

**373. Franz Sachs und Gerh. Mosebach:  
Zur Kenntnis des Acenaphthens. II<sup>1)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

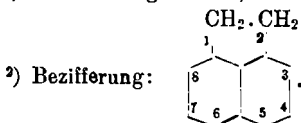
(Eingegangen am 2. Oktober 1911.)

Im Gegensatz zu der glänzend ausgebauten Chemie des Naphthalins sind unsere Kenntnisse über Derivate des Acenaphthens noch äußerst gering. Da nun dieser Kohlenwasserstoff neuerdings technisches Interesse erhalten hat — werden doch aus ihm wertvolle Küpenfarbstoffe (z. B. Cibascharlach G, Thioindigoscharlach 2 G, Cibarot R) dargestellt —, so erschien uns ein eingehenderes Studium der Substitutionsprodukte des Acenaphthens erwünscht.

Ihrer Konstitution nach einwandsfrei festgelegt sind bisher überhaupt nur einige Monosubstitutionsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs. Durch direkte Nitrierung erhält man das 5-Nitroacenaphthen<sup>2)</sup>, aus ihm die Aminoverbindung<sup>3)</sup> und dann weiter nach Sandmeyer die Halogenderivate<sup>4)</sup>. Die gleichen Halogenverbindungen erhält man auch durch direkte Einwirkung von Halogen auf den Kohlenwasserstoff<sup>5)</sup>. Endlich sind von Graebe und Gattermann Acyl- und Säurederivate des Acenaphthens in 5-Stellung erhalten worden, und zwar durch die Friedel-Craftssche Synthese resp. durch Einwirkung von Harnstoffchlorid oder Cyansäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Höhere Substitutionsprodukte sind zwar gelegentlich beschrieben worden, doch wurde ihre Konstitution bisher nicht ermittelt. Die meisten am Acenaphthen durchgeführten Arbeiten gingen vielmehr in einer anderen Richtung. Durch Oxydation wurden aus dem Kohlenwasserstoff seine Oxoderivate, das Acenaphthenon und das Acenaphthenchinon, gewonnen, resp. durch noch weitergehende Oxydation die Naphthalsäure. Die meistens früheren Konstitutionsbeweise (z. B. die Graebes beim Bromacenaphthen) beruhten auch auf einer Oxydation bis zu dieser Säure und Abspaltung von Kohlendioxyd aus ihr, wobei dann Naphthalinderivate erhalten wurden.

In der folgenden Arbeit behandeln wir vor allem Disubstitutionsprodukte des Acenaphthens. Während die Zahl der möglichen Mono-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: B. **43**, 2473 [1910].



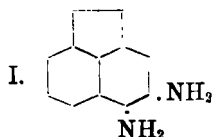
<sup>3)</sup> Quincke, Dissert. Berlin 1888.

<sup>4)</sup> Sachs und Mosebach, B. **43**, 2473 [1910].

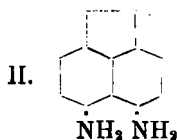
<sup>5)</sup> Graebe, A. **327**, 85. Crompton und Harrison, Proc. **24**, 241; 26, 226.

derivate des Acenaphthens 4 beträgt, davon 3 rein aromatischen Charakters, ist die Zahl der möglichen Disstitutionsprodukte bei zwei gleichen Substituenten 17, von denen 9 beide Substituenten im aromatischen Kern enthalten. Wir haben uns zunächst der Untersuchung der Diamine zugewandt, da diese durch ihre Reaktionsfähigkeit das größte Interesse verdienen und bei ihnen die Konstitution durch bekannte Reaktionen am leichtesten nachzuweisen war.

Wir haben bisher zwei neue Diamine des Acenaphthens erhalten, und zwar das eine durch Nitrieren des 5-Acetylamino-acenaphthens; hierbei tritt die neue Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zum ersten Substituenten ein, denn das durch Reduktion erhaltene Produkt zeigte alle Reaktionen eines *ortho*-Diamins. Das zweite Diamin erhielten wir durch Reduktion der schon von F. Quincke dargestellten Dinitroverbindung vom Schmp. 206°, deren Reduktion ihm nur unvollkommen geglückt war. Das so erhaltene Diamin zeigte alle die Reaktionen, die der eine von uns als charakteristisch für das 1.8-Naphthylendiamin nachgewiesen hatte, die beiden Nitrogruppen im Quinckeschen Dinitroderivat und die Aminogruppen in dem daraus jetzt erhaltenen Diamin befinden sich also in *peri*-Stellung zu einander. Den beiden Acenaphthylendiaminen sind demnach die folgenden Formeln zuzuerteilen:



