfen.

Die eingeengte Flüssigkeit wird mit 200 ccm Wasser und 200 ccm konz. Salzsäure versetzt (starke SO₂-Entwicklung), etwa ½ Stde. gekocht und dann 1 l heißes Wasser und etwas Tierkohle zugegeben. Es wird wiederum tüchtig aufgekocht, heiß abgesaugt und der Filtrerrückstand (A) mit 500 ccm siedend heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und noch heiß ammoniakalisch gemacht. In der Hitze gefällt, scheidet sich das Amino-acenaphthen mehr körnig und nicht so voluminös ab. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhält so 24—25 g fast völlig reines 5-Amino-acenaphthen (71 % d.Th.). Eine weitere Reinigung erfolgt, wenn für besondere Zwecke nötig, am besten wiederum über das Chlorhydrat oder durch Umkrystallisieren aus Ligroin.

5-Amino-acenaphthen-4-sulfonsäure (III.).

Der bei dem eben beschriebenen Verfahren nach dem Abfiltrieren des salzsauren Amino-acenaphthens mit der Tierkohle auf dem Filter verbliebene Rückstand A wurde mit Natronlauge ausgekocht, abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Der gelbliche Niederschlag schied sich, aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, in weißen, meist jedoch grünlich verfärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Aus 40 g Nitro-acenaphthen wurden 2 g 5-Amino-acenaphthen-4-sulfonsäure erhalten (4 % d.Th.). Bei 270° wird der Körper dunkel, ohne jedoch zu schmelzen.

0.2276 g Sbst.: 0.4808 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.2431 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 761 mm). — 0.2887 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 760 mm). — 0.5000 g Sbst.: 0.4749 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₃NS. Ber. C 57.79, H 4.45, N 5.62, S 12.87.
Gef. » 57.61, » 4.32, » 5.97, 5.81, » 13.05.

¹⁾ Die Reduktionsdauer beträgt einschließlich der für das Zugeben des Hydrosulfits notwendigen Zeit 20—30 Min.

Die Substanz ist auch in heißem Alkohol nur in Spuren löslich. Mit Salzsäure gekocht, spaltet sie keine Schwefelsäure ab. In Alkalien ist sie leicht löslich.

Sulfurierung des 5-Amino-acenaphthens.

20 g der Base wurden mit 100 ccm 80-proz. Schwefelsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nachdem zunächst fast völlige Lösung eingetreten war, wurde die dunkle Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen zähflüssiger, bis sie schließlich zu einem schmutzig graublauen Brei erstarrte. Nach etwa 3 Stdn. war alles Amino-acenaphthen in die Sulfonsäure übergeführt, wie durch Prüfung auf Alkalilöslichkeit festgestellt wurde. Beim Anrühren der Reaktionsmasse mit 400 ccm Eiswasser schied sich die 5-Amino-acenaphthen-6(?) -sulfonsäure (Sulfonsäure II) als weißgrauer Niederschlag ab, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde durch Lösen in verd. Ammoniak, Filtrieren und Ansäuern des braun gefärbten Filtrats gereinigt. Ausbeute 27 g = 91.5 % d. Th.

Zur Analyse wurde das dunkelgraue Rohprodukt nochmals in verd. Ammoniak gelöst und zur Entfärbung mit etwas pulverigem Magnesiumoxyd aufgekocht. Aus der filtrierten Lösung wurde die Sulfonsäure mit Salzsäure gefällt, abgesaugt und bei 150° getrocknet. Das leicht rosa gefärbte Reinprodukt wurde bei 300° schwarz, ohne zu schmelzen.

0.1862 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0773 g H₂O. - 0.3984 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 751 mm). - 1.0799 g Sbst.: 1.0260 g BaSO₄. - 1.0000 g Sbst.: 0.9170 g BaSO₄ (durch Alkalischmelze nach Liebig und Du Ménil).

C₁₂H₁₁O₂NS. Ber. C 57.79, H 4.45, N 5.62, S 12.87.

Gef. » 57.53, » 4.65, » 5.88, » 13.05, 13.01.

Im Gegensatz zur Sulfaminsäure läßt sich aus dieser Verbindung durch Kochen mit verd. oder konz. Salzsäure keine Schwefelsäure abspalten. In Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig ist die Sulfonsäure unlöslich. In heißem Wasser löst sie sich in ganz geringem Maße und fällt beim Erkalten meist amorph, seltener in kleinen, fast weißen Nadeln aus, die zu Büscheln zusammengelagert sind.

Kupplung der »Sulfonsäure II« mit diazotiertem *m*-Nitränilin.

2 g Säure wurden in 50 ccm 10-proz. Soda gelöst und in der üblichen Weise mit einer diazotierten Nitränilin-Lösung gekuppelt, von der genau die berechnete Menge verbraucht wurde. Der sich abscheidende ziemlich schleimige, himbeerrote Farbstoff C₁₂H₇(NH₂)⁶(SO₃Na)²(N:N.C₆H₄.NO₂-*m*)⁴ wurde abgesaugt und

in Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung des Farbstoffs eingedampft. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der schwammige Farbstoff zuerst auf Ton, dann bei 150° getrocknet.

0.2908 g Sbst.: 33.4 ccm N (20°, 751 mm). — 0.3121 g Sbst.: 36.1 ccm N (19°, 750 mm). — 0.4971 g Sbst.: 0.2750 g BaSO₄.

C₁₈H₁₃O₆N₄SNa. Ber. N 13.33, S 7.63.

Gef. » 13.22, 13.34, » 7.60.

Der Farbstoff stellt getrocknet ein braunrotes Pulver von metallischem Glanz dar.

Kupplung der diazotierten Sulfonsäure II mit β -Naphthol.

Zur Diazotierung der Sulfonsäure wurde in folgender Weise verfahren: 2.5 g Säure wurden in 15 ccm *n*-Natronlauge gelöst und mit 350 ccm Wasser und 6.9 ccm einer 10-proz., eingestellten Nitritlösung versetzt. Zu dem etwa 20° warmen Lösungsgemisch wurden unter Umrühren 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124) auf einmal hinzugefügt. Die Diazotierung verlief quantitativ; die olivgrüne Lösung enthielt den schwerlöslichen dunkelgrünen Diazokörper suspendiert.

