

Von den Anhydriden der höheren Fettsäuren ist bekannt<sup>1)</sup>, daß sie mit Wasser, ja sogar mit Sodalösungen längere Zeit gekocht werden können, ohne daß sie in Fettsäuren bzw. in deren Salze übergehen. Die Bildung der Anhydride der Fettsäuren beim Oxydieren des Paraffins mit Luft ist verständlich, wenn man annehmen will, daß sie auf dem Wege über die Aldehyde entstehen, denn 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Sauerstoff könnten sich direkt zum Fettsäure-anhydrid vereinigen. Die Anhydride der höheren Fettsäuren sind neutrale Körper und lassen sich von beigemengtem Paraffin durch Aceton, in welchem das Paraffin praktisch unlöslich ist, trennen. So viel wir wissen, können freie Fettsäuren für sich allein für Nahrungszwecke nicht verwendet werden. Es wäre interessant, durch Fütterungsversuche festzustellen, ob diese neutralen Anhydride ganz oder teilweise an Stelle der richtigen Fette, also der Glyceride, Verwendung finden können, bzw. ob sie im Darm ebenso wie die Glyceride-verseift werden können. Bejahendenfalles wäre dann die synthetische Herstellung des Glycerins bzw. der Glyceride umgebar, und fettartige Substanzen könnten dann ohne weiteres aus den Paraffinen der Kohlenteere bzw. der Erdöle hergestellt werden.

Mülheim-Ruhr, März 1920.

### 106. Karl Fleischer und Paul Wolff: Über Abkömmlinge des Acenaphthens.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Bereits seit längerer Zeit ist der eine von uns (F.) in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mitarbeitern mit dem planmäßigen Studium der Äthyl-Homologen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Reduktionsprodukten beschäftigt. Dabei ist auch das Acenaphthen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Über diese Arbeiten soll später im Zusammenhang berichtet werden. Eine Veröffentlichung von F. Mayer und W. Kaufmann im Februar-Heft der Berichte<sup>2)</sup> veranlaßt uns jedoch, einige unserer Versuchsergebnisse schon heute in Kürze mitzuteilen.

Bei der Darstellung größerer Mengen von 5-Acetyl-acenaphthen (II.)<sup>3)</sup> wurde aus den hochsiedenden Anteilen des Reaktions-

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie I, 571 [1907].

<sup>2)</sup> B. 53, 289 [1920]. <sup>3)</sup> Graebe, A. 327, 91 [1903].

produkts eine aus Alkohol-Chloroform in weißen Nadeln krystallisierende, bei 146° schmelzende Verbindung isoliert, deren Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_2$  auf das Vorliegen eines Diacetyl-acenaphthens hinweist.

0.1252 g Sbst.: 0.3690 g  $CO_2$ , 0.0593 g  $H_2O$ . — 0.1013 g Sbst.: 0.3000 g  $CO_2$ , 0.0530 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_2$ . Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.38, 80.77, » 5.30, 5.86.

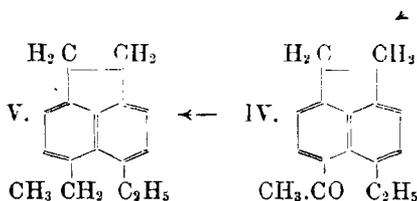
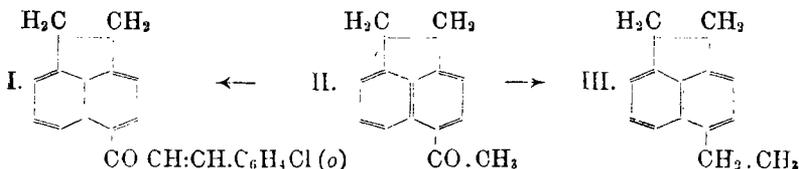
Das 5-Acetyl-acenaphthen hat sich in ausgezeichneter Weise befähigt gezeigt, mit den verschiedenartigsten Aldehyden gut krystallisierende Benzylidenverbindungen zu liefern. Von diesen sei hier beispielsweise das mit *o*-Chlor-benzaldehyd entstehende, aus Ligroin in gelben Säulen vom Schmp. 113° sich abscheidende Kondensationsprodukt (I.) erwähnt.