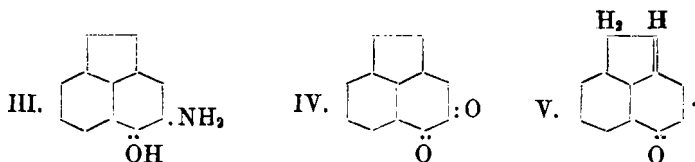
4.5-Diamino-acenaphthen



5.6-Diamino-acenaphthen.

Unsere Untersuchungen ergeben ferner, daß sich das Acenaphthen, wie ja auch zu erwarten war, bei Substitutionsvorgängen dem Naphthalin in seinem Verhalten anschließt. Das 1-Acetylamino-naphthalin liefert bei weiterer Nitrierung das 4-Derivat und in untergeordneter Menge das 2-Derivat. Beim Acenaphthen ist die *para*-Stellung besetzt, infolgedessen wird das *ortho*-Derivat zum einzigen Reaktionsprodukt. Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Weiternitrierung des  $\alpha$ -Nitronaphthalins, hier können neben einander das 1.4-, das 1.5- und das 1.8-Dinitroderivat entstehen. Da beim Acenaphthen nun von den 4  $\alpha$ -Stellen zwei durch die Äthylenkette besetzt sind, liefert dieser Kohlenwasserstoff bei energischerer Nitrierung nicht ein Gemenge von Dinitroverbindungen, sondern ausschließlich das *peri*-Derivat. Dies günstige Resultat wird allerdings dadurch beeinträchtigt, daß das Acenaphthen bei den Reaktionsbedingungen zum Teil oxydiert wird, wobei alkalilösliche Produkte in nicht unerheblicher Menge entstehen.

Von den vielen Verbindungen, die wir gelegentlich dieser Untersuchungen darstellten, wollen wir hier nur noch das 5-Oxy-4-nitroderivat erwähnen. Man erhält es durch Einwirkung von Alkali auf das Nitro-acetylaminoderivat, unter Abspaltung des basischen Restes. Aus ihm läßt sich durch Reduktion ein *o*-Aminophenol (III.) erhalten, das sich sehr leicht oxydiert. Wir beabsichtigen, aus ihm das dem  $\beta$ -Naphthochinon entsprechende *o*-Chinon des Acenaphthens (IV.) darzustellen; auch die Gewinnung der dritten chinoiden Form (V.) dieser Reihe soll versucht werden.



Was die physikalischen Eigenschaften der Acenaphthenverbindungen im Vergleich zu den Naphthalinderivaten angeht, so ist zunächst bezüglich der Schmelzpunkte zu sagen, daß alle untersuchten Acenaphthenabkömmlinge höher schmelzen als die entsprechenden Naphthalinverbindungen. Die Differenz ist am kleinsten, 15°, bei den Kohlenwasserstoffen, am größten bei den *peri*-Diaminen, 95°; bei den meisten Verbindungen beträgt sie 40—60°. Die Löslichkeit ist bei den Acenaphthenderivaten meist etwas geringer, das Krystallisationsvermögen oft ein außerordentlich großes, so daß es bei vielen Verbindungen ohne Schwierigkeiten gelingt, zentimeterlange Krystalle zu erhalten. Eine Übereinstimmung der Krystallisationsformen beim Acenaphthen und Naphthalin wurde nur zuweilen beobachtet. Der Farbton ist bei den farbigen Derivaten des Acenaphthens meist etwas vertieft.

Erwähnen möchten wir hier auch noch, daß die im folgenden experimentellen Teil zuletzt beschriebenen drei Verbindungen sich dadurch auszeichnen, daß sie beide *peri*-Stellungen des Naphthalins durch Ringe verbunden enthalten. Außer dem im Teer vorkommenden Pyren waren derartige vierkernige Ringsysteme bisher noch nicht bekannt, während höher molekulare Verbindungen in größerer Zahl z. B. von Scholl dargestellt wurden.

