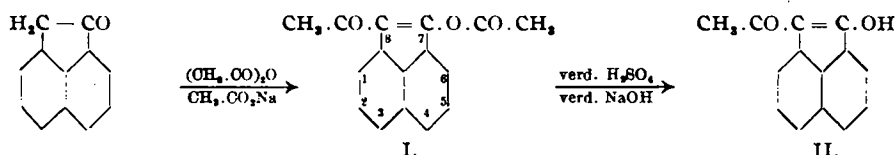


108. Elisa Ghigi: Einwirkung von Säureanhydriden auf Acenaphthenon.

[Aus d. Institut für pharmazeut. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]

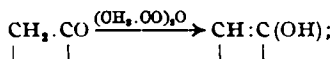
(Eingegangen am 16. April 1940.)

In zwei früheren, über die Keto-Enol-Tautomerie des Acenaphthenons veröffentlichten Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß entgegen den Angaben von C. Graebe und J. Jequier²⁾ Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat bei Siedetemperatur auf Acenaphthenon unter Bildung eines weißen Produktes einwirken kann, das, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, bei 133—134° schmilzt und das von mir als Acetat des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens angesehen wurde; es ließ sich nämlich leicht zu dem in gelben Nadeln vom Schmp. 117° krystallisierenden 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen verseifen.



Die Reaktion zwischen Acenaphthenon und Acetanhydrid erfolgt jedoch nicht nur in der Hitze; sie läßt sich bei Gegenwart von Pyridin auch in der Kälte durchführen. Läßt man einige Tage eine Lösung von Acenaphthenon in Pyridin mit Acetanhydrid im Dunkeln und in der Kälte stehen, so bildet sich neben geringen Mengen Diacenaphthylidendion das Acetat des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens, das an 1 Mol. Pyridin gebunden ist; hieraus läßt sich leicht durch Erwärmen mit Sodalösung oder verd. Natronlauge das Natriumsalz des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens erhalten.

Von den verschiedenen, für die Bildung des 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylens aufgestellten Hypothesen halte ich folgende für wahrscheinlich: Acetanhydrid übt zunächst eine enolisierende Wirkung aus nach folgendem Schema:

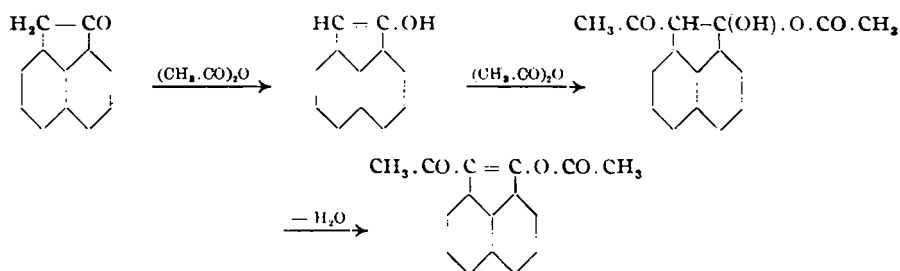


dabei entsteht als nicht isolierbares Zwischenprodukt Acetoxy-acenaphthylen, das mit Leichtigkeit in Oxy-acetyl-acenaphthylen übergeht; dieses unterliegt einer weiteren Acetylierung und geht dabei in das entsprechende Acetat über. Acetanhydrid spielt in diesem Falle also die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Frieschen Verschiebung³⁾; auch hier kann man mit L. Claisen⁴⁾ und K. W. Rosenmund⁵⁾ annehmen, daß die Wanderung des Acyls vom Sauerstoff zum Kohlenstoff nicht innerhalb eines, sondern zwischen zwei Molekülen stattfindet, daß also das Acyl von einem Mol. Ester zu einem zweiten Enolmolekül wandert unter Bildung eines Oxyketons, das leicht von neuem verestert wird:

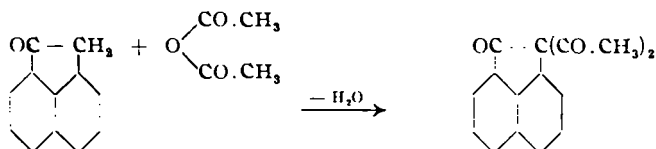
1) Gazz. chim. Ital. **68**, 184 [1938]; Atti X. Congr. internaz. Chim. **3**, 168 [1938].2) A. **290**, 199 [1896].3) Fries u. Fink, B. **41**, 4273 [1908].4) L. Claisen u. E. Haase, B. **33**, 3778 [1900]; B. **36**, 3674 [1903].5) Rosenmund, Buchwald u. Deligiannis, Arch. Pharmaz. **271**, 344 [1933]; Rosenmund u. Schnurr, A. **460**, 56 [1928].



Man könnte nun auch anstatt einer durch Acetanhydrid hervorgerufenen und von einer Wanderung des Acetyls vom Sauerstoff zum Kohlenstoff der Acenaphthylenbrücke begleiteten doppelten Enolisierung annehmen, daß Acetanhydrid sich an das zuerst entstandene Enol addiert und sodann Wasser abspaltet:

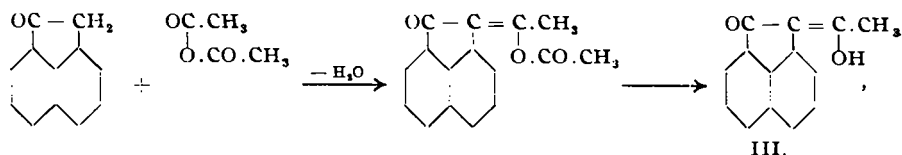


Die Möglichkeit, daß bei der von mir beobachteten Reaktion zwischen Acenaphthenon und Acetanhydrid das Acyl in 3- oder 4-Stellung eintreten könnte, ist vollkommen ausgeschlossen, da keine Reaktion der Verbindung darauf hinweist; auch die Annahme, die Reaktion könne aus 1 Mol. Acenaphthenon und 1 Mol. Acetanhydrid durch Wasserabspaltung in folgender Weise stattfinden:



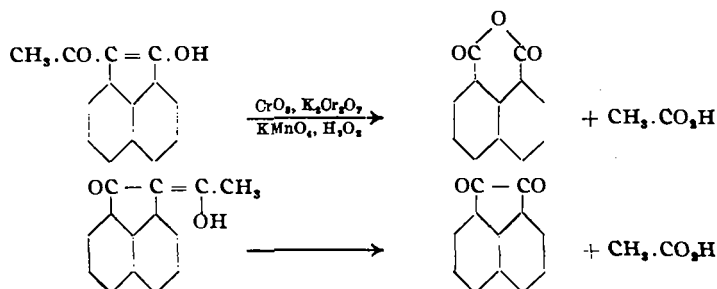
muß ausgeschaltet werden, sowohl wegen der leichten Verseifbarkeit der Verbindung in saurem und alkalischem Medium als auch auf Grund der Tatsache, daß 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder mit Acetylchlorid in Pyridin in der Kälte die weißen Krystalle vom Schmp. 133—134° der Verbindung liefert, aus der es durch Verseifung entstanden war. Formel I für die erste Verbindung und II für das Verseifungsprodukt erklären dies Verhalten hinreichend.

Ein anderer Reaktionsmechanismus, der sich mit den oben genannten Tatsachen in Einklang bringen läßt, kann durch folgendes Schema dargestellt werden:

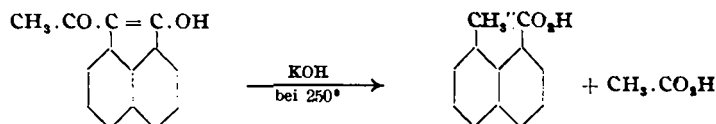


wonach dem Verseifungsprodukt die Formel III zukäme.

Von den beiden möglichen Formeln für diese Verbindung möchte ich der Formel II den Vorzug geben, und zwar hauptsächlich wegen ihres Verhaltens bei der Oxydation, die mit Leichtigkeit auch in der Kälte zur Bildung von Naphthalsäure neben Essigsäure führt. Dieses Verhalten spricht mehr für die Anwesenheit einer Doppelbindung in der Acenaphthylen-Brücke der Formel II als für die Doppelbindung der Formel III. Im letzteren Fall nämlich müßte man bei der Oxydation Acenaphthenchinon erhalten:

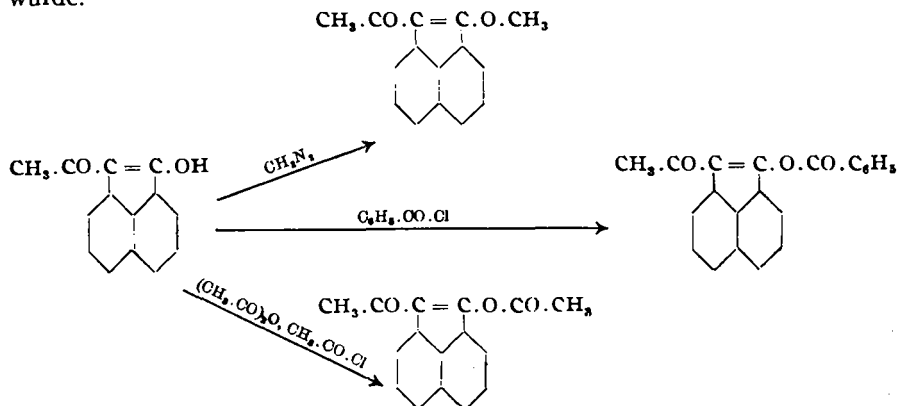


Bestätigt wird diese Annahme durch das Ergebnis der Kalischmelze, bei der man 8-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) und Essigsäure erhält:

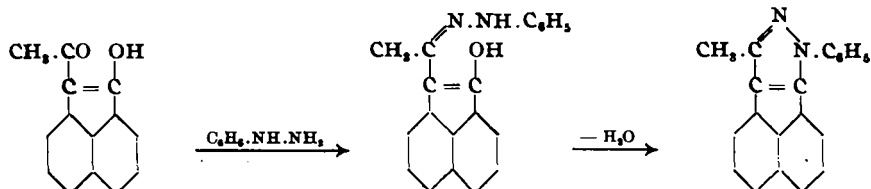


Zweifelloos enthält die Verbindung eine OH-Gruppe, da sie in verdünnter Natronlauge in der Kälte und in Sodalösung bei Siedehitze löslich ist, mit Ferrichlorid in alkohol. Lösung eine grüne Färbung gibt und mit Benzoldiazoniumchlorid reagiert unter Bildung von Acenaphthenchinon-phenylhydrazon infolge Abspaltung der COCH_3 -Gruppe.

