

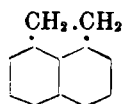
283. Arnold Reissert: Ein neuer Weg zur Gewinnung von Acenaphthenchinon aus Acenaphthen.

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juni 1911.)

Nachdem das Acenaphthenchinon wegen der daraus erhaltlichen, durch Farbenpracht und Echtheit ausgezeichneten indigoiden Farbstoffe zu einem beehrten Material für die Industrie geworden ist, wird es heute in mehreren Fabriken technisch hergestellt. Da aber schon das als Ausgangsmaterial dienende Acenaphthen des Steinkohlenteers wegen der vielfachen Destillationen, welche zu seiner Reindarstellung erforderlich sind, einen recht hohen Preis besitzt, und da ferner die Oxydation zum Chinon, welche nach dem Gräbeschen¹⁾ Verfahren mit Bichromat und Eisessig vorgenommen wird, wenig befriedigende Ausbeuten gibt, habe ich mich bemüht, einen neuen Weg zu finden, um Acenaphthen in das Chinon überzuführen.

Die Formel des Acenaphthens,



weist zwei Methylengruppen auf, welche zwar in einem Ringe angeordnet sind, aber doch wegen der eigentümlichen Lagerung der Bindungen in dem Fünfring, dem sie angehören, als aliphatische Seitenketten betrachtet werden dürfen. Andererseits konnte man von ihnen eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit erwarten, etwa wie bei den Methyl-Seitenketten nitrirter Toluole.

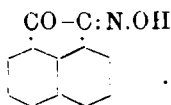
Ich habe daher den Versuch gemacht, die Wasserstoffatome dieser Methylengruppen durch stickstoffhaltige Reste zu ersetzen, indem ich salpetrige Säure unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Acenaphthen zur Reaktion brachte²⁾.

Dabei zeigte sich die eigentümliche Tatsache, daß die salpetrige Säure nur in Gegenwart von Alkohol, also in Gestalt eines Alkyl-nitrits, und ferner nur bei Anwesenheit von Salzsäure und bei höherer Temperatur auf das Acenaphthen einwirkt; und ferner ergab sich, daß es nicht gelingt, die Reaktion auf eine der Methylengruppen zu beschränken, sondern daß beide gleichzeitig in Reaktion treten, indem eine zur Carbonylgruppe oxydiert wird, während die andere eine Ox-

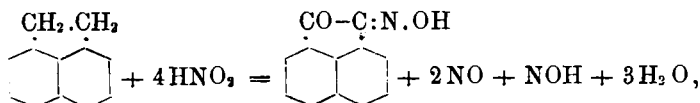
¹⁾ Gräbe, B. 20, 659 [1887]; Gräbe und Gfeller, B. 25, 654 [1892]; A. 276, 1 [1893].

²⁾ Vergl. auch Kalle & Co., Pat. 228698.

imidogruppe aufnimmt. Das Endprodukt ist mithin ein Monoxim des Acenaphthenchinons,



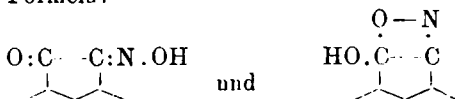
Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung von 4 Molekülen salpetriger Säure auf 1 Mol. Acenaphthen erhalten, woraus sich als wahrscheinlichster Ausdruck für den Vorgang die folgende Gleichung ergibt:



d. h. die salpetrige Säure wird, soweit sie nicht in das Acenaphthen eintritt, zum größeren Teil zu Stickoxyd, dessen Entstehung in großen Mengen stets nachzuweisen war, zum kleineren zu Stickoxydul reduziert.

Das entstandene Oxim erwies sich nur zum Teil als identisch mit dem bekannten Monoxim, welches aus Acenaphthenchinon und Hydroxylamin erhalten wird¹⁾; der größere Teil bestand aus einer damit isomeren Verbindung, welche aber in ihrem gesamten Verhalten den Charakter eines Oxims aufweist und leicht, z. B. durch längeres Kochen mit Eisessig, in das bekannte Oxim übergeht.

Ob die beiden Oxime als stereoisomer oder als strukturisomer im Sinne der Formeln:



aufzufassen sind, wurde nicht weiter untersucht.

Während das bekannte, auch aus dem Chinon mit Hydroxylamin erhältliche Oxim beim Erwärmen mit starken Säuren ziemlich glatt unter Abspaltung der Oximidogruppe in Acenaphthenchinon übergeht, wandelt sich die isomere Verbindung bei der gleichen Behandlung hauptsächlich in Naphthalimid bzw. dessen Spaltungsprodukte, Naphthalsäure und Ammoniak, um.

Darstellung der isomeren Oxime.

50 g Acenaphthen (1 Mol.-Gew.) werden in einem mit Gaszuleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben in 250 g Amylalkohol in der Hitze gelöst und in die fortdauernd im Sieden erhaltene Lösung unter

¹⁾ Francesconi und Pirazzoli, G. 83, I 42 [1903].

beständigem Einleiten eines Stromes trockner Salzsäure 150 g Amylnitrit (4 Mol.-Gew.) im Verlauf einer Stunde nahe am Boden des Kolbens eingetropt. Man kocht darauf noch eine Viertelstunde, bis keine Stickoxyddämpfe mehr durch den Kühler entweichen, und treibt den Amylalkohol mit Wasserdampf ab, wobei geringe Mengen nicht angegriffenen Acenaphthens mit übergehen.