### Experimenteller Teil.

#### 5-Nitro-Acenaphthen, $C_{12}H_9NO_2$ .

Für die Darstellung erwies es sich am vorteilhaftesten, 100 g Acenaphthen in 800 g Eisessig zu lösen und durch Schütteln beim Abkühlen möglichst kleine Krystalle zu erhalten. In die so auf 10° ab-

gekühlte Suspension wurden unter Eiskühlung 100 ccm konzentrierte Salpetersäure unter Rühren eingetropf. Man erhält dann bei starker Abkühlung 84 % der theoretischen Ausbeute an reiner Nitroverbindung; darum kann man auch die Verarbeitung der Mutterlauge vernachlässigen. In konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Mit alkoholischem Alkali entsteht ein amorphes, braunschwarzes Produkt.

#### 5-Amino-Acenaphthen, $C_{12}H_9 \cdot NH_2$ .

Die Reduktion der Nitroverbindung zum Amin bewirkten wir durch Natriumhydrosulfit. Wir lösten zu diesem Zweck 40 g Nitroacenaphthen in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol in einem 2-l-Kolben am Rückflußkühler, gaben in der Hitze 200 ccm Wasser hinzu, wobei etwas Nitroverbindung wieder ausfällt, und fügten dann durch den Kühler etwa 100 g Natriumhydrosulfit zu. Die Reduktion ist nach etwa einer Stunde vollendet, was sich an dem Farbloswerden des anfangs goldgelben Schaumes zeigt. Man destilliert den Alkohol dann zum größten Teil ab, läßt den Rest auf dem Wasserbade abdampfen, gibt 500 ccm Wasser zu und kocht auf. Beim Erkalten erhält man fast völlig reines Aminoprodukt, das, aus bei 90° siedendem Ligroin umkrystallisiert, gut haltbar ist. Die Ausbeute beträgt ca. 77 %, die früheren Methoden mittels Zinnchlorür lieferten nur etwas über 50 %.

#### Acenaphthen-azo- $\beta$ -Naphthol, $C_{12}H_9 \cdot ^5N:N^1 \cdot C_{10}H_6 \cdot ^3OH$ .

Die Diazotierung des Aminoacenaphthens haben wir schon in unserer ersten Mitteilung beschrieben. Wir haben mittels dieser Diazolösung in bekannter Weise einen Azofarbstoff dargestellt, der aus der 45-fachen Menge Eisessig krystallisiert wurde. Schwarzrote Krystallnadeln, der Schmelzpunkt ist schwer zu erkennen, er liegt etwa bei 186°. In konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löslich, die beim Erwärmen in blaurot umschlägt. Kaum löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, etwas mehr in Benzol und Xylol.

$C_{22}H_{16}ON_2$ . Ber. C 81.48, H 4.93, N 8.64<sup>1)</sup>.

Gef. » 81.25, » 4.86, » 8.25.

Die Verbrennung der Acenaphthenverbindungen bereitet große Schwierigkeiten, insbesondere gelingt es fast nie, ganz gute Stickstoffwerte zu erhalten, da eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Koble zum Schluß entsteht.

<sup>1)</sup> Die analytischen Daten selbst, sowie experimentelle Einzelheiten wolle man in der demnächst erscheinenden Dissertation des Hrn. G. Mosebach nachsehen.

5-Acetylamino-Acenaphthen,  $C_{13}H_9(NH.CO.CH_3)^5$ .

Wurde im wesentlichen nach den Angaben Quinckes erhalten. Man trägt staubtrocknes Amin in die doppelte Gewichtsmenge Acetylchlorid unter Umschütteln ein, läßt den entstehenden Brei 10 Minuten auf dem Wasserbade stehen, gießt in 1 l kaltes Wasser, kocht auf und reinigt den beim Erkalten ausfallenden Niederschlag durch Umlösen in Eisessig unter Zugabe von etwas Wasser. Die alkoholische wie die eisessigsäure Lösung fluoresciert intensiv dunkelblau. Ausbeute bis zu 92 %. Der Schmelzpunkt ist sehr von Verunreinigungen abhängig; Quincke gab  $174^\circ$  an, Graebe  $185^\circ$ ; wir konnten einmal  $192^\circ$  am reinsten Präparat, das der folgenden Analyse unterworfen wurde, feststellen.

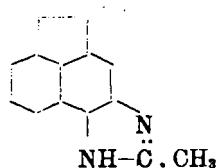
$C_{14}H_{13}ON$ . Ber. C 79.57, H 6.22.  
Gef. » 78.72, » 6.29.

