

kaum darauf hinzuweisen, dass die Resultate der Elementaranalyse seines ersten Versuches, selbst wenn man überhaupt der Elementaranalyse Werth beilegen wollte, auch schon einen 10 pCt. überschreitenden Gehalt an Diglycerid zulassen.

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

(Zweite Mittheilung.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau¹⁾.]

(Eingegangen am 19. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Nach der Veröffentlichung meiner ersten Arbeit²⁾ über die Einwirkung von Schwefel auf Acenaphten theilte Hr. P. Rehländer³⁾ mit, dass er dasselbe Thema mit nahezu den gleichen Resultaten bearbeitet und als zweiten Theil seiner Inaugural-Dissertation veröffentlicht habe. Den ersten Theil seiner Dissertation, »Ueber einige Azine der Anissäurereihe«, der mit dem Thema des zweiten Theiles in gar keiner Beziehung steht, hat Hr. Rehländer in diesen Berichten⁴⁾ abdrucken lassen; über den zweiten Theil ist aber weder in irgend einer Zeitschrift, noch in einem Nachschlagewerk auch nur die geringste Andeutung zu finden. Unter diesen Umständen werden die Fachgenossen es ebenso erklärlich wie verzeihlich finden, dass mir die Dissertation des Hrn. Rehländer unbekannt geblieben ist.

Derivate des Dinaphtylthiophens und des Dekacyclens.

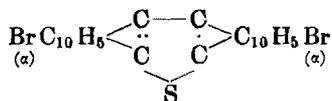
Die nachstehende Mittheilung behandelt die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf Dinaphtylthiophen und Dekacyclen. Bei der Oxydation wurden die erhaltenen Brom- und Nitro-Derivate des Dinaphtylthiophens in die entsprechenden Substitutionsproducte der Naphtalsäure übergeführt und mit den kürzlich von Graebe⁵⁾ gründlich untersuchten α -Brom- und α -Nitro-Verbindungen der Naphtalsäure identificirt. Daraus folgt, dass die genannten Substitutions-

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

²⁾ Diese Berichte 36, 962 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 1583 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2154 [1894].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 327, 77 [1903], Februar.

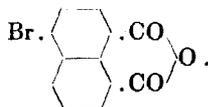
α - α -Dibrom-dinaphtylthiophen,

Das ungelöst gebliebene Dibromdinaphtylthiophen wird aus Nitrobenzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, und so in Form von prächtig glänzenden, carminrothen Nadelchen erhalten. Schmp. 362—363°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.1412 g Sbst.: 0.1080 g AgBr. — 0.1875 g Sbst.: 0.1426 g AgBr. — 0.2058 g Sbst.: 0.0992 g BaSO₄.

C₂₄H₁₀SBr₂. Ber. Br 32.65, S 6.53.
Gef. » 32.55, 32.36, » 6.62.

Monobrom-naphtalsäureanhydrid,



Durch Chromsäure werden sowohl das Monobromdinaphtylthiophen wie auch das Dibromdinaphtylthiophen zu α -Bromnaphtalsäureanhydrid oxydirt.

Die essigsäure Lösung von Chromsäure (30 g Chromsäure, 40 g Eisessig und 60 g Wasser) wird tropfenweise zu 5 g Monobrom- bezw. Dibrom-Dinaphtylthiophen, suspendirt in 200 ccm siedendem Eisessig, gefügt, bis die Substanz vollständig in Lösung gegangen ist. Man lässt erkalten, fügt einen grossen Ueberschuss von Wasser zu, filtrirt den entstandenen gelblichen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle um. Kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Analysen stimmen auf ein Monobromnaphtalsäureanhydrid:

0.167 g Sbst.: 0.1142 g AgBr. — 0.1408 g Sbst.: 0.0965 g AgBr. — 0.1802 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.192 g Sbst.: 0.3667 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₁₂H₅BrO₃. Ber. Br 28.98, C 51.98, H 1.80.
Gef. » 29.10, 29.18, » 52.27, 52.08, » 2.00, 1.89.

