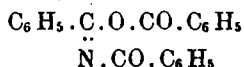


muß, um das Auftreten von Tribenzamid zu erklären, angenommen werden, daß sich die hier hypothetische Verbindung der Konstitution:



zum Teil in Tribenzamid umlagert, zum Teil durch Hydrolyse in Benzoessäure und Dibenzamid spaltet. Die geringe Menge des gleichzeitig entstandenen Benzonitrils könnte durch die Zersetzung von Dibenzamid begreiflich werden, welche, wie F. Krafft¹⁾ nachwies, beim Destillieren selbst im luftverdünnten Raume vollständig nach der Gleichung:



verläuft.

384. K. Dziewoński und O. Paschalski: Zur Kenntnis der Heptacyclene. Über Biacenaphthyl (Dinaphthylen-butan), einen neuen Kohlenwasserstoff.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 21. September 1914.)

In unserer letzten Abhandlung über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens²⁾ wurde bereits erwähnt, daß die beiden bei dieser Reaktion entstehenden Heptacyclene sich durch Bildung ihrer charakteristischen Pikrinsäure-Verbindungen von einander und vom Acenaphthylen chemisch unterscheiden lassen. Um das Studium dieser interessanten *cis-trans*-isomeren Kohlenwasserstoffe weiter zu verfolgen, haben wir nun auch ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brom und Salpetersäure, wie auch bei der Reduktion eingehend untersucht.

I. Einwirkung von Brom.

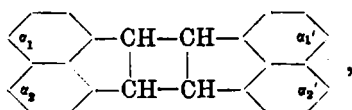
Brom wirkt auf beide Heptacyclene substituierend. Da bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff keine einheitlichen Monobromderivate erhalten werden konnten, stellten wir Versuche mit 2 Mol. Brom an; es gelang uns bei diesen Bedingungen die Umwandlung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in je zwei verschiedene Dibrom-Substitutionsprodukte zu erzielen. Wir erhielten im ganzen vier isomere Dibromide der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2$, von denen die niedriger schmelzenden Derivate der einzelnen Heptacyclene sich durch

¹⁾ B. 23, 2391 [1890].

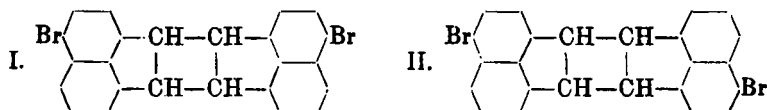
²⁾ B. 46, 1986 [1913].

ihre Fähigkeit mit Pikrinsäure schön krystallisierende, rot bzw. orange gefärbte Verbindungen zu bilden, vor den anderen ausgezeichneten.

Alle vier Dibromide ließen sich quantitativ mittels Chromsäure zu dem α -Brom-naphthalsäure-anhydrid oxydieren, wodurch die α, α' -Stellung der Brom-Substitution in den einzelnen Naphthylenkernen bewiesen wurde. Diese Isomerie der paarweise aus jedem Heptacyclen erhaltenen Dibromide kann einerseits durch die *cis-trans*-Isomerie der betreffenden Ausgangskohlenwasserstoffe, andererseits aber durch die gegenseitig verschiedene Lage der beiden möglichen α -Stellen in den einzelnen Naphthylenkernen erklärt werden. Betrachtet man nämlich das gemeinsame Strukturbild der beiden Heptacyclene:

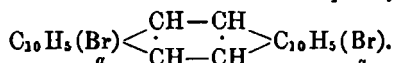


so ist es leicht ersichtlich, daß von jedem einzelnen *cis-trans*-Isomeren sich je zwei α, α' -Dibrom-Substitutionsprodukte und zwar durch Besetzung der α_1, α_1' - (gleich α_2, α_2') bzw. α_1, α_2' - (gleich α_2, α_1') Stellen (Formel I bzw. II) ableiten lassen. Im Einklang mit der Theorie, die je



zwei α, α' -Dibrom-Derivate für die einzelnen Heptacyclene vorauszusehen erlaubt, ist es uns gelungen, die Existenz dieser Zahl von entsprechenden Verbindungen festzustellen.

α, α' -Dibrom-Derivate des α -Heptacyclens,



5 g α -Heptacyclen (Schmp. 306°), suspendiert in 250 ccm Chloroform, wurden mit 5.2 g Brom versetzt und auf dem Wasserbade etwa drei Stunden erwärmt. Nachdem die Reaktion unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung stattfand, wurde das zuerst ausgeschiedene, schwer lösliche Bromprodukt (etwa 5.5 g) auf der Pumpe abgesaugt, während das andre in Chloroform leicht lösliche Bromid (etwa 3.9 g) im Filtrate zurückblieb und dann durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden konnte.