4-Nitro-5-acetylamino-Acenaphthen,  
 $C_{13}H_8(NO_2)(NH.CO.CH_3)^5$ .

8 g Acetylaminderivat wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure unter starker Eiskühlung langsam versetzt. Beim ersten einfallenden Tropfen färbt sich die Lösung dunkelgrün, die Farbe schlägt aber schon nach einigen Sekunden in goldbraun um. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Nitroverbindung in feinen, gelben Nadeln aus. Man läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde in einer Kältemischung stehen, saugt auf einer Nutsche ab und wäscht mit reinem Eisessig. Aus Eisessig erhält man beim Umkrystallisieren schöne, goldgelbe Nadeln, die bei  $253^\circ$  schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 54 %; aus den Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen nicht erhalten, da die Salpetersäure zum Teil auch oxydierend wirkt. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (Alkohol in der Hitze 1:60). Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure grünbraun.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ . Ber. C 65.59, H 4.72, N 10.93.  
Gef. » 65.62, » 4.76, » 11.19.

Anhydro-[acetyl-  
4.5-diamino-Acenaphthen],



10 g Nitro-acetylaminderivat wurden in 50 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und mit 25 ccm Wasser versetzt. In die siedende Mischung wurden dann ca. 15 g Natriumhydrosulfit eingetragen, wobei die gelbe Farbe der Lösung verblaßt. Nach Abdestillieren des

Alkohols hinterbleibt ein dicker Brei, der abfiltriert wird. Der Niederschlag wird sodann in Alkohol gelöst, von anorganischen Salzen abfiltriert und dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt; dadurch wird das salzsaure Salz einer Base gefällt, das zur Reinigung noch zweimal in wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz überschüssiger Salzsäure ausgefällt wird. So erhält man Krystalle mit schwach rötlichem Schimmer.

$C_{14}H_{12}N_2, HCl$ . Ber. C 68.68, H 5.36, N 11.45, Cl 14.51.  
Gef. » 68.94, » 5.42, » 11.41, » 14.59.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß nicht nur Reduktion der 4-Nitrogruppe zum Amin stattgefunden hat, sondern daß gleichzeitig 1 Mol. Wasser abgespalten ist unter Bildung eines Imidazolringes. Hieraus folgt für die Konstitution, daß die Nitrogruppe bei der Nitrierung des 5-Acetylamino-acenaphthens entweder in *ortho*- oder in *peri*-Stellung eingetreten sein muß; aus den weiter unten angeführten Reaktionen konnten wir schließen, daß der erste Fall den Tatsachen entspricht.

Die Base selbst, das Anhydro-[acetyldiamino-acenaphthen], ließ sich nicht in brauchbarem Zustande gewinnen; dagegen konnte aus ihrer salzsauren Lösung durch Zugabe von Salpetersäure leicht ein sehr schwer in Wasser lösliches Nitrat erhalten werden, dessen Schmelzpunkt bei  $320^\circ$  lag.

$C_{14}H_{12}N_2, HNO_3$ . Ber. N 15.50. Gef. N 15.31.

Auch durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base entstand ein dicker gelber Niederschlag, der sich aber beim Versuch, ihn umzukristallisieren, unter Abscheidung von Platin zersetzte. Die Analyse des Rohproduktes zeigte jedoch dessen Reinheit.

$(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 23.58. Gef. Pt 23.61.

4-Nitro-5-amino-Acenaphthen,  $C_{12}H_8 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Die Verseifung des Acetylderivats zum Nitroamin erfolgte durch 12-stündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure (10 g Acetylkörper, 150 ccm 96-proz. Alkohol, 20 ccm konzentrierte Salzsäure). Beim Erkalten krystallisiert das Verseifungsprodukt in roten, abgestumpften Prismen mit grünem Glanz aus. Es löst sich in heißem Alkohol 1:80 mit grüner Fluorescenz, krystallisiert daraus wieder in Prismen, aus Eisessig aber mehr in Pyramidenform. Ausbeute 85 %. Schmp.  $222-224^\circ$ . Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich ein an der Luft unbeständiges salzsaures Salz.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 67.26, H 4.72, N 13.08.  
Gef. » 67.16, » 4.72, » 12.82.