Derselbe Körper wurde von M. Blumenthal¹⁾ durch Oxydation von Bromacenaphten erhalten, aber unrichtigerweise als Bromnaphtalsäure angesehen. Wir haben die gleiche Verbindung auch nach der Methode von Blumenthal dargestellt und analysirt, wobei wir die gleichen, dem Anhydrid entsprechenden Zahlen erhielten, wie oben.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1095 [1874].

0.2080 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0355 g H₂O.

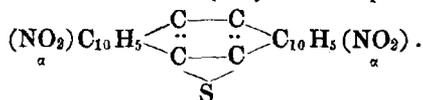
C₁₂H₅BrO₃. Ber. C 51.98, H 1.80, Br 28.98.

Gef. » 51.89, » 1.89, » —

C₁₂H₇BrO₄. Ber. » 48.51, » 2.37, » 27.11.

Neuerdings ist es Graebe und Gainsbourg¹⁾ gelungen, die α -Stellung des Bromatoms im vorliegenden Bromnaphthalsäureanhydrid zu beweisen. Da unsere beiden Bromproducte aus dem Dinaphthylthiophen in fast quantitativer Ausbeute nur ein einziges, und zwar das 4-Bromnaphthalsäureanhydrid liefern, muss man ihnen die oben in den Ueberschriften angegebenen Formeln zuschreiben. Selbstverständlich kann man auf diesem Wege nicht entscheiden, ob die Bromatome die Stellung 4 oder 5 einnehmen, da in beiden Fällen durch Oxydation dieselbe α -Bromnaphthalsäure entstehen müsste.

α - α -Dinitro-dinaphthylthiophen,



(In Gemeinschaft mit Hrn. Eligio Dotta).

Lässt man rothe, rauchende Salpetersäure auf Dinaphthylthiophen einwirken, so erhält man ein Gemisch gelber, schwer krystallisirender Nitrokörper; dagegen führt die Anwendung von abgeblasener, concentrirter Salpetersäure zu einem fast reinen, krystallinischen Dinitroderivat. Ein Mononitroproduct zu fassen, ist uns bisher nicht gelungen.

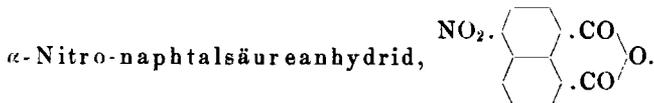
3.5 g Dinaphthylthiophen werden in kleinen Mengen allmählich in 15 g gut gekühlte (bis -5°), concentrirte, abgeblasene Salpetersäure eingetragen. Nach vollendeter Reaction giesst man die Lösung des Nitroproductes in eine grössere, mit Eis gekühlte Menge Wasser, wobei sofort ein blauvioletter, krystallinischer Niederschlag entsteht. Wird derselbe aus Nitrobenzol umkrystallisirt, so scheidet er sich in grau-violetten, kleinen Nadelchen aus. Sie lösen sich sehr wenig in Xylol, Cumol, ziemlich reichlich in Nitrobenzol und Naphtalin. Beim Erwärmen schmilzt der Nitrokörper nicht; stark erhitzt, sublimirt er unter theilweiser Zersetzung.

0.2010 g Sbst.: 11.5 ccm N (21° , 712.4 mm). — 0.2023 g Sbst.: 12.6 ccm N (23° , 713.7 mm).

C₂₄H₁₀S(NO₂)₂. Ber. N 6.63. Gef. N 6.25, 6.61.

Um die Stellung der beiden Nitrogruppen zu ermitteln, unterwarf man die Verbindung der Oxydation, wobei ein Mononitronaphthalsäureanhydrid entstand.

¹⁾ Ann. d. Chem. 327, 87.