Der feste Kolbenrückstand wird mit verdünnter Natronlauge verrieben, solange diese noch etwas aufnimmt, von unlöslichen, halbfesten Massen abfiltriert und aus der mit Tierkohle behandelten alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Gemisch der Oxime gefällt, welches auf diese Weise als hellgelbe, krystallinische Masse erhalten wird. Die Ausbeute an Oxim betrug 48.3 g, entsprechend 75.5 % der Theorie. Der Amylalkohol wurde rektifiziert und so 322 g wiedergewonnen statt der als Lösungsmittel und in Gestalt von Amylnitrit angewandten 363 g. Es scheint, daß ein Teil des Amylalkohols bei der Reaktion in höher oxydierte Produkte übergeht.

Man kann die Reaktion auch in der Weise vornehmen, daß man das Acenaphthen in siedendem Äthylalkohol löst und gleichzeitig Salzsäuregas und die Dämpfe von Äthylnitrit einleitet. Letzteres stellt man zweckmäßig in der Weise dar, daß man zu einer in einem Fraktionierkolben befindlichen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in etwas erwärmtem, verdünntem Alkohol verdünnte Schwefelsäure zutropfen läßt. Die Ausbeute ist aber geringer als bei Anwendung von Amylnitrit, wohl infolge der großen Flüchtigkeit des Äthylnitrits.

Die Trennung der beiden Oxime läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Acidität folgendermaßen durchführen: Man kocht das rohe Oxim längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Sodalösung, wobei ein Teil unter Kohlensäure-Entwicklung in Lösung geht. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheidet sich das Gelöste zum Teil wieder aus, der Rest kann durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden. Das in der heißen Soda nicht Gelöste stellt das neue Oxim dar. Es ist wesentlich schwerer löslich als das bekannte. Durch rasches Umkrystallisieren aus Eisessig kann man es in kleinen, weichen, schwach gelb gefärbten Kryställchen erhalten, welche sich bei 207° unter schwacher Verpuffung plötzlich zersetzen. Kocht man jedoch längere Zeit mit Eisessig, so fällt beim Erkalten nichts mehr aus, und die mit Wasser gefällte Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren die Eigenschaften des bekannten Oxims; es hat also Umlagerung stattgefunden.

Das aus der heißen Sodalösung auskrystallisierte Produkt ist noch ein Gemenge und kann durch nochmalige Wiederholung des Trennungsverfahrens weiter in die Komponenten gespalten werden.

Die in der kalten Sodalösung verbliebene Verbindung wird nach dem Ausfällen mit Kohlensäure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen, weichen, hellgelben Kryställchen erhalten,

welche im Capillarrohr je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 220° oder etwas höher unter Dunkelfärbung zum Teil schmelzen, dann wieder fest werden und sich zwischen 290° und 300° vollständig verflüssigen. Dieses Verhalten erklärt sich wahrscheinlich durch einen Übergang in das mit dem Oxim isomere Naphthalimid, dessen Schmelzpunkt bei 300° liegt. Dieses Oxim ist identisch mit dem Körper, den man durch Behandeln des Acenaphthenchinons mit Hydroxylamin erhalten kann¹⁾ und für welchen der Schmp. 230° angegeben ist.

Oxim vom Verpuffungspunkt 207°:

0.2345 g Sbst.: 0.6278 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 12.75 ccm N (10°, 749 mm).

C₁₂H₇NO₂. Ber. C 73.07, H 3.58, N 7.11.
Gef. » 73.02, » 3.80, » 7.32.

Oxim vom Zersetzungspunkt 220°:

0.1576 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 0.4272 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1735 g Sbst.: 0.4627 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 751 mm).

C₁₂H₇NO₂. Ber. C 73.07, H 3.58, N 7.11.
Gef. » 72.58, 73.41, 72.73, » 3.63, 3.81, 3.45, » 6.94.

Darstellung von Acenaphthenchinon aus dem Oxim.

Zur Überführung des Oxims vom Schmp. 220° in das Acenaphthenchinon wird das Oxim in der 7-fachen Menge 75-prozentiger Schwefelsäure in gelinder Wärme gelöst und die Lösung eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich ein dicker Brei gelber Nadelchen bildet. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab und digeriert längere Zeit mit warmer, verdünnter Natronlauge. Das Ungelöste wird aus Eisessig umkrystallisiert und das Chinon so in gelben Nadelchen vom Schmp. 262—263° erhalten, welche sich durch die prächtige Blaufärbung beim Verreiben mit Schwefelnatrium und wenig Wasser²⁾ als Acenaphthenchinon zu erkennen geben.

Hrn. Dr. Brune, der mich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen tatkräftig unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Kalle & Co., Pat. 224979.