

245. K. Dziewoński und Z. Leyko: Über die thermochemische Umwandlung des Acenaphthylens und Synthese einiger höchstmolekularer Kohlenwasserstoffe.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 8. Mai 1914.)

Die leichte Veränderlichkeit der ungesättigten, organischen Verbindungen äußert sich vor allem in deren Polymerisationsvermögen, welches besonders durch Einwirkung des Lichtes bzw. der Wärme begünstigt wird. Es ist hervorzuheben, daß diese chemischen Vorgänge, die sich ohne Zweifel unter Änderung der Lage und noch öfters des Wesens der ungesättigten Kohlenstoffatom-Bindungen abspielen, je nach der Art der wirkenden Energie mit Bildung von ganz verschiedenen Polymeren verbunden sein können. Ohne auf die vielen älteren Angaben der diesbezüglichen Literatur zu verweisen, sei nur an die neuesten Arbeiten über die Photo- bzw. Thermopolymerisation der Zimtsäureester¹⁾ erinnert, bei denen (besonders im Falle des Zimtsäure-allylesters) die Entstehung von ganz verschiedenen Produkten bei der Einwirkung beider genannten Energiearten festgestellt werden konnte. Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten des Acenaphthylens in dieser Beziehung zu untersuchen, und zwar im Zusammenhang mit dem von dem einen von uns letzthin vorgenommenen Studium²⁾ der photochemischen Umwandlung dieses Kohlenwasserstoffs. Die Photopolymerisation des Acenaphthylens beruht, wie schon an dieser Stelle beschrieben wurde, in der Bildung von zwei stereoisomeren Diacenaphthylenen, sogen. Heptacyclenen, die sich durch die ausgeprägte physikalische und chemische Individualität voneinander und von dem Ausgangsprodukt unterscheiden. Bei kurz dauerndem Erhitzen dieser Photopolymeren bei ihrer Schmelztemperatur wurde bei beiden die Rückbildung des Acenaphthylens nachgewiesen, beim längeren dagegen wurden neben Acenaphthen zwei hochschmelzende Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen der eine (Schmp. etwa 350°) sich durch die amorphe Struktur, der andere (Schmp. über 380°) dagegen durch starkes Fluorescenzvermögen auszeichnete. Um nun den genetischen Zusammenhang beider letztgenannten Kohlenwasserstoffe mit dem Acenaphthylen zu erfahren, war es notwendig, das Verhalten dieses letzteren Kohlenwasserstoffs in der Hitze zu erforschen. Über die Unbeständigkeit des Acenaphthylens in der Hitze liegen in der Literatur, außer einer von M. Blumenthal³⁾ stammenden Notiz, in der die

¹⁾ Liebermann und M. Kardos, B. 46, 1055 [1913]; Seeltgmann, Beiträge zur Kenntnis der Polymerisation. Dissertation, Karlsruhe 1906.

²⁾ B. 45, 2491 [1912]; 46, 1986 [1913].

³⁾ B. 7, 1092 [1874].

Zersetzlichkeit des Kohlenwasserstoffs bei seiner Siedetemperatur erwähnt wird, keine näheren Angaben vor. Im Verlaufe unserer Versuche über diesen Gegenstand wurde nun vor allem eine sehr interessante Tatsache festgestellt, daß das Acenaphthylen eine gegen sogar schwache Hitze äußerst unbeständige Verbindung bildet, die sich bereits beim kurzen Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur (etwa 90—100°) in einen polymeren Kohlenwasserstoff $(C_{12}H_8)_n$ verwandelt. Dieser stellt eine amorphe, fast farblose, bei etwa 340—350° unter Zersetzung schmelzende Substanz dar, die sich vielfach, sowohl in physikalischer wie chemischer Hinsicht von dem Acenaphthylen und dessen Lichtpolymeren unterscheidet.

Ganz bemerkenswert ist seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Während er sich nämlich in manchen Mitteln, wie z. B. Chloroform, Benzol, Nitrobenzol u. a., sehr leicht schon in der Kälte reichlich löst, ist er in andren, wie z. B. Alkohol, Äther, Eisessig u. a., fast vollständig unlöslich. Sein ganzes physikalisches Verhalten erinnert in dieser wie auch mancher andren Hinsicht (wie z. B. durch seine amorphe Struktur, kolloidale Eigenschaften seiner Lösungen, seinen unscharfen Schmelzpunkt, leichte Zersetzlichkeit beim Erhitzen usw.) an dasjenige anderer höchstmolekularer Substanzen von ganz verschiedenem chemischen Charakter.

