

2.2-Diäthyl-[tetrahydroacenaphth- α,β -indan-1.3-dion] (XXIII.). Schmp. 88—89°.

0.1897 g Sbst.: 0.5611 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.1196 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₁₉H₂₇O₂. Ber. C 80.80, H 7.86.
Gef. » 80.67, 80.61, » 7.45, 7.94.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ging das Indandion XXIII. in das 2.2-Diäthyl-[tetrahydroacenaphth- α,β -hydrinden] (XXIV.) über (Sdp. 190—195° bei 16 mm).

0.1248 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 0.5667 g CO₂, 0.1569 g H₂O.

C₁₉H₂₆. Ber. C 89.69, H 10.31.
Gef. » 89.03, 89.70, » 10.33, 10.19.

Der oxydative Abbau des Indandions XXIII. ergab neben Benzol-pentacarbonsäure (XXVI.) die bei 188—190° schmelzende 2.2-Diäthyl-[benzindan-1.3-dion-4.5.6-tricarbonsäure] (XXV.).

0.1016 g Sbst.: 0.2127 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 57.48, H 4.22.
Gef. » 57.10, » 4.55.

Die Isolierung dieser beiden Säuren ist beweisend für die Konstitution des Tetrahydro-acenaphthens. Ein Benzolkern ist bei der Hydrierung des Acenaphthens intakt geblieben.

Weitere Untersuchungen über partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich deren Indandion-Derivate und Äthyl-Homologe, sind teils im Gange, teils bereits abgeschlossen. Wir bitten die Herren Fachgenossen, uns die Bearbeitung dieses Gebiets noch einige Zeit ungestört überlassen zu wollen.

141. Richard Meyer und Kurt Taeger: Pyrogene Acetylen-Kondensationen. (VI).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Wie in der V. Abhandlung¹⁾ erwähnt, war bei den früheren Arbeiten ein Gemisch von Pikraten der höher siedenden Anteile des Acetylen-Teers erhalten worden. Daraus wurden die schon früher als Produkte der Acetylen-Kondensation aufgefundenen Kohlenwasserstoffe Fluoren, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Pyren abgeschieden; außerdem eine kleine Menge Fluoranthren. Darüber soll nachstehend kurz berichtet werden.

¹⁾ B. 51, 1571 [1918].

Die Pikrate waren aus Kohlenwasserstoff-Destillaten dargestellt, welche über 300° siedeten. Sie bildeten ein schwarzbraunes, mit Pikrinsäure durchsetztes Krystallgemisch; ihr Gewicht betrug 235 g. Durch mehrmaliges Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade wurden die Pikrate zerlegt und so ein rohes Gemisch der freien Kohlenwasserstoffe als eine schwarze, zähe Masse erhalten. Sie wurde im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, nach dessen Verdunsten 122 g eines Teers zurückblieben. Dieser wurde der Vakuum-Destillation unterworfen, was einige Schwierigkeiten hatte, da starkes Stoßen eintrat und die Destillate im Ablaufrohre erstarrten. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1.	100—180°	halbfest	6 g	16 mm	Druck
»	2.	180—220°	fest	33 g	»
»	3.	220—240°	fest	30 g	»
»	4.	240—260°	fest	26 g	»
»	5.	260—345°	halbfest	21 g	»
		Pech	. . .	6 g	
				122 g	

Fraktion 1 bildete eine, von Krystallen durchsetzte helle Flüssigkeit, die durch Absaugen in 2 g Krystalle und 4 g Öl zerlegt werden konnte. Die Krystalle bildeten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine, glänzende, bläulich fluorescierende Blättchen vom Schmp. 112°. Sie bestanden danach aus Fluoren. Ein Kahlbaumsches Präparat besaß denselben Schmelzpunkt, und eine Mischung beider desgleichen.

Die wenigen Kubikzentimeter der abgesaugten Flüssigkeit wurden bei gewöhnlichem Druck aus einem kleinen Fraktionierkolben destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 260—280° überging. Das Destillat, ein wasserhelles Öl, wurde in alkoholischer Lösung pikriert. Das daraus gefällte Pikrat bildete nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, rotgelbe Nadelchen, welche bei 158° schmolzen. Das ist annähernd der Schmelzpunkt des Acenaphthen-Pikrates, welcher zu 161—162° angegeben wird. Damit stimmte auch die Molekulargewichtsbestimmung mittels des Pikrates:

0.1345 g Pikrat gaben bei der Zerlegung mit Ammoniak 0.0884 g Ammoniumpikrat. Da das Molekulargewicht des Ammoniumpikrates 246 ist, so ergibt sich das des Kohlenwasserstoff-Pikrates aus der Proportion $x : 246 = 0.1345 : 0.0884$; daraus $x = 378.6$. Das Molekulargewicht der Pikrinsäure ist 229; daher ergibt sich für den Kohlenwasserstoff $M = 378.6 - 229 = 149.6$. Ber. für $C_{12}H_{10}$: 154.

