

auch die Salzsäure durch Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, ersetzen. Durch Ausäthern der Lösung, Trocknen und Fällen mit Petroläther erhält man das Resorcinderivat, welches in seinem flockigen Habitus große Ähnlichkeit mit dem vorher beschriebenen Phenolderivat zeigt. Es ist weiß oder schwach rot gefärbt, zersetzt sich nicht und schmilzt bei 180°. Die weingeistige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid blutrot gefärbt. Dieselbe Färbung entsteht, wenn man das Resorcinderivat mit wäßriger Eisenchloridlösung und Salzsäure kocht. Eine besonders charakteristische Fuchsinfärbung tritt ein, wenn man die alkalische Lösung der Substanz mit wenig Kupfervitriollösung versetzt und erhitzt. Mit dieser Reaktion gelingt es, Spuren der Substanz nachzuweisen.

In Weingeist, Äther, Aceton, Essigsäure, Essigäther ist die Substanz leicht löslich, dagegen wird von Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform nur wenig gelöst.

Diese Untersuchung soll fortgeführt werden, und ich richte an die Herren Kollegen die Bitte, mir die weitere Bearbeitung noch längere Zeit zu überlassen, da die Einwirkung gechlorter Ketone zunächst auf verschiedene homologe Phenole, auf aromatische Aldehyde und Ketone ausgedehnt werden soll.

### 320. K. Dziewoński und G. Rapalski: Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. I.)

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Die polymerisierende Einwirkung des Sonnenlichts auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde zuerst im Jahre 1866 von J. Fritzsche<sup>2)</sup> bei der Umwandlung des Anthracens in das sogenannte *p*-Anthracen (Dianthracen) beobachtet und später von Ornsdorff und Cameron<sup>3)</sup> näher untersucht. R. Luther und F. Weigert<sup>4)</sup>, die sich mit quantitativer Erforschung des genannten Vorganges befaßten, stellten fest, daß man es mit einem klassischen Beispiel der umkehrbaren photochemischen Reaktion zu tun hat. Was die Literatur der Lichteinwirkung auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe anbelangt, so sind außer den Abhandlungen von G. Ciamician und P. Silber<sup>5)</sup> über die Umwandlung von Stilben und Distilben, und von G. Lemoine<sup>6)</sup>

1) Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 1. Juli 1912.

2) J. pr. [1] 101, 337; 106, 274.

3) Am. 17, 658 [1893].

4) Ph. Ch. 1905, 297.

5) B. 35, 4129 [1902].

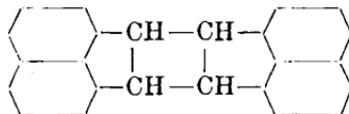
6) C. r. 129, 719—722 [1889].

über die Polymerisation von Styrol in Metastyrol, wenig Arbeiten zu finden. Insbesondere ist es uns nicht gelungen, einer Auskunft über das photochemische Verhalten des gelben, ungesättigten Kohlenwasserstoffs, des Acenaphthylens, zu begegnen, welches aber, wie wir feststellen konnten, ein wissenschaftliches Interesse im hohen Grade verdient.

Wird eine Acenaphthylen-Lösung dem direkten Sonnenlicht tagelang ausgesetzt, so läßt sich nach einiger Zeit eine weitgehende Veränderung wahrnehmen. Die tiefgelbe Farbe der Lösung verblaßt allmählich, und der Farbänderung folgt die reichliche Ausscheidung eines krystallinischen, gelblichen, fast farblosen Niederschlags. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol wurde ein in feinen, seideglänzenden, weißen Nadeln krystallisierender Körper erhalten, welcher sich als von Acenaphthylen vollkommen verschieden erwies. Während das Acenaphthylen in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich ist, bei niedriger Temperatur ( $92^{\circ}$ ) schmilzt und eine sehr charakteristische, goldgelbe Pikrinsäure-Verbindung (Schmp.  $201-202^{\circ}$ ) bildet, stellt der neue Kohlenwasserstoff eine schwer lösliche, über  $200^{\circ}$  höher als Acenaphthylen schmelzende Substanz dar, die keine Verbindung mit Pikrinsäure einzugehen vermag. Der neue Kohlenwasserstoff zeichnet sich auch durch Farblosigkeit, Verschiedenheit der Krystallisationsform, Unlöslichkeit in kalter, konzentrierter Schwefelsäure und schließlich durch seinen ausgeprägt gesättigten Charakter aus. Seine Untersuchung ergab, daß er zwar dieselbe prozentische Zusammensetzung ( $C_{12}H_8$ ), aber ein doppelt so großes Molekulargewicht wie Acenaphthylen besitzt und somit als ein Zweifachpolymeres des letztgenannten Kohlenwasserstoffs zu betrachten ist.