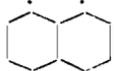
Es war nun interessant, sein Molekulargewicht zu erforschen, um damit einen genauen Einblick in das Wesen der Polymerisationsreaktion des Acenaphthylens in der Hitze zu gewinnen. Bei den entsprechenden, von uns darüber angestellten Versuchen sowohl mittels der kryoskopischen wie der ebullioskopischen Methoden stießen wir aber auf ähnliche Schwierigkeiten, wie die, denen neuerdings Liebermann und Kardos¹⁾ bei der Molekulargewichtsbestimmung des Polyzimtsäure-methylesters begegnet sind, nämlich, daß bei Anwendung mancher Lösungsmittel, besonders von solchen mit verhältnismäßig niedriger Depressions- bzw. Erhöhungs-Konstante (z. B. Chloroform, Benzol u. a.), die betreffenden Lösungen des Kohlenwasserstoffs fast keine merkbare Siede- bzw. Erstarrungspunktdifferenzen im Vergleich zum Lösungsmittel zeigten. Bei Anwendung von ziemlich stark konzentrierten Lösungen der geeigneten Lösungsmittel, d. h. solcher von möglichst hoher Depressions- bzw. Erhöhungskonstante (z. B. Bromoform oder Nitrobenzol), gelang es uns doch, ganz bestimmte, wenn auch kleine kryoskopische bzw. ebullioskopische Temperaturbeträge abzulesen, die im Mittel für einen Molekularwert von 3300 stimmten. Dieser Wert entspräche nun am besten der Formel

¹⁾ loc. cit.

$(C_{12}H_8)_2$, d. h. $C_{24}H_{16}$, berechnet 3344. Inwiefern die von uns so erhaltenen enormen Molekularwerte das genaue Bild der zweifellos riesigen Molekulargröße unseres Kohlenwasserstoffs wiedergeben, ist momentan schwer zu entscheiden. Wir schließen uns aber eher der von E. Fischer und K. Freudenberg¹⁾ neuerdings ausgesprochenen Ansicht über die Brauchbarkeit und Realität solcher hohen Molekularwerte, wie derjenigen von Liebermann und Kardos²⁾ an, die diesen »keine Bedeutung« beilegen wollen. Zu dieser Meinung glauben wir durch unsere vielen Bestimmungen, die alle sehr näherliegende Werte (im Mittel 3300) ergaben, berechtigt zu sein. Wir stützen uns auch dabei auf die Übereinstimmung der auf zweifachem, auf kryoskopischem (im Mittel 3236) und ebullioskopischem (im Mittel 3308) Wege erhaltenen Werte, die kaum als zufällig betrachtet werden kann.

In dem Polymeren des Acenaphthylens, welches wir kurz Polyacenaphthylen nennen, liegt nun eine der kompliziertesten organischen Verbindungen und allem Anschein nach der höchstmolekulare, bisher erforschte Kohlenwasserstoff vor. Da durch dessen Oxydation mittels Chromsäure Naphthalsäure-anhydrid in ziemlich guter Ausbeute erhalten werden konnte, unterliegt es keinem Zweifel, daß sein Molekel eine aus mehreren zusammen ver-



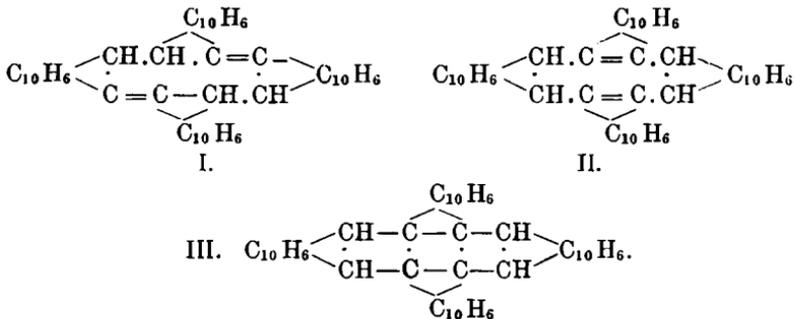
ketteten Acenaphthylenresten, , bestehende Agglomeration

vorstellt. Einen anderen Beweis dafür bildet auch die von uns bemerkte Tatsache, daß das Polyacenaphthylen sich beim Erhitzen auf seine Schmelztemperatur (etwa 350°) teilweise unter Rückbildung von Acenaphthylen zersetzt.