Diese Diazolösung wurde unter Umrühren einer durch Eisstückchen gekühlten Lösung von 1.5 g β -Naphthol in 38 g 33-proz. Natronlauge und 150 ccm Wasser zugesetzt. Nach quantitativer, durch Tüpfelprobe festgestellter Umsetzung der Komponenten, wurde noch ein geringer Überschuß an β -Naphtholnatrium hinzugefügt. Aus der tief braunrot gefärbten Reaktionsmischung begann sich eine Substanz gleicher Körperfarbe langsam abzuscheiden. Sie wurde ausgesalzen, abfiltriert und mit 150 ccm Wasser aufgeköcht. Auf Zusatz von Kochsalz-Lösung in der Wärme schied sich der Farbstoff in roten, mikrokristallinen Flittern ab. Es wurde noch warm unter schwachem Saugen abfiltriert und der Farbstoff mit wenig Wasser nachgewaschen. Da es nicht gelang, ihn auf diese Weise kochsalzfrei zu erhalten, wurde er getrocknet und ein Teil in viel heißem Alkohol aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Alkohols wurde der braunrote, metallisch glänzende Rückstand bei 110° getrocknet.

4.315 mg Sbst.: 0.211 ccm N (20°, 747 mm) (nach Pregl). — 0.2690 g Sbst.: 0.0428 g Na₂SO₄.

C₂₂H₁₅O₄N₂SN_a. Ber. N 6.57, Na 5.40.

Gef. » 6.40, » 5.15.

Die Analyse weist auf ein Mononatriumsalz der Formel $C_{12}H_8(SO_3Na)^2(N:N:C_{10}H_6.OH-\beta)^5$ hin. Da die Kupplung in alkalischer Lösung erfolgte, muß das primär gebildete Dinatriumsalz wahrscheinlich durch das Kochen mit Wasser in das Mononatriumsalz übergegangen sein. Darauf deutet auch die Beobachtung hin, daß die Löslichkeit der Substanz vor dem Aufkochen größer war als nachher.

Kondensationen des

5-Amino-acenaphthens mit aromatischen Aldehyden.

5-[Benzal-amino]-acenaphthen, $C_{12}H_9.N:CH.C_6H_5$.

Lösungen von 1 g Base und 0.6 g Benzaldehyd (molekulare Mengen) in je 10 ccm Alkohol (96-proz.) wurden vereinigt und etwa 5 Min. gekocht. Das beim Erkalten sich abscheidende Öl erstarrte allmählich in festen, gelben Klumpen, die abfiltriert und auf Ton gepreßt wurden (1.45 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden fahlgelbe, zu Drusen vereinigte Tafeln erhalten, die bei 67—68° zu einer viscosen, bräunlichen Flüssigkeit schmolzen.

0.1519 g Subst. (bei 50° im Vakuum getrockn.): 7.0 ccm N (20°, 742 mm). — 0.2056 g Subst.: 9.7 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.24, 5.36.

Die Substanz ist in Benzol, Ligroin und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich; in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

5-[o-Nitrobenzal-amino]-acenaphthen.

Aus den vereinigten, kurze Zeit zum Sieden erhitzten Lösungen von 1 g 5-Amino-acenaphthen mit 0.9 g o-Nitro-benzaldehyd (molekulare Mengen) in je 10 ccm Alkohol schieden sich beim Erkalten schiefwinklige, braungelbe Prismen aus, die zum Teil in farnkrautähnlichen Gebilden aneinandergelagert waren (1.5 g). Schnmp. 135°.

0.2976 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrockn.): 24.7 ccm N (19°, 737 mm). — 0.2796 g Subst.: 22.9 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.29. Gef. N 9.41, 9.29.

Die Verbindung ist in Eisessig, Benzol in der Wärme sehr leicht, in der Kälte etwas schwerer löslich; in 96-proz. Alkohol ist die Substanz auch in der Siedehitze ziemlich schwer löslich (für 1.5 g Subst. werden etwa 150 ccm Alkohol benötigt).

5-[m-Nitrobenzal-amino]-acenaphthen.

Die Darstellung erfolgte aus 1 g Base in 10 ccm Alkohol und 0.9 g m-Nitro-benzaldehyd in 20 ccm Alkohol analog, wie oben beschrieben. Das Rohprodukt (1.3 g) wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Citronengelbe Nadeln, die nach Sintern von 117° an, bei 156° zu einer klaren braunen Flüssigkeit schmolzen.

0.1822 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrockn.): 15,4 ccm N (21°, 737 mm). — 0.2182 g Sbst.: 17,9 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.29. Gef. N 9.52, 9.36.

In Benzol schon in der Kälte, in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Ligroin in der Siedehitze ziemlich leicht, in der Kälte schwerer löslich.

5-[*p*-Nitrobenzal-amino]-acenaphthen.

1.5 g 5-Amino-acenaphthen in 10 ccm Alkohol zu einer heißen Lösung von 0.9 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 40 ccm Alkohol zugesetzt, gaben sofort einen feinkristallinen, roten Niederschlag (1.7 g = 95.5% d. Th.). Zur Analyse wurde das Kondensationsprodukt aus Benzol umkristallisiert. Zinnborrote Prismen, die bei 226° schmolzen.

0.2843 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrockn.): 23.0 ccm N (20°, 747 mm). — 0.2328 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.29. Gef. N 9.26, 9.36.

In heißem Alkohol, Chloroform und Ligroin nahezu unlöslich. Neben Benzol kommt auch Eisessig als Krystallisationsmittel in Betracht.

5-[*o*-Chlorbenzal-amino]-acenaphthen.

Aus 1 g 5-Amino-acenaphthen und 0.8 g *o*-Chlor-benzaldehyd (molekulare Mengen) in je 20 ccm heißem Alkohol. Das Rohprodukt (1.2 g) krystallisierte aus Alkohol in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 112–114°.

0.2030 g Sbst. (im Vakuum bei 80° getrockn.): 0.5836 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.2256 g Sbst.: 0.1102 g AgCl.

$C_{19}H_{14}NCl$. Ber. C 78.20, H 4.84, Cl 12.16.

Gef. » 78.40, » 4.91, » 12.08.

In Benzol und Eisessig schon in der Kälte löslich; in Ligroin und Alkohol erst in der Wärme.

5-[*p*-Chlorbenzal-amino]-acenaphthen.

2 g Base und 1.7 g *p*-Chlor-benzaldehyd in je 30 ccm Alkohol gelöst, lieferten, kurze Zeit gekocht, eine gelbe, krystallisierende Substanz (2.2 g), die, aus Alkohol nochmals umgelöst, sich in wohl ausgebildeten, gelben, rechteckigen Plättchen vom Schmp. 126–128° abschied.

