

0.2483 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.0526 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 765 mm).

C₇H₆O₅N₄. Ber. C 37.14, H 2.65, N 24.77.
Gef. » 36.82, » 2.80, » 24.59.

Umlagerung des Aldehyds durch Licht.

1 g Trinitrobenzaldehyd wurde in kaltem Benzol gelöst und im zugeschmolzenen Rohr drei Wochen dem Licht ausgesetzt. Es hatten sich 0.4 g eines bräunlichgelben Niederschlages ausgeschieden, durch Verdampfen des Benzols konnten noch 0.5 g des gleichen Körpers gewonnen werden. Die Verbindung ist in Ammoniak löslich und schmilzt bei 229° unter Zersetzung. Sie enthält nach der Analyse ein Molekül Benzol. Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Ciamician und Silber dürfte in ihr eine 2,6-Dinitro-2-nitroso-benzoesäure vorliegen, die durch intramolekulare Umlagerung entstanden ist:



0.1761 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 761 mm).

C₇H₃O₇N₃ + C₆H₆. Ber. C 48.90, H 2.82, N 13.16.
Gef. » 48.78, » 3.03, » 13.11.

191. Karl Dziewoński: Ueber Dekacyclen (Trinaphtylenbenzol), einen neuen hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphtylthiophen, einen rothen Thiokörper.

(Erste Mittheilung).

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau¹⁾,

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Die ersten Versuche zur Dehydrogenisirung von Acenaphten, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ wurden, im Jahre 1874 von A. Behr und A. van Dorp²⁾ gemacht, wobei ein neuer, um zwei Wasserstoffatome ärmerer Kohlenwasserstoff, Acenaphtylen, C₁₀H₆ $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ erhalten wurde. Gleich darauf bemühte sich M. Blumenthal³⁾, die beiden anderen Wasserstoff-

¹⁾ Vergl. Bull. international de l'Academie des Sciences de Cracovie Fevrier 1903.

²⁾ Ann. d. Chem. 172, 263. ³⁾ Diese Berichte 7, 1902 [1874].

atome der Seitengruppe des Acenaphtylens zu entziehen. Die Bemühungen dieses Forschers, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Acenaphtylendibromid mittels Erhitzen desselben mit alkoholischem

Kali das Aethinnaphtylen, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$, darzustellen, blieben erfolglos.

Seit jener Zeit findet man in der chemischen Literatur keine Angaben über eine erfolgreiche weitere Dehydrogenisirung des Acenaphtens.

Seit längerer Zeit habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um mit Hilfe verschiedener dehydrogenisierend wirkender Mittel dieses Ziel zu erreichen, wobei ich mir als interessante Aufgabe gestellt hatte, eine gleichzeitige Verknüpfung der seitlichen Kohlenstoffatome der Acenaphtylenreste, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$, zu verwirklichen. Es ist mir gelungen, zu diesem Ziel besonders schnell und zweckmässig durch Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten zu gelangen.

Die von mir am genannten Kohlenwasserstoff mittels Schwefel durchgeführte Einwirkung unterscheidet sich erheblich von ähnlichen, an verschiedenen anderen Kohlenwasserstoffen vorgenommenen Versuchen.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf Verbindungen, welche die Methen-(CH_2)-Gruppe enthalten, scheint in der Regel die Bildung von Thiophen oder dessen Homologen stattzufinden. So haben V. Meyer und Sandmeyer¹⁾ die Synthese des Thiophens durch Einwirkung von Schwefel auf Aethylen durchgeföhrt. Eine ähnliche Synthese des Thiophens ist von Volhard und Erdmann²⁾ bei der Reaction des Bernsteinsäureanhydrids mit Phosphortrisulfid erreicht worden.

Auch aromatische Thiophenabkömmlinge wurden auf demselben Wege dargestellt, wie z. B. Tetraphenylthiophen, das von Ziegler durch Einwirkung von Schwefel auf Phenyllessigsäure oder Desoxybenzoïn und von Baumann und Klett³⁾ durch Erhitzen von Stilben mit Schwefel erhalten wurde.

Andere Resultate wurden jedoch erhalten durch Einwirkung von Schwefel auf aromatische Kohlenwasserstoffe, welche eine Methen-(CH_2)-Seitengruppe enthalten, wie z. B. Diphenylmethan oder Fluoren. Bei den genannten Kohlenwasserstoffen übt Schwefel eine dehydrogenisierende Wirkung aus, und es wurden wasserstoffärmere, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2176 [1883].