Die Anwesenheit der OH-Gruppe in der Verbindung wird ferner bestätigt durch die Bildung eines Methyläthers bei Einwirkung von Diazomethan, eines Benzoylderivates durch Einwirkung von Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann und, wie bereits oben gesagt, durch Überführung mit Acetanhydrid und Acetylchlorid in das Produkt, aus dem sie durch Verseifung gewonnen wurde.

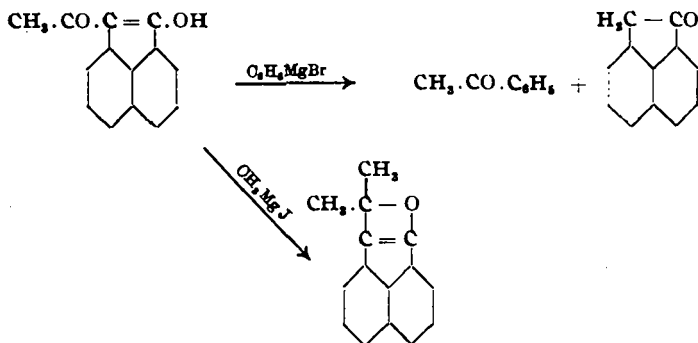


Die Carbonylgruppe läßt sich nachweisen durch Bildung des Phenylhydrazons, des 4-Nitro-phenylhydrazons, des Oxims und des Semicarbazons, aus denen sich leicht Kondensationsprodukte erhalten lassen. So kann man aus dem Phenylhydrazon durch Erhitzen mit Säure das entsprechende Pyrazol-derivat erhalten:



Während bei Einwirkung größerer Mengen Hydroxylamin die COCH_3 -Gruppe unter Bildung von Acenaphthenonoxim abgespalten wird, erhält man in allen anderen Fällen beständige und gut definierte Verbindungen, aus denen sich niemals Derivate des Acenaphthenons erhalten lassen.

Auch die Reaktionen mit Organomagnesiumverbindungen deuten auf Formel II hin; wenn man nämlich Phenylmagnesiumbromid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen einwirken läßt, so erhält man Acetophenon und Acenaphthenon, während bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid der innere Äther des 7-Oxy-8-oxyisopropyl-acenaphthylens entsteht:

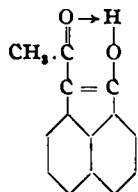
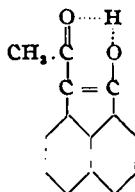


Meiner Ansicht nach bestätigen diese Reaktionen die Gegenwart einer Carbonylgruppe in der Seitenkette, sonst müßte man an eine Addition der Magnesiumverbindung in 1.4 denken, die sich nicht immer leicht bewerkstelligen läßt.

Die Konstitution des Stammkernes der Substanz wird außer durch einige der bereits beschriebenen Reaktionen auch bewiesen durch die Bildung von Acenaphthen bei der Zinkstaubdestillation, von Acenaphthenon beim Erhitzen mit Kupfer in Chinolin, von Diacenaphthylidenon durch Kochen mit 20-proz. Natronlauge oder Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkohol. Lösung und von Dibromacenaphthenon durch Behandlung mit Brom⁶⁾.

⁶⁾ Bei dieser Reaktion wie bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid wird die COCH_3 -Gruppe abgespalten; dies stimmt vollkommen überein mit den Beobachtungen von K. Fries, B. 54, 709 [1921], für 1-Acetyl-naphthol-(2) und von C. Bülow u. E. Hailer, B. 35, 915 [1902], für zahlreiche Derivate der 2-Acetyl-1.3-ketosäure.

Die physikalischen Eigenschaften des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens stimmen mit den chemischen Reaktionen überein; die Verbindung zeigt das typische Verhalten einer chelatischen Verbindung, welche eine Nebenvalenzbindung (Wasserstoffbindung) zwischen dem Wasserstoff des Hydroxyls und dem Sauerstoff des Ketons⁷⁾ enthält. Sie ist flüchtig mit Wasserdampf, leichter löslich in nicht assoziierten als in assoziierten Lösungsmitteln und ihr Schmelzpunkt unter Wasser zeigt gegenüber dem der trocknen Verbindung kaum eine Erniedrigung⁸⁾. Ihre Strukturformel kann analog der anderer chelatischer Verbindungen durch ein statisches Schema ausgedrückt werden:

nach Sidgwick⁹⁾nach Latimer u. Rodebush¹⁰⁾
und Pauling¹¹⁾

oder auch durch ein dynamisches Schema auf Grund einer Quantenresonanz zwischen zwei Zuständen, wie Sidgwick¹²⁾, Gillette und Sherman¹³⁾ neuerdings vorgeschlagen haben.

Danach wäre der Wasserstoff nacheinander mit jedem der Sauerstoffatome für kurze Zeit verbunden, da eine Oscillierung von OH nicht stattfinden kann. Die beiden Formen (Keto- und Enol-) entsprächen dann zwei Zuständen, zwischen denen eine Resonanz besteht. Bei den chemischen Reaktionen bestimmt die Natur des Reagens das Auftreten des einen oder des anderen Zustandes. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde das Absorptionsspektrum im Infrarot diese Annahme bestätigen¹⁴⁾.

Einige mit 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen ausgeführte Reaktionen, wie Einwirkung von Dimethylsulfat, Äthylbromid, Benzylchlorid, Phenylisocyanat oder Mineralsäuren im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, von Camphersulfonsäure, von Aluminiumchlorid sowie von verschiedenen reduzierenden Substanzen, führten, wie aus dem Versuchsteil ersichtlich ist, nicht zum Ziel; in einigen dieser Fälle erhielt man das Ausgangsprodukt, in anderen Produkte, die sich nicht reinigen ließen.

Versuche, die zur Synthese des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens analog der Darstellung von Campherderivaten¹⁵⁾ ausgeführt wurden, beispielsweise die Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaphthenonylmagnesiumbromid aus Monobromacenaphthenon und Magnesium, lieferten keine guten Ergebnisse; bei Ausführung der Reaktion in Äther erhielt man das Monobromacenaphthenon zurück, in Xylol dagegen entstand 7.7-Diacenaphthenonyl, das auch bei Ver-

⁷⁾ Morgan u. Drews, Journ. chem. Soc. London **117**, 1457 [1920].

⁸⁾ W. Baker, Journ. chem. Soc. London **1984**, 1684; **1987**, 476, 479.

⁹⁾ N. V. Sidgwick, Electronic theory of valency, Oxford 1927.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1419 [1920].

¹¹⁾ Proceed. Nat. Acad. Sciences **18**, 359 [1928].

¹²⁾ Annu. Rep. Progr. Chem. **80**, 115 [1934]; **81**, 34 [1935].

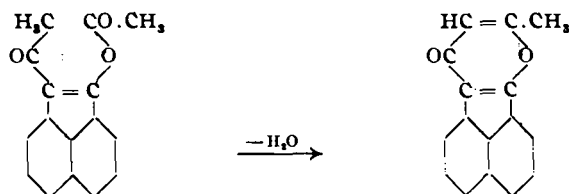
¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1135 [1936].

¹⁴⁾ M. Freymann, Ann. Chim. [11] **11**, 64 [1939]; P. Bayard, Journ. Pharmac. Belgique [20] **29**, 553 [1938].

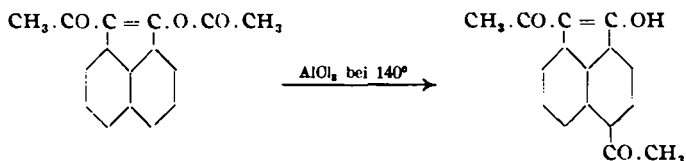
¹⁵⁾ S. M. Mafmgreen, B. **86**, 2608 [1903]; J. W. Brühl, B. **87**, 746, 761 [1904].

wendung von Essigester statt Acetylchlorid erhalten wurde. Auch die direkte Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaphthenon zum Zweck der Darstellung des 7-Oxy-acenaphthylenesters gab trotz zahlreicher Versuche niemals befriedigende Resultate.

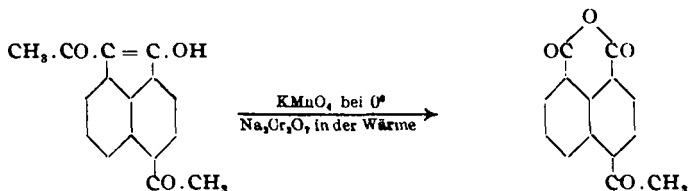
Auch die Versuche, aus 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen ein γ -Pyronderivat in reinem Zustand durch Einwirkung eines Acetylierungsgemisches nach W. Schneider und F. Kunau¹⁶⁾ oder durch längere Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat nach G. Wittig¹⁷⁾:



darzustellen, blieben erfolglos; im ersten Fall blieb die Verbindung unverändert, im zweiten erhielt man ein Produkt, das sich nicht vollständig reinigen ließ; daher suchte ich die oben angegebene Kondensation durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen bei 140° zu erreichen. Diese Reaktion lieferte leicht und mit guter Ausbeute 7-Oxy-4,8-diacetyl-acenaphthylen und stellte einen interessanten Fall einer Wanderung:



analog der Friesschen Verschiebung dar. Diese Annahme wurde bewiesen durch die Oxydation des entstandenen Produkts mit Kaliumpermanganat in der Kälte, oder besser mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der Wärme, die zur Bildung des Anhydrids der 4-Acetyl-naphthalsäure führte, das schon von C. Graebe und P. Haas¹⁸⁾ und von K. Dziewonski und Sz. Piasecki¹⁹⁾ beschrieben worden ist:



7-Oxy-4,8-diacetyl-acenaphthylen verhält sich vollkommen analog dem 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen. Es ist löslich in kalter Natronlauge und in

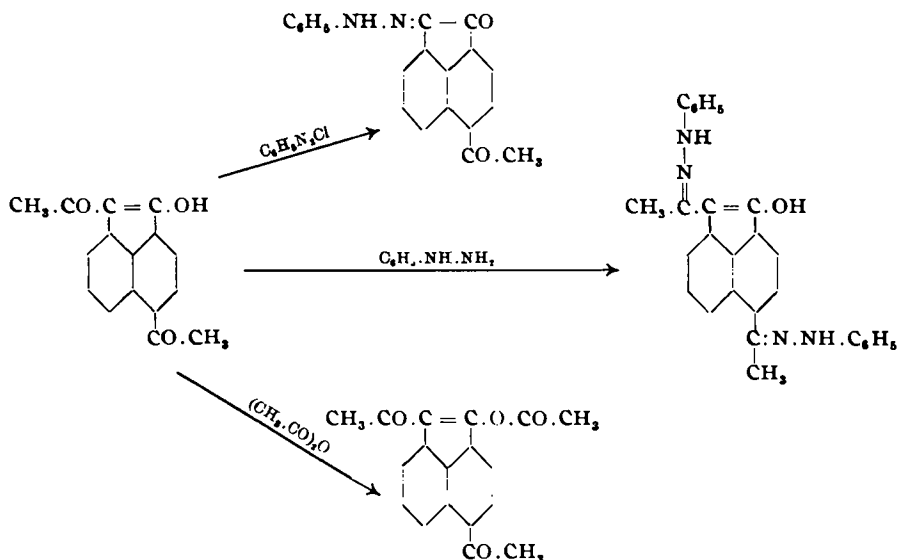
¹⁶⁾ B. 54, 2302 [1921].