Wird das Acenaphthylen auf höhere Temperatur (etwa 280—300°) erhitzt, so tritt außer der bereits erwähnten Polymerisation zum Polyacenaphthylen eine sehr interessante und komplizierte Nebenreaktion ein, bei der als Umwandlungsprodukte des Acenaphthylens ($C_{12}H_8$) einerseits ein wasserstoffreicherer Kohlenwasserstoff, nämlich Acenaphthen ($C_{12}H_{10}$), andererseits zwei wasserstoffärmere, hochmolekulare, gelb gefärbte Kohlenwasserstoffe entstehen. Es sind dies: das bereits bekannte, aber bisher auf einem ganz andren synthetischen Wege³⁾ zugängliche Dekacyclen, $C_{26}H_{18}$ bzw. $(C_{12}H_6)_2$, und ein in kleinen, hellgelben Prismen oder Säulen krystallisierender, bei 396° (korr.) schmelzender Kohlenwasserstoff, für den die empirische Formel $C_{48}H_{28}$, d. h. $(C_{12}H_7)_4$, ermittelt werden konnte. Dieser bildet eine mit dem beim Erhitzen der Heptacyclene entstehenden, fluores-

¹⁾ B. 46, 1119 [1913]. ²⁾ B. 46, 1059 [1913]. ³⁾ B. 36, 962 [1903].

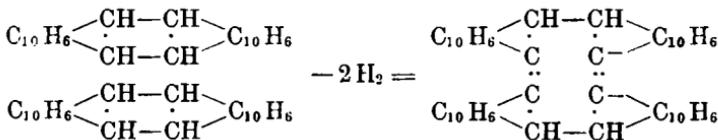
cierenden Produkte identische Substanz und zeichnet sich durch den höchsten Schmelzpunkt von allen bisher bekannten Kohlenwasserstoffen aus (er schmilzt um etwa 9° höher als Dekacyclen), durch äußerst schwere Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln und vor allem durch die ganz hervorragend starke und schöne, blauviolette Fluorescenz seiner Lösungen. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs gelang uns ziemlich leicht, leichter wie dies beim Dekacyclen der Fall war. Durch Einwirkung von Chromsäure erhielten wir nämlich Naphthalsäure-anhydrid. Dies beweist wohl, daß auch in diesem Falle, wie bei den Heptacyclenen und dem Dekacyclen die Verkettung der Naphthylenreste mittels der Kohlenstoffatome der Seitengruppe des Acenaphthylens erfolgt ist. Es kommen nun bei der empirischen Formel des Kohlenwasserstoffs, $C_{48}H_{28}$ bzw. $(C_{10}H_6)_4C_8H_4$, drei den erwähnten Tatsachen entsprechende Konstitutionsformeln in Betracht; diejenigen eines Tetranaphthylen-cyclooctadiens (I oder II) oder eines Di-acenaphthylen-dinaphthylen-cyclobutans bzw. Di-naphthylen-heptacyclens (III).



Von diesen drei Formeln muß, unserer Ansicht nach, eine der zwei ersten bzw. beide ersten vorgezogen werden, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Einwirkung von Brom, die additionell (ohne Bromwasserstoff-Ausscheidung) verläuft, spricht dafür, daß dieser ungesättigt ist.

2. Eine der genannten Formeln (II) erklärt sehr gut die Synthese des Kohlenwasserstoffs neben Polyacenaphthylen und Acenaphthen aus den beiden Heptacyclenen. Sie läßt sich nämlich folgendermaßen veranschaulichen:

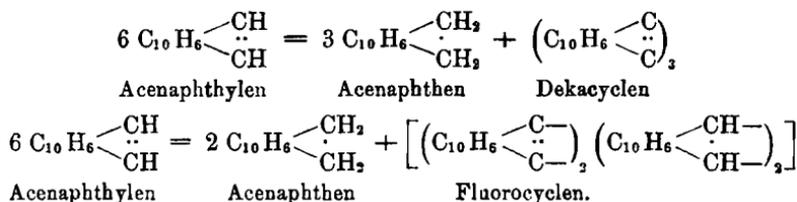


3. Die beiden ersten Formeln lassen die Möglichkeit einer hypothetischen Aufklärung der außerordentlich schönen Fluorescenzerscheinung bei den Lösungen des Kohlenwasserstoffs zu, was bei der Annahme der Formel III nicht der Fall ist. Es kann nämlich bei deren Ringbau die Oszillation der doppelten Bindungen, d. h. das Überspringen der Wasserstoffatome von dem einen Kohlenstoffatom an die andren ganz plausibel erscheinen, so daß das Fluorescenzphänomen im Einklang mit der Hypothese J. Th. Hewitts¹⁾ durch die Zustandsänderungen des Kohlenwasserstoff-Moleküls im Sinne der Formel I zu Formel II und umgekehrt hervorgerufen, denkbar wäre. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß die prachtvolle Fluorescenz des Kohlenwasserstoffs bei dessen Umwandlung in das Brom-Additionsderivat vernichtet wird. Das Verschwinden der doppelten Bindungen verursacht also das Auslöschen des Fluorescenzvermögens.

In Anbetracht der ringförmigen Struktur und der so charakteristischen Fluorescenz-Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs schlagen wir für ihn zwecks der Nomenklatur-Vereinfachung die kurze Benennung Fluorocyclen vor.

Die Umwandlung des Acenaphthylens in der Hitze kann, wie aus dem Gesagten hervorgeht, verschiedenartig, je nach der Temperatur und Dauer des Erhitzens verlaufen. Bei niedriger Temperatur und kürzer dauerndem Erwärmen tritt die Polymerisation zum Polynaphthylen ein, beim Erhitzen auf höhere Temperatur dagegen erfolgt eine kompliziertere Reaktion, die den Charakter einer selbsttätigen Dehydrogenisation trägt. Die Acenaphthylen-Molekeln geben sich nämlich sozusagen die Wasserstoffatome gegenseitig ab, und während einerseits Acenaphthen entsteht, treten andererseits die dehydrogenisierten Acenaphthylen-Molekeln mit einander unter Bildung von wasserstoffärmeren und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen wie Dekacyclen und Fluorocyclen in Verbindung.

Diese letzteren Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Nach diesem Versuchsergebnisse läßt sich auch die Umwandlung beider Heptacyclene in der Hitze in das Polyacenaphthylen, Dekacyclen

¹⁾ Ph. Ch. 34, 1 ff. [1900] und P. Ch. S. 16, 3-4.

cyclen und Fluorocyclen leicht erklären. Sie geschieht ähnlicherweise, direkt oder unter primärer Bildung von Acenaphthylen, durch die polymerisierende bezw. dehydrogenisierende Wirkung der Wärme.

Spezieller Teil.

Die Umwandlung des Acenaphthylens in der Hitze.

I. Die Polymerisation.

Das Acenaphthylen polymerisiert sich bereits beim Erhitzen auf etwa 90°, sowohl in Lösung als auch im Trockenzustande. Um die Umwandlungsbedingungen genau zu verfolgen, wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt, indem das gepulverte Acenaphthylen in kleinen Mengen, in dünnwandige Probierröhrchen eingeschmolzen, auf dem Ölbad 1—2 Stunden auf 110°, 200° und 280° erwärmt wurde. Beim Öffnen der Einschmelzröhrchen ließ sich kein Druck bemerken. Die besten Ausbeuten an Polymerisationsprodukten erhielten wir beim kurzen Erhitzen auf 200° bezw. bei länger dauerndem Erwärmen auf 110°. In diesem letzteren Falle waren Spuren von unverändertem Acenaphthylen vorhanden. Die bei 280° erhitze Probe enthielt stets beträchtliche Mengen anderer Umsetzungsprodukte, die weiter unten besprochen werden.

Die Schmelzen stellten nach dem Erkalten eine harte, glasige, kolophonium-artige Masse von orangegelber oder, wie beim stärkeren Erhitzen (280°), bräunlichroter Farbe vor. Durch Auskochen mit Alkohol von Acenaphthylen befreit, wurde das Polymerisationsprodukt in Benzol gelöst und aus dieser Lösung mit Alkohol in Form eines flockigen, farblosen, sehr voluminösen Niederschlages wieder gefällt. Nachdem diese Operation des Lösens und Ausfällens einige Male wiederholt war, erhielten wir den Kohlenwasserstoff in reinem Zustande. Er stellt in trockner Form eine amorphe, fast farblose (etwas gelbliche) Substanz dar, die sich nur mit Mühe unter starkem Zerspringen pulvern läßt. Sehr leicht, sogar in der Kälte, in manchen Lösungsmitteln (z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol usw.) löslich, löst er sich fast gar nicht in andren (z. B. Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig u. a.). Aus der Lösung läßt sich das Polymerisationsprodukt nur durch Ausfällen mit andren Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, gut ausscheiden; wird dagegen das Lösungsmittel verdunstet, so hinterbleibt eine muschelartig geschichtete, spröde, gummiartige Substanz, die stets gewisse Mengen vom Lösungsmittel einschließt und, wenn sie nicht scharf getrocknet wird, harzige Konsistenz hat.