0.0761 g Sbst.: 0.2210 g  $CO_2$ , 0.0308 g  $H_2O$ . — 0.0710 g Sbst.: 0.0322 g AgCl.

$C_{21}H_{15}OCl$ . Ber. C 79.11, H 4.75, Cl 11.13.

Gef. » 79.20, » 4.53, » 11.22.

Durch Reduktion kann das 5-Acetyl-acenaphthen (II.) in das 5-Äthyl-acenaphthen (III.) übergeführt werden:



Das durch Kochen des 5-Acetyl-acenaphthens mit amalgamiertem Zink und Salzsäure nach Clemmensen<sup>1)</sup> erhaltene ölige Reaktionsprodukt wurde durch Vakuum-Destillation zunächst als ein bei 158° (13 mm) siedendes, wasserhelles, leichtbewegliches Öl erhalten.

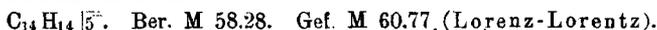
0.0988 g Sbst.: 0.3350 g  $CO_2$ , 0.0707 g  $H_2O$ . — 0.1187 g Sbst.: 0.4009 g  $CO_2$ , 0.0862 g  $H_2O$ . — 0.1131 g Sbst.: 0.3820 g  $CO_2$ , 0.0799 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.26, H 7.74.

Gef. » 92.47, 92.12, 92.11, » 8.01, 8.13, 7.91.

<sup>1)</sup> B. 46, 1837 [1913].

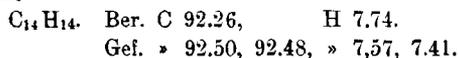
Die Dichte des öligen Kohlenwasserstoffes wurde zu  $d = 1.0407$ , sein Brechungsindex zu  $n = 1.6117$  ermittelt. Daraus ergibt sich für die Molekularrefraktion



Die vorstehenden, das 5-Äthyl-acenaphthen betreffenden Versuchsergebnisse und Daten haben wir schon in der ersten Hälfte August 1919 den HHrn. Mayer und Kaufmann mitgeteilt, die den Kohlenwasserstoff einige Zeit vorher durch Kondensation von Acenaphthen mit Bromäthyl dargestellt und als stark gefärbtes, bei  $310^{\circ}$  unter Atmosphärendruck siedendes Öl erhalten hatten. Auch die später von ihnen ausgeführte Vakuum-Destillation des so gewonnenen Materials scheint den Kohlenwasserstoff nicht in reinem Zustande geliefert zu haben, denn erst nach erfolgter Reinigung über das Pikrat zeigte das Öl beim Einstellen in eine Kältemischung Neigung zum Festwerden <sup>1)</sup>.

Die von uns erhaltene, oben beschriebene, ölige Form des Äthyl-acenaphthens erstarrte jedoch nach kurzem Stehen von selbst zu einem weißen Krystallbrei. Die erstarrte Substanz krystallisierte aus Methylalkohol in flachen Spießeln, die bei  $42.5-43^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz wurde nochmals analysiert.

0.1689 g Sbst.: 0.5728 g  $CO_2$ , 0.1143 g  $H_2O$ . — 0.1156 g Sbst.: 0.3920 g  $CO_2$ , 0.0765 g  $H_2O$ .



Das 5-Äthyl-acenaphthen ist in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme leicht, weniger leicht in der Kälte löslich. Bei langsamem Krystallisieren werden Spieße bis zu Zentimeterlänge erhalten. In Äther, Aceton, Ligroin, Benzol und Chloroform ist der Kohlenwasserstoff schon in der Kälte leicht löslich. In kaltem sowie in heißem Wasser ist die Substanz schwer löslich. Aus wäßrigem Alkohol krystallisieren gitterförmig angeordnete Spieße.