¹⁷⁾ A. 446, 155 [1925].

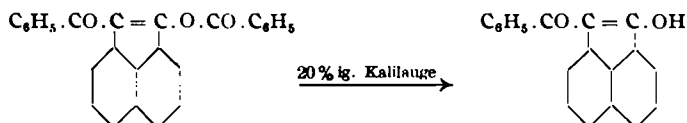
¹⁸⁾ A. 327, 94 [1903].

¹⁹⁾ Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. 1932, 287; C. 1933 I, 2250.

siedender Sodalösung, gibt mit Ferrichlorid in alkohol. Lösung eine grüne Färbung und reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid, Phenylhydrazin und Acetanhydrid nach folgendem Schema:



Die Untersuchung der Einwirkung von Säureanhydriden auf Acenaphthenon wurde nun auch auf Benzoesäureanhydrid ausgedehnt. Bei der Reaktion in Gegenwart von Natriumbenzoat bei $150\text{--}160^\circ$ zeigte sich deutlich das analoge Verhalten beider Anhydride. Man erhielt in diesem Fall das Benzoat des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylens, das in 2 Formen vorkommt, in gelblichen kleinen Krystallen vom Schmp. $202\text{--}203^\circ$ und in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 145° . Beide Formen lieferten bei der Verseifung mit verd. Alkalilauge 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen (gelbe Nadeln vom Schmp. 100°):



während sich bei der Verseifung mit Säuren das bei $202\text{--}203^\circ$ schmelzende Produkt außerordentlich beständig zeigte und auch nach mehrstündigem Kochen fast vollständig unverändert zurückgewonnen wurde. 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylene zeigt die größte Analogie mit 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylene. Es ist in Natronlauge auch in der Kälte löslich, in Sodalösung beim Kochen. Die alkohol. Lösung gibt eine intensive und beständige grüne Färbung mit Ferrichlorid; mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht unter Abspaltung von Benzoesäure Acenaphthenchinon-phenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann erhält man den Benzoesäureester, und zwar in der niedriger schmelzenden Form; mit Acetylchlorid in Pyridin entsteht das Acetat des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylens in gelben Blättchen vom Schmp. 163° , während beim Kochen

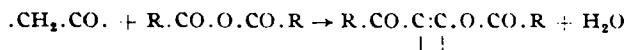
mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat der Benzoylrest durch Acetyl ersetzt wird und so 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen entsteht. Die Anwesenheit der Ketongruppe wurde durch Phenylhydrazin nachgewiesen; bei dieser Reaktion erhielt man direkt das Pyrazolderivat in hellgelben Nadeln vom Schmp. 193—194°. Einen anderen Konstitutionsbeweis gab die Kalischmelze bei 250°; hierbei wurden Benzoesäure und 8-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) erhalten. Keine befriedigenden Ergebnisse lieferte 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen bei der Reaktion mit Diazomethan, bei der Reduktion nach Clemmensen und bei der Einwirkung verschiedener saurer Kondensationsmittel, mit denen ein Ringschluß zwischen der Phenylgruppe und C in Stellung 7 erreicht werden sollte. 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen wurde in sehr kleinen Mengen auch erhalten bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acenaphthenon in Gegenwart von Natriumamid neben größeren Mengen Diacenaphthylidenon. Diese Reaktion ließ sich mit Acetylchlorid unter denselben Bedingungen nicht durchführen.

Die Einwirkung von Propionsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumpropionat auf Acenaphthenon wird zurzeit noch untersucht; nach vorläufigen Ergebnissen dürfte die Reaktion größtenteils analog wie bei den schon untersuchten Anhydriden verlaufen.

Außer den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen, die zur Bildung von Enolderivaten des Acenaphthenons geführt haben, wurde auch die Einwirkung anderer Mittel untersucht, die nach den Angaben der Literatur die Enolisierung begünstigen²⁰⁾. Bis jetzt wurden jedoch weder mit Kaliumcyanid, das zur Bildung von Diacenaphthylidenon führte, noch mit Diazomethan, das das Ausgangsmaterial unverändert ließ, befriedigende Ergebnisse erhalten.

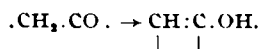
Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Acenaphthenon, die sich bis jetzt auf Phenylmagnesiumbromid beschränkte, verlief, wie auch sonst bei Ketonen üblich, indem 7-Phenyl-acenaphthylen entstand, das sich wahrscheinlich durch den Zerfall von 7-Oxy-7-phenyl-acenaphthen bildete; letzteres ließ sich nicht isolieren, war aber sicher das direkte Spaltprodukt der Magnesiumverbindung.

Zusammenfassend kann über die von mir bei den Enolisierungsversuchen des Acenaphthenons gefundene neue und auch wahrscheinlich zu verallgemeinernde Reaktion gesagt werden: Die Reaktion, die zwischen Ketomethylenderivaten und Säureanhydriden stattfindet, läßt sich, wenn man von dem vorher erwähnten Additionsmechanismus absieht, durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

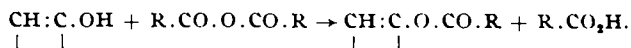


und verläuft wahrscheinlich in folgenden 4 Stufen:

- 1) Enolisierung des Ketomethylenderivates durch Säureanhydrid:

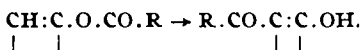


- 2) Acylierung des entstandenen Enols:

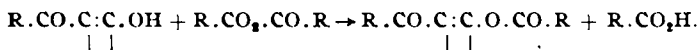


²⁰⁾ A. Michael u. N. Weiner, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 744 [1937]; F. Arndt u. L. Löwe, B. **71**, 1631 [1938].

- 3) Wanderung des Acyls vom Sauerstoff zum Kohlenstoff:



- 4) Acylierung des entstandenen Oxyketoderivates:



Die dritte Stufe zeigt die größte Analogie mit der bekannten Friesschen Verschiebung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acylphenole. Die von mir beobachtete Reaktion unterscheidet sich aber von anderen analogen Umsetzungen durch die Tatsache, daß im allgemeinen verschiedene Reagenzien für das Eintreten der Verschiebung nötig sind (AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , POCl_3 , BF_3 usw.²¹⁾) während in dem von mir untersuchten Fall das Säureanhydrid zuerst die Enolisierung und dann die Verschiebung bewirkt, wodurch das Enol stabilisiert wird.

Ich führe die Untersuchung über diesen Gegenstand fort und will sie auch auf andere einfache und gemischte Säureanhydride ausdehnen, um den Mechanismus dieser interessanten Reaktion noch weiter aufzuklären. Außerdem beabsichtige ich das Acenaphthenon durch andere Ketomethylenderivate zu ersetzen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Acetanhydrid auf Acenaphthenon.

7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen (I): 20 g Acenaphthenon wurden mit 20 g Natriumacetat und 200 g Acetanhydrid 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen und Eintragen in Wasser erhielt man ein Produkt, das durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Es stellte wohlgeformte weiße Nadeln dar. Aus Ligroin wurde es in weißen Blättchen erhalten. Schmp. 133—134°.

5.172 mg Sbst.: 14.470 mg CO_2 , 2.280 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 76.19, H 4.72. Gef. C 76.30, H 4.93.

Auch bei nur 5-stdg. Reaktionsdauer bei 110—120° entstand 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen, während ein Teil des Acenaphthenons unverändert zurückgewonnen wurde.

Bei der Oxydation von 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen in Benzol mit 2-proz. KMnO_4 -Lösung wurde Naphthalsäure erhalten. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 267°.

Bei der Oxydation mit CrO_3 in der Kälte entstand ebenfalls Naphthalsäure neben kleinen Mengen Acenaphthenchinon, das durch Digerieren mit Sodalösung auf dem Wasserbad abgeschieden wurde. Das ungelöste Acenaphthenchinon wurde durch Überführung in das entsprechende Phenylhydrazon identifiziert. Orangefarbene Krystalle vom Schmp. 177—178°.

7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen (II): Durch Verseifung von 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen mit verd. Natronlauge erhielt man beträchtliche Mengen Diacenaphthylidenon; nach Ansäuern und

²¹⁾ H. Meyer, *Synthese d. Kohlenstoffverbindungen*, I. Tl., II. Hälfte, S. 965, Verlag Julius Springer, Wien 1938; G. Kränzlein, *Aluminiumchlorid in d. organ. Chemie*, 3. Aufl., S. 136, Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1939; H. Meerwein, B. **66**, 411 [1933]; H. Meerwein u. D. Vossen, *Journ. prakt. Chem. (N. F.)* **141**, 149 [1934], C. **1935** I, 1530; E. Bergmann u. T. Berlin, *Journ. Amer. chem. Soc.* **62**, 316 [1940]; E. Mosettig u. A. Burger, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 2988 [1933]; H. Pauly u. K. Lockemann, B. **48**, 28 [1915].

Destillieren mit Wasserdampf wurde ein in Wasser unlösliches gelbes Produkt erhalten, welches aus 50-proz. Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 117° krystallisierte. Dieses Produkt konnte quantitativ erhalten werden, wenn die Verseifung mit verd. Schwefelsäure durchgeführt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. In diesem Fall bildeten sich nicht einmal Spuren von Diacenaphthylidenon. Das entstandene 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen löste sich in Natronlauge in der Kälte sowie in siedender Sodalösung und konnte aus diesen Lösungen durch Ansäuern unverändert wiedergewonnen werden. Mit Ferrichlorid in alkohol. Lösung trat eine beständige grüne Färbung auf.