Der Kohlenwasserstoff hat keinen ganz scharfen Schmelzpunkt, er sintert bei 330° zu einer bräunlichroten, harzigen, durchsichtigen Masse zusammen, um erst bei 345—350° deutlich zu schmelzen.

Die bei den verschiedenen Temperaturen ausgeführten Polymerisationsversuche ergaben stets dasselbe, oben beschriebene Produkt, das sogen. Polyacenaphthylen. Diese Tatsache wurde durch die Identifizierung der Eigenschaften und Analyse der betreffenden Produkte nachgewiesen.

- I. 0.1072 g der bei 110° erhaltenen Subst.: 0.3720 g CO₂, 0.0528 g H₂O.
 — II. 0.1648 g der bei 200° erhaltenen Subst.: 0.5708 g CO₂, 0.0775 g H₂O.
 — III. 0.1161 g der bei 280° erhaltenen Subst.: 0.4019 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

(C₁₂H₈)_n. Ber. C 94.74, H 5.26.

Gef. » 94.65, 94.46, 94.41, » 5.47, 5.26, 5.37.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden unter Anwendung von Bromoform (K = 143)¹⁾ als Lösungsmittel mittels der kryoskopischen und des Nitrobenzols (K = 50.1) mittels der ebullioskopischen Methode ausgeführt. Die zur Bestimmung verwandte Substanz war aufs sorgfältigste getrocknet.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	gef. Mol.-Gew.	Mittelwert
	31.46	0.4002	0.02	3185
	31.29	0.6550	0.03	3496
	31.29	0.6809	0.035	3115
	32.23	0.7252	0.035	3221
	32.23	0.7001	0.035	3110
	32.23	0.7177	0.03	3720
				3308
Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	gef. Mol.-Gew.	Mittelwert
	53.19	0.3506	0.03	3140
	53.19	0.5114	0.045	3050
	49.30	0.4852	0.04	3529
				3236

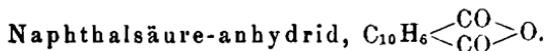
Beide Mittelwerte stimmen am besten mit der Zahl 3344, die für die Formel C₇₆₄H₁₇₆ bzw. (C₁₂H₈)₂₈ berechnet wird.

Bezüglich des chemischen Verhaltens des Polyacenaphthylen ist noch Folgendes hinzuzufügen:

Unlöslich in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure, aber bei mäßigem Erwärmen darin mit olivgrüner Farbe löslich. Konzentrierte Salpetersäure wirkt nitrierend, indem komplizierte, schwer lösliche, gelbe, amorphe, sich beim Erhitzen unter Verpuffen zersetzende Nitroprodukte entstehen, wird das Polyacenaphthylen, gelöst in Chloroform, mit Brom versetzt, so tritt energisch die Bromierungsreaktion unter Entwicklung von Bromwasserstoff-Dämpfen ein. Sie verläuft also zum Unterschiede von Acenaphthylen substituierend, und das erhaltene

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, Kryoskopie der hochmolekularen Stoffe, B. 46, 1136 [1913].

Bromierungsprodukt stellt eine amorphe, sehr hochschmelzende Substanz dar, die in jeder Hinsicht von Acenaphthylendibromid verschieden ist. Der Kohlenwasserstoff geht mit Pikrinsäure keine Verbindung ein, in welcher Beziehung er sich auch vom Acenaphthylen und dessen Lichtpolymeren (Heptacyclenen) scharf unterscheidet. Interessant ist endlich sein Verhalten beim Erhitzen auf seine Schmelztemperatur, d. h. etwa 340—350°. Er schmilzt zuerst zu einer roten Flüssigkeit, dann tritt Zersetzung unter lebhaftem Sieden der Schmelze ein: es entweichen gelbe, aus Acenaphthen und Acenaphthylen bestehende Dämpfe. Im rotbraunen Schmelzrückstande, der sich im Benzol rot mit starker gelber Fluorescenz löste, fanden wir Fluorocyclen neben kleinen Mengen Dekacyclen und anderen gefärbten, nicht näher untersuchten Produkten.