0.1708 g Sbst. (im Vakuum bei 80° getrockn.): 0.0844 g AgCl.

$C_{19}H_{14}NCl$. Ber. Cl 12.16. Gef. Cl 12.22.

In Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schon in der Kälte löslich, in Alkohol erst beim Erwärmen¹⁾.

5-[*o*-Oxybenzal-amino]-acenaphthen.

1 g 5-Amino-acenaphthen in 10 ccm Alkohol mit der äquivalenten Menge (0.7 g) Salicylaldehyd versetzt und etwa 5 Min. gekocht, lieferte beim Erkalten ein gelbes, zum Teil noch öliges Kondensationsprodukt, welches aber bald zu einer krystallinen Masse erstarrte (1.6 g). Aus Ligroin krystallisierten ockergelbe, rechteckige Täfelchen vom Schmp. 92–93°.

¹⁾ Mit *m*-Chlor-benzaldehyd lieferte die Base eine gelbe, amorphe, etwas harzige Masse, die nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

0.2010 g Sbst. (im Vakuum bei 60° getrocknet): 0.6186 g CO₂, 0.0994 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.5120 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 765 mm). — 0.4840 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. C 83.47 H 5.53, N 5.13.

Gef. » 83.93, 83.61, » 5.53, 5.56, » 5.12, 5.22.

In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Neben Ligroin kommt auch Alkohol als Krystallisationsmittel in Betracht.

5-[*p*-Oxybenzal-amino]-acenaphthen.

1.4 g *p*-Oxy-benzaldehyd¹⁾ und 2 g 5-Amino-acenaphthen wurden innig gemischt und in einem Reagenrohr unter Umrühren über freier Flamme erwärmt²⁾. Die Reaktionsmasse schmolz zunächst, um dann, nach Eintritt der Kondensation, wieder zu erstarren. Das gelbbraune, krystallinische Reaktionsprodukt wurde mit einer geringen, zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol kurz aufgeköcht, nach dem Erkalten abgesaugt und auf Ton abgepreßt (2.8 g). Hierauf in wenig Alkohol gelöst, schieden sich gelbe, rhombische Täfelchen ab, die, auf dem Wasserbade getrocknet, bei 191–196° zu einer zähen Flüssigkeit schmolzen.

0.2022 g Sbst.: 0.6202 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₉H₁₅ON. Ber. C 83.47, H 5.53.

Gef. » 83.65, » 5.40.

Das Kondensationsprodukt ist in Eisessig schon in der Kälte leicht löslich. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösen es dagegen auch heiß nur in geringen Mengen. In Alkohol ist die Verbindung in der Wärme sehr leicht, etwas schwerer in der Kälte löslich.

5-[*p*-Methoxybenzal-amino]-acenaphthen.

Einer Lösung von 5 g Base in 40 ccm Alkohol wurden 2 g Anisaldehyd zugesetzt und die Mischung kurze Zeit zum Kochen erhitzt³⁾. Es fiel ein zuerst öliges, langsam erstarrendes, grüngelbes Produkt aus, das abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton gepreßt wurde (2.6 g). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden gelbe, schiefwinklige Prismen vom Schmp. 85–86° erhalten.

0.2016 g Sbst. (im Vakuum bei 60° getrocknet): 0.6184 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 5.010 mg Sbst.: 0.223 ccm N (27°, 751 mm) (nach Pregl).

C₂₀H₁₇ON. Ber. C 83.58, H 5.97, N 4.88.

Gef. » 83.66, » 5.85, » 5.01.

In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

¹⁾ Mit *m*-Oxy-benzaldehyd gab die Base ein öliges Kondensationsprodukt.

²⁾ Wegen der leichten Löslichkeit des entstehenden Kondensationsproduktes hat es sich als zweckmäßig erwiesen, auf die Lösung der Komponenten in Alkohol zu verzichten.

³⁾ Zur Gewinnung eines krystallinischen, von öligen Bestandteilen freien Reaktionsproduktes erwies sich hier die Anwendung von überschüssigem Amino-acenaphthen als zweckmäßig.

5-[3',4'-Dimethoxy-2'-styryl-benzal)-amino]-acenaphthen,
 $C_{12}H_9 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot (CH:CH \cdot C_6H_5)$.

Die Lösungen von 3 g Base und 3 g 3,4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd¹⁾ in je 20 ccm Alkohol wurden vereinigt und kurze Zeit zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten fiel ein grüngelber, öligler Niederschlag aus, der auf Anreiben fest wurde. Das Rohprodukt (1.5 g) krystallisierte aus einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 132–134°.

0.1900 g Subst.: 0.5782 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

$C_{25}H_{25}O_2N$. Ber. C 83.01, H 6.01.

Gef. » 83.00, » 5.90.

In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform schon in der Kälte leicht, in Alkohol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

5-[α -Fural-amino]-acenaphthen. $C_{12}H_9 \cdot N \cdot CH \cdot C_4H_3O$.

Eine Lösung von 3 g 5-Amino-acenaphthen wurde mit 1.5 g frisch destilliertem Furfurol versetzt. Nach kurzem Kochen fiel beim Erkalten ein braungelber Körper aus, der abgesaugt und auf Ton gepreßt wurde (2.3 g). Aus heißem Alkohol umgelöst, schieden sich winzige, bräunlichgelbe Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als kugelige Gebilde darboten. Schmp. 106–108°.

0.2126 g Subst. (im Vakuum bei 70° getrocknet): 0.6123 g CO_2 , 0.1003 g H_2O . 6.180 mg Subst.: 0.314 ccm N (30°, 748 mm) (nach Pregl).

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. C 82.56, H 5.30, N 5.67.

Gef. » 82.40, » 5.28, » 5.63.

Dem Einfluß der Luft ausgesetzt, verfärbt sich die Substanz schon nach wenigen Tagen, wobei Sinken des Schmelzpunktes zu beobachten ist. In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung schon in der Kälte, in Alkohol nur in der Wärme leicht löslich.

Einwirkung zweibasischer Säurechloride auf 5-Amino-acenaphthen¹⁾.

N,N'-Di-[acenaphthyl-5]-harnstoff, $CO[NH \cdot C_{12}H_9]_2$.