4.762 mg Sbst.: 13.925 mg CO_2 , 2.010 mg H_2O . — 0.1860, 0.2446 g Sbst. verbr. 9.2, 12.1 ccm $n/_{10}$ -NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 4.76, NaOH 19.04.

Gef. „ 79.75, „ 4.72, „ 19.78, 19.78.

Aus 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen ließen sich mit Leichtigkeit folgende Salze darstellen:

Natriumsalz: 1 g Sbst. wurde in Alkohol zu der berechneten Menge Natriumalkoholat gegeben. Beim Stehenlassen erhielt man ein Produkt von orangegelber Farbe, das durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt wurde. Gut ausgebildete Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 9.91. Gef. Na 9.63.

Eisensalz: 1 g Sbst. wurde in 50 ccm Alkohol mit 1 g Ferrichlorid in 50 ccm Wasser versetzt. Es schied sich sofort ein violettes Produkt aus, das durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt wurde.

$(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_3\text{Fe}$. Ber. Fe 8.17. Gef. Fe 7.78.

Kupfersalz: 0.5 g Sbst. wurden in Alkohol mit der berechneten Menge Kupferacetat in Alkohol versetzt. Es schied sich sofort ein mikrokristallines Produkt von blaßgelber Farbe aus, das abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde.

Einwirkung von Acetanhydrid auf Acenaphthenon in Pyridin.

10 g Acenaphthenon wurden in 100 ccm Pyridin gelöst und mit 70 ccm Acetanhydrid versetzt. Bei 4-tägig. Stehenlassen der Mischung im Dunkeln färbte sie sich tiefbraunrot und schied geringe Mengen (0.1 g) Diacenaphthylidendion ab und 0.45 g eines Produktes, das bei der Krystallisation aus Alkohol kleine rote Krystalle vom Schmp. $225\text{—}235^{\circ}$ ergab.

4.904 mg Sbst.: 14.345 mg CO_2 , 1.980 mg H_2O .

Gef. C 79.78, H 4.51.

Diese Verbindung löste sich in Natronlauge mit tieferer Farbe und fiel beim Ansäuern der Lösung unverändert wieder aus; bei längerem Kochen mit Natronlauge schied sich Diacenaphthylidendion ab. Die Pyridinmutterlauge, aus denen die beiden oben genannten Produkte gewonnen worden waren, wurde in durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegeben. Es schied sich ein klebriges Produkt aus, das nach dem Filtrieren und Waschen mit Äther pulvrig wurde. Nach dem Trocknen wurde es aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. $145\text{—}147^{\circ}$. Ausb. 7.5 g.

Aus dem ätherischen Auszug wurde nach Entfernen des Äthers ein Rückstand gewonnen, der noch kleine Mengen des bei 145—147° schmelzenden Produkts enthielt.

4.853, 5.284 mg Sbst.: 13.540, 14.760 mg CO₂, 2.340, 2.490 mg H₂O. — 2.697, 3.059 mg, 0.2291 g Sbst.: 0.109 ccm N₂ (25.5°, 745 mm), 0.118 ccm N₂ (22°, 745 mm), 8 ccm N₂ (21°, 765 mm).

C₁₆H₁₂O₃, C₈H₅N. Ber. C 76.13, H 5.13, N 4.22.

Gef. „ 76.09, 76.18, „ 5.39, 5.27, „ 4.53, 4.37, 4.08.

Das oben beschriebene Produkt (7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen + 1 Mol. Pyridin) spaltete bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge oder mit Sodalösung das Pyridin vollständig ab; es entstand 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen neben geringen Mengen Diacenaphthylidenon. Ersetzte man in obiger Reaktion das Pyridin durch Dimethylanilin, so wurde Acenaphthenon unverändert quantitativ zurückerhalten.

Oxydation des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens.

Oxydation mit Natriumbichromat: 2.5 g Sbst. wurden in 30 ccm Essigsäure gelöst, bei 85° nach und nach 17 g Natriumbichromat hinzugefügt, und 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Eintragen in heißes Wasser löste man den entstandenen Niederschlag in 40 ccm 10-proz. Sodalösung. Das Filtrat lieferte, mit Kohle gereinigt, beim Ansäuern Naphthalsäureanhydrid, das aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 267° krystallisierte. Löslich in konz. Schwefelsäure mit stark blauer Fluorescenz. Auch die Oxydation mit Chromsäure bei 80° nach C. F. Koelsch und H. J. Richter²²⁾ führte ebenso wie die bei 0° ausgeführte immer zur Bildung von Naphthalsäureanhydrid.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 2 g Sbst. wurden mit 2 g Kaliumpermanganat, 1 g NaOH und 200 ccm Wasser etwa 1/4 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Sobald das Permanganat entfärbt war, wurden weitere 2 g hinzugefügt, die ebenfalls sofort entfärbt wurden. Nach dem Filtrieren in der Wärme und Ansäuern schied sich ein Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 267°. Es lag auch hier Naphthalsäureanhydrid vor. Auch als der Versuch mit 2 g Sbst. in 200 ccm 1-proz. Natronlauge bei 0° wiederholt wurde, erhielt man Naphthalsäureanhydrid. Aus den alkalisch gemachten Mutterlaugen wurde durch Verdampfen zur Trockne ein Rückstand gewonnen, der mit KHSO₄ deutliche Essigsäure-Reaktion zeigte.

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd: 1 g Sbst. wurde mit 0.2 g Natronlauge in 10 ccm Wasser und 0.2 g Wasserstoffperoxyd (2—3-proz.) in 10 ccm Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und dann angesäuert. Man erhielt ein Produkt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystalle vom Schmp. 267° ergab. Mit Schwefelsäure trat eine blaue Fluorescenz auf. Das Produkt wurde daher als Naphthalsäureanhydrid erkannt. Im Filtrat ließ sich nach Alkalisch-machen und Verdampfen Essigsäure durch Kaliumbisulfat nachweisen.

Oxydation mit Mercuriacetat: 1 g Sbst. wurde mit 2 g Mercuriacetat in 50 ccm Essigsäure behandelt. Es war aber nicht möglich, die Bildung eines Chinons nachzuweisen, wie dies in der Campher-

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2165 [1937].

reihe in analoger Weise möglich ist²³⁾. Es entstand vielmehr das Quecksilbersalz des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens.

Oxydation mit Bleitetraacetat: Die Reaktion wurde ausgeführt nach dem Verfahren von R. Criegee, C. L. Kraft u. B. Rank zur Oxydation von Acenaphthylenglykol²⁴⁾: 1 g Subst. wurde in 20 ccm Benzol gelöst und mit 2.3 g Bleitetraacetat unter Rühren 15 Min. behandelt. Man filtrierte, entfernte das Lösungsmittel aus dem Filtrat und reinigte den weißen Niederschlag, der keine Färbung mit Ferrichlorid mehr gab, durch Krystallisation aus Alkohol. Weiße Nadeln, die bei 215—220° unter Zersetzung schmolzen.

5.010 mg Subst.: 14.665 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

Gef. C 79.83, H 4.17.

Alkalischmelze des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens: 4 g Subst. wurden mit 40 g Kaliumhydroxyd bei 250° geschmolzen und etwa 10 Min. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen trug man in Wasser ein und säuerte nach dem Filtrieren mit verd. Salzsäure an. Es schied sich ein krystalliner Niederschlag aus. Aus Wasser krystallisierten silberglänzende Blättchen, aus Petroläther kleine Nadeln vom Schmp. 152—153°. Das Produkt besaß sauren Charakter und wurde als 8-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) erkannt.

4.393, 4.300 mg Subst.: 12.420, 12.150 mg CO₂, 2.080, 2.090 mg H₂O. — 0.1284 g Subst. verbr. 7 ccm n₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 77.41, H 5.37, COOH 24.19.

Gef. „ 77.10, 77.06, „ 5.29, 5.43, „ 24.53.

Die Mutterlaugen enthielten die entsprechende Menge Essigsäure.

8-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) ist schon von Errera²⁵⁾ als ein aus Benzin in Nadeln vom Schmp. 130—131° krystallisierendes Produkt beschrieben worden.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 2.5 g 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 2.5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser hinzugefügt. Zu dieser Lösung fügte man eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, dargestellt aus 1.4 g Anilin und 1 g Natriumnitrit. Die Flüssigkeit färbte sich tiefrot und schied sofort ein öliges Produkt aus, das nach kurzer Zeit vollkommen fest wurde. Es bildete nach dem Krystallisieren aus Essigsäure orangefarbene Krystalle vom Schmp. 177—178°. Mit konz. Schwefelsäure gab es eine rote Färbung. Der Schmelzpunkt zeigte im Gemisch mit Acenaphthenchinon-phenylhydrazon keine Erniedrigung.

0.1576 mg Subst.: 14 ccm N₂ (22°, 745 mm).

C₁₈H₁₂N₂O. Ber. N 10.29. Gef. N 10.07.

Einwirkung von Diazomethan: Methyläther des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. Eine ätherische Diazomethanolösung aus 1 g Nitrosomethylharnstoff²⁶⁾ ließ man in der Kälte auf eine ätherische Lösung von 1 g 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen einwirken: Es war sofort Gasentwicklung zu beobachten. Beim Aufbewahren in der Kälte schieden sich rote Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt

²³⁾ M. O. Forster, Journ. chem. Soc. London **83**, 99 [1903].

²⁴⁾ A. **507**, 194 [1933]. Das Bleitetraacetat wurde hergestellt nach R. E. Oesper u. C. L. Deasy, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 972 [1939], s. a. Inorganic Syntheses, Bd. **1**, S. 47.

²⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **44**, II, 97 [1914].

²⁶⁾ Dargestellt nach den Angaben in Organ. Syntheses, Bd. **15**, S. 5 u. 48.

wurden. Rote Nadeln vom Schmp. 131—132°. Das Produkt wurde als Methyläther des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens erkannt. Es enthielt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine freie Oxygruppe und war nicht mehr löslich in Natronlauge. Die alkohol. Lösung gab keine Färbung mit Ferrichlorid. Nach längerem Aufbewahren färbte sich die Mischung jedoch langsam grün.

4.492, 5.200, 5.114 mg Sbst.: 13.210, 15.285, 15.105 mg CO₂, 2.200, 2.530, 2.460 mg H₂O. C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 80.35, H 5.35.
Gef. „ 80.20, 80.17, 80.55, „ 5.48, 5.44, 5.39.

