

mit den für Methan berechneten völlig übereinstimmen. Das Gas war **lufthaltig**; das Verhältniss des gebildeten Kohlensäure- zum Wasserdampf-Volumen war jedoch das Geforderte von 1:2.

Angewandtes Gas: 10.3 ccm.

Contraction nach der Explosion: 15.9 ccm.

Contraction nach der Absorbirung der Kohlensäure: 7.9 ccm.

Die wässrige Lösung des ursprünglichen Kolbeninhaltes, aus welchem das Methan durch Erwärmen ausgetrieben worden war, besass saure Reaction. Sie wurde mit kohlensaurem Calcium abgesättigt und nach dem Abtreiben des darin gelösten, unverändert gebliebenen Acetons auf Calciumsalz, wovon schliesslich 3.5 g erhalten wurden, verarbeitet. Aus dem Calciumsalz wurde das Silbersalz dargestellt und dieses zur Analyse verwandt.

$C_2H_3O_2Ag$ . Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.34.

Sowohl die erste wie die letzte Fraction des Silbersalzes besass die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Diese elegante Hydrolyse des Acetons ladet natürlich zu weiteren Versuchen ein: wir gedenken, dieselbe auf andere Ketone der fetten Reihe, auf aromatische und cyclische Ketone auszudehnen, ebenso Ketonsäuren, Aldehyde und Chinone in Prüfung zu nehmen.

Hrn. Dr. Luigi Mascarelli, der uns bei Ausführung der Analysen auf's beste unterstützte, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bologna, im April 1903.

## 287. Paul Rehländer: Ueber das Binaphtylenthiophen und Trinaphtylenbenzol.

(Eingegangen am 8. April 1903.)

Im 5. Heft<sup>1)</sup> dieses Jahrgangs der Berichte ist eine Arbeit von K. Dziewoński erschienen mit dem Titel: Ueber Dekacyclen (Trinaphtylenbenzol), einen neuen, hochmolekularen, aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphtylenthiophen, einen rothen Thiokörper. Die Resultate dieser Arbeit sind in allen wesentlichen Punkten dieselben, welche ich vor 10 Jahren veröffentlichte, im 2. Theil meiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1893, A. W. Schade's Buchdruckerei) »Ueber das Binaphtylenthiophen und Trinaphtylenbenzol«. Die Dissertation enthält dieselben neuen Körper, dieselben Darstellungsmethoden und Constitutions-Formeln, wie die jetzt von Dziewoński veröffent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 962 [1903].

lichte Arbeit. Nur den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes (387°) konnte ich nicht genau bestimmen, da mir damals kein geeignetes Thermometer zur Verfügung stand; ich gab ihn als über 360° liegend an.

Der erste Theil der obigen Dissertation wurde in diesen Berichten 27, S 2154 abgedruckt, den 2. Theil dachte ich vor dem Abdruck noch etwas weiter auszuführen, bin aber, seit acht Jahren in der Technik beschäftigt, bisher nicht dazu gekommen. Ich lasse ihn jetzt im Auszuge abdrucken, um mir die Priorität bezüglich der dort beschriebenen Körper und Methoden zu sichern, und um den Fachgenossen eine Vergleichung beider Arbeiten zu ermöglichen.

### Binaphtylenthiophen, $C_{24}H_{12}S$ .

31 g Acenaphten und 16 g Schwefel werden in einem kleinen Kolben mit weitem Luftkühlrohr auf 190–200° erhitzt, am besten in einem mit Nitrobenzol gefüllten Luftbade. Nachdem die ganze Masse geschmolzen ist, beginnt eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung, die nach Verlauf von etwa fünf Stunden sehr abnimmt. Nun lässt man das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct erkalten und zieht es dann zur Entfernung des unveränderten Acenaphtens mit der fünf-fachen Menge käuflichen Xylols auf dem Wasserbade aus. Der abgeseugte Rückstand wird mit 20 Theilen Xylol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt; das Ungelöste, ein schmutzig-gelbes Pulver, enthält Trinaphtylenbenzol. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten ziemlich reines Binaphtylenthiophen vom Schmp. 270–272° aus; unter dem Mikroskop erkennt man derbe, tiefrothe Spiesse, zwischen denen sich hin und wieder gelbe Nadeln von Trinaphtylenbenzol finden. Um reines Binaphtylenthiophen zu erhalten, muss man entweder noch zweimal aus 15 Theilen Xylol krystallisiren, oder man erhitzt das trockne Gemisch, wobei das Binaphtylenthiophen in kleinen, zinnoberrothen Nadelchen sublimirt. Die Sublimation wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man die Substanz auf eine flache Schale bringt, darüber einen niedrigen Glasdreifuss stellt, auf diesen ein Uhrglas legt, und das Ganze, von einem Becherglase überdeckt, auf einem Sandbade bis zum Schmelzen der Substanz erhitzt; bei dieser Anordnung kann das einmal Sublimirte nicht wieder in die Hauptmasse zurückfallen.