²⁾ Diese Berichte 18, 454 [1885]. ³⁾ Diese Berichte 24, 3311 [1891].

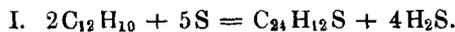
Bei der Einwirkung von Schwefel auf Diphenylmethan, die von J. H. Ziegler¹⁾ ausgeführt worden ist, wurden zwei Wasserstoffatome der Methengruppe des genannten Kohlenwasserstoffes mit gleichzeitiger Verknüpfung zweier Diphenylmethenreste unter Bildung von Tetraphenyläthen entzogen. Dieselben Resultate wurden auch beim Fluoren von Graebe und Mantz²⁾ erhalten, indem es ihnen gelungen ist, den rothen Kohlenwasserstoff Dibiphenyläthen durch Dehydrogenisation der Methen-Seitengruppe des Fluorens darzustellen.

In beiden erwähnten Fällen wurden keine Thio- bezw. Thiophen-Verbindungen beobachtet.

In der obengenannten Abhandlung Ziegler's über die Synthese des Tetraphenylthiophens wird jedoch vom Verfasser die Anschauung ausgesprochen, dass »die eigentliche Condensation erst durch Einwirkung des gebildeten Thioalkohols auf ein noch nicht vom Schwefel angegriffenes Molekül des Diphenylmethans vor sich geht«. — Bei meiner Reaction habe ich einen bis jetzt ganz neuen Fall beobachtet, da ich bei der Einwirkung vom Schwefel auf Acenaphten gleichzeitig neben einem hochmolekularen, wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff von der emp. Zusammensetzung $C_{36}H_{18}$ auch ein sehr interessantes rothes Schwefelsubstitutionsproduct von der emp. Formel $C_{24}H_{12}S$ erhalten habe. Wie später ausführlich begründet wird, ist die genannte Schwefelverbindung als ein Thiophenabkömmling zu betrachten. Sein Auftreten bei der genannten Reaction, neben hochmolekularem Kohlenwasserstoff, scheint ein interessantes Licht zu werfen auf die bis jetzt noch nicht genügend erklärte Frage des Verhaltens der eine CH_2 -Gruppe enthaltenden Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen derselben mit Schwefel.

Es wäre vielleicht zu gewagt, wenn ich schon an dieser Stelle behaupten würde, dass eben die Thiophenverbindung als ein Uebergangproduct, nicht als ein Nebenproduct aufzufassen sei; jedoch würden meine bisherigen Versuche eher für diese Möglichkeit sprechen, als sie ausschliessen. Ich hoffe, in der nächsten Mittheilung nach der definitiven Ausführung entsprechender Versuche etwas Näheres darüber berichten zu können.

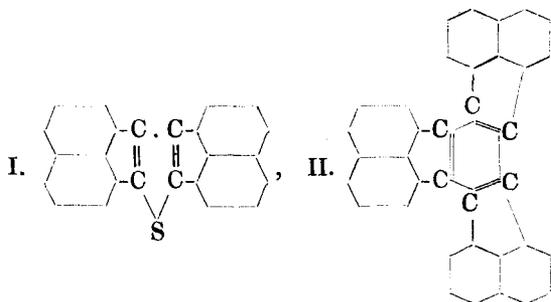
Die Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten erkläre ich auf Grund meiner bisherigen Ergebnisse in folgender Weise:



Auf Grund der weiter unten mitzutheilenden Resultate meiner gemeinschaftlich mit Hrn. P. Bachmann angestellten experimentellen Versuche bin ich gezwungen, für den Thiokörper die Formel eines

¹⁾ Diese Berichte 21, 779 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. 290, 246.

Dinaphtylthiophens (I), für den Kohlenwasserstoff diejenige eines Trinaphtylenbenzols (II) als die wahrscheinlichsten anzunehmen.



Zweckmässigkeitsgründe haben mich bestimmt, für den letzteren Körper noch den kürzeren Namen »Dekacyclen« vorzuschlagen, wodurch die Anwesenheit von zehn Ringen in dem Complex ange deutet werden soll.

Experimenteller Theil.

(Gemeinschaftlich mit Ern. Paul Bachmann.)

Darstellung von Dinaphtylthiophen und Trinaphtylenbenzol.

