

19. S. Grucarevič und V. Merz: Zur Synthese der Ketone.
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Erhitzt man Chlorbenzoyl und Naphtalin mit Metallen wie Eisen oder Zink, so entweichen Ströme von Salzsäure. Aus der Reactionsmasse wurden durch fraktionirte Destillation, Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist etc. beträchtliche Quanta des sehr schön krystallisirten α -Naphtylphenylketons erhalten. Schmelzpunkt 75° . (Dieser Körper war schon früher von Herrn Kollarits und dem Einen von uns nach dem S. 447, V, d. Ber. geschilderten Verfahren u. A. aus α -Naphtoesäure und Benzol erhalten worden. Ueber diese wie analoge andere Synthesen bald ein Näheres.)

Wir haben uns überzeugt, dass nach dem Prinzip der angeführten Synthesen auch andere Ketone erhältlich sind und werden später darüber berichten.

Zürich, Januar 1873.

20. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber Acenaphten und Naphtalsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Behr.)

Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Steinkohlentheers gelangten wir durch oft wiederholte fractionirte Destillation der zwischen 250° und 300° siedenden Antheile in den Besitz bedeutender Mengen reinen Acenaphtens. Ueberlässt man die am besten von 5° zu 5° aufgefangenen Destillate der Ruhe an einem kalten Orte, so krystallisiren aus den Fractionen von 265° bis 280° harte, flache Prismen genau in der von Berthelot¹⁾ angegebenen Art aus, welche vom anhängenden Oel befreit und in heissem Alkohol gelöst beim Erkalten in langen Nadeln anschliessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 96° ; sie siedem bei 267 — 269° (uncorrigirt).

Von einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 wird das Acenaphten beim Erhitzen sehr energisch angegriffen; nach dreistündigem Kochen ist der Kohlenwasserstoff verschwunden, und beim Filtriren bleibt ein röthliches Pulver zurück, das man zur Reinigung am besten zuerst mit Alkohol auskocht und dann der Sublimation unterwirft. Man erhält dann breite, gezackte, oft noch etwas röthlich gefärbte Blättchen, die bei 266° schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien beim Kochen und Säuren fallen aus dieser Lösung weisse,

¹⁾ Jahresber. f. 1867, 594.

zarte Nadeln, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 266° liegt. Dieses Oxydationsprodukt des Acenaphtens ist eine zweibasische Säure von der Formel $C_{12}H_8O_4$, von deren Salzen wir bis jetzt das Kalium- und Baryumsalz untersucht haben.

Eine Analyse der mit HCl aus der alkalischen Lösung gefällten, im Vacuum getrockneten Säure ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_8O_4$.
C	66.70	66.66
H	3.80	3.70

Beim Erhitzen auf 140 — 150° verliert die Säure, ohne zu schmelzen, allmählig ein Molekül Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	8.38	8.33

Die Zusammensetzung der bei 140° getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{14}H_6O_3$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	72.12	72.73
H	3.08	3.03

Kocht man die Säure mit der berechneten Menge K_2CO_3 , so fallen auf Zusatz von Alkohol aus der Lösung perlmutterglänzende Blättchen, die unter der Luftpumpe getrocknet beim Erhitzen auf 170° allmählig $2\frac{1}{2}$ Molekül Wasser entweichen liessen.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_6O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.
H_2O	13.42	13.35
K	22.70	23.15

Fällt man das Kalisalz mit $BaCl_2$, so erhält man compacte, glänzende Blättchen. Im Vacuum getrocknet, halten sie ein Molekül Wasser zurück, das bei 160° entweicht.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_6O_4Ba + H_2O$.
H_2O	5.01	4.88

Die Analyse des Salzes ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	38.88	—
H	2.31	—
Ba	37.31	37.10

Dampft man das Ca Salz der Säure mit überschüssigem Kalkhydrat ein und destillirt das Gemisch, so erhält man in erheblicher Menge ein festes Destillat von dem charakteristischen Geruch des Naphthalins. Beim Sublimiren erhält man weisse, durchsichtige Blättchen, die bei 81° schmelzen und mit Pikrinsäure die charakteristi-

schen gelben Nadeln der Naphtalinpikrinsäure geben. Die Analyse zeigte, dass die Substanz nahezu reines Naphtalin war.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_8$.
C	93.08	93.75
H	6.42	6.25

Aus diesen Versuchen folgt, dass unsere Säure eine Naphtalinbicarbonsäure $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ist; sie theilt mit der Phtalsäure die Eigenschaft leicht in ihr Anhydrid überzugehen. Dieser Umstand, so wie die gleich zu erwähnenden Synthesen des Acenaphtens, welche für die von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Naphtalinbicarbonsäure die 1.2 Stellung der Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich machen, bestimmen uns, dieselbe Naphtalsäure zu nennen.

