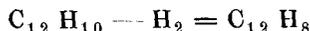


## 313. M. Blumenthal: Ueber Acenaphtylen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Acenaphtylen genannte Kohlenwasserstoff ist zuerst von Behr und van Dorp (diese Berichte VI, S. 753) beim Ueberleiten von Acenaphten über glühendes Bleioxyd erhalten worden. Es entsteht aus dem Acenaphten nach der Gleichung:



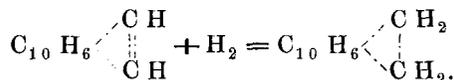
und da dem ersteren nach seiner Bildung aus Aethylnaphtalin und seiner Oxydation zu Naphtalsäure die Formel  $C_{10} H_6$   zukommt, so wird, wie auch Behr und van Dorp angeben die Con-

stitution  $C_{10} H_6$   für das Acenaphtylen sehr wahrscheinlich. Es

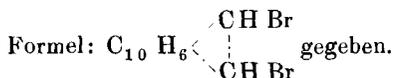
war von Interesse die Natur dieses Kohlenwasserstoffs, welcher das erstbekannte ungesättigte Derivat des Naphtalins ist, etwas näher zu untersuchen. Seiner Constitution nach gehört er einer bis bisher unbekanntten Reihe von Kohlenwasserstoffen an, doch kann er in gewisser Weise mit den Stilben  $C_6 H_5 - CH = CH - C_6 H_5$  verglichen werden, nur dass hier der Eingriff der CH-Gruppen in zwei verschiedenen Benzolkernen, statt wie beim Acenaphtylen in einem Naphtalin-kern geschieht. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann und mit Zustimmung der HH. Behr und van Dorp habe ich daher die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, für den ich als geeigneten Namen Acenaphtylen vorschlage, ausgeführt. Die nöthige Menge Acenaphten wurde durch vier- bis fünffaches Fractioniren eines an diesem Kohlenwasserstoff reichen Theeröls gewonnen. Die bei 265 bis 285° siedenden Antheile wurden durch Kälte zum theilweisen Erstarren gebracht, abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden ungefähr 800 Gramm Acenaphten verarbeitet.

Acenaphtylen. Zur Darstellung grösserer Mengen nimmt man etwa 70—80 Cm. lange Verbrennungsröhren. Man bringt in ein Rohr 5—6 Gramm Acenaphten und füllt dann dasselbe mit Bleioxyd. Den vorderen Theil des Rohrs erhitzt man ziemlich schwach und lässt nun durch Erwärmen des hinteren Theils die Dämpfe des Acenaphtens über das erhitzte Bleioxyd streichen. In der Vorlage sammelt sich das Acenaphtylen in rothen Krusten an. Die Färbung rührt von sich bildendem Farbstoff her. Erhitzt man den vorderen Theil des Rohrs zu stark, so verbrennt ein grosser Theil des gebildeten Acenaphtylens, erhitzt man den hintern Theil des Rohrs zu rasch, so geht leicht unzersetztes Acenaphten über. Bei gut geleiteter Operation erhält man gegen 90% der theoretischen Menge. Im Ganzen

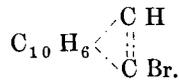
wurden 300—400 Gramm Acenaphtylen dargestellt. Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs stimmen ganz mit den von Behr und van Dorp gemachten Angaben. Acenaphtylen krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten Tafeln. Den Kohlenwasserstoff ganz weiss zu erhalten gelang bis jetzt niemals. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzin und zeichnet sich dadurch vor dem Acenaphten aus, das in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich ist. Acenaphtylen ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. In einem Schälchen im Exsiccator stehend, beschlagen sich die Wände desselben nach eintägigem Stehen mit einem dicken Anflug von Acenaphtylen. Acenaphten demselben Versuch ausgesetzt, verliert nicht an Gewicht. Acenaphtylen siedet ungefähr zwischen 265—275° unter theilweiser Zersetzung. Seine Moleculargrösse konnte durch die Dampfdichte nicht festgestellt werden, da es sich bei Schwefel-dampftemperatur unter Verkohlung und Rückbildung von Acenaphten zersetzte. Die Reinheit des Acenaphtylens wurde durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs und seiner in schönen gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden pikrinsauren Verbindung festgestellt. Die Formel der letzteren ist  $C_{12} H_8 \cdot C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ , sie schmilzt bei 201—202°. Dass dem Acenaphtylen die oben angeführte Constitution zukommt, ergibt sich aus der Oxydation. Oxydirt man mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man wie bei der Oxydation von Acenaphten Naphthalsäure. Hierbei wurde die interessante Thatsache beobachtet, dass diese Säure schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen in ihr Anhydrid übergeht. Bei einem eigens dazu angestellten Versuch gebrauchten 0.4 Grm. nur 1½ Tage. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zusammengebracht und erwärmt, geht Acenaphtylen in Acenaphten über:



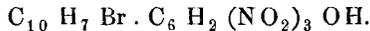
Acenaphtylenbromid. Acenaphtylen wurde in ätherischer Lösung mit Brom im Verhältniss der Molekulargewichte zusammengebracht. Die Farbe des Broms verschwindet und beim Verdunsten an der Luft hinterlässt der Aether einen krystallinischen röthlichen Rückstand. Durch Umkrystallisiren aus Benzin und absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in fast weissen Nadeln. Schmelzpunkt: 121—123°. Bei der Oxydation des Bromids mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man Naphthalsäure. Somit befinden sich die Bromatome nicht im Naphthalinkern, sondern in der Seitenkette. Die Constitution der Verbindung ist daher durch die



Acenaphtylenbromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. Dies geschieht schon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, so dass man beim Umkrystallisiren Wärme möglichst vermeiden muss. Schon beim Abdestilliren im Wasserbad, vollständiger bei Anwendung alkoholischen Kalis entsteht Monobromacenaphtylen nach der Gleichung:  $C_{12} H_8 Br_2 - Br H = C_{12} H_7 Br$ , Monobromacenaphtylen



Man erhält es als Oel beim Eingiessen in viel Wasser. Bei der Destillation für sich zersetzt es sich. Alkoholisch gesättigte Lösungen von Pikrinsäure geben mit ihm eine in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Doppelverbindung von der Zusammensetzung:



Vom Bromadditionsprodukt zwei Moleküle Bromwasserstoff zu entziehen gelingt nicht, selbst wenn man im zugeschmolzenen Rohr bei  $140^0$  mit alkoholischem Kali erwärmt. Man gelangt also nicht zu der

dem Tolan entsprechenden zweiten Verbindung  $C_{10} H_6 \begin{array}{c} \diagup C \\ \vdots \\ \vdots \\ \diagdown C \end{array}$  Viel-

mehr wird Acenaphten regenerirt, gerade wie bei dem Versuch von Graebe und Liebermann, die aus Bibromanthracen Anthracen zurückerhielten. Acenaphtylen nimmt nicht mehr als ein Molekül Brom

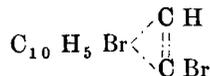
auf. Die Verbindung der  $\begin{array}{c} C H \\ \vdots \\ \vdots \\ C H \end{array}$  Gruppe wird also nicht gelöst wie

sich erwarten liess. Der Versuch dem Bromacenaphtylen noch ein Molekül Brom zuzuführen und die Verbindung  $C_{10} H_7 Br \cdot Br_2$  zu erzeugen, vorgenommen, ergab eine in schönen orangeröthen Blättern krystallisirende Verbindung. Sie besitzt nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern die Formel  $C_{12} H_8 Br_2$ . Sie ist also nach der Gleichung:



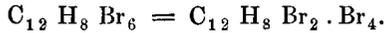
entstanden.

Es wurde constatirt, dass bei der Oxydation jedenfalls keine Naphtalsäure, dagegen wahrscheinlich gebromte Naphtalsäure entsteht. Dadurch wird die Verbindung constituirt:



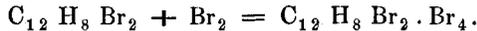
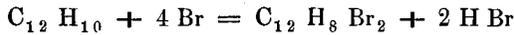
Schliesslich war es von Interesse zu untersuchen, ob Acenaphten durch Bromsubstitution dieselben Verbindungen liefern könnte, welche durch Addition von Brom zu Acenaphtylen entstehen. Deshalb wurde Acenaphten mit zwei Molekülen Brom in Schwefelkohlenstoff zu-

sammengebracht. Man erhält eine in schönen weissen Krystallen auftretende Verbindung von der Zusammensetzung:

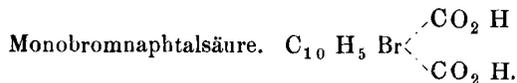
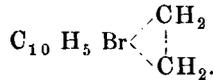


Diese Verbindung entsteht in ähnlicher Weise aus Acenaphten, wie das Bromanthracentetrabromid  $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{Br}_2 \cdot \text{Br}_4$  aus Anthracen (Graebe und Liebermann).

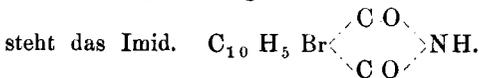
Die Entstehung des Bromacenaphtentetrabromids liesse sich daher durch folgende Gleichung erklären:



Es wurde desshalb Acenaphten mit einem Molekül Brom in Aether zusammengebracht, da bei dem vorigen Versuch, das zuerst gebildete Bibromacenaphten sich mit zwei Molekülen Brom verbindet. Unter Bromwasserstoffentwicklung entsteht einfach gebromtes Acenaphten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln. Schmelzpunkt  $52-53^\circ$ . Um zu entscheiden, wo das Brom in dieser Verbindung sich befinde, wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die erhaltene Säure ist Monobromnaphtalsäure. Das gebromte Acenaphten besitzt also die Constitution:



Die Säure krystallisirt aus Benzol in schönen weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei  $210^\circ$ . Beim Kochen mit Ammoniak ent-



Dasselbe sublimirt in gelben Säulen. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls über  $265^\circ$ . Die Bromnaphtalsäure bildet ebenfalls ein Anhydrid, das auch schon nach längerer Zeit im Vacuum entsteht. Sie verhält sich darin der Naphtalsäure analog. Der Eintritt des Broms verzögert indess hier die Anhydridbildung. Bei 0.5 Gramm brauchte man 14 Tage.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.