Bei Wiederholungen des Versuchs mit größeren Mengen ließen sich neben dem Methyläther auch Naphthalsäureanhydrid und Essigsäure nachweisen. Die Oxydation des Methyläthers des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens mit Kaliumpermanganat in der Kälte, mit Kaliumhypochlorit oder mit Chromsäure in essigsaurer Lösung führte in jedem Fall zur Bildung von Naphthalsäureanhydrid neben mehr oder minder großen Mengen Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Benzoylchlorid: Benzoat des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 1 g Sbst. wurde mit 50 g 20-proz. Natronlauge behandelt und darauf zu der Lösung allmählich nach Schotten-Baumann 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach dem Rühren und Stehenlassen schied sich ein Produkt aus, das aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 148—149° krystallisierte.

5.183 mg Sbst.: 15.190 mg CO₂, 2.080 mg H₂O.
C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.45. Gef. C 79.93, H 4.48.

Einwirkung von Acetanhydrid und Acetylchlorid: Acetat des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 1 g Sbst. wurde mit 1 g Natriumacetat und 10 g Acetanhydrid 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Beim Eintragen in Wasser erhielt man das Acetylderivat, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Weiße Nadeln vom Schmp. 133—134°. Das Produkt war mit dem durch Acetylierung des Acenaphthenons erhaltenen identisch, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

4.799 mg Sbst.: 13.405 mg CO₂, 2.090 mg H₂O.
C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.19, H 4.72. Gef. C 76.18, H 4.87.

Die Bildung des Acetats des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens konnte auch bei der Reaktion von 1 g 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen in 10 ccm Pyridin mit 1 g Acetylchlorid in der Kälte oder 7 ccm Acetanhydrid erhalten werden. Das durch Krystallisation gereinigte Produkt stellte Nadeln vom Schmp. 133—134° dar, der Schmelzpunkt veränderte sich auch nicht in Mischung mit dem Produkt, das bei Einwirkung von Acetanhydrid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen sowie auf Acenaphthenon entstanden war.

Einwirkung von Phenylhydrazin: Phenylhydrazon des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 1 g Sbst. wurde in Alkohol mit 1 g Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen erhielt man goldgelbe Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 196—198°. Dasselbe Produkt erhielt man, wenn man 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen dieser Reaktion unterwarf. Das Phenylhydrazon löste sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Die alkohol. Lösung gab mit FeCl₃ eine tiefrote Färbung, und schied beim Stehenlassen rote Nadeln aus.

4.608 mg Sbst.: 13.520 mg CO₂, 2.250 mg H₂O. — 3.167 mg Sbst.: 0.241 ccm N₂ (18°, 766 mm).

C₂₀H₁₄ON₂. Ber. C 80.00, H 5.33, N 9.33. Gef. C 80.02, H 5.46, N 8.99.

Pyrazolderivat. Das in Alkohol gelöste Phenylhydrazon wurde mit konz. Salzsäure $\frac{1}{4}$ Stde. rückfließend gekocht. Man erhielt so eine fast farblose Flüssigkeit, aus der beim Verdünnen mit Wasser sich eine blaßgelbe Substanz abschied. Nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 103°.

5.164 mg Sbst.: 16.200 mg CO₂, 2.420 mg H₂O. — 2.587 mg Sbst.: 0.216 ccm N₂ (20.5°, 763 mm).

C₂₀H₁₄N₂. Ber. C 85.10, H 4.96, N 9.92. Gef. C 85.56, H 5.24, N 9.74.

Einwirkung von 4-Nitro-phenyl-hydrazin: 4-Nitrophenylhydrazon des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 0.5 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit 0.5 g 4-Nitro-phenylhydrazin unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich ein krystallines Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 206—207° unter Zersetzung. In reinem Zustand kleine rote Krystalle.

5.164 mg Sbst.: 13.150 mg CO₂, 2.140 mg H₂O. — 2.843 mg Sbst.: 0.310 ccm N₂ (27.5°, 748 mm).

C₂₀H₁₃O₃N₃. Ber. C 69.56, H 4.34, N 12.17. Gef. C 69.47, H 4.63, N 12.13.

Pyrazolderivat: Aus den Mutterlaugen ließ sich durch Einwirkung von verd. Salzsäure ein gelbes, in Alkohol fast unlösliches Produkt abscheiden. Feine gelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 247°.

5.299 mg Sbst.: 14.240 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 3.111 mg Sbst.: 0.348 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₂₀H₁₃O₃N₃. Ber. C 73.39, H 3.97, N 12.84. Gef. C 73.29, H 4.03, N 12.81.

Einwirkung von Hydroxylamin: Oxim des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 1 g Sbst. in Alkohol, 0.66 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2 g Natriumcarbonat wurden etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Aus 50-proz. Alkohol erhielt man Krystalle vom Schmp. 201—203°.

3.352 mg Sbst.: 0.170 ccm N₂ (20°, 767 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. N 6.22. Gef. N 5.96.

Bei Wiederholung der Reaktion mit einem Überschuß von Hydroxylamin und längerem Erwärmen wurde die COCH₃-Gruppe abgespalten. Es entstand das Oxim des Acenaphthenons in Krystallen vom Schmp. 185—186°.

4.526 mg Sbst.: 13.040 mg CO₂, 2.020 mg H₂O. — 2.978 mg Sbst.: 0.201 ccm N₂ (19.5°, 753 mm).

C₁₂H₉ON. Ber. C 78.68, H 4.91, N 7.65. Gef. C 78.58, H 4.99, N 7.78.

Einwirkung von Semicarbazid: Semicarbazon des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens. 1 g Sbst. wurde mit 1 g Semicarbazidhydrochlorid, 1 g Natriumacetat und 50 ccm Alkohol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zuerst ging alles in Lösung, sodann schied sich ein gelbes Produkt aus, das bald die ganze Flüssigkeit erfüllte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man feine gelbe Nadeln vom Schmp. 235—236° (unter Zers.).

2.955 mg Sbst.: 0.405 ccm N₂ (22°, 757 mm).

C₁₈H₁₃O₂N₃. Ber. N 15.73. Gef. N 15.79.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens: 2.5 g Sbst., in Äther gelöst, wurden zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 5 g Brombenzol und 0.75 g Magnesium) zugefügt. Die Reaktion trat ruhig ein; nach sehr kurzer Zeit begann sich ein gelbes Produkt abzuscheiden. Nach 5-stdg. Erwärmen auf

dem Wasserbad behandelte man mit Eis und verd. Schwefelsäure und zog mit Äther aus. Aus dem ätherischen Auszug gewann man nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein öliges, nach Acetophenon riechendes Produkt. Durch Wasserdampfdestillation konnte zuerst Acetophenon abgetrennt werden, das sich durch Überführung in das entsprechende 4-Nitro-phenyl-hydrazon (orangerote Nadeln vom Schmp. 185°) identifizieren ließ. Sodann erhielt man bei der Destillation 1.4 g weiße Nadeln, die als Acenaphthenon erkannt wurden. Weiße Krystalle aus Benzol vom Schmp. 119°, leicht in Diacenaphthylidenon überführbar.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: Man ließ 2.5 g Substanz in Äther in überschüssigem Methylmagnesiumjodid (aus 15 g Methyljodid und 2.6 g Magnesium) reagieren. Sofort schied sich ein gelbes, in Äther unlösliches Produkt aus, das nach 5-stdg. Kochen und Abkühlung durch Eis und Ammoniumchlorid zersetzt wurde. Nach dem Ausziehen mit Äther und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen ziemlich schwierig zu reinigenden Rückstand, der in Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther dagegen schwer löslich war. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein gelbes krystallines Produkt über, das sich aus Methylalkohol in kleinen gelben Nadeln vom Schmp. 74—75° abschied. Es zeigte keine Färbung mit Eisenchlorid, enthielt also keine freie Oxygruppe. Wahrscheinlich lag der innere Äther des 7-Oxy-8-oxyisopropyl-acenaphthylens vor.

4.660, 4.728 mg Sbst.: 14.760, 14.980 mg CO₂, 2.400, 2.490 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 86.53, H 5.77. Gef. C 86.38, 86.41, H 5.76, 5.89.

Zinkstaubdestillation des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens: 2 g des Produkts wurden mit 20 g Zinkstaub destilliert und lieferten ein Öl, das bei der Wasserdampfdestillation ein weißes Produkt ergab. Nadeln aus Alkohol, die als Acenaphthen erkannt wurden. Schmp. 93—94°.

Erhitzen von 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen mit Kupfer in Chinolin: 2 g der Verbindung wurden mit 20 ccm Chinolin und 0.2 g Kupfer etwa 1 Stde. auf 150—160° erhitzt, das Reaktionsgemisch in verd. Salzsäure eingetragen und sodann mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat ließ sich ein Teil unveränderten Produkts neben Acenaphthenon (Schmp. 119—120°) nachweisen; außerdem blieb eine kleine Menge Harz zurück, die sich nicht reinigen ließ.

Erhitzen von 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen mit 20-proz. Natronlauge: 0.5 g der Sbst. wurden mit 25 ccm 20-proz. Natronlauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Produkt ging anfangs in Lösung, dann schied sich ein gelber Niederschlag ab, der durch Krystallisation aus Benzol gereinigt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 267°. Mit konz. H₂SO₄ erhielt man eine violette Färbung, die langsam in Rot überging. Das Produkt wurde als Diacenaphthylidenon identifiziert.

Die wäßrige alkalische Lösung, aus der das Diacenaphthylidenon isoliert worden war, lieferte beim Behandeln mit verd. Salzsäure eine geringe Menge unveränderten Ausgangsmaterials. Bei 8-stdg. Erwärmen mit 20-proz. alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbad wurde die Verbindung nicht verändert und konnte quantitativ über das Kaliumsalz (rote Krystalle) wiedergewonnen werden.

Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde in 50 ccm Methyl-

alkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die Flüssigkeit trübte sich, und es bildete sich Diacenaphthylidenon. Gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 267°. Mit konz. H_2SO_4 gaben diese eine violette Färbung, die in Rot überging.

Einwirkung von Brom auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde in Alkohol gelöst und 1 ccm Brom in Alkohol hinzugefügt. Die Mischung, die keine Färbung mehr mit Ferrichlorid zeigte, wurde etwa 12 Stdn. stehengelassen. Es schied sich eine geringe Menge eines bei 145—150° schmelzenden Produkts ab; eine größere Menge erhielt man durch Verdünnen der alkohol. Lösungen. Die getrocknete Substanz erhielt man nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in kleinen Nadeln vom Schmp. 161—162°. Das Produkt erwies sich als Dibromacenaphthenon, das schon von Berend und Herms²⁷⁾ beschrieben worden war; es war infolge COCH_3 -Abspaltung entstanden.