Einer Lösung von 6 g 5-Amino-acenaphthen in 60 ccm Benzol wurden 4 g einer 23-proz. Phosgen-Benzol-Lösung zugesetzt. Es fiel eine rötlich weiße Substanz aus. Das Benzol wurde abgedampft und der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Amino-acenaphthens zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Das auf Ton getrocknete Rohprodukt (3 g) wurde in 80 ccm heißem Nitro-benzol gelöst und dieser Lösung nach dem Filtrieren 80 ccm Alkohol zugesetzt. Es

¹⁾ A. 397, 36 [1913].

²⁾ Bei den im Folgenden beschriebenen Kondensationen wurden, unter Berücksichtigung der zur Bindung der frei werdenden Salzsäure nötigen Menge der Base, auf 1 Mol. Säurechlorid stets 1 Mol. Amino-acenaphthen verwendet.

fielen schwach bräunlich gefärbte, feine Stäbchen aus, die, bei 150° im Vakuum getrocknet, sich bei 295° dunkel färbten und bei 301° unter Aufblähen schmolzen.

0.2156 g Sbst.: 0.6482 g CO₂, 0.1029 g H₂O. -- 0.4165 g Sbst.: 29.0 ccm N (27°, 752 mm).

C₂₅H₂₀O N₂. Ber. C 82.38. H 5.53. N 7.69.

Gef. » 82.00, » 5.34, » 7.86.

In Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff auch in der Siedehitze nahezu unlöslich.

N,N'-Di-[acenaphthyl-5]-oxamid, [-CO.NH.C₁₂H₉]₂.

Beim Zusatz von 0.9 g Oxalylchlorid zu einer Lösung von 5 g 5-Amino-acenaphthen in 100 ccm Äther fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach kurzem Stehen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit etwas verd. Salzsäure digeriert, abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton wurde das Rohprodukt (1.1 g) aus Chlorbenzol umkristallisiert. Feine weiße, meist aber bräunlich verfärbte Stäbchen, die unter kurzer vorheriger Dunkelfärbung bei 274—275° schmolzen.

0.1941 g Sbst. (bei 150° im Vakuum getrocknet): 0.5651 g CO₂, 0.0869 g H₂O. -- 7.870 mg Sbst.: 0.513 ccm N (27°, 750 mm) (nach Pregl).

C₂₆H₂₀O₂N₂. Ber. C 79.56. H 5.14. N 7.14.

Gef. » 79.40, » 5.01, » 7.32.

In Alkohol, Chloroform, Benzol unlöslich, in heißem Wasser spurenweise löslich.

N,N'-Di-[acenaphthyl-5]-malonamid.

CH₂[CO.NH.C₁₂H₉]₂.

Zu einer siedend heißen Lösung von 4 g 5-Amino-acenaphthen in 50 ccm Benzol wurden nach Unterbrechung der Wärmezufuhr 0.8 g Malonylchlorid hinzugefügt, wobei lebhaftes Aufsieden eintrat¹⁾. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit verd. Salzsäure und warmem Wasser ausgewaschen und auf Ton gepreßt (1.9 g). Aus Eisessig krystallisierten schwach bräunliche, rechteckige Täfelchen, die, mit Alkohol gewaschen und bei 150° im Vakuum getrocknet, bei 222—223° unter kurzem vorherigen Sintern schmolzen.

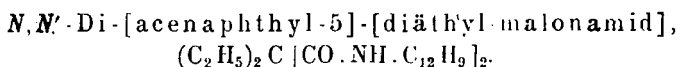
0.2002 g Sbst.: 0.5856 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₂₇H₂₂O₂N₂. Ber. C 79.77. H 5.46.

Gef. » 79.78, » 5.59.

¹⁾ Der Versuch, die Umsetzung in ätherischer Lösung in der Kälte zu vollziehen, lieferte ein gelblich weißes Produkt, das beim Waschen mit heißem Wasser harzig wurde.

In Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin sehr schwer löslich, leichter in Chlor-benzol; in heißem Wasser findet Lösung nur spurenweise statt.

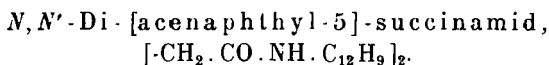


1.2 g Diäthyl-malonylchlorid und 4 g 5-Amino-acenaphthen wurden mit 30 ccm Alkohol zu einem Brei angerührt, der sich verdickte und nach einigem Stehen abgesaugt wurde. Das schmutzigweiße Produkt wurde erst mit verd. Salzsäure behandelt, dann mit heißem Wasser ausgezogen. Das getrocknete Rohprodukt (2.7 g) wurde aus einem Gemisch von 70 ccm Alkohol und 70 ccm Chloroform umkristallisiert. Die feinen, weißen, verfilzten Nüdelchen schmolzen, bei 110° im Vakuum getrocknet, bei 218—220°.

0.2051 g Sbst.: 0.6054 g CO_2 , 0.1214 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 80.47, H 6.54.

Gef. » 80.50, » 6.79.



Eine Lösung von 4 g 5-Amino-acenaphthen in 100 ccm Äther wurde mit 0.9 g Succinylchlorid umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in der schon beschriebenen Weise durch Behandeln mit verd. Salzsäure und warmem Wasser gereinigt. Das getrocknete Reaktionsprodukt (1.8 g) wurde in 50 ccm Nitro-benzol heiß gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Das Filtrat, mit 30 ccm Alkohol versetzt, schied bräunliche, zum Teil zu kugeligen Gebilden zusammengelagerte Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Substanz schmolz, bei 110° im Vakuum getrocknet, bei 288—289° unter kurzer vorheriger Dunkelfärbung.

0.1704 g Sbst.: 0.4992 g CO_2 , 0.0852 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 79.96, H 5.76.

Gef. » 79.90, » 5.60.

In Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol und Wasser nahezu unlöslich.

Methylierung des 5-Amino-acenaphthens.