1. Dibromid (Schmp. 304°). Das erstgenannte, zuerst ausgeschiedene Bromierungsprodukt ließ sich durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Tier-

kohle rein erhalten. Es bildet feine, seidenglänzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 303—304°.

0.1042 g Subst.: 0.0850 g AgBr. — 0.1073 g Subst.: 0.0884 g AgBr.
 $C_{24}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.79. Gef. Br 34.71, 35.06.

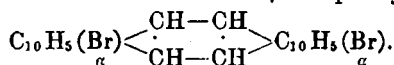
2. Dibromid (Schmp. 274—275°). Das andre, in Chloroform leicht lösliche Bromderivat wurde aus Benzol mehrere Male umkrystallisiert und stellte in reinem Zustande farblose, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 274—275° vor. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, besonders in Benzol, Chloroform, unterscheidet es sich von seinem Isomeren auch durch die Bildung einer charakteristischen Verbindung mit Pikrinsäure.

0.1052 g Subst.: 0.0853 g AgBr.
 $C_{24}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.79. Gef. Br 34.51.

Pikrat des α -Heptacyclen-dibromids, $C_{24}H_{14}Br_2$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet sich, wenn die heiß gesättigten Lösungen des α -Heptacyclen-dibromids (Schmp. 274°) und Pikrinsäure (im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol.) in Benzol zusammengebracht werden. Es scheidet sich als eine orangegelbe, feinkrySTALLINISCHE, sehr voluminöse Masse aus und stellt kleine, bei 218° schmelzende Nadeln vor.

0.1484 g Subst.: 13 ccm N (19°, 740 mm).
 $C_{24}H_{14}Br_2$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 9.13. Gef. N 9.72.

α, α' -Dibrom-Derivate des β -Heptacyclens,



Zu einer Lösung von 5 g β -Heptacyclen (Schmp. 232°) in etwa 200 ccm Chloroform wurden 5.5 g Brom, gelöst in kleiner Menge Chloroform, zugefügt und die Reaktionsmasse einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Bromierung des β -Heptacyclens erfolgte rascher als bei seinem α -Isomeren und zwar schien sie anfänglich (in der Kälte) additiv zu verlaufen, um erst beim Erwärmen deutlich substitutiven Charakter (reichliche Bromwasserstoff-Entwicklung) zu nehmen. Aus der erkalteten Lösung fiel ein flockiger, weißer Niederschlag (etwa 2 g) aus, während das andere, leicht lösliche Bromprodukt (5.8 g) in der Lösung hinterblieb und durch Filtrieren getrennt wurde.

1. Dibromid (Schmp. 267°). Das in Chloroform schwerer lösliche Bromderivat des β -Heptacyclens ließ sich durch dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol rein darstellen. Farblose, dicke Säulen oder Prismen vom Schmp. 267°. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, Äther oder Eisessig, ziemlich leicht dagegen in siedendem Benzol, Toluol und anderen Mitteln.

0.1098 g Sbst.: 0.0908 g AgBr. — 0.1088 g Sbst.: 0.0848 g AgBr.

$C_{21}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.79. Gef. Br 34.80, 34.77.

2. Dibromid (Schmp. 212°). Aus dem Filtrate, das von dem zuerst ausgeschiedenen Dibromide hinterblieb, erhielten wir durch Abdampfen des Lösungsmittels einen gelb gefärbten Rückstand. Beim Ausziehen dieses mit siedendem Alkohol ging das leichter lösliche Bromprodukt in Lösung; es wurde durch Umwandlung in seine Pikrinsäure-Verbindung von den gefärbten Begleitstoffen befreit. Durch die nachherige Zersetzung des Pikrats und Umkrystallisieren des freien Dibromids aus siedendem Eisessig in Gegenwart von Tierkohle erhielten wir es rein in Form von farblosen Täfelchen, die bei 212° schmolzen. Es zeichnet sich durch die verhältnismäßig sehr leichte Löslichkeit in organischen Mitteln aus.

0.1270 g Sbst.: 0.1034 g AgBr. — 0.1278 g Sbst.: 0.1052 g AgBr.

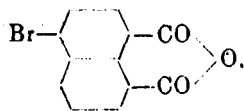
$C_{24}H_{14}Br_2$. Ber. Br 34.79. Gef. Br 34.65, 35.03.

Pikrat des β -Heptacyclen-dibromids, $C_{24}H_{14}Br_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das bei 212° schmelzende β -Heptacyclen-dibromid verbindet sich im Gegensatze zu dem α -Heptacyclen-dibromid (Schmp. 274°) mit nur einem Molekül Pikrinsäure. In dieser Beziehung, d. h. des quantitativ verschiedenen Bindungsvermögens für Pikrinsäure, verhalten sich merkwürdigerweise beide niedriger schmelzenden Dibromderivate der einzelnen Heptacyclene ganz analog ihren Stammkohlenwasserstoffen. Zwecks Darstellung des Pikrats wurden die Komponenten in beinahe äquimolekularem Verhältnisse, in siedender Benzollösung zusammengebracht. Es fiel nun das Pikrat in Form von roten Prismen (Schmp. 180°) aus.