Bei späteren Darstellungen des Kohlenwasserstoffs, die uns bisher etwa 100 g reinstes Material geliefert haben, wurde das Äthyl-acenaphthen stets sogleich in festem Zustand erhalten <sup>2)</sup>.

Durch Kondensation des Äthyl-acenaphthens mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wird neuerdings eine Acetylgruppe, vermutlich <sup>3)</sup> in die zweite *peri*-Stellung des Acenaphthens,

<sup>1)</sup> B. 53, 293 [1920].

<sup>2)</sup> Meinem Schüler, Hrn. Dr. Fritz Siefert, sage ich für seine wertvolle Mitwirkung bei Ausführung der ersten Versuche zur Gewinnung des Äthyl-acenaphthens auch an dieser Stelle herzlichsten Dank. F.

<sup>3)</sup> Abbauversuche zur Aufklärung der Konstitution sind im Gange.

eingeführt (IV.). Das 6(?) - Acetyl-5-äthyl-acenaphthen<sup>1)</sup> kry-  
 krystallisiert aus Alkohol in weißen, zu Büscheln vereinigten Spießeln  
 vom Schmp. 110.5°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz  
 mit gelbroter Farbe.

0.1233 g Sbst.: 0.3873 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1387 g Sbst.: 0.4341 g  
 CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O.. Ber. C 85.67, H 7.19.  
 Gef. » 85.67, 85.36, » 6.84, 6.81.

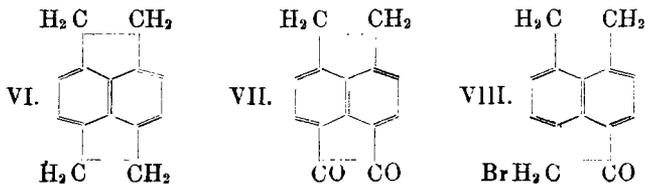
Auch das Acetyl-äthyl-acenaphthen gibt mit Aldehyden gut kry-  
 stallisierende Benzylidenverbindungen, die später beschrieben werden  
 sollen.

Durch Reduktion des Acetyl-äthyl-acenaphthens mit amalgiertem  
 Zink und Salzsäure wurde das Diäthyl-acenaphthen (vermutlich  
 Formel V.) als ein bei 182° (14 mm) siedendes, schwach gelb ge-  
 färbtes Öl erhalten. Beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrte  
 es zu einer weißen, aus Nadelchen bestehenden Krystallmasse, die  
 bei 10—11° wieder schmolz.

0.1741 g Sbst.: 0.5853 g CO<sub>2</sub>, 0.1350 g H<sub>2</sub>O. — 0.1394 g Sbst.: 0.4673 g  
 CO<sub>2</sub>, 0.1068 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.38, H 8.62.  
 Gef. » 91.68, 91.43, » 8.68, 8.58.

Die Versuche des einen von uns (F.), dem Acenaphthen in  
*peri*-Stellung noch eine Äthylenbrücke anzufügen (Formel VI.),  
 reichen bis in das Jahr 1911 zurück. Sie sind im engen Anschluß  
 an die sowohl in *peri*-Stellung des Naphthalins wie des Acenaphthens  
 mit Hilfe der Indandion-Synthese gelungenen Kohlenstoffringschlüsse  
 ausgeführt worden<sup>2)</sup>. Schon im Oktober 1913 wurde — neben  
 mannigfachen anderen dahinzielenden Versuchen — festgestellt, daß  
 die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Acenaphthen bei Gegenwart  
 von Aluminiumchlorid nicht gut geeignet ist, um zu einer Substanz der



Formel VII. zu gelangen. Eine ähnliche Erfahrung haben neuerdings

<sup>1)</sup> Bis zum endgültigen Konstitutionsbeweis soll das Keton in dieser  
 Weise bezeichnet werden.