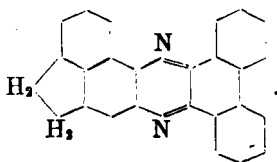
## 4.5-Diamino-Acenaphthen (Formel I, S. 2853).

Zur Reduktion wurde die eben beschriebene Nitroaminverbindung in ein Gemisch von Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Base wird in der Kälte durch Natronlauge abgeschieden, auf Ton getrocknet und fünfmal mit Ligroin ausgekocht. Sie ist fast farblos, schmilzt bei 140—142° und ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. An der Luft ist sie ziemlich unbeständig und verfärbt sich leicht. Am besten hält sie sich, wenn man sie aus Methylalkohol umkrystallisiert hat; sie bildet dann derbe Nadelchen.

$C_{12}H_{12}N_2$ . Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.20.

Gef. » 78.03, » 6.72, » 14.95.

Kondensation  
des 4.5-Diamino-acenaphthens  
mit Phenanthrenchinon,



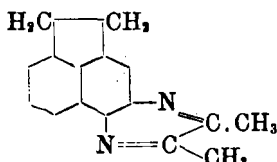
Der endgültige Beweis dafür, daß sich die beiden Substituenten im Diamin zu einander in *ortho*-Stellung befinden, wurde durch die Kondensation mit Phenanthrenchinon erbracht, mit dem sich bekanntlich nur solche Diamine kondensieren, welche die Amidogruppen in 1.2-Stellung enthalten, aber nicht *peri*-Derivate.

Wenn man  $\frac{1}{2}$  g Diaminoacenaphthen in absolutem Alkohol mit ca. 1 g Phenanthrenchinon zusammenbringt, so färbt sich die Lösung vorübergehend blaurot; bald darauf fällt ein feiner gelber Niederschlag aus, der aus der 100-fachen Menge Toluol umkrystallisiert werden kann. Fahlgelbe Nadelchen, Schmp. 293°. Ausbeute 0.6 g. Sehr wenig löslich. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure purpurrot.

$C_{26}H_{16}N_2$ . Ber. C 87.60, H 4.52, N 7.86.

Gef. » 87.78, » 4.64, » 7.59.

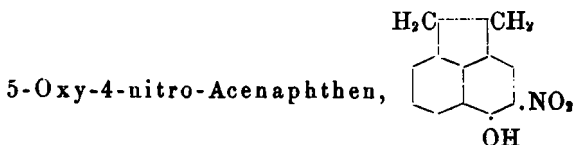
Kondensation des 4.5-Diamino-  
acenaphthens mit Diacetyl,



Zur Bestätigung der Formel des Diamins stellten wir auch noch sein Kondensationsprodukt mit Diacetyl dar. Die Komponenten vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu einem grünlichgelben Krystallpulver, das aus Alkohol in vierteiligen Sternchen krystallisiert. Schmp. 200°.

$C_{16}H_{14}N_2$ . Ber. C 82.03, H 6.02.

Gef. » 81.99, » 6.19.



Das Natriumsalz dieses Phenols entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei 6-stündigem Erhitzen von Nitro-acetyl-amino-Acenaphthen mit alkoholischer Natronlauge. Es fällt aus der Lösung beim Erkalten in großen dunkelroten Krystallen aus, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen; auch in Methyl- und Äthylalkohol, wie in Aceton und Essigester sind sie löslich. Besonders schöne Krystalle erhält man aus verdünntem Alkohol; sie enthalten 3 Mol. Krystallwasser, von denen 2 Mol. leicht abgegeben werden. Die Substanz mit 1  $H_2O$  wurde analysiert.

$C_{12}H_8O_3N.Na + H_2O$ . Ber. C 56.22, H 3.95, N 5.49, Na 9.01.

Gef. » 56.01, » 4.09, » 5.23, » 8.72, 8.77.

Das Bariumsalz erhält man beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid als amorphes purpurrotes Pulver in quantitativer Menge. Es wurde mit heißem Wasser gewaschen und dann direkt analysiert.

$(C_{12}H_8O_3N)_2Ba$ . Ber. Ba 24.29. Gef. Ba 24.06.

Ferner konnten wir ein braunes Kupfer-, ein hellgelbes Blei-, sowie Kalium- und Ammoniumsalz isolieren.