0.1639 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{24}H_{14}Br_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 6.07. Gef. N 6.08.

α -Brom-naphthal-
säure-anhydrid,



Beim Oxydieren aller vier beschriebenen Dibromide erhielten wir stets dasselbe α -Brom-naphthalsäure-anhydrid, eine Verbindung, die zuerst von Blumenthal¹⁾, dann von Graebe und Guinsbourg²⁾ und von einem³⁾ von uns erhalten und beschrieben wurde. Die Oxydation ließ sich am besten in siedender Eisessig-Lösung nach bekannter Methode⁴⁾ unter Anwendung des Natriumbichromates ausführen. Die erhaltenen Oxydationsprodukte stellten nach Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, seidenglänzende, bei 210° schmelzende

¹⁾ B. 7, 1095 [1874].

²⁾ A. 327, 87.

³⁾ B. 86, 3768 [1903].

⁴⁾ B. 25, 652 [1892].

Nadeln dar und wurden alle als mit α -Brom-naphthalsäure-anhydrid identische Substanzen erkannt.

0.1108 g Sbst.: 0.0752 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2Br$. Ber. Br 28.90. Gef. Br 28.90.

α -Brom-naphthalsäure-imid, $C_{10}H_5Br(CO)_2NH$. Zwecks besserer Charakterisierung der von uns erhaltenen Brom-naphthalsäure wurde auch das Imid dieser Säure durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid in der Hitze dargestellt. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 294°.

0.1600 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{10}H_5Br(CO)_2NH$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.14.

II. Nitrierung.

Beide Heptacyclene verhalten sich bei der Einwirkung von kalter konzentrierter Salpetersäure ganz verschieden. Während das α -Heptacyclen dabei fast keine Änderung erleidet, wird das niedriger schmelzende β -Heptacyclen glatt in zwei isomere Dinitro-Produkte umgewandelt. Die Stellung der Nitrogruppen in den Naphthylkernen dieser Derivate konnte wegen ihrer schweren Oxydierbarkeit bisher nicht ermittelt werden.

Dinitro- β -heptacyclene, $C_{24}H_{14}(NO_2)_2$.

β -Heptacyclen wurde im siedenden Eisessig gelöst und die erkaltete Lösung, aus welcher der Kohlenwasserstoff in Form eines feinen Niederschlages auskrystallisierte, mit konzentrierter Salpetersäure (1.42) in größerem Überschuß versetzt, und das nach etwa 12-stündigem Stehenlassen ausgeschiedene gelbe Nitroprodukt mit heißem Toluol behandelt. Aus der erkalteten Toluollösung krystallisierten nun gleichzeitig zwei verschiedene Substanzen: feine, lange, bei 306° schmelzende Nadeln und kleine Würfel vom Schmp. 282°. Beide Nitroprodukte ließen sich bereits durch bloße Auswahl ihrer Krystalle von einander trennen, und jedes Isomere konnte durch Umkrystallisieren völlig homogen erhalten werden.

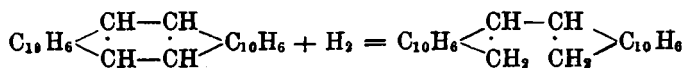
I. 0.1259 g Sbst. (Schmp. 282°): 8.2 ccm N (19°, 744 mm). — II. 0.1544 g Sbst. (Schmp. 306°): 10 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{24}H_{14}(NO_2)_2$. Ber. N 7.10. Gef. N I. 7.29, II. 7.28.

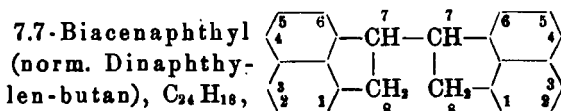
III. Reduktion.