Nach mehrfachen Abänderungen hat sich nachfolgende Arbeitsweise für die Darstellung des 5-Dimethylamino-acenaphthens als die zweckmäßigste erwiesen: 10 g 5-Amino-

acenaphthen wurden in einer Flasche von 250 ccm Inhalt mit 20 g Natriumacetat, 25 ccm Wasser und 20 ccm Dimethylsulfat versetzt und etwa $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig geschüttelt. Unter Erwärmung trat Lösung ein¹⁾. Zur Beendigung der Reaktion wurde schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade auf etwa 80° erwärmt. Dann wurde ammoniakalisch gemacht und das Reaktionsgemisch mit Äther ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde mit 500 ccm einer 12-proz. Kaliumhydroxyd-Lösung und 10 g Benzol-sulfochlorid $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung, aus der sich ein braunes Öl abgeschieden hatte, bis zum Verschwinden des Sulfochloridgeuchs auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mehrere Male mit Wasser gewaschen und schließlich filtriert²⁾.

Der ätherische Auszug konnte, neben dem vom Benzolsulfochlorid nicht angegriffenen tertiären Anin, das in Alkali unlösliche Benzolsulfonyl-Derivat der sekundären Base enthalten. Zur Trennung der beiden wurde daher das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und 250 ccm Wasser erwärmt. Das 5-Dimethylamino-acenaphthen ging hierbei als Chlorhydrat in Lösung und wurde durch Filtrieren von einer festen, braunen Substanz³⁾ (0.4 g) getrennt.

Die beim Übersättigen mit Ammoniak in Form von Tröpfchen ausfallende Base wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb das Roh-Dimethylamino-acenaphthen als braunes Öl zurück, das nach etwa 24-stündigem Stehen zu rhombischen, braunen Tafeln erstarrte⁴⁾. Ausbeute 7 g = 60% d. Th.

¹⁾ Bei zögerndem Eintritt der Reaktion zeigte sich kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vorteilhaft.

²⁾ Die alkalische Flüssigkeit, die das Mono-benzolsulfonyl-Derivat des Amino-acenaphthens hätte enthalten können, gab beim Ansäuern nur eine äußerst geringe Fällung.

³⁾ In dieser Substanz liegt vermutlich in der Hauptsache das 5-[Methyl-benzolsulfonyl-amino]-acenaphthen vor. Sie ließ sich zwar aus verd. Alkohol umlösen, schmolz aber nicht glatt. In Anbetracht der geringen Menge wurde auf eine eingehendere Untersuchung verzichtet.

⁴⁾ Vorversuche, bei denen eine Trennung des Basengemisches durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid bewirkt wurde, lieferten ein anscheinend weniger reines Rohprodukt, welches nicht erstarrte. Bei diesen Versuchen gelang es, ein 5-[Acetyl-methyl-amino]-acenaphthen zu isolieren, das aus verd. Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 124–125° krystallisierte.

Zur völligen Reindarstellung der Base wurde das Rohmaterial nochmals in der oben beschriebenen Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt. Als hierauf das Material noch einer Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde, ging das reine 5-Dimethyl-amino-acenaphthen in gelben Tröpfchen über, die beim Abkühlen erstarrten, gesammelt und auf Ton gepreßt wurden. Schmp. 45—46°.

0.1948 g Sbst.: 0.6056 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 0.6084 g CO₂, 0.1305 g H₂O. — 0.2513 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₄H₁₅N. Ber. C 85.22, H 7.67, N 7.11.

Gef. » 84.79, 85.01, » 7.39, 7.48, » 7.17.

Die Base ist in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin schon in der Kälte leicht löslich. Aus verd. Alkohol kann sie in rein weiß, rhombischen Täfelchen von oben angegebenen Schmelzpunkt erhalten werden.

Pikrat: Beim Zusammenfügen der Lösungen von 0.5 g Base in 10 ccm Alkohol und 0.5 g Pikrinsäure in 20 ccm Alkohol fiel das Pikrat in kanariengelben Krystallen aus (0.7 g), die unter kurzem vorherigen Sintern bei 172—174° schmolzen, um sich kurz darauf unter Aufblähen zu zersetzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₇N₄. Ber. C 56.31, H 4.26.

Gef. » 56.41, » 4.28.

Jodmethylat: 1 g 5-Dimethylamino-acenaphthen wurde mit 5 g Jodmethyl 2 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt (1.1 g), aus wenig Wasser umgelöst, ergab lange, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 177°.

0.2000 g Sbst.: 0.1380 g AgJ.

C₁₃H₁₈NJ. Ber. J 37.43. Gef. J 37.30.

Die Substanz ist in heißem Wasser sehr leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich. Auch aus Alkohol, in dem sie auch in der Kälte etwas löslich ist, kann sie umkrystallisiert werden.

Versuch zur Darstellung eines Bromäthylats: Die tertiäre Base, mit überschüssigem Bromäthyl im Bombenrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt, wurde nach dem Verdunsten des Bromäthyls unverändert wiedergewonnen.

Äthylierung des 5-Amino-acenaphthens.

10 g 5-Amino-acenaphthen wurden mit 20 g Natriumacetat, 50 ccm Wasser und 25 ccm Diäthylsulfat $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig

Zu Fußnote 4 S. 3272.

0.1748 g Sbst.: 0.5115 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.2483 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 743 mm).

C₁₅H₁₅O N. Ber. C 79.95, H 6.72, N 6.22.

Gef. » 79.81, » 6.70, » 6.40.

geschüttelt, worauf eine weitere halbe Stunde unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die bräunliche Flüssigkeit, auf der ein dunkelbraunes Öl schwamm, wurde ammoniakalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl mit 500 ccm einer 12-proz. Kaliumhydroxyd-Lösung und 20 g Benzol-sulfochlorid $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt und dann bis zum Verschwinden des Geruchs nach Säurechlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde die alkalische Lösung¹⁾ mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, filtriert und der Äther abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde mit einem Gemisch von 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und 250 ccm Wasser erwärmt und nach dem Erkalten von einem braunen Produkt²⁾ (3.6 g) abfiltriert. Die klare salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt und die ausgeschiedenen, die Flüssigkeit milchig trübenden Öltröpfchen in Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ nach dem Verdampfen das Roh-Diäthylamino-acenaphthen als tiefbraunes Öl, das zur völligen Trennung von primärer und sekundärer Base nochmals mit Benzolsulfochlorid in der angegebenen Weise behandelt wurde.