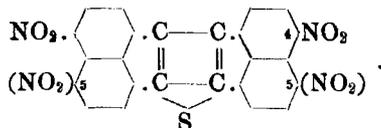


Zu 5 g Dinitrodinaphtylthiophen, suspendirt in 300 g kochendem Eisessig, lässt man eine Lösung von Chromsäure (40 g) in Essigsäure (100 g von 80 pCt.) eintropfen, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Zu der erkalteten Lösung fügt man viel Wasser und filtrirt nach einiger Zeit den reichlich entstandenen Niederschlag ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren desselben aus Eisessig bekommt man eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Sie schmilzt bei 220—222°.

0.1486 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 708.7 mm).

$C_{12}H_8O_5N$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.79.

Die Eigenschaften, sowie die Analyse des Oxydationsproductes lassen erkennen, dass es identisch ist mit dem zuerst von Quincke¹⁾ dargestellten und jüngst von Graebe und Briones²⁾ näher untersuchten Nitronaphtalsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt bei 220° liegt. Da die Nitrogruppe in dieser Verbindung nach Graebe die α -Stellung einnimmt, muss dasselbe auch der Fall sein bei dem Dinitrodinaphtylthiophen, durch dessen Oxydation wir das α -Nitronaphtalsäureanhydrid erhalten haben. Auch hier bleibt es aber noch fraglich, in welcher α -Stellung (4 oder 5) die Nitrogruppen sich befinden.



Trinitro-dekacyclicen, $C_{26}H_{15}(NO_2)_3$,

haben wir zufälligerweise bei dem Versuch erhalten, das Dekacyclicen mittels verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur und unter Druck zu oxydiren. Die Reaction wurde auf folgende Weise ausgeführt:

1 g Dekacyclicen wird mit 12 ccm verdünnter Salpetersäure (1 Vol. concentrirter Salpetersäure, D. 1.45 auf 3 Vol. Wasser) im Rohr 10—12 Stunden auf 200—212° erhitzt. Nach dem Erkalten finden sich im Rohr carminrothe, stark glänzende Nadeln, die in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind, am meisten noch — aber auch nicht reichlich — in Chinolin. Unlöslich in Alkalien und in kalter, concentrirter Schwefelsäure. Durch Extraction mit Nitrobenzol lassen sich Spuren von unangegriffenem Kohlenwasserstoff entfernen. Beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte 21, 1455 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 327, 82.

schmilzt er nicht, sondern zersetzt sich ohne zu sublimiren, unter Verpuffen.

0.1722 g Sbst.: 0.4647 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.037 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 11.2 ccm N (16^o, 707.5 mm). — 0.1482 g Sbst.: 9.2 ccm N (16.5^o, 711.6 mm).

C₃₆H₁₅(NO₂)₃. Ber. C 73.84, H 2.56, N 7.17.
Gef. » 73.59, 73.64, » 2.80, 2.89, » 7.25, 6.87.

Tribrom-dekacyclen, C₃₆H₁₅Br₃.

Brom wirkt auf Dekacyclen, das in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, in der Kälte kaum ein, wohl aber langsam in der Siedehitze. Unsere bisherigen Versuche, Monobrom- und Dibrom-Derivate des Dekacyclens zu erhalten, blieben erfolglos; bei Anwendung der entsprechenden Mengen Brom erhält man immer sogleich den dreifach substituirten Bromkörper, gemischt mit dem unangegriffenen Kohlenwasserstoff. Nach folgender Methode erzielt man fast reines Tribromdekacyclen: Zu 2 g des Kohlenwasserstoffs, der in einem Liter siedendem Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, fügt man 2 g Brom, gelöst in demselben Lösungsmittel, und erhitzt das Gemisch längere Zeit zum Sieden. Nach und nach geht dabei das krystallinische Dekacyclen unter starker Bromwasserstoffentwicklung in einen homogenen, dunkelgelben Körper über. Derselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus Nitrobenzol einige Male umkrystallisirt.