Die Heptacyclene werden, wie wir dies bereits an dieser Stelle mitteilten, von den gewöhnlichen, milde wirkenden Reduktionsmitteln so gut wie gar nicht angegriffen. Es gelang uns dagegen neuerdings, beide Kohlenwasserstoffe mit gutem Erfolge zu reduzieren, als wir sie mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor unter Druck auf höhere Temperatur erhitzen. Wir erhielten dabei einen farblosen, schön in kleinen Tafeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff (Schmp. 120°), für den die Formel $C_{24}H_{18}$ ermittelt werden konnte. Es erfolgte also eine

Addition von 2 Atomen Wasserstoff an das Heptacyclen-Molekül ($C_{10}H_6$), ein Vorgang, der sich durch die Annahme einer Aufspaltung des Cyclobutan-Ringes im Sinne der Gleichung:



gut erklären läßt. Dem neuen Kohlenwasserstoff kommt seiner Bildungsweise und Verhalten nach die Formel eines Biacenaphthyls, d. h. eines normalen Dinaphthylen-butans zu. Seine Synthese aus beiden Heptacyclenen liefert gleichzeitig einen neuen Beweis der Richtigkeit der von uns früher ausgesprochenen Vermutung, daß die physikalische und chemische Verschiedenheit der genannten Kohlenwasserstoffe durch die sogenannte geometrische Isomerie, d. h. eine räumlich verschiedene Lagerung der Naphthylen-Ringe und der Wasserstoffatome an dem unbeweglichen Systeme des Cyclobutan-Ringes bedingt ist. Wie die Reduktionsreaktion nämlich erweist, ist die Isomerie-Erscheinung mit Existenz des Tetramethylen-Ringes eng verknüpft; wird dieser durch Wasserstoff-Addition aufgesprengt, so hört auch die Isomerie auf.



1.5 g β -Heptacyclen wurden mit 2 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.5) und 0.4 g rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 185—190° während 5 Stunden erhitzt. Das genaue Einhalten der Temperaturgrenzen ist für den eben bezeichneten Verlauf der Reaktion von Wichtigkeit; wird diese Temperatur nur wenig überschritten, so resultieren andre, höher reduzierte, flüssige Produkte. Den mit Wasser gewaschenen und auf dem Filter gesammelten Rohrinhalt extrahierten wir nach beendigter Reaktion mit siedendem Alkohol oder Benzol; die erhaltene Lösung versetzten wir mit Pikrinsäure. Es schied sich nun ein in glänzenden, gelb gefärbten Nadeln krystallisierendes Pikrat (Schmp. 222°) ab, das filtriert, aus heißem Benzol umkrystallisiert und mit Ammoniak zersetzt wurde. Der auf diese Weise gereinigte und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisierte Kohlenwasserstoff stellte farblose, glänzende Blätter oder sechseckige Tafeln vom Schmp. 120° dar. Er zeichnet sich durch ziemlich leichte Löslichkeit in siedendem Alkohol, Benzol und andren Mitteln, durch schwere dagegen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure aus. Beim Oxydieren mittels Chromsäure wurde Naphthalsäure-anhydrid fast quantitativ erhalten.

Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff bei den erwähnten Reduktionsbedingungen betrug etwa 26—30 % des angewandten Ausgangsmaterials, während der Rest aus unverändertem β -Heptacyclen bestand. Wurde nun die Reduktion bei höherer Temperatur (über 200°) vorgenommen, so konnte zwar das ganze β -Heptacyclen zur Reduktion gebracht werden, diese erfolgte aber unter Bildung anderer, flüssiger, bisher nicht näher untersuchter Kohlenwasserstoffe.

0.0812 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.0780 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88.
Gef. » 93.71, 94.33, » 6.04, 5.98.

Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs wurde mittels ebullioskopischer Methode mit Nitrobenzol als Lösungsmittel (K = 50.1) bestimmt.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. f. C ₂₄ H ₁₈
20.28 g	0.2102	0.165	314	306
20.28 g	0.1284	0.105	302	—

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß der neue Kohlenwasserstoff als ein 7.7-Biacenaphthyl bezw. ein Dinaphthylen-butan aufzufassen ist.

Biacenaphthyl-Pikrat, C₂₄H₁₈, 2 C₆H₂(NO₂)₃OH. Das Biacenaphthyl verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Beständigkeit äußerst charakteristischen Verbindung.

Man erhält es am besten, wenn die heiße Lösung des Kohlenwasserstoffs (1 Mol.) mit Pikrinsäure (2 Mol.) versetzt wird. Es scheidet sich dann sofort das schwer lösliche Pikrat in schön glänzenden, goldgelben Nadeln vom Schmp. 222—223° aus.

0.2572 g Sbst. zersetzt mit Ammoniak gaben 0.1038 g Kohlenwasserstoff.
C₂₄H₁₈, 2 C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C₂₄H₁₈ 40.05. Gef. C₂₄H₁₈ 40.36.

0.1072 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₄H₁₈, 2 C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. N 10.99. Gef. N 11.20.

Wir stellten fest, daß auch das andre höher schmelzende Heptacyclen (α) beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor zum Biacenaphthyl reduziert werden kann. Die Reaktion erfolgt aber in diesem Falle etwas träger und verläuft ausgiebig erst bei der Temperatur von 220—230°.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organische Chemie.