Das freie Nitro-Acenaphthol selbst fällt beim Versetzen der Lösung seines Natriumsalzes mit Salzsäure quantitativ aus. Gelbrote Krystallnadeln aus Alkohol oder Ligroin, gut löslich in Aceton, Eisessig und anderen Lösungsmitteln. Schmp. 148°.

$C_{12}H_9O_3N$ . Ber. C 66.96, H 4.22, N 6.51.

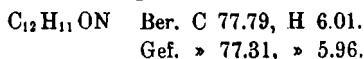
Gef. » 66.96, » 4.36, » 6.76.

5-Oxy-4-amino-Acenaphthen (Formel III, S. 2854).

Durch Reduktion der Nitroverbindung in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Natriumhydro-sulfit erhalten. Ausbeute 60%. Das Aminophenol ist sehr unbeständig, es verfärbt sich sowohl an der Luft, wie bei längerem Stehen im Vakuum; auch beim Umkrystallisieren tritt teilweise Zersetzung ein. Am besten konnte die Verbindung aus 50-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Natriumhydro-sulfit gereinigt werden. Nach dem Auskrystallisieren mit verdünnter schwefliger Säure gewaschen und über Ätzkali getrocknet, schmolz sie im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 159°. Wird durch



die alkoholische Lösung der Base ein Luftstrom geleitet, so scheidet sich ein blauschwarzes, amorphes Pulver ab.



Die Phenole des Acenaphthens sind bisher so gut wie unbekannt. Das den beiden eben beschriebenen Verbindungen zugrunde liegende 5-Acenaphthol ist kürzlich in einer Patentschrift der Elberfelder Farbenfabriken erwähnt<sup>1)</sup>.

### 5.6-Dinitro-Acenaphthen.

Diese schon von Quincke dargestellte Verbindung wurde am besten nach folgender Vorschrift erhalten.

25 g Acenaphthen wurden in 200 g Eisessig heiß gelöst und unter beständigem Rühren beim Erkalten fein krystallisiert ausgeschieden. Der Brei wurde dann in 100 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1.4) eingegossen. Unter Erwärmung ging das Acenaphthen mit rotgelber Farbe in Lösung; die Temperatur wurde noch 20 Minuten auf 80° gehalten und abgekühlt, sowie die Entwicklung von roten Gasen sehr stark wird. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken, dunkelgelben Krystallbrei. Das Produkt wird dann abfiltriert, mit Eisessig gewaschen, getrocknet, mit  $\frac{1}{2}$  l Ligroin ausgekocht und endlich aus Toluol umkrystallisiert; aus den Toluol-Mutterlaugen kann man noch etwas Dinitroderivat durch absoluten Alkohol fällen. Der Schmelzpunkt hängt sehr von geringen Beimischungen ab; der höchste Wert, den wir beobachteten, lag bei 220–224°, unter Sintern von 210° ab. Die Ausbeute an reiner Dinitroverbindung beträgt ca. 40%, daneben bilden sich Mononitroverbindung und Naphthalsäure.

### 5.6-Diamino-Acenaphthen (Formel II, S. 2853).

Die Reduktion der Dinitroverbindung war Quincke nur schlecht gelungen; seine analytischen Angaben beschränken sich auf das Pikrat. Wir fanden, daß die Reduktion ziemlich gut vor sich geht, wenn man einen großen Überschuß von Zinnchlorür zur Anwendung bringt. 8 g Dinitroderivat wurden in ein Gemisch von 64 g Zinnchlorür und 64 g konzentrierter Salzsäure eingetragen. Das Zindoppelsalz wurde dann mit der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd zerlegt (unter Kühlung) und die abgeschiedene Base auf Ton getrocknet. Darauf wurde sie mit 750 ccm Äther ausgezogen und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur wieder verdampft; der braune Rückstand wurde sodann mit Ligroin wiederholt ausgekocht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel erhält

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 237266.

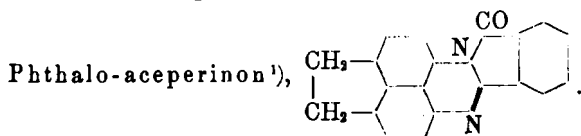
man schließlich hellbraune Krystalle, die bei 160° schmelzen und an der Luft ziemlich beständig sind. Ausbeute etwa 50 %.

$C_{12}H_{12}N_2$ . Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.20.

Gef. » 78.32, » 6.38, » 15.06.