Die nach der zweiten Behandlung mit Benzol-sulfochlorid erhaltene, ätherische Lösung des tertiären Amins wurde vor dem Abdampfen des Äthers mit Wasser gewaschen, mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und filtriert. So wurden 7.5 g (56% d. Th.) eines hellbraunen Öles erhalten, das langsam zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrte. Sie wurde nach dem Abpressen auf Ton einer Vakuum-Destillation unterworfen. Bei 202—207° (31 mm) ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das nach mehrstündigem Stehen erstarrte. Aus schwach verdünntem, eiskaltem Alkohol umgelöst, krystallisierte das 5-Diäthylamino-acenaphthen auf Anreiben in rein weißen, langgestreckten, schiefwinkligen Blättchen vom Schmp. 39—40°. Da die Analysen von diesem Produkt unscharfe Werte gaben, wurde es über das Pikrat,

¹⁾ Die alkalische, vom Äther getrennte Lösung gab beim Ansäuern nur eine spurenweise, vermutlich vom Mono-benzolsulfonyl-Derivat des 5-Amino-acenaphthens herrührende Abscheidung.

²⁾ Dasselbe dürfte in der Hauptsache aus dem Mono-benzol-sulfonyl-Derivat des Monoäthylamino-acenaphthens und dem Di-benzolsulfonyl-Derivat der primären Base bestanden haben. Wegen der von der Methylierung her bekannten Schwierigkeiten zur Reindarstellung der analogen Produkte wurde von einer eingehenderen Untersuchung Abstand genommen.

unter nachheriger Zersetzung desselben mit Ammoniak, gereinigt. Die so erhaltene Substanz schmolz, in gleicher Weise umkrystallisiert, bei 41—42°.

0.1960 g Sbst.: 0.6116 g CO₂, 0.1458 g H₂O. -- 4.230 mg Sbst.: 0.235 ccm N (27°, 751 mm) (nach Pregl).

C₁₆H₁₃N. Ber. C 85.29, H 8.51, N 6.22.

Gef. » 85.10, » 8.32, » 6.25.

Die Base ist schon in der Kälte außerordentlich leicht in Benzol und Ligroin löslich, etwas weniger leicht in kaltem Alkohol.

Pikrat: Beim Vermischen zweier Lösungen von 3 g 5-Diäthylamino-acenaphthen und 3 g Pikrinsäure (äquimolekulare Mengen) in je 20 ccm Alkohol fiel das Pikrat sofort in citronengelben Spießen aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden (5.8 g). Bei 100° im Vakuum getrocknet, schmolz die Substanz unter kurzem vorherigen Sintern bei 181—184°, um sich bei 186° zu zersetzen.

0.2064 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 3.802 mg Sbst.: 0.416 ccm N (23°, 750 mm) (nach Pregl).

C₂₂H₂₂O₇N₄. Ber. C 58.12, H 4.88, N 12.34.

Gef. » 58.40, » 4.88, » 12.45.

Aus Benzol oder einer reichlichen Menge Alkohol läßt sich das Pikrat umkrystallisieren.

Jodmethylat: 1.8 g Base wurden mit etwa 5 g Jodmethyl in geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Hierauf wurde die breiige, krystallinische Masse mit Benzol aus dem Rohr gespült, abgesaugt und 2-mal mit Benzol ausgekocht. Das schwach gelbfärbte Material (1.2 g) wurde bei 70—80° im Vakuum getrocknet. Mit Rücksicht auf die leichte Zersetzlichkeit der Substanz wurde auf ein Umkrystallisieren des Analysenmaterials verzichtet. Schmp. 165—167° unter Gasentwicklung.

0.3000 g Sbst.: 0.1904 g AgJ.

C₁₇H₂₂NJ. Ber. J 34.57. Gef. J 34.31.

Das Jodmethylat ist in Benzol auch in der Siedehitze nahezu unlöslich, leicht dagegen schon in kaltem Alkohol. Aus wenig Wasser, in dem es auch in der Kälte etwas löslich ist, läßt es sich umkrystallisieren und scheidet sich in weißen, rhombischen Blättchen ab. Jedoch wurde schon bei der Lösung in heißem Wasser die Bildung von Öltröpfchen beobachtet, die auf eine teilweise Spaltung der Substanz schließen lassen. Ebenso wurde beobachtet, daß sich das Jodmethylat, 1/2 Stde. auf 110° erhitzt, unter allmählicher Regenerierung der Ausgangsbasis zu verflüssigen begann.

Versuch zur Darstellung eines Bromäthylats: 1 g der Base, mit 4 g Bromäthyl im geschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt, ließ nach dem Abdunsten des Bromäthyls ein langsam erstarrendes Öl isolieren, das als 5-Diäthylamino-acenaphthen identifiziert wurde.

Benzol- und *p*-Toluolsulfonyl-Derivate des
5-Amino-acenaphthens.

5-[Mono- und Di-benzolsulfonyl-amino]-acenaphthen.

2 g 5-Amino-acenaphthen wurden mit 4 g Benzol-sulfochlorid und 100 ccm 12-proz. Kalilauge 10 Min. geschüttelt, worauf das Reaktionsgemisch bis zum Verschwinden des Sulfochlorid-Geruches auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Rückstand mit verd. Kalilauge ausgewaschen.

Das Filtrat gab beim Ansäuern einen weißen, käsigen Niederschlag (1.5 g), der zur Reinigung wieder in verd. Lauge gelöst, filtriert und mit Salzsäure gefällt wurde. Aus Alkohol krystallisierte das 5-[Mono-benzolsulfonyl-amino]-acenaphthen in weißen, rhombischen Täfelchen, die bei 110° im Vakuum getrocknet, bei 195° dunkel wurden, um bei 198—199° zu schmelzen.

0.4650 g Sbst.: 19.0 ccm N (23.5°, 754 mm). — 0.1536 g Sbst.: 0.1172 g Ba SO₄.

C₁₈H₁₅O₂NS. Ber. N 4.53, S 10.37.

Gef. » 4.67, » 10.48.

Neben Alkohol kommt auch Benzol als Krystallisationsmittel in Frage.

Der auf dem Filter verbliebene, in Alkali unlösliche Rückstand wurde zur Entfernung etwa noch vorhandenen Amino-acenaphthens mit verd. Salzsäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet (1.4 g). Die Substanz wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht, filtriert und dem noch warmen Filtrat die gleiche Menge Alkohol zugefügt. Es schieden sich weiße, langgestreckte, zu Bündeln vereinigte Prismen aus, die bei 100° im Vakuum getrocknet, unter vorheriger Dunkelfärbung bei 220° schmolzen. Die Analyse wies auf das Vorliegen des 5-[Di-benzolsulfonyl-amino]-acenaphthens hin.

0.2126 g Sbst.: 0.5008 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 0.1562 g Ba SO₄.