In einem Rundkolben von ungefähr einem halben Liter Inhalt werden 100 g Acenaphten mit 23 g fein zerriebenem Schwefel innig gemengt und langsam mit kleiner Flamme erhitzt. Bei 205° beginnt eine sehr starke Reaction, indem Schwefelwasserstoff entweicht und die geschmolzene Masse sich allmählich rothbraun färbt.

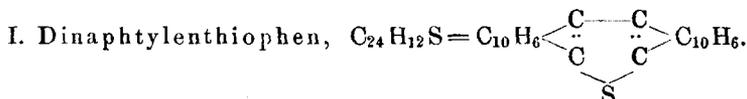
Gegen Ende der Reaction, am Abnehmen der Schwefelwasserstoffentwicklung erkennbar, erhitzt man die Schmelze noch einige Zeit bis auf 290–294°. Nachdem nun bei dieser Temperatur, welche jedoch nicht überstiegen werden darf (da sonst theilweise Verharzung eintritt) die Reaction nachgelassen hat, lässt man die Masse erkalten, um sie dann durch vier- bis fünf-maliges Ausziehen mit Alkohol von Acenaphten zu befreien.

Die rothbraune Substanz wird nun mehrere Male mit Benzol ausgekocht, bis sich dieses fast nicht mehr färbt; nach schwachem Abdampfen der Benzollösung erhält man durch Auskrystallisiren einen rothen Körper, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle aus Toluol rein, in Form prachtvoller rother Nadeln, bekommt.

Im Rundkolben bleibt jetzt noch ein gelblicher, krystallinischer Rückstand, den man zunächst mit Toluol einmal auslaugt, um ihn von etwa zurückgebliebenen rothen Körpern zu befreien; zur besseren

Reinigung laugt man ihn noch einmal mit Xylol aus, in welchem der gelbe Körper jedoch etwas löslich ist, krystallisirt ihn endlich unter Zufügung von wenig Thierkohle aus Cumol um und erhält so einen gelben, goldglänzenden Körper, der aus ganz kleinen Nadelchen besteht.

Aus Anilin, oder besser aus Nitrobenzol, wird der Körper in Form von schönen, grossen, stark goldglänzenden, gelben Nadeln erhalten.



Der rothe Körper, den wir zuerst durch Extraction der Schmelze mit Benzol und Umkrystallisiren aus Toluol erhalten haben, ist schwefelhaltig. Er ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich löslich in siedendem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in siedendem Benzol, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen, sehr leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol; aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt er in langen, prächtig rothen, seidenglänzenden Nadeln. Der Körper schmilzt bei 278° , bei höherer Temperatur sublimirt er in rothen Nadeln.

Er löst sich ferner in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auf. Brom scheint auf ihn nicht addirend, sondern substituierend einzuwirken, da wir bei bisherigen Versuchen immer nur Substitutionsproducte erhalten haben. Dieselben gehen bei der nachherigen Oxydation mittels des Chromsäuregemisches in Bromnaphthalensäure über.

Die Analyse des Dinaphtylenthiophans gab uns folgende Resultate:

0.1832 g Sbst.: 0.5826 g CO_2 , 0.0588 g H_2O . — 0.1850 g Sbst.: 0.5868 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.2352 g Sbst.: 0.7486 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.1984 g Sbst.: 0.142 g $BaSO_4$. — 0.2166 g Sbst.: 0.1558 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{12}S$. Ber. C 86.75, H 3.61, S 9.64.
Gef. » 86.58, 86.50, 86.80, » 3.56, 3.67, 3.53, » 9.82, 9.85.

Die Molekulargrösse dieses Körpers haben wir nach der Siedepunkterhöhungsmethode im Beckmann'schen Siedeapparat unter Anwendung von Anilin als Lösungsmittel bestimmt und hierbei nachstehende Resultate erhalten:

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz in pCt.	Siedepunkterhöhung	Molekulargrösse	
				Gef.	Ber.
19.992	0.313	1.565	0.150 ⁰	336	332
20.6848	0.4795	2.318	0.223 ⁰	334	»
19.7682	0.5045	2.550	0.238 ⁰	345	»

Pikrat, $C_{24}H_{12}S \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. 4 g Dinaphtylenthiofen, gelöst in Schwefelkohlenstoff, mischt man mit einer Lösung von 3 g Pikrinsäure in Chloroform. Es scheidet sich ein rother Niederschlag aus, der, aus Chloroform umkrystallisirt, einen carminrothen Körper in Form kleiner Nadeln giebt. Dieses Pikrat schmilzt bei 250° .