Hervorzuheben ist noch die Eigenthümlichkeit, welche die Naphtalsäure zeigt, ohne zu schmelzen Wasser abzugeben und in ihr bei 266^0 schmelzendes Anhydrid überzugehen.

Von der schon bekannten, von Darmstädter und Wichelhaus ¹⁾ aus einem Bicyannaphtalin dargestellten Naphtalinbicarbonsäure ist unsere Säure, wie aus dem Vergleich der Eigenschaften hervorgeht, durchaus verschieden.

Das Acenaphten ist zuerst von Berthelot durch Einwirkung von Aethylen auf Naphtalin in der Rothgluth dargestellt, später fand er es im Steinkohlentheer ²⁾ und beschrieb einige seiner Derivate. Die von ihm aufgestellte Formel $C_{12}H_{10}$ ist von Gräbe ³⁾ durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. In neuester Zeit haben Berthelot und Bardy ⁴⁾ beim Durchleiten des von Fittig und Remsen ⁵⁾ synthetisch dargestellten Aethylnaphtalins durch glühende Röhren ebenfalls Acenaphten erhalten.

Nach diesen Darstellungsweisen konnte man das Acenaphten entweder als Vinylnaphtalin $C_{10}H_7CH=CH_2$, oder auch als einen

Kohlenwasserstoff von der Constitution $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \vdots \\ & | \\ & \text{CH}_2 \end{matrix}$ betrachten. Zu

Gunsten der ersteren Formel sprach noch die Entstehung des Styrols aus dem Aethylbenzol in der Rothgluth ⁶⁾. Unsere Versuche stellen es jedoch fest, dass das Acenaphten nicht dem Styrol analog zu-

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 152, 309.

²⁾ Jahresber. f. 1867, 594.

³⁾ Diese Berichte 1872, 15.

⁴⁾ Diese Berichte 1872, 534.

⁵⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 155, 112.

⁶⁾ Zeitschr. f. Chemie 1868, 588.

sammengesetzt ist, sondern die Constitution $C_{10}H_6$  hat, und

zwar werden die beiden CH_2 Gruppen eine benachbarte Stellung einnehmen, wie es die von Berthelot ausgeführten Synthesen wahrscheinlich machen; für diese Stellung spricht auch die Analogie, welche die Naphtalsäure in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure zeigt.

So weit waren wir in unserer Untersuchung fortgeschritten, als Hr. Fittig uns mittheilte, dass er in Gemeinschaft mit Hrn. Meyer ebenfalls über das Acenaphten arbeite. Angefangene Versuche, diesen Kohlenwasserstoff auch nach anderen Richtungen hin zu untersuchen, haben wir deshalb fallen lassen; wir werden uns auf das weitere Studium der Naphtalsäure beschränken und nur noch das Verhalten des Acenaphtens bei der Reduction in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

21. C. Graebe: Ueber das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Das Chinon des dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe, liefert beim Schmelzen mit Aetzkali neben hydrochinonartigen Verbindungen reichliche Mengen von Diphenyl. Diese Beobachtung veranlasste mich, dasselbe mit Natronkalk zu glühen, in der Hoffnung, dass bei Anwendung dieser Substanz die Reaction sich leichter und bequemer ausführen lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, indem ich fast die theoretische Ausbeute an Diphenyl erhielt.

In Folge dieses Resultats habe ich auch die Chinone von Anthracen, Chrysen und Pyren derselben Behandlung unterworfen und bin durch diese Untersuchung zur Ansicht gelangt, dass das Verhalten derselben gegen Natronkalk geeignet ist, um näheren Einblick in die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe zu erlangen, wie sich dies wohl schon aus folgender vorläufiger kurzer Notiz ergeben wird.

Für den neuen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, den Ostermayer und Fittig, sowie Glaser und ich unabhängig von einander in dem Steinkohlentheer aufgefunden haben, hat Hr. Fittig, wie er mir brieflich mitgetheilt hat, den Namen Phenanthren gewählt, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich schliesse mich dieser Bezeichnung an und werde sie schon in dieser Notiz benutzen. Das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit etwa der fünfzehnfachen Menge Natronkalk gemischt in eine Ver-