Die Oxydation des bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Polymerisationsproduktes gelang uns mittels Chromsäure. Die im kochenden Eisessig suspendierte Substanz wurde mehrere Stunden mit Natriumchromat behandelt, bis sie im Lösungsmittel verschwand. Das nachher durch Zusatz von Wasser ausgefällte und durch Umkrystallisieren gereinigte Oxydationsprodukt erwies sich als Naphthalsäure-anhydrid. Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 266° (korr.).

0.1241 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.034 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.1280 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.045 g H₂O.

C₁₀H₆O₃. Ber. C 72.70, H 3.05.

Gef. » 72.71, 72.68, 72.66, » 3.06, 3.01, 3.06.

II. Die Auto-dehydrogenisation des Acenaphthylens.

Wird das gepulverte Acenaphthylen, in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen, kurze Zeit (etwa eine halbe Stunde) auf 280—290° oder länger bei etwas niedrigerer Temperatur erhitzt, so erfolgt außer der bereits beschriebenen Polymerisation zum Polyacenaphthylen (70—73 % des Ausgangsmaterials) eine eigenartige Nebenreaktion, die hauptsächlich mit der Bildung von Acenaphthen (3—4 %) und zwei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, Dekacyclen (etwa 2 %) und Fluorocyclen (4—5 %) verbunden ist.

Um diese von einander und vom Polyacenaphthylen zu trennen, haben wir das rötlichbraune, sorgfältig gepulverte Schmelzprodukt zuerst mit kochendem Alkohol einige Mal ausgezogen, wobei das Acenaphthen ganz in Lösung ging und darin in Form seiner charakteristischen, goldgelben Pikrinsäure-Verbindung (Schmp. 161—162°) nachgewiesen werden konnte. Durch weitere

Behandlung der Reaktionsmasse mit Benzol in der Kälte entfernten wir dann das in diesem sehr leicht lösliche Polyacenaphthylen. Bei der nachherigen Extraktion mit siedendem Benzol wurden noch Spuren des Polymerisationsproduktes ausgezogen, gleichzeitig ging auch das Fluorocyclen teilweise in Lösung, krystallisierte als schwer löslich aber gleich beim Erkalten des Lösungsmittels fast vollständig wieder aus. Das in der Benzollösung zurückgebliebene Polyacenaphthylen wurde durch Fällen mit Alkohol ausgeschieden.

Den in Benzol schwer löslichen, bräunlichgelben Rückstand laugten wir nun mit siedendem Xylol so lange aus, bis er sich vollständig gelöst hatte. Aus der erkalteten, stark fluoreszierenden Lösung krystallisierte dann das schwerer lösliche Dekacyclen in feinen, gelben Nadeln aus, während das Fluorocyclen hauptsächlich in Lösung blieb, um sich erst nachher beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form eines hellgelben, krystallinischen Pulvers auszuschcheiden.

Dekacyclen (Trinaphthylen-benzol), $C_{26}H_{18}$. Die vollständige Trennung und Reinigung beider Kohlenwasserstoffe bot wegen ihrer ziemlich gleichen, schweren Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gewisse Schwierigkeiten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des rohen Dekacyclens aus siedendem Xylol oder Cumol bezw. seine Umwandlung in die violette Pikrinsäure-Verbindung und deren Zerlegen mit Ammoniak gelang es uns, den Kohlenwasserstoff in reiner Form zu erhalten. Er stellte eine in gold- bezw. bronzegelben, langen Nadeln krystallisierende, bei 387° schmelzende Substanz dar und erwies sich in jeder Beziehung (z. B. in Bezug auf die Bildung des schönen, violetten, bei 295° schmelzenden Pikrates) mit dem durch die Einwirkung von Schwefel auf Acenaphthen erhaltenen Dekacyclen identisch.

0.1106 g Sbst : 0.3891 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 96.00, H 4.00.

Gef. • 95.95, » 4.01.