0.1988 g Sbst.: 18.4 ccm N (9° , 709.9 mm). — 0.2241 g Sbst.: 21.4 ccm N (10° , 710.2 mm) — 0.2368 g Sbst.: 22.2 ccm N (9° , 713 mm).

$C_{24}H_{12}S \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 7.48.

$C_{24}H_{12}S \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 10.60. Gef. N 10.41, 10.69, 10.48.

Die Ergebnisse der Zerlegung des Pikrats mit Ammoniak haben uns dieses molekulare Verhältniss von zwei Molekülen Pikrinsäure zu einem Mol. Dinaphtylenthiofen in der Pikratverbindung bestätigt.

0.4746 g Sbst.: 0.201 g Dinaphtylenthiofen, 0.293 g Ammoniumpikrat.

$C_{24}H_{12}S \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Ber. $C_{24}H_{12}S$ 42.02, $C_6H_3N_3O_7$ 57.98.
Gef. » 42.37, » 58.27.

Naphtalsäureanhydrid, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$.

Durch Oxydation des Dinaphtylenthiofens mittels Chromsäuregemisch erhielten wir Naphtalsäureanhydrid.

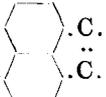
Auf 4 g Dinaphtylenthiofen, suspendirt in 200 g kochendem Eisessig, lässt man tropfenweise eine Lösung von Chromsäure in Eisessig (60 g Chromsäure, 40 g Eisessig und 60 g Wasser) einwirken, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Nun lässt man erkalten, fügt einen grossen Ueberschuss von Wasser hinzu und filtrirt nach ungefähr 12 Stunden den entstandenen gelblichen Niederschlag ab. Diesen krystallisirt man unter Zusatz von Thierkohle aus Eisessig um und erhält so lange, seideglänzende, weisse Nadeln. Der Körper schmilzt bei 266° . Er enthält keinen Schwefel; löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, zeigt er blaue Fluorescenz. Er ist löslich in Alkalien. Aus diesen Eigenschaften, sowie auch aus den Resultaten der Analyse folgt, dass das Oxydationsproduct nichts anderes als Naphtalsäureanhydrid ist.

0.1916 g Sbst.: 0.5108 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

$C_{10}H_6O_3$. Ber. C 72.73, H 3.03.

Gef. » 72.70, » 3.27.

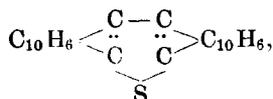
Was die Constitutionsformel des ersteren Productes der Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten anbelangt, so sehen wir aus den Resultaten der Analysen, aus den Bestimmungen der Molekülgrösse, sowie endlich aus dem Oxydationsresultate mittels Chromsäure,

dass unser Körper zwei Acenaphtylenreste, , durch Schwefel

verbunden, enthält. Vier Kohlenstoffatome der beiden Acenaphtylen-

reste verbinden sich mit Schwefel ohne Zweifel in dem Sinne, dass dadurch ein Thiophenring gebildet wird.

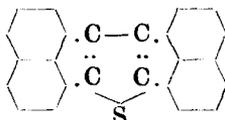
Das Verhalten des rothen Thiokörpers bei den Bromirungsversuchen, die uns bis jetzt ausschliesslich nur Substitutionsproducte geliefert haben, deutet auch darauf hin, dass die besprochene Verbindung der Thiophenreihe angehört. Sie soll daher als Dinaphtylthiophen,



bezeichnet werden.

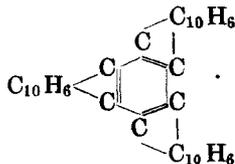
Wie oben angegeben wurde, stellt das Dinaphtylthiophen ein prächtig rothgefärbtes Product vor. Dieser chromogene Charakter des genannten Thiophenabkömmlings zeichnet ihn von den anderen bekannten Thiophenhomologen, die farblos sind, aus; in Berücksichtigung der Thatsache, dass an den Thiophenring des Dinaphtylthiophens noch sechs andere Kohlenstoffringe angeschlossen sind, scheint diese chromogene Eigenschaft beim Dinaphtylthiophen sich leicht erklären zu lassen.