C₂₄H₁₅O₄NS₂. Ber. C 64.10, H 4.26, S 14.27.

Gef. » 64.24, » 4.37, » 14.05.

Die Verbindung ist in Aceton schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Benzol dagegen auch in der Wärme schwer löslich. Während sie von starken wäßrigen Alkalien auch in der Siedehitze nicht verändert wurde, bewirkte 1/2-stündiges Kochen mit einer alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung (auf 1 g Sbst. 0.8 g Natrium in 20 ccm Alkohol) die Überführung in das alkali-lösliche Mono-benzolsulfonylderivat.

5-[Mono- und Di-*p*-toluolsulfonyl-amino]-acenaphthen.

2 g 5-Amino-acenaphthen und 4.5 g Toluol-*p*-sulfochlorid wurden mit 100 ccm 12-proz. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt und hierauf einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, von grauem, unlöslichem Material abfiltriert und dieses mit verd. Lauge nachgewaschen.

Der aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure ausfallende Niederschlag wurde gesammelt, neuerdings in 20 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst, auf 500 ccm verdünnt und filtriert. Auf Säurezusatz fiel nun das so gereinigte 5-[Mono-*p*-toluolsulfonyl-amino]-acenaphthen, das abgesaugt und getrocknet wurde (2.2 g). Das Rohprodukt wurde zweimal aus je 100 ccm Alkohol umkrystallisiert, aus dem sich feine, weiße oft leicht gelbgefärbte Säulchen abschieden, die bei 100° getrocknet, von 194—195° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen.

0.2342 g Subst.: 0.6069 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C₁₉H₁₇O₂NS. Ber. C 70.54, H 5.30,

Gef. » 70.67, » 5.12.

Die Substanz ist schon in kaltem Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Alkohol.

Der auf dem Filter verbliebene, in Alkali unlösliche Rückstand wurde mit verd. Salzsäure und mit Wasser ausgewaschen und getrocknet (2.0 g). Aus 40 ccm Eisessig umkrystallisiert, schied sich das 5-[Di-*p*-toluolsulfonyl-amino]-acenaphthen in kleinen, weißen Pyramiden ab, die, bei 140° im Vakuum getrocknet, von 215—217° zu einer dunklen, zähen Flüssigkeit schmolzen.

0.1380 g Subst.: 0.3314 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1502 g Subst.: 0.1452 g BaSO₄.

C₂₆H₂₃O₄NS₂. Ber. C 65.36, H 4.86, S 13.44.

Gef. » 65.49, » 4.98, » 13.28.

Die Substanz ist in heißem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ziemlich schwer löslich. Durch Kochen mit einer alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung läßt sie sich in das Mono-toluolsulfonyl-derivat überführen, während sie von heißen wäßrigen Alkalien nicht angegriffen wird.

Einwirkung von 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol und Pikrylchlorid auf 5-Amino-acenaphthen.

Die Lösungen von 2 g 5-Amino-acenaphthen in 40 ccm Alkohol und 2 g 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol in 10 ccm Alkohol wurden vereinigt und $1\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten fiel eine rötlichschwarze Substanz aus (1.7 g), die aus Eisessig umkrystallisiert, sich in zinnoberroten Nadeln abschied. Sie wurden bei 140° im Vakuum getrocknet und schmolzen bei 177—178° unter kurzem vorherigen Sintern.

0.1278 g Subst.: 0.3020 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 4.35 mg Subst.: 0.494 ccm N (29°, 752 mm) (nach Pregl).

C₁₈H₁₃O₄N₃. Ber. C 64.43, H 3.91, N 12.54.

Gef. » 64.45, » 3.78, » 12.70.

Das 5-[2'.4'-Dinitro-anilino]-acenaphthen ist in warmem Alkohol schwer, etwas leichter in Benzol löslich.

Beim Vermischen der heißen Lösungen von 2 g 5-Amino-acenaphthen und 3 g Pikrylchlorid in je 20 ccm Alkohol fiel sofort eine dunkelrote Substanz in gut ausgebildeten, flachen Nadeln aus (2.5 g). Zur Analyse wurde das 5-[2'.4'.6'-Trinitro-anilino]-acenaphthen mit Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Die Substanz sinterte bei 230° und begann sich oberhalb dieser Temperatur zu zersetzen.

3.575 mg Sbst.: 0.458 ccm N (22°, 756 mm). — 2.913 mg Sbst.: 0.369 ccm N (21°, 754 mm) (nach Pregl).

$C_{18}H_{12}O_6N_4$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.75, 14.44.

In Eisessig und Benzol ist die Substanz auch in der Siedehitze schwer löslich, während sie von Aceton schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst wird.

Farbstoffbildungen.

I. Kupplung des diazotierten 5-Amino-acenaphthens.

A. Mit 2-naphthol-3.6-disulfonsaurem Natrium (R-Salz). 3.4 g 5-Amino-acenaphthen wurden in 6.6 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und 300 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren bei Eiskühlung mit einer 10-proz. Nitrit-Lösung versetzt. Die olivgrüne Diazolösung wurde alsdann unter Umrühren und häufiger Vornahme der Tüpfelprobe einer Lösung von 7 g R-Salz in 80 ccm doppelnormaler Sodalösung zugefügt. Der sich bildende Farbstoff fiel schleimig aus, wurde durch gesättigte Kochsalzlösung ausgesalzen und abgesaugt (10 g). Er war in heißem Wasser sehr leicht, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich und zog auf Filtrierpapier mit rotvioletter Farbe auf.

B. Mit 1-naphthol-4-sulfonsaurem Natrium. Mit einer sodaalkalischen Lösung dieser Substanz kuppelte die diazotierte Base zu einem in Wasser nicht ganz leicht löslichen Farbstoff, der auf Filtrierpapier mit hochroter Farbe aufzog, die jedoch schon beim Trocknen stumpf wurde und verblaßte.

II. Kupplung der diazotierten 5-Amino-acenaphthen-6(?)-sulfonsäure (»Sulfonsäure II«).

A. Mit 2-naphthol-3.6-disulfonsaurem Natrium. Eine, wie an anderer Stelle angegeben, aus 5 g der Sulfonsäure II hergestellte Diazolösung wurde unter Umrühren und Ausführung der Tüpfelprobe einer Lösung von R-Salz in 130 ccm doppelnormaler Sodalösung zugesetzt. Die Fällung des sich schleimig abscheidenden Farbstoffs wurde durch Zugabe gesättigter Kochsalzlösung vervollständigt. Er wurde abgesaugt und durch nochmaliges Lösen in heißem Wasser, worin er sehr leicht löslich war, und Aussalzen gereinigt (11 g). Die Lösung des Farbstoffs wurde von Filtrierpapier mit bläulichiger Rosafärbung aufgenommen.