Die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens läßt sich demnach durch die Gleichung  $2C_{12}H_8 = C_{24}H_{16}$  zum Ausdruck bringen.

Wird der neue Kohlenwasserstoff mittels Chromsäure oxydiert, so bildet sich mit fast quantitativer Ausbeute Naphthalsäure-anhydrid. Dies beweist wohl, daß die Bildung des Di-acenaphthylens durch Verkettung von zwei Äthylen-Seitengruppen zu dem Cyclobutanring zustande kommt, und daß ihm die Formel des Dinaphthylencyclobutans,



zukommen muß.

In Anbetracht des geschlossenen Komplexes von sieben verschiedenen Kohlenstoffatomringen, der in der Struktur dieses Kohlenwasser-

stoffs zu bemerken ist, schlagen wir für ihn die kurze Benennung »Heptacyclen« als die geeignetste vor.

### Spezieller Teil.

#### I. Neue Darstellungsmethode von Acenaphthylen.

(Mitarbeitet von Z. Leyko.)

Das von uns zur photochemischen Umwandlung angewandte Acenaphthylen wurde auf eine andere, als die bisher übliche Weise dargestellt, und zwar fanden wir, daß es sich in sehr reichlicher Ausbeute bildet, wenn Acenaphthen-Dämpfe durch ein zur Rotglut erhitztes Quarzrohr in Kohlensäure-Atmosphäre durchgeleitet werden. Diese neue Darstellungsweise hat sich insofern viel praktischer, als die von A. Behr und W. van Dorp<sup>1)</sup> erwiesen, als bei dieser letzteren, auf dem Erhitzen des Acenaphthens mit Bleioxyd beruhenden Methode nur sehr kleine Acenaphthen-Mengen zur Dehydrogenisierung verwendet werden können. Wir bemerkten dabei, daß die pyrogenetische Darstellung von Acenaphthylen aus Acenaphthen mit der Bildung einiger sehr interessanter und prachtvoll roter Kohlenwasserstoffe verbunden ist, worüber wir bald Näheres mitteilen werden. Das auf dem pyrogenetischen Wege erhaltene Acenaphthylen wurde durch Umwandlung in die im Alkohol schwer lösliche Pikrinsäure-Verbindung, fraktionierte Krystallisation derselben und Zerlegen des reinen Acenaphthylen-Pikrates (Schmp. 201—202°) mit Ammoniak von Acenaphthen-Beimengungen befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen rein dargestellt.

#### II. Photochemische Umwandlung des Acenaphthylens.

Diese wurde mit einer 15—20-prozentigen Benzollösung des Kohlenwasserstoffs vorgenommen.

Als diese Lösung in dünnen, langen Probierröhrchen fünf Tage lang bei schönem Wetter (im Mai) der direkten Sonnenlichtwirkung ausgesetzt wurde, ließ sich anfänglich eine Umsetzung von 15 % des angewandten Acenaphthylens in ein krystallinisches, farbloses Polymerisationsprodukt feststellen. Dieses letztere schied sich in Form von schönen, weißen, seidenglänzenden Nadeln aus. Bei einer weiteren, länger dauernden Belichtung der nach der ersten Abscheidung hinterbliebenen Mutterlauge kam fast die ganze angewandte Acenaphthylen-Menge zur photochemischen Umsetzung.

<sup>1)</sup> B. 6, 753 [1873].

## Dinaphthylen-cyclobutan (Formel s. S. 2492).

Das reine Polymerisationsprodukt erhielten wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren der rohen Substanz aus heißem Benzol oder Toluol in Form von weißen Nadeln vom Schmp. 306—307°.

Es zeichnet sich durch sehr schwere Löslichkeit in siedendem Alkohol, Essigsäure usw. aus; in Äther ist es fast unlöslich, schwer löslich in heißem Benzol (100 ccm siedendes Benzol lösen 1 g Substanz) und Chloroform (100 ccm siedendes Chloroform lösen 0.5 g Substanz), ziemlich leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol.