Unter Berufung auf die Theorie Graebe's¹⁾ über die Färbung der Kohlenwasserstoffe mit der Chromophorgruppe $>\text{C}:\text{C}<$, die geschlossene grössere Kohlenstoffcomplexe mit einander verbindet, könnte man auch das durch Schwefel geschlossene System



als farbgebend gelten lassen.

II. Trinaphtylenbenzol (Dekacyclen), $\text{C}_{36}\text{H}_{14}$.



Wie oben angegeben wurde, erhielten wir beim Schmelzen von Acenaphten mit Schwefel einen zweiten Körper, der nach vollständigem Auslaugen des rothen Thiokörpers als krystallinischer, dunkelgelber, goldglänzender Rückstand hinterbleibt (ungefähr 20 pCt. Ausbeute). Bei stärkerem Erhitzen der Schmelze fällt die Ausbeute

¹⁾ Diese Berichte 25, 3146 [1892].

geringer aus, und das erhaltene Product ist schmierig und schwer zu reinigen. Beim genauen Einhalten der Temperaturgrenzen und richtiger Behandlung darf keine Verharzung stattfinden, und der gelbe Körper muss nach Auslaugen des rothen fast rein zurückbleiben. Diesen Rückstand haben wir, wie auf S. 965 angegeben, gereinigt.

Verdünnte Lösungen dieses Körpers zeigen neben ihrer gelben Farbe eine schöne, grüne Fluorescenz.

Der gelbe Körper ist unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig; er löst sich in Spuren in siedendem Benzol und Toluol, wenig in siedendem Phenol, Pyridiu, Xylol; ziemlich in siedendem Diphenylamin, *o*-Toluidin, Aethylenbromid, Cumol; leicht in siedendem Anilin, und zwar im Verhältniss von 3 g auf 100 g; er ist ziemlich löslich in geschmolzenem Naphtalin und kaltem Nitrobenzol, sehr leicht in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln in der Kochhitze.

In kalter Schwefelsäure ist unser Kohlenwasserstoff unlöslich, wodurch er sich vom Picen, dem höchstschmelzenden bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoff, unterscheidet. Sein Löslichkeitsvermögen ist im Allgemeinen viel geringer als jenes des Picens.

Sein Schmelzpunkt liegt höher als der des Picens und zwar bei 387° (bestimmt in Kaliumnitrat). (Schmelzpunkt des Picens = 350° uncorr.¹⁾).

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff substituierend; bei jedem Bromirungsversuch entwickeln sich Bromwasserstoffdämpfe. Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

0.1955 g Sbst.: 0.687 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.6134 g CO₂, 0.065 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 0.6057 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.2122 g Sbst.: 0.7471 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

(C₁₂H₆)_n. Ber. C 96.00,

H 4.00.

Gef. » 95.82, 96.14, 95.81, 96.01, » 4.10, 4.15, 4.13, 3.97.

Um über die Molekulargröße des Körpers zu entscheiden, wurden ebullioskopische Bestimmungen in Anilin und Nitrobenzol als Lösungsmittel ausgeführt.

I. mit Anilin:

g Lösungsmittel	g Substanz	Substanz in pCt.	Siedepunkt-erhöhung	Molekulargewicht Gef.	Ber.
23.9194	0.3756	1.57	0.113°	447	} 450
24.3901	0.4024	1.65	0.115°	461	
24.4230	0.3172	1.29	0.090°	464	
18.6674	0.3924	2.10	0.143°	473	

¹⁾ E. Bamberger und Chattaway, Ann. d. Chem. 284, 61.

II. mit Nitrobenzol.¹⁾

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz		Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht	
		auf 100 g Lösungsmittel	Lösungsmittel		Gef.	Ber.
24.8076	0.6710	2.71		0.310°	438	} 450
»	0.2100	0.85		0.035°	448	
»	0.4160	1.67		0.180°	464	
26.0950	0.5448	2.08		0.230°	453	
24.3964	0.3026	1.24		0.135°	460	

Nach den Resultaten der Bestimmungen des Molekulargewichts unterliegt es keinem Zweifel, dass unserem Kohlenwasserstoff die Molekulargrösse $(C_{11}H_6)_3 = 450$ zukommen muss; die anderen in Betracht kommenden Formeln $(C_{12}H_6)_2 = 300$ und $(C_{12}H_6)_4 = 600$ sind demnach ausgeschlossen. Dieselbe Zahl der Molekulargrösse wurde an dem Pikrat des Kohlenwasserstoffes durch Analyse und Spaltung bekräftigt.