B. Mit 1-naphthol-4-sulfonsaurem Natrium. In analoger Weise wurde durch Kupplung einer Lösung von 5 g dieser Substanz in

130 ccm doppeltnormaler Sodalösung mit 5 g diazotierter Sulfonsäure II ein sich schleimig abscheidender Farbstoff gewonnen, der ausgesalzen wurde (10 g). Er zog auf Filtrierpapier je nach der Konzentration in rosa- bis bordeauxroter Farbe auf.

Kondensation des 5-Amino-acenaphthens
mit Monochlor-essigsäure¹⁾.

10 g Base, 5.6 g Monochlor-essigsäure und 12 g Natriumacetat wurden mit 40 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Sde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Wasser wurde alsdann abgedampft, das klebrige Reaktionsprodukt mit 10 g Ammoniumcarbonat im Mörser verrieben und dann mit 100 ccm Wasser aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der schwarzbraune Rückstand nochmals mit einer Lösung von 5 g Ammoniumcarbonat in 50 ccm Wasser gekocht und filtriert. Die beiden Filtrate wurden vereinigt, mit 60 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei der anfänglich sich ausscheidende Niederschlag größtenteils wieder in Lösung ging. Von einem geringen, schmierigen, ungelöst verbliebenen Anteil²⁾ wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Ammoniak versetzt; das ausfallende, bräunliche Produkt (3.6 g) wurde zur Reinigung nochmals in konz. Salzsäure aufgenommen, die braune Lösung mit Tierkohle aufgeköcht, wobei Entfärbung eintrat. Als hierauf wieder bis nahezu zum Verschwinden der sauren Reaktion Ammoniak zugesetzt wurde, fiel das *N*-[Acenaphthyl-5]-glycin, $C_{12}H_9.NH.CH_2.COOH$, in schwach grau gefärbten Krystallen aus, die aus Nitrobenzol umgelöst, sich in langgestreckten, bräunlich gefärbten Platten abschieden. Abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet, schmolz die Substanz bei 210—212° unter Zers.

0.2004 g Sbst.: 0.5442 g CO_2 , 0.1012 g H_2O . — 4.770 mg Sbst.: 0.274 ccm N (27°, 751 mm) (nach Pregl).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.96, H 5.77, N 6.17.

Gef. » 74.06, » 5.65, » 6.46.

Das [Acenaphthyl-5]-glycin ist in Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Aus wenig Alkohol krystallisiert es in zu Bündeln vereinigten, abgeschrägten Prismen. In Alkalien löst sich die Verbindung sehr leicht, ebenso in überschüssigen Säuren.

¹⁾ Bezüglich des angewandten Verfahrens vergl. A. Hausdörffer, B. 22, 1799 [1889].

²⁾ Vermutlich war hierin etwas [Acenaphthyl-5-amino]-diessigsäure enthalten. Von einer eingehenden Untersuchung wurde in Anbetracht der sehr geringen Menge Abstand genommen.

Aus dem in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstand wurden durch Extraktion mit verd. Salzsäure¹⁾, Filtrieren und Ammoniakalischmachen 4.4 g 5-Amino-acenaphthen zurückgewonnen (44% des angewandten Materials). Vom Glycin wurden rd. 27% der Theorie erhalten.

Beim Eintragen des Acenaphthyl-5-glycin-kalis²⁾ in geschmolzenes Natriumamid trat trotz Unterbrechung der Wärmezufuhr eine überaus lebhaft Reaktion ein, die ein kohliges Produkt lieferte, das mit Wasser aufgenommen und filtriert wurde. Beim Einblasen von Luft in das Filtrat trat weder Fällung noch Verfärbung ein.

359. Karl Fleischer und Ewald Retze: Zur Synthese des Pyrens³⁾.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 22. August 1922.)

Schon in der grundlegenden Arbeit, in der Bamberger und Philip⁴⁾ zu der Auffassung gelangten, daß das Pyren als dipericyclisches Derivat des Naphthalins anzusprechen sei, finden Versuche Erwähnung, die, vom Naphthalin ausgehend, auf eine Synthese des Pyrens abzielten⁵⁾. Ein Erfolg ist aber diesen Versuchen versagt geblieben. Die Synthese des Pyrens ist erst zu einem viel späteren Zeitpunkt unter Verwendung Seitenketten enthaltender Derivate des Naphthalins (1.8.4.5-Naphthalin-tetracarbonsäure)⁶⁾ und Diphenyls (Di-*o*-tolyl)⁷⁾ als Ausgangsmaterialien gelungen. Trotzdem hat aber der alte Bamberger- und Philipsche Gedanken, eine Synthese des Pyrens vom Naphthalin selbst ausgehend zu bewerkstelligen, sein Interesse behalten, so daß wir uns entschlossen, seiner Verwirklichung auf Grund neuerer Erfahrungen nachzugehen.

¹⁾ Aus dem in Salzsäure unlöslichen, schwarzen Rückstand wurde durch Extraktion mit Alkohol eine geringe Menge einer in verfilzten, rötlichweißen Nadelchen krystallisierenden, stickstoff-haltigen Substanz isoliert, die sich bei 195° verfärbte und bei 265° noch nicht geschmolzen war.

²⁾ Dasselbe wurde durch Eindampfen einer Lösung von 2.2 g [Acenaphthyl-5]-glycin in 10 ccm normaler Kalilauge erhalten. Der bräunlich gefärbte Rückstand wurde gepulvert und bei 110° im Vakuum getrocknet (2.6 g).

³⁾ vergl. E. Retze, Zur Synthese des Pyrens und anderer kondensierter Kerne, Dissertat., Frankfurt a/M. 1921.

⁴⁾ A. 240, 147 [1887].

⁵⁾ A. 240, 191 [1887].

⁶⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. 402, 77 [1914]; Ch. Z. 36, 571 [1912].

⁷⁾ Weitzenböck, M. 34, 193 [1913]; vergl. auch Mattson, Ch. Z. 27, 1171 [1903].