0.0624 g Sbst.: 0.2169 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O. — 0.1229 g Sbst.: 0.4258 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>. Ber. C 94.74, H .526.  
Gef. » 94.79, 94.49, » 5.63, 5.58.

Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs wurde mittels der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel (Siedepunkterhöhungskonstante 50.1) bestimmt.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für C <sub>24</sub> H <sub>16</sub>
20.96	0.3985	0.335°	284	304
20.96	0.3108	0.240°	309	—
17.24	0.2533	0.235°	313	—

Auf Grund der Analysenergebnisse und der Molekulargewichtsbestimmung wurde festgestellt, daß in dem Polymerisationsprodukt ein Diacenaphthylen, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>, vorliegt.

Der Kohlenwasserstoff geht keine Verbindung mit Pikrinsäure ein, er läßt sich nur schwer reduzieren und zeichnet sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Mittel aus. Brom scheint auf ihn nur substituierend zu wirken, denn die Bromierungsreaktion verläuft stets auch in der Kälte unter Bromwasserstoff-Abscheidung.

## Naphthalsäure-anhydrid.

Bei der Oxydation des Diacenaphthylens erhielten wir das Naphthalsäureanhydrid. Die Oxydation wurde nach der von Graebe<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Methode ausgeführt, indem die Substanz in Essigsäurelösung mit gepulvertem Kaliumbichromat versetzt, anfänglich auf 80° und schließlich zum Sieden des Lösungsmittels stundenlang erhitzt wurde. Der mit Wasser aus der Essigsäurelösung ausgefällte Niederschlag wurde durch Umlösen in Sodalösung, Ausfällen mit Salzsäure, Umkrystallisieren aus Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) und Essigsäure gereinigt. Die so erhaltene Substanz stellte farblose, lange, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 274—275° dar.

<sup>1)</sup> B. 20, 657 [1887], Über die Oxydation des Acenaphthens.

0.1202 g Subst.: 0.3208 g CO<sub>2</sub>, 0.0357 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.70, H 3.05.

Gef. » 72.67, » 3.32.

Das »Heptacyclen« ändert sich bei längerem Erhitzen auf seine Schmelztemperatur; dabei scheint sich aber kein Acenaphthylen zurückzubilden (wie dies bei der Zurückbildung des Anthracens aus Dianthracen der Fall ist), sondern es erfolgt die Umsetzung des Diacenaphthylens zu einem anderen Kohlenwasserstoff, dessen Lösungen prachtvolle violettblaue Fluorescenz zeigen.

Zum Schluß bemerken wir, daß in der hier teilweise beschriebenen Umwandlung des Acenaphthylens eine kompliziertere photochemische Reaktion als die bekannte Anthracen-Umsetzung vorzuliegen scheint.

Während bei der letzteren nur ein einziges Polymerisationsprodukt (das Dianthracen) beobachtet wurde, ließ sich bei der Acenaphthylen-Umwandlung unter Lichteinwirkung die Entstehung von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen feststellen. Wir fanden nämlich, daß die Belichtung kalt gesättigter Acenaphthylenlösungen gleichzeitig neben dem oben beschriebenen »Heptacyclen« noch die Bildung eines anderen Kohlenwasserstoffs von derselben prozentischen Zusammensetzung (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> zur Folge hat. Dieser letztere unterscheidet sich vom »Heptacyclen« durch leichtere Löslichkeit, andere Krystallform (prachtvoll ausgebildete, große, monokline Prismen) und viel niedrigeren Schmelzpunkt (234°).

Bei der Fortsetzung der vorliegenden Arbeit soll die Struktur des anderen Kohlenwasserstoffs, sowie der nähere Vorgang der ganzen Polymerisation erforscht werden.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organ. Chemie.

### 321. O. Piloty und H. Fink: Über die Molekulargröße des Hämins und Hämoglobins.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1912.)

Für das eisenfreie erste Spaltungsstück des Hämins, das Hämatoporphyrin, hat der eine von uns und E. Dormann<sup>1)</sup> durch direkte Molekulargewichtsbestimmung das Molekulargewicht ca. 1200, also das Doppelte des bisher angenommenen, feststellen können. Es wäre denkbar, daß dieses hohe Molekulargewicht durch Verdoppelung

<sup>1)</sup> A. 388, 319 [1912].