Daß die beiden Aminogruppen in der eben beschriebenen Verbindung sich in *peri*-Stellung befinden, wurde durch die Bildung der folgenden Derivate bewiesen, die nach den von dem einen von uns beim 1.8-Naphthylendiamin gemachten Erfahrungen für Peridiamine charakteristisch sind.

#### 5.6-Diamino-Acenaphthen und Phthalsäureanhydrid:



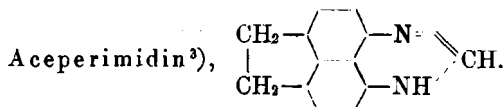
Wenn man äquimolekulare Mengen 5.6-Diaminoacenaphthen und Phthalsäureanhydrid auf etwa 200° erhitzt, wird die Mischung sofort intensiv rot, und bald erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig glänzende rote Nadelchen vom Schmp. 290° bildet. Schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln, außer Pyridin. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blautrot.

$C_{20}H_{12}ON_2$ . Ber. C 81.05, H 4.26, N 9.46.

Gef. » 80.80, » 4.08, » 9.65.

Beim Zusammenbringen der beiden Komponenten Diamin und Säureanhydrid in Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, entsteht auch hier<sup>2)</sup> ein Zwischenprodukt mit Säurecharakter, die Aceperimido-*o*-benzoesäure; bräunliche, gelbe, krystallinische Blättchen, die schon bei 80° unter Rotfärbung Wasser abspalten und in das eben beschriebene Perinon übergehen.

#### 5.6-Diamino-Acenaphthen und Ameisensäure:



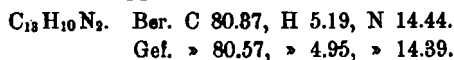
Durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen des Diamins mit der 6-fachen Menge absolutem Alkohol und der 6-fachen Menge reiner Ameisensäure.

<sup>1)</sup> Nomenklatur cf. A. 365, 77. Die Namen der folgenden Derivate des Acenaphthens wurden aus denen des Naphthalins durch Zusatz der Vorsilbe »Ace« abgeleitet.

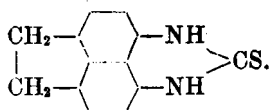
<sup>2)</sup> Vgl. A. 365, 76, Formel XXXVI.

<sup>3)</sup> Nomenklatur, A. 365, 67.

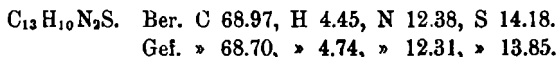
Die Lösung färbt sich dabei grünlich. Durch Ammoniak wird die neue Base gefällt, die in den meisten Lösungsmitteln gut löslich ist und am besten aus Alkohol umkrystallisiert wird. Grünbraune, metallisch glänzende Schuppen vom Schmp. 285°. Ausbeute 90%.



Cycl. 5.6-Acenaphthylen-  
thioharnstoff,



Wenn man  $\frac{1}{2}$  g 5.6-Diaminoacenaphthen in 10 ccm absolutem Alkohol löst und 2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugibt, so tritt sofort lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und nach kurzer Zeit, bei gelindem Erwärmen sofort, fallen hellbraune Krystalschuppen aus, die sich beim Erwärmen bis auf 340° noch nicht verändern. Sie sind äußerst schwer löslich und lassen sich z. B. erst aus der tausendfachen Menge Eisessig umkrystallisieren, wobei sie farblos werden; etwa ebensogut dazu geeignet ist Nitrobenzol.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu bestem Dank verpflichtet.

### 374. A. Skita und H. H. Franck:

#### Über Alkaloid-Hydrierungen (Reduktionskatalysen. V).

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]  
(Eingeg. am 2. Oktober 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Oktober  
von Hrn. A. Skita.)

In einem der letzten Hefte der »Berichte« hat Hr. L. Oldenberg die Reduktion des Morphins<sup>1)</sup> zu Dihydro-Morphin nach dem von C. Paal angegebenen Verfahren unter Verwendung von kolloidalem Palladiumhydrosol<sup>2)</sup> beschrieben.

Wie der eine von uns bereits auf dem 83. Naturforscher- und Ärzte-Kongreß in Karlsruhe mitgeteilt hat, haben wir schon seit län-

<sup>1)</sup> B. 44, 1829 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. besonders B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2278, 2282 [1908].