<sup>2)</sup> Vergl. Freund und Fleischer, A. **373**, 299, 301 [1910]; **402**, 52,  
 59 [1913].

Mayer und Kaufmann<sup>1)</sup> gemacht. Sie haben nur etwas Acenaphthencarbonsäure erhalten<sup>2)</sup>. Nach mehr als vierjähriger Unterbrechung der wissenschaftlichen Arbeit, die die Kriegszeit dem einen von uns (F.) gebracht hat, sind die Versuche in der oben angedeuteten Richtung vor einiger Zeit wieder aufgenommen worden, und zwar sind zunächst synthetische Versuche mit Hilfe des Oxalylbromids angestellt worden. Maßgebend hierfür war die Überlegung, daß bei dieser Substanz unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid infolge der größeren Beweglichkeit der Bromatome die Kondensation mit dem Acenaphthen im Gegensatz zum Oxalylchlorid schneller erfolgen würde, als die Zersetzung des Säurehalogenids<sup>3)</sup>. Der Versuch hat in der Tat ein ermutigendes Resultat geliefert.

Äquimolekulare Mengen von Acenaphthen und Oxalylbromid<sup>4)</sup>, gelöst in Schwefelkohlenstoff, wurden durch Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht. Das auch nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure stark aschehaltige Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Sodalösung ausgelaugt. Der Rückstand wurde wiederholt mit viel siedendem Eisessig extrahiert; dieser schied beim Erkalten eine mikrokristallinische, auf Anreiben sich an den Gefäßwänden in Krusten absetzende, gelbe Substanz aus, die nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Eisessig unter allmählichem Steigen des Schmelzpunkts schließlich unter kurzer vorheriger Verfärbung und Sinterung bei 226° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolz.

Zur Analyse wurde die Substanz  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0.1923 g Sbst.: 0.5761 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.76, H 3.85.

Gef. » 81.70, » 4.78.

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Benzol auch in der Hitze sehr schwer löslich, leichter in heißem Eisessig, Chlor- und Nitro-

<sup>1)</sup> B. 53, 290 [1920].

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu dieser Angabe habe ich bei meinen seinerzeitigen Versuchen recht beträchtliche Mengen neutraler Produkte erhalten. Auf diese unterschiedliche Beobachtung wird später zurückgekommen werden. F.

Zusatz während der Korrektur: Auf Grund der neuen Erfahrungen ist es uns nunmehr auch gelungen, aus diesen neutralen Produkten das Pyracen-hemichinon zu isolieren. Die Ausbeute bleibt jedoch hinter der bei der Einwirkung von Oxalylbromid auf Acenaphthen beobachteten zurück.

<sup>3)</sup> Vergl. B. 45, 1596 [1912].

<sup>4)</sup> Für die eifrige Mitarbeit bei der Darstellung des Oxalylbromids möchte ich Hrn. stud. Heinrich Hittel an dieser Stelle meinen besten Dank sagen, F.

benzol. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tief violetter Farbe.

Die gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff liegen gegenüber den theoretischen vorläufig noch um nicht ganz 1% zu hoch, was wohl auf Rechnung des trägen Krystallisationsvermögens der Substanz und der damit verbundenen schwierigen Reinigung zu setzen sein dürfte<sup>1)</sup>. Nichtsdestoweniger scheint die Analyse auf das Vorliegen einer Verbindung der Formel VII hinzuweisen.

Für den vor der Hand noch hypothetischen Kohlenwasserstoff VI möchten wir den Namen Pyracen vorschlagen, der die Beziehungen der Substanz zum Pyren und Acenaphthen zum Ausdruck bringen soll. Das Diketon VII, dessen Vorliegen wir mit Vorbehalt diskutiert haben, wäre dann als Pyracen-hemichinon zu benennen. Es wird zurzeit weiter untersucht, um Beweise für seine Konstitution beizubringen<sup>2)</sup>. Auch wird die Einwirkung von Oxalylbromid auf andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Kernen studiert.