5.351 mg Sbst.: 8.770 mg CO_2 , 0.950 mg H_2O . — 16.220 mg Sbst.: 18.610 mg AgBr $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OBr}_2$. Ber. C 44.19, H 1.84, Br 49.05. Gef. C 44.70, H 1.98, Br 48.82.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde erst mit 10 ccm Methylalkohol und 10 g Dimethylsulfat, darauf mit 50 ccm 20-proz. Natronlauge behandelt. Das Produkt ging in Lösung; nach dem Stehenlassen schieden sich orangegelbe Nadeln ab. Dieses Produkt wurde als Natriumsalz des 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylens erkannt; aus seiner wäßr. Lösung ließ sich durch Ansäuern das Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Einwirkung von Äthylbromid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde in 20 ccm Äthylalkohol gelöst, 0.6 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt, sodann mit 2 g Äthylbromid im Rohr 2 Stdn. erhitzt. Es ließ sich kein reines Produkt erhalten.

Dasselbe Resultat ergab sich, wenn man 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen mit 7 g Methyljodid und 10 ccm Methylalkohol im Rohr 5—6 Stdn. auf 100° erhitzte.

Einwirkung von Benzylchlorid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1.5 g Sbst. wurden mit 1.5 g Benzylchlorid und 0.7 g trockenem, pulverisiertem Kaliumhydroxyd 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde weiß; man verdünnte mit Wasser und destillierte mit Wasserdampf. Es ging nichts über, im Kolben blieb ein öliges Rückstand, der sich durch Krystallisation nicht reinigen ließ.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde mit 1 g Phenylisocyanat etwa 2 Stdn. gekocht. Es trat keinerlei Reaktion ein; neben *symm.* Diphenylharnstoff erhielt man das Ausgangsmaterial zurück. Zu dem gleichen Ergebnis führte ein Versuch, bei dem man einen starken Überschuß von Phenylisocyanat einen Monat auf die Verbindung einwirken ließ.

Einwirkung von Mineralsäuren im Rohr auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen nach L. Palfray²⁸⁾: Es wurden Versuche mit Säuren verschiedener Konzentration durchgeführt. Beim Erhitzen von 1 g Sbst. mit 15 ccm 50-proz. H_2SO_4 während 20 Stdn. auf 200—210° trat Verkohlung ein. Dasselbe geschah bei 20-stdg. Erhitzen von 1 g Sbst. mit 15 ccm konz. Salzsäure, die 20 % Essigsäure enthielt, auf 200° bis 220°. Erwärmte man dagegen 1 g Sbst. mit 20 ccm 15-proz. Schwefelsäure 10 Stdn. auf 150° bis 160°, so fand teilweise Zersetzung statt; es konnten jedoch beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Einwirkung von Camphersulfonsäure auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: K. W. Rosenmund und W. Schnurr²⁹⁾ beobachteten bei zahlreichen Oxyketonen eine Wanderung von Säureradikalen vom Kern zum Sauerstoff bei Einwirkung von Camphersulfonsäure; zur Erreichung einer ähnlichen Wirkung wurde 1 g 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen mit 0.05 g Camphersulfonsäure 1 Stde. im Ölbad auf 150°

²⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 60, 18 [1899].

²⁸⁾ Bull. Soc. chim. France 49, 1529 [1931].

²⁹⁾ A. 460, 56—91 [1927].

erhitzt. Es fand keine Reaktion statt; das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: Eine gepulverte Mischung von 1 g Sbst. mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis, Ansäuern mit verd. H_2SO_4 und Destillieren mit Wasserdampf erhielt man das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurück.

Versuche zur Reduktion von 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen lieferten keine befriedigende Ergebnisse:

Reduktion mit Natriumamalgam in Essigsäure: 1 g Sbst. wurde in 50 ccm Essigsäure gelöst und mit 50 g Natriumamalgam behandelt. Sofort fand lebhafte Reaktion statt, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Nach dem Eintragen in Wasser und Destillieren mit Wasserdampf erhielt man im Destillat fast vollständig das unveränderte Ausgangsmaterial.

Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol: 1 g Sbst. wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wurde zunächst rot und dann grünlich-braun. Nach 3- bis 4-tägigem Stehenlassen trug man in Wasser ein, säuerte an und destillierte mit Wasserdampf. Nach wenig Acenaphthenon gingen kleine Mengen unveränderten Ausgangsmaterials über. Im Kolben blieb ein Produkt, das mit Äther ausgezogen und dessen Reinigung durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser versucht wurde. Man erhielt so ein strohgelbes Produkt, das zwischen 200 und 240° schmolz und das sich nicht auf vollständige Analysenreinheit bringen ließ.

Reduktion nach Clemmensen³⁰⁾ mit Zinkamalgam und Salzsäure: 3.5 g Sbst. wurden mit Zinkamalgam (dargestellt aus 40 g Zinkgranalien, die man 1 Stde. mit 80 ccm einer 5-proz. $HgCl_2$ -Lösung in Berührung gelassen hatte) behandelt; darauf fügte man noch etwa 100 g einer Mischung gleicher Teile Salzsäure und Wasser hinzu und erhitzte am Rückflußkühler 6 Stunden. Durch Wasserdampfdestillation erhielt man weiße Nadeln, die als Acenaphthen erkannt wurden. Zurück blieb ein rotbraunes öliges Produkt, das mit Äther extrahiert wurde. Nach Entfernen des Äthers blieb ein schwierig zu reinigender Rückstand. Er wurde in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Löslich in konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe. Schmp. 258°, unlöslich in Natronlauge und Sodalösung.

Wahrscheinlich lag ein Polymerisationsprodukt vor, das sich in ähnlicher Weise wie in den von R. W. Stoughton³¹⁾ untersuchten Fällen gebildet hatte oder ein Pinakon-derivat³²⁾.

Reduktion mit Zink und Soda: 0.5 g Sbst. wurden in 5 ccm 20-proz. Natronlauge, die mit 45 ccm Wasser verdünnt worden waren, gelöst. Die tiefgelbe Lösung wurde mit 5 g Zinkpulver etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Langsam fand eine teilweise Entfärbung statt. Nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrats erhielt man einen pechähnlichen Niederschlag, der durch Wasserdampfdestillation gereinigt wurde und dabei 0.1 g Ausgangsmaterial ergab. In dem Kolben blieb eine gelbe krümelige Masse. Nach dem Ausziehen mit Äther und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein öliges Produkt, das sich nicht krystallisieren ließ.

Auch die Reduktion mit Zink in Essigsäure lieferte keine guten Ergebnisse.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaphthenonmagnesiumbromid in Äther: 5 g Monobromacenaphthenon, dargestellt nach C. Graebe und J. Jequier³³⁾ wurden in 100 ccm Äther mit 0.5 g Magnesium behandelt. Die Reaktion

³⁰⁾ B. 46, 1837 [1913].

³¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 204 [1935]; s. a. C. E. Coulthard, J. Marshall u. F. L. Pyman, Journ. chem. Soc. London 1930, 280; Fries u. Engel, A. 489, 243 [1924].

³²⁾ W. Baker u. Y. C. McGowan, Journ. chem. Soc. London 1937, 559.

³³⁾ A. 290, 201 [1896].

ging ruhig vor sich, wurde aber durch Erwärmen begünstigt; jedoch auch bei längerem Erwärmen ging das Magnesium nicht in Lösung. Zum Reaktionsgemisch wurden 1.5 g Acetylchlorid in Äther hinzugefügt und mehrere Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen zersetzte man mit verd. H_2SO_4 und zog mit Äther aus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigen durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt man Monobromacenaphthenon zurück.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaphthenonmagnesiumbromid in Xylol: 2.25 g Monobromacenaphthenon wurden mit 0.25 g Magnesium in 100 ccm wasserfreiem Xylol behandelt. Die Mischung wurde 3—4 Stdn. gekocht, aber es ging nicht alles Magnesium in Lösung. Darauf wurden 0.75 g Acetylchlorid in der Kälte hinzugefügt und das Magnesium abfiltriert. Aus der Xylol-Lösung schieden sich beim Zufügen von Alkohol 0.3 g Diacenaphthylidendion aus. Beim Konzentrieren der Mutterlaugen schied sich ein Produkt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure als 7.7-Diacenaphthenonnyl erkannt wurde. Gelbliche Nadeln. Schmp. 250—252°.

Einwirkung von Essigester auf Acenaphthenonmagnesiumbromid: 4 g Monobromacenaphthenon wurden mit 0.4 g Magnesium und 50 g Essigester in Gegenwart von Spuren Jod behandelt. Die Reaktion setzte ruhig ein, beim Erwärmen mit kleiner Flamme wurde sie lebhaft, und plötzlich ging das ganze Magnesium in Lösung. Die Mischung wurde dann mit Äther behandelt und die ätherische Lösung mit 5-proz. Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich ein in Äther und Alkali unlösliches Produkt aus, das aus Essigsäure umkrystallisiert, als 7.7-Diacenaphthenonnyl erkannt wurde. Schmp. 250—252°. Kleine Mengen dieser Substanz wurden auch in der ätherischen Lösung nachgewiesen.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaphthenon: Die Reaktion wurde auf verschiedene Weise durchgeführt, die Ergebnisse waren jedoch nie befriedigend; entweder erhielt man das Ausgangsmaterial zurück oder es entstand Diacenaphthylidenon.

Läßt man 1 g Acetylchlorid auf 1 g Acenaphthenon in 10 g Pyridin 6 Stdn. bei 0° einwirken und trägt sodann in verd. Schwefelsäure ein, so erhält man das gesamte Acenaphthenon unverändert zurück. Dasselbe geschieht bei der Reaktion nach Schotten-Baumann mit 1 g Acenaphthenon, 50 g 20-proz. Natronlauge und 6 g Acetylchlorid.

Darauf wurde folgender Versuch gemacht: 1 g Acenaphthenon wurde mit 5 ccm Natronlauge in Pyridin behandelt, die tiefviolettrot gefärbte Pyridinschicht abgetrennt, getrocknet und in der Kälte Acetylchlorid hinzugefügt. Durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure wurde das gesamte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Wurde der Zusatz von Acetylchlorid ohne Kühlung vorgenommen, so fand eine heftige Reaktion statt, und es bildete sich Diacenaphthylidenon.