Pikrat des Trinaphtylenbenzols, $C_{36}H_{18}.C_6H_3N_3O_7$. Einer heissen Lösung von 4 g Substanz in Aethylenbromid fügt man Pikrinsäure in einem grösseren Ueberschuss zu; beim Erkalten entsteht ein violetter, krystallinischer Körper, der von der Mutterlauge durch Absaugen befreit werden muss. Es wird sodann mittels möglichst kleiner Menge Aether nachgewaschen. Bei Anwendung von grösseren Mengen von Aether wird das Pikrat spontan zerlegt, was darauf hindeutet, dass die Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Pikrinsäure recht unbeständig ist. Das Pikrat schmilzt bei 295—296° unter Zersetzung.

0.239 g Sbst.: 13.4 ccm N (8.5°, 708.2 mm). — 0.2026 g Sbst.: 11.4 ccm N (7.5°, 709.5 mm). — 0.2078 g Sbst.: 11.6 ccm N (8.5°, 710 mm).

$C_{36}H_{18}.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 6.18. Gef. N 6.30, 6.36, 6.29.

0.5186 g Sbst. gaben bei der Zerlegung mit Ammoniak 0.3439 g Kohlenwasserstoff, 0.191 g Ammoniumpikrat.

$C_{36}H_{18}.C_6H_3N_3O_7$. Ber. $C_{36}H_{18}$ 66.28, Pikrinsäure 33.72.
Gef. » 66.31, » 34.28.

Unsere bisherigen Versuche, den Kohlenwasserstoff mittels Kaliumpermanganat, Chromsäure und verdünnter Salpetersäure zu oxydiren,

¹⁾ Die molekulare Siedepunkterhöhung für Nitrobenzol haben wir auf Grund zahlreicher Versuche, die in der nachstehenden Abhandlung zur Veröffentlichung kommen, zu 50.1° für 100 g Nitrobenzol gefunden. Diese Constante weicht von der von Hrn. H. Biltz ermittelten (46°) etwas ab.

Die bezügliche Arbeit (Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 425) war uns zur Zeit unserer Untersuchungen unbekannt.

haben bis jetzt wenig Erfolg gehabt. Der Kohlenwasserstoff scheint ein ausserordentlich schwer zu oxydierender Körper zu sein.

Die angegebenen bisherigen Versuche und die Charakteristik des Kohlenwasserstoffes beweisen genügend, dass der gelbe Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{18}$ eine Verbindung der drei Acenaphtylenreste $(C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix})$ darstellt.

Dem bei der Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten entstandenen Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{18}$ muss also als die wahrscheinlichste und annehmbarste Formel diejenige des Trinaphtylenbenzols zukommen.

Zum Schluss möchte ich mir an dieser Stelle das weitere Studium der hier beschriebenen Verbindungen, wie auch das Recht des weiteren Arbeitens über die Frage der Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten und manche andere Kohlenwasserstoffe, die Methenseitengruppen enthalten, vorbehalten. Bei weiteren Arbeiten wird besonders auf solche Versuche Gewicht gelegt werden, welche die wahrscheinliche Ueberführung des Dinaphtylthiophens mittels Erhitzen derselben mit Acenaphtylen in Dekacyclen (Trinaphtylenbenzol) bezwecken. Im Allgemeinen wird es mein Bemühen sein, einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Thiophenring und dem des Benzols, die Ueberführung des einen in den anderen, auf entsprechendem Wege aufzufinden.

Freiburg (Schweiz), II. chemisches Universitätslaboratorium.

192. P. Bachmann und K. Dziewoński: Ueber die molekulare Siedepunktserhöhung von Nitrobenzol.

(Eingegangen am 9. März 1903).

In der voranstehenden Mittheilung über die Synthese eines neuen hochmolekularen Kohlenwasserstoffes (Dekacyclen) wurde angegeben, dass die Bestimmung der Molekulargrösse dieses, in fast allen Lösungsmitteln von bekannter molekularer Siedepunktserhöhung unlöslichen Körpers uns zur Bestimmung der Letzteren für Nitrobenzol, in welchem unser Kohlenwasserstoff sehr gut löslich war, veranlasst hat. Die molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols wurde schon vor einigen Jahren von H. Biltz¹⁾ bestimmt. Seine diesbezügliche Arbeit

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 19, 425.