Fluorocyclen, $C_{48}H_{28}$.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich stets beim kurzen Erhitzen des Acenaphthylens bezw. dessen beider Lichtpolymeren (α - u. β -Heptacyclen) auf höhere Temperatur (über 280°)¹⁾. Es ist vorteilhaft, das Erhitzen des Acenaphthylens rasch bei der betreffenden Temperatur und nur kurze Zeit lang (etwa eine halbe Stunde) er-

¹⁾ Er entsteht auch, obwohl in sehr kleinen Mengen, zusammen mit dem Dekacyclen und Dinaphthylen-thiophen beim Erhitzen vom Acenaphthen mit Schwefel auf die höhere Temperatur. Diese Tatsache wurde auf Veranlassung des einen von uns von Fr. Rosalia Loria neuerdings geprüft und bestätigt.

folgen zu lassen; dadurch wird nämlich die Bildung anderer, rotbraun gefärbter Nebenprodukte der Reaktion bedeutend vermindert und die Reinigung beider hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Dekacyclens und des Fluorocyclens erleichtert. Das Fluorocyclen scheidet sich aus den rotbraunen, stark fluorescierenden Benzol- bzw. Xylol-Lösungen der Acenaphthylen-Schmelze im Gemisch mit Dekacyclen als ein gelbes, feinkristallinisches, sandartiges Pulver aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus größeren Mengen siedenden Toluols oder Xylols wurde es vom schwerer löslichen Dekacyclen und durch Kochen seiner Lösungen mit Tierkohle von rotbraunem Begleitstoffe befreit. (Im Laufe der Reinigung wurde die Substanz stets unter dem Mikroskop auf die Gegenwart von Dekacyclen geprüft, auf diese Weise ließ sich nämlich jede Spur dieses in sehr charakteristischen, dunkelgelb gefärbten, langen, flachen Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoffs nachweisen.)

Das reine Fluorocyclen bildet doppelbrechende, strohgelbe Krystalle, welche das Aussehen verzerrierter Rhomboeder haben. (Wegen der Kleinheit der Krystalle ließ sich die Krystallform nicht bestimmen.) Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, etwas leichter in Benzol, Toluol; verhältnismäßig am leichtesten löst es sich in Nitrobenzol (etwa 4 g in 100 g dieses Lösungsmittels in der Siedehitze). Es schmilzt bei 395—396°. (Der Schmelzpunkt wurde in geschmolzenem Kaliumnitrat bestimmt.)

0.0988 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1080 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.046 g H₂O.

(C₁₉H₇)n. Ber. C 95.86, H 4.64.
Gef. » 95.23, 95.08, » 4.74, 4.76.

Die konzentrierten Lösungen des Kohlenwasserstoffs sind hellgelb gefärbt, bei größerer Verdünnung erscheinen sie aber im durchfallenden Lichte vollkommen farblos. Sie zeichnen sich durch prachtvoll schöne und starke, violett-blaue Fluorescenz aus. Bezüglich dieser Eigenschaften stellt der neue Kohlenwasserstoff eine der interessantesten und bemerkenswertesten Substanzen vor.

Hrn. Prof. J. v. Kowalski (Freiburg in der Schweiz), der sich für das optische Verhalten des Fluorocyclens interessierte, verdanken wir folgende Mitteilung über diesen Gegenstand: »Der Kohlenwasserstoff zeichnet sich bei seinem ganz hervorragenden Fluorescenzvermögen auch durch ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum aus. Es wurden bisher bei Anwendung seiner Benzollösungen folgende Bandenspektren photographisch festgestellt:

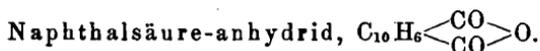
1. Drei äußerst scharfe und deutliche Banden zwischen den Wellenlängen a) 415.5—399.5 $\mu\mu$, b) 392.8—374.6 $\mu\mu$, c) 369—358.6 $\mu\mu$.

2. Vier schwächere und weniger deutliche Banden und zwar bei 344 $\mu\mu$, 323 $\mu\mu$, 319 $\mu\mu$ und 314 $\mu\mu$.

Das Molekulargewicht des Fluorocyclens wurde mittels der ebullioskopischen Methode mit Nitrobenzol als Lösungsmittel bestimmt.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für $C_{18}H_{28}$
30.41	0.2164	0.060	594	
30.41	0.1948	0.055	587	
30.28	0.2424	0.070	573	
32.05	0.4810	0.125	601	604
31.26	0.2226	0.060	595	
31.26	0.2265	0.060	605	
27.44	0.2971	0.090	603	