Das reine Binaphtylenthiophen schmolz bei 275–276° (uncorr.); bei seiner Analyse gaben:

0.1590 g Sbst.: 0.5048 g  $CO_2$ , 0.0542 g  $H_2O$ . — 0.2154 g Sbst.: 0.6844 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ . — 0.0713 g Sbst.: 0.0485 g  $BaSO_4$ .

$C_{24}H_{12}S$ . Ber. C 86.8, H 3.6, S 9.6.  
Gef. » 86.6, 86.7, » 3.8, 3.9, » 9.3.

Der Körper ist in Wasser nicht, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, etwas besser in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Toluol, Xylol, Anilin und Nitrobenzol.

Das Binaphtylthiophen kann mit 33-procentiger Kalilauge gekocht werden, ohne dass sich Schwefelkalium nachweisen lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine violette Lösung, deren Färbung später in Braun übergeht; in rauchender Schwefelsäure löst es sich sofort mit brauner Farbe. Brom gab Additionsproducte, die indessen bisher nicht rein dargestellt werden konnten.

Die Reduction des Binaphtylthiophens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160—170° lieferte geringe Mengen einer schwefelfreien Substanz, die eine bei 214—216° schmelzende Pikrinsäureverbindung gab.

#### Oxydation.

1 g Binaphtylthiophen wurde mit 10 g Natriumbichromat und 100 ccm Eisessig 24 Stdn. im Sieden erhalten. Es hatten sich 0.6 g Naphthalsäureanhydrid gebildet, welches, aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, bei 269° (uncorr.) schmolz, während der corrigirte Schmelzpunkt der reinen Substanz nach Graebe <sup>1)</sup> 274° ist.

Binaphtylthiophen-pikrinsäure,  $C_{24}H_{12}S \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .

Bringt man Lösungen von Binaphtylthiophen und Pikrinsäure in Schwefelkohlenstoff zusammen, so fallen sofort rothbraune Nadeln von Binaphtylthiophenpikrinsäure aus. Da die Analyse der abfiltrirten Krystalle wider Erwarten auf eine Verbindung von zwei Molekülen Pikrinsäure auf ein Molekül Binaphtylthiophen stimmte, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass auf ein Molekül Binaphtylthiophen ein Molekül Pikrinsäure vorhanden war. Trotzdem wurde auch in diesem Falle dieselbe Verbindung erhalten. Sie wurde nach starkem Absaugen und Trocknen direct analysirt, da sie beim Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff zerlegt wird; angesichts der sehr verdünnten Lösungen (0.75 g Binaphtylthiophen und 0.5 g Pikrinsäure auf je 500 ccm Schwefelkohlenstoff) können, trotzdem das Auswaschen unterbleiben musste, keine erheblichen Mengen der Ausgangssubstanzen beigemischt gewesen sein.

0.2180 g Sbst.: 19.8 ccm N (24°, 755 mm). — 0.2312 g Sbst.: 21.8 ccm N (29°, 756 mm). — 0.1055 g Sbst.: 0.0315 g SO<sub>4</sub>.

$C_{24}H_{12}S[C_6H_2(OH)(NO_2)_3]_2$ . Ber. N 10.6, S 4.1.  
Gef. » 10.1, 10.2, » 4.1.

<sup>1)</sup> Graebe, diese Berichte 25, 654 [1892].

Die Verbindung ist sehr unbeständig, von heissem Wasser wird sie sofort in ihre Bestandtheile gespalten; beim Erhitzen für sich verändert sich ihre braune Farbe bei etwa  $120^{\circ}$  in schmutzig gelb; der bei  $245^{\circ}$  beobachtete Schmelzpunkt ist daher wahrscheinlich der durch die Pikrinsäurebeimischung erniedrigte Schmelzpunkt des Binaphtylen-thiophens.

#### Trinaphtylenbenzol, $C_{36}H_{18}$ .

Den bei der Darstellung des Binaphtylenthiofens verbleibenden Rückstand kocht man noch zweimal mit 20 Theilen Xylol aus. Man erhält ein grünlich gelbes Pulver, welches, aus der 50<sup>0</sup>-fachen Menge siedenden Xylols umkrystallisirt, haarfeine, lebhaft goldgelb gefärbte Nadelchen liefert, deren Analyse auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{2n}H_n$  stimmte.