Die oben angeführte Erwägung, daß Bromverbindungen für die Bildung des Pyracen-Skeletts geeigneter sein dürften, als die entsprechenden Chlorverbindungen, hat den einen von uns auch veranlaßt, das Brom-acetylbromid an Stelle des anfangs verwendeten Chlor-acetylchlorids zu den synthetischen Versuch heranzuziehen.

Das Einwirkungsprodukt von Brom-acetylbromid auf Acenaphthen<sup>3)</sup> bei Gegenwart von Aluminiumchlorid war nicht einheitlich. Durch fraktionierte Krystallisation wurden zwei Substanzen isoliert:

A. In Eisessig schwer löslich. Krystallisiert aus Chloroform und Alkohol in schiffchen-artigen Krystallen. Auf Ton hellgraues Krystallpulver. Schmp. 180°. Halogenhaltig.

0.1417 g Sbst.: 0.3185 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OBr. Ber. C 61.10, H 4.00.

Gef. » 61.31, » 4.03.

Die Analyse weist auf das Vorliegen des 5-Bromacetyl-acenaphthens (VIII.) hin.

B. In Eisessig leicht löslich. Aus Ligroin zu Sternchen vereinigte Nadelchen. Auf Ton schwach gelbliches Krystallpulver. Schmp. 94—96°. Halogenhaltig. Aus dem vorliegenden analytischen

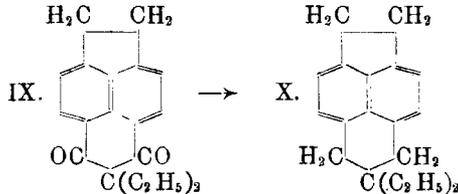
<sup>1)</sup> Bezüglich der Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des Äthyl-acenaphthenchinons vergl. Mayer und Kaufmann, a. a. O. S. 291 und 294.

<sup>2)</sup> Anmerkung während der Korrektur. Solche Beweise sind uns inzwischen beim oxydativen Abbau gelungen. Darüber wird später berichtet werden.

<sup>3)</sup> Diese Kondensation wurde bereits im Jahre 1912 ausgeführt.

Material konnte noch keine Klarheit bezüglich der Zusammensetzung der Substanz gewonnen werden, jedenfalls ist sie mit dem bei 180° schmelzenden Körper nicht isomer.

Während es Aufgabe weiterer Versuche sein wird zu sehen, ob einzelne der vorstehend beschriebenen Verbindungen sich in das Pyracen überführen lassen, ist es dem einen von uns (F.) schon vor längerer Zeit gelungen, einen Kohlenwasserstoff zu isolieren, der als pericyclisches Derivat des Acenaphthens zu dem hypothetischen Pyracen in Beziehung steht. Beim Erhitzen des von Freund und Fleischer<sup>1)</sup> dargestellten 2.2-Diäthyl-[*peri*-acenapht-indandion-1.3] (IX.) mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und rotem Phosphor unter Druck<sup>2)</sup> wurde das 2.2-Diäthyl-[*peri*-acenapht-indan] (X.) erhalten, ein Kohlenwasserstoff, der in *peri*-Stellung des Acenaphtbens eine Dreikohlenstoffbrücke trägt:



Aus Alkohol zentimeterlange Spieße vom Schmp. 93—95°.

0.1244 g Sbst.: 0.4164 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 0.5028 g CO<sub>2</sub>, 0.1164 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 91.14, H 8.88.  
Gef. » 91.28, 91.41, » 8.53, 8.68.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Ann. 373, 323 [1910]; 402, 70 [1913].

<sup>2)</sup> Die Darstellung der Verbindung ist auch unter anderen Versuchsbedingungen gelungen.