Bei einem anderen Versuch wurde 1 g Acenaphthenon in wenig Alkohol gelöst, die berechnete Menge $n/2$ -alkohol. KOH hinzugefügt, zur Trockne verdampft, in Äther aufgenommen und mit der berechneten Menge Acetylchlorid behandelt. Es entstand Diacenaphthylidenon, ein Teil des Ausgangsmaterials wurde zurückgewonnen.

Endlich ließ man Acetylchlorid einwirken auf das Produkt, das bei Behandlung von Acenaphthenon in Toluol mit Natrium oder Natriumamid entstanden war, aber auch in diesem Fall war das Reaktionsprodukt Diacenaphthylidenon.

Einwirkung eines Acetylierungsgemischs auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen: 2 g Subst. wurden mit 20 ccm eines Acetylierungsgemischs, das man durch Erhitzen von 70 ccm Acetanhydrid mit 10 ccm konz. H_2SO_4 auf 80° bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion mit Bariumsalz dargestellt hatte, 24 Stdn. bei Zimmertemperatur behandelt. Dann trug man die Mischung in 20 ccm absol. Alkohol ein; nach einigen Stunden schied sich ein krystallines Produkt ab, das als Ausgangsmaterial erkannt wurde. Auch die alkohol. Mutterlauge lieferte beim Behandeln mit Wasser 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen.

Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen nach G. Wittig¹⁷⁾: 3 g Subst. wurden mit 3 g Natriumacetat und 6 g Acetanhydrid 25 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Behandeln mit Wasser zog man mit Chloroform aus; die Chloroformlösung wurde durch Waschen mit 10-proz. NaOH von geringen Mengen Ausgangsmaterial befreit. Da die Chloroformlösung keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Essigsäure gelöst und nach Reinigung mit Tierkohle mit Wasser gefällt. Gelbes Produkt, das aus Ligroin umgelöst wurde. Die erhaltene Verbindung war jedoch nicht vollständig rein. Gelbliche pulvrige Substanz vom Schmp. $155\text{--}156^\circ$.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen: 1 g 7-Acetoxy-8-oxy-acenaphthylen wurde zusammen mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid pulverisiert und dann 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wurde mit Eis zersetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Es wurde so eine sehr kleine Menge 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen erhalten, während der größte Teil im Kolben zurückblieb. Der Rückstand wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhielt grellgelbe Nadeln vom Schmp. $166\text{--}167^\circ$. Ausb. 0.95 g. Das Produkt war in Natronlauge und Kalilauge in der Kälte mit roter Farbe löslich; in Sodalösung löste es sich beim Kochen; die alkohol. Lösung gab mit Ferrichlorid eine grüne Färbung. Auf Grund der Analysenergebnisse und der Reaktionen wurde es als 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen erkannt.

7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen wurde auch erhalten, indem man das durch Behandlung von Acenaphthenon mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin gewonnene Produkt der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterwarf.

4.776 mg Subst.: 13.320 mg CO_2 , 2.050 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 76.19, H 4.72. Gef. C 76.06, H 4.80.

Oxydation von 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen: 0.5 g Subst. wurden in 50 ccm 1-proz. Natronlauge gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung eine 2-proz. KMnO_4 -Lösung bis zur Entfärbung zugefügt. Nach kurzem Stehenlassen wurde filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert; nach einiger Zeit schied sich ein gelbliches Produkt aus, das aus 50-proz. Essigsäure in feinen gelblichen Nadeln vom Schmp. $191\text{--}192^\circ$ krystallisierte. Bessere Ergebnisse bei der Darstellung dieses Derivates wurden erhalten durch 2-stdg. Oxydation einer Lösung von 1 Tl. 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen in 12 Tln. Essigsäure mit 5 Tln. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, zuerst bei 80° , dann bei 140° . Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Verbindung fast rein aus.

5.118 mg Subst.: 13.100 mg CO_2 , 1.590 mg H_2O . — 0.1808 g Subst. verbr. 15 ccm n_{10}^{NaOH} .
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 70.00, H 3.33, COOH 37.50. Gef. C 69.81, H 3.47, COOH 37.33.

Auf Grund von Analyse und physikalischen Konstanten wurde das Produkt als Anhydrid der 4-Acetyl-naphthalsäure erkannt, das schon von C. Graebe und P. Haas¹⁸⁾ und von K. Dziewonski und Sz. Piasecki¹⁹⁾

beschrieben worden ist. Zur weiteren Bestätigung wurde durch Erwärmen der essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin das Bis-phenylhydrazon dargestellt, welches in roten Nadeln vom Schmp. 241—242° entsprechend den Angaben der genannten Autoren erhalten wurde.

Führte man die Oxydation von 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen mit Permanganat bis zur bleibenden Violettfärbung durch und beließ man das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei Zimmertemperatur, so erhielt man nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrats das Anhydrid der Naphthalin-tricarbon-säure-(1.4.8), das aus Wasser krystallisiert farblose Nadeln vom Schmp. 272° bildete, entsprechend dem schon von K. Dziewonski und Mitarbeitern³⁴⁾ beschriebenen Produkt.

0.0272 g Sbst. verbr. 3.4 ccm n_{10} -NaOH.

$C_{12}H_6O_8$. Ber. COOH 55.78. Gef. COOH 56.25.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen: 0.2 g Sbst. wurden in 5 ccm Alkohol gelöst, 0.2 g Kalilauge in 5 ccm Wasser hinzugefügt und die Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid (aus 0.14 g Anilin) behandelt. Sofort schied sich ein rotes Produkt aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so erhaltene Phenylhydrazon des 4-Acetyl-acenaphthenchinons bildete feine orangefarbene Nadeln vom Schmp. 215°.

5.063 mg Sbst.: 14.170 mg CO_2 , 2.070 mg H_2O . — 2.932 mg Sbst.: 0.225 ccm N_2 (24°, 761 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 76.43, H 4.45, N 8.91. Gef. C 76.33, H 4.57, N 8.83.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen: 0.2 g Sbst. wurden in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin etwa 2 Stdn. gekocht. Es schied sich ein rotes Produkt aus, das aus Alkohol in kleinen roten Blättchen vom Schmp. 233° krystallisierte.

5.071 mg Sbst.: 14.330 mg CO_2 , 2.580 mg H_2O . — 2.605 mg Sbst.: 0.276 ccm N_2 (24°, 761 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 77.77, H 5.55, N 12.96. Gef. C 77.07, H 5.69, N 12.19.

Das beschriebene Bis-phenylhydrazon geht bei der Einwirkung von konz. Säuren, wie Eisessig, in das entsprechende Pyrazolderivat über.

Einwirkung von Acetanhydrid auf 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylen: 0.2 g Sbst. wurden mit 2 g Acetanhydrid und 0.2 g Natriumacetat 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde in Wasser eingetragen; es schied sich das Acetat des 7-Oxy-4.8-diacetyl-acenaphthylens als weißlicher Niederschlag aus.

Feine gelbliche Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 175°.

4.879 mg Sbst.: 13.130 mg CO_2 , 2.180 mg H_2O .

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 73.46, H 4.76. Gef. C 73.39, H 4.99.

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Acenaphthenon.

7-Benzoyloxy-8-benzoyl-acenaphthylen-benzoat: 10 g Acenaphthenon wurden mit 100 g Benzoesäureanhydrid und 10 g Natriumbenzoat innig gemischt und 10 Stdn. auf 160° erhitzt.

Die Mischung wurde mit Wasser behandelt und bis zur Entfernung der Benzoesäure mit Wasserdampf destilliert. Es blieb ein braunes Produkt zurück, das mit Alkohol extrahiert wurde. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich 5 g Krystalle vom Schmp. 175—180° aus; durch Konzentrieren der Filtrate erhielt man 2.5 g Nadeln vom Schmp. 135—140°.

³⁴⁾ Roczniki Chem. **13**, 154 [1933]; C. **1933** I, 3567.

Das erste Produkt wurde aus Alkohol in kleinen gelblichen Nadeln vom Schmp. 202—203° erhalten.

5.042, 5.096 mg Sbst.: 15.370, 15.505 mg CO₂, 1.960, 1.930 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O₂. Ber. C 82.97, H 4.26. Gef. C 83.14, 82.98, H 4.34, 4.23.

Das zweite Produkt wurde ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert; es schieden sich schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 145° ab.

4.878 mg Sbst.: 14.815 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O₂. Ber. C 82.97, H 4.26. Gef. C 82.83, H 4.49.

Beide Produkte wurden von Kaliumpermanganat in Benzol in der Kälte nicht angegriffen. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung gaben sie Naphthalsäureanhydrid. Als man 2 g Acenaphthenon in 20 ccm Pyridin mit 14 g Benzoessäureanhydrid 4 Tage an einem dunklen Ort bei Zimmertemperatur stehen ließ, fand keine Reaktion statt; es wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: Das bei 145° schmelzende Produkt wurde in Alkohol mit 15-proz. Schwefelsäure etwa 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Alkohols schied sich 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen von grellgelber Farbe ab, das mit Ferrichlorid in alkohol. Lösung eine tiefgrüne Färbung gab. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 100°.

Die Verseifung des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylenbenzoats vom Schmp. 202—203° in saurem Medium, d. h. unter den oben geschilderten Bedingungen, lieferte keine guten Ergebnisse, da die Substanz schwer verseifbar war und fast vollständig zurückgewonnen wurde, während nur kleine Mengen in das Oxyderivat umgewandelt wurden.

In alkalischem Medium jedoch lieferten beide Produkte leicht 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen. Zur Darstellung dieser Verbindung kann man auch von dem Gemisch der beiden Benzoate ausgehen, indem man 1 g des Gemisches mit 10 g 20-proz. alkohol. Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß kocht (zu langes Kochen beeinträchtigt die Ausbeute an Oxyderivat infolge Bildung von Diacenaphthylidenon und Naphthalsäure). Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der flüssige Rückstand verdünnt, filtriert und das Filtrat angesäuert; man erhielt 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen in sehr guter Ausbeute. Das Produkt wurde aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert.

4.609, 4.705 mg Sbst.: 14.160, 14.465 mg CO₂, 1.880, 1.930 mg H₂O.

