

punktröhrchen erhitzt, schon bei etwa 60° weich zu werden und schmilzt ganz unscharf gegen 90° unter Blasenbildung, ist sehr leicht löslich in Äther und aus dieser Lösung unter den geeigneten Bedingungen durch Petroläther flockig ausfällbar. Der Art der Bildung nach könnte Benzilsäure-anhydrid in einfacher oder polymerer Form vorliegen.

Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid liefert, mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzollösung gekocht, ein nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 194° schmelzendes Produkt, welches sich als identisch mit Benzilid<sup>1)</sup> erwies. Die Bildung desselben aus Diphenyl-chlor-essigsäure-anhydrid spricht, von der Möglichkeit einer Umlagerung abgesehen, dem Benzilid die Formel des Tetraphenyl-diglykolsäure-anhydrids zu, mit der die älteren Bildungsweisen<sup>2)</sup> nicht im Widerspruch stehen.

Die Untersuchung soll in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

### 392. Franz Sachs und Gerh. Mosebach: Zur Kenntnis des Acenaphthens.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. August 1910.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

Die einfacheren Derivate des Acenaphthens sind bisher noch sehr wenig untersucht und zum Teil unbekannt. Dies liegt daran, daß dieser Kohlenwasserstoff früher ein schwierig zu beschaffendes, kostspieliges Präparat war, während es jetzt bedeutend leichter zu haben ist.

Wir beabsichtigen daher, die in der Chemie des Acenaphthens noch zahlreich bestehenden Lücken auszufüllen und berichten heute kurz über die Halogenderivate, die wir nach der Sandmeyer'schen Reaktion aus dem von F. Quincke im Jahre 1888 (Dissertation) eingehend untersuchten 4-Amino-acenaphthen darstellten.

<sup>1)</sup> Eine Probe wurde mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. Staudinger zur Verfügung gestellt.

<sup>2)</sup> Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1213 [1889]. Einhorn und Mettler, diese Berichte 35, 3638 [1902]. K. Dyckerhoff, »Beiträge zur Autoxydation organischer Stoffe«. Diss., Karlsruhe 1910.

Schon bei der Diazotierung des Amino-acenaphthens war eine auffällige Erscheinung zu beobachten, das Auftreten einer intensiv dunkelgrünen Farbe, die allerdings nicht ohne Analogie dasteht, denn auch das Amino-fluoren wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure intensiv gelb<sup>1)</sup>.

Die Umwandlung der Diazoverbindung in die Halogenderivate erfolgte in üblicher Weise beim Chlor- und Bromkörper mittels der Cuprosalze, bei dem Jodkörper durch freie Jodwasserstoffsäure. Die Ausbeuten ließen zu wünschen, am besten waren sie noch beim Jod-acenaphthen, doch ist diese Substanz ziemlich leicht zersetzlich.

Die drei Halogenverbindungen sind einander sehr ähnlich; sie schmelzen zwischen 50° und 63°, sind farblos und krystallisieren gut. Bekannt war von ihnen nur die Bromverbindung, die Graebe<sup>2)</sup> durch direkte Bromierung des Acenaphthens in Chloroformlösung erhalten hatte. An ihr hatte Graebe auch die Konstitutionsbestimmung durchgeführt, die ergeben hatte, daß ein 4-Bromderivat vorlag. Durch unsere Untersuchung, Darstellung aus dem 4-Amino-acenaphthen, wird die Graebesche Formel bestätigt.

Mit der weiteren Untersuchung der Acenaphthenderivate, insbesondere der Darstellung des Phenols der Acenaphthenreihe, sowie der Einwirkung von Schwefelsäure und ihrer Chloride auf den Kohlenwasserstoff sind wir beschäftigt; wir bitten, uns dieses Gebiet einstweilen überlassen zu wollen.

### Experimentelles.

#### I. 4-Chlor-acenaphthen.

1.7 g 4-Amino-acenaphthen (dargestellt nach F. Quincke, l. c., derbe hellgelbe Nadeln aus Ligroin, Schmp. 108°) wurden in 90 ccm Wasser und 8 ccm 20-proz. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ccm *n*-Natriumnitritlösung versetzt. Es entsteht schon beim ersten Tropfen eine intensiv grüne Lösung, die dann in eine Suspension dunkelgrüner Teilchen in einer olivgrünen Flüssigkeit übergeht. Diese Flüssigkeit kuppelt in gewöhnlicher Weise mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen, die aber einstweilen noch nicht näher untersucht sind.

Zur Darstellung der Halogenverbindung muß man einen größeren Überschuß von Säure anwenden. Zu diesem Zwecke wurden 2.5 g Amino-acenaphthen fein gepulvert, mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure zu einer Paste verrieben und diese unter Kühlung mit einer

<sup>1)</sup> O. Diels, diese Berichte **34**, 1760 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **327**, 85.

Kältemischung mit einer Lösung von 0.43 g  $\text{NaNO}_2$  in 5 ccm Wasser versetzt. Es entsteht so ein dunkelgrüner Brei, der 6 Stunden im Eisschrank stehen blieb und dann in eine Lösung von 2 g Kupferchlorür in 20 ccm konzentrierter Salzsäure langsam eingegossen wurde, wobei die Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. Dann ließ man das Reaktionsprodukt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Am nächsten Tage wurde mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging ein hellgelbes, zum Teil im Kühler erstarrendes Öl über. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurden feine Krystallnadelchen erhalten, die zwischen 62.5° und 63° scharf schmelzen und leicht löslich sind.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}$ . Ber. C 76.37, H 4.83, Cl 18.75.  
Gef. » 76.18, » 4.97, » 18.75.

## II. 4-Brom-acenaphthen.

Darstellung wie oben unter Anwendung von Bromwasserstoffsäure des spez. Gewichts 1.49 und 2.6 g Kupferbromür. Schwach rötlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 51.5°, die in ihren Eigenschaften mit den von Graebe angegebenen (l. c.) übereinstimmen.

## III. 4-Jod-acenaphthen.

3.2 g Amino-acenaphthen-Sulfat (gut krystallisierende Nadeln) wurden in verdünnter Schwefelsäure diazotiert. Nach einstündigem Stehen wurden 3.2 g rauchende Jodwasserstoffsäure hinzugegeben, wobei ein brauner, flockiger Körper (Diazoperjodid?) ausfiel. Beim Kochen der Suspension setzte sich ein schwarzbraunes Öl ab, das mit Äther ausgezogen wurde. Der Äther wurde mit schwefliger Säure gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung von Spuren eines Phenols, darauf mit Tierkohle gekocht und im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben hellgelbe, krystallinische Krusten, die viermal aus Alkohol krystallisiert wurden. So wurden feine, weiße Nadelchen erhalten, die zu Rosetten gruppiert sind. Sie schmelzen scharf bei 63—63.5°.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{J}$ . Ber. J 45.31. Gef. J 45.39.