0.2000 g Sbst.: 0.7026 g  $CO_2$ , 0.0768 g  $H_2O$ . — 0,1822 g Sbst.: 0.6406 g  $CO_2$ , 0.0688 g  $H_2O$ .

$C_{2n}H_n$ . Ber. C 96.0, H 4.0.

Gef. » 95.8, 95.9, » 4.3, 4.2.

Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt oberhalb  $300^{\circ}$ . Es wurde versucht, denselben farblos zu erhalten; indessen wurde durch Umkrystallisiren, ähnlich wie es Graebe beim Dibiphenyl-äthen<sup>1)</sup> fand, die Farbe nicht geschwächt; beim directen Vergleich eines einmal umkrystallisirten mit einem viermal umkrystallisirten Product liess sich kein Unterschied finden.

Die Lösungsverhältnisse des Körpers sind denen des Binaphtylenthiofens ähnlich; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich, in geringem Maasse löst er sich in Schwefelkohlenstoff (1 : 2000), in siedendem Xylol (1 : 500), Anilin, Nitrobenzol und Amylbenzoat mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz: Concentrirte Schwefelsäure greift den Körper in der Kälte nicht an: rauchende Schwefelsäure löst ihn mit dunkler, braungrüner Farbe. In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom versetzt, bildet er dunkel gefärbte Additionsproducte, welche auf dem Wasserbade unter Gelbfärbung einen Theil ihres Broms verlieren.

#### Oxydation.

0.5 g Trinaphtylenbenzol wurden mit 5 g Natriumbichromat und 50 cem Eisessig im Oelbade zum Sieden erhitzt. Der Körper blieb trotz anderthalbtägigen Kochens anscheinend völlig unverändert; es liess sich weder eine Säure, noch ein Keton nachweisen, dagegen löste sich der Rückstand in siedendem Amylbenzoat klar auf, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3147 [1892].

diese Lösung schied beim Erkalten die charakteristischen Nadelchen von Trinaphtylenbenzol aus. Der Grund für die Beständigkeit des Körpers dürfte nicht in seiner Unlöslichkeit liegen, da Binaphtylenthiophen bei ungefähr gleichen Lösungsverhältnissen schon in 24 Stunden fast vollständig oxydirt war.

Trinaphtylenbenzol-pikrinsäure,  $C_{36}H_{18} \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ .

Man gewinnt diese Verbindung am bequemsten, wenn man äquivalente Mengen zweier kalt gesättigten Lösungen von Trinaphtylenbenzol und Pikrinsäure in Schwefelkohlenstoff vermischt, 24 Stunden stehen lässt, die meist fest an der Gefäßwand sitzenden, dunkel-violetten Krystalle sammelt und gut absaugt; Auswaschen ist nicht angängig, da auch diese Substanz, wie die Binaphtylenthiophenpikrinsäure, sich mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zersetzt. Wie die Beobachtung unter dem Mikroskop zeigt, sind indessen hierbei Spuren der Ausgangssubstanzen beigemischt. Um Letzteres zu vermeiden, wurden 0.5 g Trinaphtylenbenzol in einem Liter Schwefelkohlenstoff kalt gelöst, ebenso 0.5 g Pikrinsäure in der gleichen Menge; die filtrirten Lösungen wurden je mit einem halben Liter Schwefelkohlenstoff verdünnt und darauf mit einander vermischt; nach 24stündigem Stehen konnten 0.1 g Trinaphtylenbenzolkpikrinsäure gewonnen werden.

0.1760 g Sbst.: 0.4778 g  $CO_2$ , 0.0546 g  $H_2O$ . — 0.0996 g Sbst.: 0.270 g  $CO_2$ , 0.0326 g  $H_2O$ . — 0.0804 g Sbst.: 4.6 ccm N (30°, 754 mm).

$C_{36}H_{18} \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . Ber. C 74.2, H 3.1, N 6.2.  
Gef. » 74.0, 73.9, » 3.4, 3.6, » 6.2.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, gegen 300°, ist ebenso wie bei der Binaphtylenthiophenpikrinsäure wahrscheinlich nichts anderes als der durch Beimischung von Pikrinsäure erniedrigte Schmelzpunkt des Trinaphtylenbenzols.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitätslaboratorium im Anfang des Jahres 1893 begonnen und im Sommersemester desselben Jahres zu Ende geführt.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.