C₁₉H₁₂O₂. Ber. C 83.82, H 4.41. Gef. C 83.79, 83.85, H 4.56, 4.58.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 0.5 g 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 0.5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch mit Benzoldiazoniumchlorid (aus 0.28 g Anilin) behandelt. Sofort färbte sich die Flüssigkeit tiefrot und schied ein öliges Produkt aus, das nach kurzer Zeit vollständig fest wurde. Orangegelbe Krystalle aus Essigsäure vom Schmp. 177°. Ein Mischschmelzpunkt mit Acenaphthenchinon-phenylhydrazon zeigte keine Erniedrigung. Die Mutterlaugen wurden mit Äther ausgezogen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand als Benzoessäure erkannt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 0.5 g Sbst. wurden mit 25 ccm 20-proz. Natronlauge und dann nach und nach mit 6 g Benzoylchlorid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion schied sich ein leicht gelbliches Produkt ab, das aus Alkohol um-

krystallisiert wurde. Man erhielt so in reinem Zustand schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 145—146°. Es wurde als das niedriger schmelzende Benzoat des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylens identifiziert. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf Acenaphthenon erhaltenen Produkt zeigte keine Erniedrigung.

5.123 mg Sbst.: 15.570 mg CO₂, 2.060 mg H₂O.

C₂₆H₁₆O₃. Ber. C 82.97, H 4.26. Gef. C 82.89, H 4.49.

Das oben beschriebene Produkt lieferte bei der Verseifung mit 15-proz. Schwefelsäure 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen. Geringe Mengen entgingen jedoch der Verseifung und wurden als das höherschmelzende Benzoat erkannt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 1 g Sbst. wurde mit 10 g Pyridin und sodann unter Kühlung nach und nach mit 1 g Acetylchlorid versetzt; darauf ließ man das Gemisch 6 Stdn. stehen. Beim Eintragen in verd. H₂SO₄ unter Kühlung schied sich ein halbfestes Produkt ab, das mit Äther extrahiert wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man einen Rückstand, der aus Alkohol in wohlausgebildeten schwefelgelben Blättchen vom Schmp. 163° krystallisierte.

5.111 mg Sbst.: 15.035 mg CO₂, 2.110 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.45. Gef. C 80.23, H 4.62.

Einwirkung von Acetanhydrid auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 0.5 g Sbst. wurden mit 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Acetanhydrid 2—3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Mischung sodann in Wasser eingetragen und mit Äther extrahiert. Nach dem Entfernen des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhielt man feine seidige, weiße Nadeln vom Schmp. 133—134°. Das Produkt wurde als 7-Acetoxy-8-acetyl-acenaphthylen erkannt; denn der Mischschmelzpunkt mit dem aus Acenaphthenon und Acetanhydrid erhaltenen Produkt zeigte keine Erniedrigung, und beim Verseifen mit verd. H₂SO₄ und Destillieren mit Wasserdampf wurde 7-Oxy-8-acetyl-acenaphthylen erhalten, das auch mit reinem Produkt gemischt bei 117° schmolz.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 0.5 g Sbst. wurden in heißem Alkohol gelöst, mit 0.5 g Phenylhydrazin versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht. Es trat sofort intensive Rotfärbung auf. Beim Abkühlen fand keinerlei krystalline Abscheidung statt; es wurde daher mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 193—194°.

3.871 mg Sbst.: 12.300 mg CO₂, 1.680 mg H₂O. — 2.842 mg Sbst.: 0.215 ccm N₂ (27.5°, 745 mm).

C₂₆H₁₆N₂. Ber. C 87.20, H 4.65, N 8.13. Gef. C 86.66, H 4.85, N 8.41.

Es lag also das Pyrazolderivat vor, das sich über das Phenylhydrazon gebildet hatte. Auch wenn die Reaktion mit dem bei 202—203° schmelzenden Benzoat des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylens ausgeführt wurde, wurden die oben beschriebenen gelben Nadeln vom Schmp. 193—194° erhalten.

Alkalischemelze des 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylens: 1 g Sbst. wurde nach und nach zu 10 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd gegeben und die Mischung 10 Min. auf 250° erhitzt. Nach dem Abkühlen trug man

in Wasser ein und destillierte die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf. In das Destillat gingen nur geringe Mengen einer aromatisch riechenden Substanz über, die sich nicht weiter verarbeiten ließen. Daher wurde mit Salzsäure angesäuert und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Hierbei ging Benzoesäure über. Im Wasser blieb ein Produkt, das mit Äther extrahiert und als 8-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) erkannt wurde. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser: 152—153°.

Einwirkung von Diazomethan auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 1 g Subst. wurde in ätherischer Lösung in der Kälte mit einer ätherischen Diazomethanolösung (aus 1 g Nitrosomethylharnstoff) behandelt. Es trat sofort lebhafte Gasentwicklung ein, und die Lösung wurde dunkel. Es schied sich jedoch kein krystallines Produkt aus; auch gelang es nicht, den durch Entfernen des Äthers erhaltenen roten Rückstand zur Krystallisation zu bringen. Das Produkt war beständig gegen Kaliumhypochlorit; mit Chromsäure in Essigsäure entstand Naphthalsäureanhydrid.

Reduktion von 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen nach Clemmensen: 1 Tl. 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen wurde auf dem Wasserbad mit 3 Tln. Zinkamalgam und 6. Tln. verd. Salzsäure (1:1) sowie 2 Tln. Alkohol 20 Stdn. erhitzt. Nach Entfernen des Alkohols mit Wasserdampf erhielt man im Destillat Spuren einer Substanz, die infolge ihrer geringen Menge nicht identifiziert werden konnte; fast das gesamte Reaktionsprodukt blieb im Kolben zurück. Es wurde mit Äther extrahiert, und nach Entfernung des Äthers wurde die Substanz durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt. Man erhielt ein gelbes Produkt vom Schmp. 190—192°, das mit Schwefelsäure eine intensiv grünbraune Färbung gab; zur Analyse war es nicht genügend rein.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen: 1 g 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen wurde mit 10 g konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 150—160° erhitzt. Die braune Lösung lieferte nach dem Eintragen in Wasser ein Produkt, das nach längerem Waschen durch Krystallisation aus Essigsäure rote Nadeln vom Schmp. 289—291° gab und als Diacenaphthylidendion erkannt wurde. Ein mit Phosphoroxychlorid ausgeführter Kondensationsversuch lieferte nur Naphthalsäureanhydrid.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acenaphthenon in Gegenwart von Natriumamid: Diese Reaktion wurde entsprechend der von M. O. Forster³⁵⁾ mit Campher ausgeführten durchgeführt.

10 g Acenaphthenon wurden in 40 ccm Toluol mit 4.6 g Natriumamid auf dem Wasserbad gekocht, sodann 24 Stdn. stehengelassen. Es bildete sich ein gelblich-weißes voluminöses Produkt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, das Produkt auf möglichst kleines Volumen gebracht, mit Toluol übergossen, in Eis gekühlt und mit 8.3 g Benzoylchlorid behandelt. In der Kälte trat keine Reaktion ein; bei Zimmertemperatur bemerkte man eine schwache Wärmeentwicklung; darauf wurden unter Umschütteln weitere 8.3 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man erhielt so in gelben Nadeln, die filtrierte und mit Alkohol gewaschen wurden, Diacenaphthylidenon. Die Toluol-Mutterlaugen und die alkohol. Waschlauge wurden mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. In das Destillat gingen Toluol, Alkohol und eine geringe Menge Benzoesäure über.

Der Rückstand bestand aus zwei Substanzen, einer weißen, krystallinen, nämlich Benzamid, das aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 125—126°

³⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 644, 987 [1901]; **83**, 99 [1903].

krystallisierte, und einer braunen, zähen, die durch Extraktion mit siedendem Alkohol gereinigt wurde. Die alkohol. Lösung gab mit Ferrichlorid eine beständige grüne Färbung; beim Abkühlen schied sich ein Produkt aus, das bei etwa 80° schmolz; bei weiterer Reinigung erhielt man eine geringe Menge Naphthalsäure (weiße Nadeln aus Alkohol; Schmp. 267°) und sehr wenig 7-Oxy-8-benzoyl-acenaphthylen (gelbe Nadeln aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 100°).

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acenaphthenon in Pyridin entstand nur Diacenaphthylidenon.

Einwirkung von Kaliumcyanid auf Acenaphthenon.

2 g Acenaphthenon wurden mit 0.8 g Kaliumcyanid und 50 ccm Methylalkohol 5—6 Stdn. gekocht. Bald schieden sich gelbe Nadeln ab, die schnell die ganze Flüssigkeit erfüllten. Das Produkt wurde aus Benzol umkrystallisiert und als Diacenaphthylidenon erkannt.

Einwirkung von Diazomethan auf Acenaphthenon: 1 g Acenaphthenon wurde in Äther gelöst und mit Diazomethan aus 1.5 g Nitrosomethylharnstoff behandelt. Es konnte keinerlei Reaktion beobachtet werden; auch nach längerem Stehenlassen an einem kühlen Ort wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Acenaphthenon.

5 g Acenaphthenon wurden in Äther mit einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 14 g Brombenzol und 2.1 g Magnesium behandelt.

Die Mischung wurde 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Ammoniumchlorid zersetzt und mit Äther extrahiert. Nach Entfernen des Äthers erhielt man einen öligen Rückstand, der mit Wasserdampf destilliert wurde zur Entfernung von Phenol und geringen Mengen Acenaphthenon, das durch seine leichte Überführung in Diacenaphthylidenon erkannt wurde. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation lieferte durch Ätherextraktion ein dickes Öl, das erst nach längerem Stehenlassen aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte; es schieden sich kleine gelbe Blättchen vom Schmp. 54—55° ab. Diese lösten sich in konz. H_2SO_4 mit beständiger violetter Farbe.

5.144, 4.025 mg Subst.: 17.770, 13.900 mg CO_2 , 2.430, 1.930 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.73, H 5.26. Gef. C 94.22, 94.18, H 5.28, 5.36.

0.5 g des oben beschriebenen Produkts, aller Wahrscheinlichkeit nach 7-Phenyl-acenaphthylen, wurden in 15 ccm Essigsäure gelöst und dann mit einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in wenig Essigsäure versetzt. Das Gemisch wurde etwa 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann in Wasser eingetragen. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und die so erhaltene alkalische Lösung angesäuert. Der sich bildende zähe Niederschlag bildete nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure kleine weiße Krystalle vom Schmp. 131—132°.

Das Produkt bestand wahrscheinlich aus 1-Benzoyl-naphthalin-carbonsäure-(8); allerdings gaben Mason³⁶⁾ und andere Forscher³⁷⁾ an, daß diese Verbindung bei 110—112° schmilzt und sich bei 115—120° heftig zersetzt.

³⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 2119 [1924]; C. **1925** I, 72.

³⁷⁾ C. F. Koelsch u. H. J. Richter, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2165 [1937].