Das Fluorocyclen löst sich schon in der Kälte, besser noch beim Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe und blauer Fluorescenz. Konzentrierte Salpetersäure wirkt in der Kälte nitrierend, es bildet sich dabei ein orange gefärbtes, schwer lösliches, bisher nicht näher untersuchtes Nitroderivat. Brom scheint auf den Kohlenwasserstoff addierend zu wirken. Wird nämlich der im Chloroform suspendierte Kohlenwasserstoff mit Brom im Verhältnis von 4 Atomen auf 1 Mol. Fluorocyclen versetzt, so erfolgt die Bromierungsreaktion, die auch beim Kochen ohne Entwicklung der Bromwasserstoff-Dämpfe verläuft. Das erhaltene grünlichgelbe, aus Nitrobenzollösung in flachen Nadeln krystallisierende Bromderivat zeigte keine Fluoreszenzeigenschaften. Unsere Versuche, das Fluorocyclen mit Pikrinsäure in Verbindung zu bringen, blieben bisher ohne Erfolg. In dieser Beziehung unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff scharf von dem Dekacyclen und den Heptacyclenen, die alle schön gefärbte, sehr charakteristische Pikrate bilden.



Durch mehrstündige Einwirkung von Natriumbichromat auf den im siedenden Eisessig suspendierten Kohlenwasserstoff erhielten wir in guter Ausbeute ein gelblich gefärbtes Produkt, das durch Lösen in Alkalien, Wiederauscheiden mit Säuren und Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Lauge, farblose Nadeln vom Schmp. 266° (korr.).

0.1253 g Sbst.: 0.3337 g CO_2 , 0.0348 g H_2O .

$C_{12}H_6O_3$. Ber. C 72.70, H 3.05.

Gef. » 72.62, » 3.10.

Die Oxydationsreaktion erlaubte uns festzustellen, daß in dem Fluorocyclen-Molekel die Naphthylreste ebenfalls wie im Dekacyclen durch die Kohlenstoffatome der Seitenketten in *peri*-Stellung zusammen verkettet sind.

Als Folge dieser Arbeit wird ein eingehenderes Studium der hier beschriebenen Reaktionen und auch einer andren Umwandlung des Acenaphthylens beabsichtigt. Es soll nämlich demnächst gezeigt werden, daß außer den bisher beschriebenen Polymerisationsvorgängen, die, sei es unter Einwirkung von Licht, sei es in der Wärme, so mannigfaltig verlaufen, noch eine eigenartige Umwandlung des Acenaphthylens unter der katalytischen Wirkung von Mineralsäuren erfolgen kann, die wieder mit der Bildung von ganz anderen Reaktionsprodukten verbunden ist.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.

246. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung zweier Chromophore bei der Absorption ultravioletter Strahlen. Vorausberechnung der Absorptionskurve. V.

(Eingegangen am 20. April 1914.)

I. Allgemeiner Teil.

Die Frage, wie sich zwei oder mehrere Chromophore beeinflussen, wenn sie gleichzeitig in einer Molekel vorhanden sind, ist schon von sehr vielen Forschern untersucht worden. Die große Mehrzahl der Arbeiten ist mit Rücksicht auf die Aufgaben und Zwecke der Farbstoffchemie ausgeführt und bezieht sich auf das sichtbare Spektrum; in theoretischer Beziehung hat dies sehr wenig Interesse, denn durch diese künstliche Beschränkung auf ein ganz kleines Gebiet des Spektrums kann man gerade die allgemeinen Gesetze der Absorption gar nicht erforschen. Es genügt ja nur zu bemerken, daß das praktisch leicht erhaltbare und meßbare Spektrum zwischen $\lambda = 100000$ und $\lambda = 2000$ Ångström sich erstreckt, und daß das sichtbare Gebiet nur zwischen $\lambda = 7600$ und 4000 liegt. In Bezug auf die Erforschung des Mechanismus und die Auffindung der Gesetze der Absorption stellt das sichtbare Spektrum gerade den ungünstigsten Teil dar, denn man ist jetzt zu der Vorstellung gelangt, daß die Absorption der ultraroten Strahlen durch die Resonanz der Schwingungen der Atome und Molekeln und diejenige der ultravioletten Strahlen durch die Frequenz der Elektronenschwingungen bewirkt wird; das sichtbare Spektrum ist folglich als Übergangsbereich zu betrachten. Man muß also quantitative Messungen der Absorption einerseits im ultraroten und andererseits im