Das so erhaltene Bromproduct löst sich noch viel schwerer als das Dekacyclen in allen Lösungsmitteln. Es ist ein wenig löslich in Xylol, Aethylenbromid, reichlicher in Cumol, am meisten noch in Nitrobenzol. In kalter Schwefelsäure ist es unlöslich. Aus Nitrobenzollösungen scheidet sich das Tribromdekacyclen in Form einer sehr voluminösen, mikrokrySTALLINISCHEN, hellgelben Masse aus, die aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Sie schmelzen nur wenig höher als Dekacyclen selbst; bei 380^o beginnen sie, weich zu werden, und schmelzen gänzlich bei 397—400^o.

0.2044 g Sbst.: 0.1665 g AgBr. — 0.1688 g Sbst.: 0.1386 g AgBr.

C₃₆H₁₅Br₃. Ber. Br 34.93. Gef. Br 34.73, 34.94.

Nonochlor-dekacyclen, C₃₆H₉Cl₃.

Die ersten Versuche, Chlor auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Dekacyclen einwirken zu lassen, haben einen Körper von sehr hohem Chlorgehalt geliefert. Es wurde ein Chlorstrom so lange durch eine Suspension von 2 g Dekacyclen in 500 ccm Schwefelkohlenstoff geleitet, bis eine klare Lösung entstanden war. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff im Vacuum abgedampft, wobei eine dunkelgelbe

Substanz zurückblieb. Sie wurde in Aceton gelöst und durch mässigen Wasserzusatz wieder gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis die Zersetzungstemperatur der Substanz constant blieb. Auf diese Weise erhält man eine hellgelbe, pulverige Substanz, die sich in kochendem Eisessig schwer, reichlicher in kaltem Benzol, Toluol, Chloroform löst. Sie schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 215—218°.

0.1948 g Sbst.: 0.3310 g AgCl. — 0.1796 g Sbst.: 0.3042 g AgCl.

$C_{36}H_9Cl_9$. Ber. Cl 42.01. Gef. Cl 42.04, 41.90.

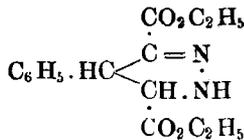
II. chemisches Laborat. der Univers. Freiburg (Schweiz).

637. Eduard Buchner und Lasar Perkel: Ueber hydrirte Derivate des 4-Phenylpyrazols und über *cis*-1-Phenyl-*trans*-2,3-trimethylendicarbonsäure¹⁾.

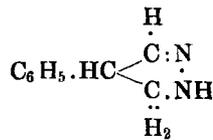
[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1903.)

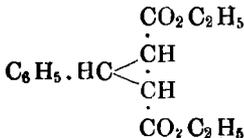
Das Additionsproduct von Zimmtsäureester und Diazoessigester, der 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester²⁾, liefert einerseits bei der Verseifung und Kohlensäureabspaltung durch Kochen mit Salzsäure 4-Phenylpyrazolin, andererseits bei der Destillation unter Stickstoffentwicklung Phenyltrimethylendicarbonsäureester; durch Reduction endlich gelangt man leicht zum 4-Phenylpyrazolidindicarbonsäureester:



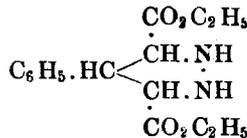
4-Phenylpyrazolindicarbonsäureester³⁾



4-Phenylpyrazolin



Phenyltrimethylendicarbonsäureester



Phenylpyrazolidindicarbonsäureester.

¹⁾ Vergl. die Inauguraldissertation von L. Perkel, Berlin 1903.

²⁾ Buchner, diese Berichte 21, 2643 [1888]; Buchner und Dessauer, ebenda 26, 258 [1893]; Buchner und C. von der Heide, ebenda 35, 31 [1902].

³⁾ Der hohe Metallgehalt der aus ammoniakalischer Lösung gefällten Silberverbindung des Esters deutet an, dass unter Umständen durch Wanderung der Doppelbindung in dieser Substanz auch eine zweite Iminogruppe entstehen kann (vergl. diese Berichte 26, 259 [1893]).