Der aus dem Pikrat abgeschiedene Kohlenwasserstoff zeigte den Schmelzpunkt des Acenaphthens: 95°. Er wurde wieder in das Pikrat

zurück verwandelt, welches nun bei 161° schmolz. Damit war die Anwesenheit von Acenaphthen erwiesen.

Fraktion 2. Die gelblich gefärbte Krystallmasse wurde erst aus Eisessig mit Tierkohle umkrystallisiert, dann in gleicher Weise aus Alkohol. Dabei stieg der Schmelzpunkt von 85—95° schließlich bis auf 212°. Das ist der Schmelzpunkt des Anthracens, womit auch die bläuliche Fluorescenz der rhombischen Blättchen und ihrer Lösungen übereinstimmte. Das Pikrat schmolz bei 138°. Zur weiteren Bestätigung wurden 0.6 g in Eisessig mit Chromsäure oxydiert und dadurch Anthrachinon erhalten; Schmp. 280°. Mit Zinkstaub und Natronlauge gab es die rote Oxanthranol-Reaktion. Ein Vergleichspräparat von Kahlbaum schmolz bei 281°.

Aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des Anthracens wurden noch Fraktionen erhalten, welche um 100° schmolzen. Sie wurden in das Pikrat übergeführt, kleine verfilzte, bei 143° schmelzende Nadeln. Der daraus durch Ammoniak frei gemachte Kohlenwasserstoff krystallisierte aus Alkohol in kleinen, weißen, stark glänzenden Blättchen vom konstanten Schmp. 99°. Es lag also Phenanthren vor.

Die Mutterlaugen des Phenanthrens lieferten noch ein bei 221° schmelzendes Pikrat, welches auf Pyren schließen ließ. Die Hauptmenge dieses Kohlenwasserstoffs fand sich aber in der folgenden

Fraktion 3. Sie wurde zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich zeigte, daß neben einem schwer löslichen auch ein leichter löslicher Bestandteil vorhanden war. Der schwerer lösliche Anteil wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren in gelben, grünlich fluoreszierenden, rhombischen Tafeln erhalten, welche bei 142—148° schmolzen. Das Pikrat bildete blutrote Nadeln vom Schmp. 222°. Der daraus durch Ammoniak wieder abgeschiedene Kohlenwasserstoff schmolz bei 149°. Diese Daten bewiesen das Vorliegen von Pyren, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1173 g Subst.: 0.4088 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₆H₁₀. Ber. C 95.05, H 4.95.

Gef. » 95.05, » 5.19.

0.1862 g Pikrat: 16.7 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₆H₁₀, C₆H₂(NO₂)₂.OH. Ber. N 9.75. Gef. N 10.15.

Die Mutterlaugen des Pyrens wurden vereinigt, eingeeengt und fraktioniert krystallisiert. Die Schmelzpunkte lagen zwischen 82—140°. Die Pikrierung zeigte, daß noch nicht unbedeutende Mengen von Pyren vorhanden waren. Die Mutterlaugen von dem schwer löslichen Pyren-Pikrat lieferten aber noch ein leichter lösliches Pikrat, welches in rotgelben, bei 180—184° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Der daraus durch Ammoniak abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisierte aus Alkohol in breiten, konstant bei 108—109° schmelzenden Nadeln. Diese Eigenschaften wiesen auf Fluoranthen. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs wird von Fittig und Gebhard¹⁾ zu 109° angegeben, der seines Pikrates zu 182—183°. Das Vorliegen von Fluoranthen wurde durch die Molekulargewichts-Bestimmung mittels des Pikrates bestätigt; das aus dem reinen Kohlenwasserstoff dargestellte Pikrat schmolz bei 183°.

0.0944 g Sbst.: 0.0554 g Ammoniumpikrat.

$C_{15}H_{10}$. Ber. M 190. Gef. M 190.2.

Fraktion 4. Auch diese Fraktion bestand der Hauptmenge nach aus Pyren, daneben enthielt sie einen öligen Bestandteil, dessen geringe Menge aber eine nähere Untersuchung nicht erlaubte.

Fraktion 5 stellte eine dickflüssige, grünlich fluoreszierende braune Masse dar, aus der sich nach einigen Monaten eine kleine Menge derber Krystalle abgesetzt hatte. Diese wurden von dem Öl durch Abgießen und schließlich auf dem Tonteller möglichst befreit. Beim Behandeln derselben mit Alkohol blieb ein schwarzbraunes Pech zurück. Die alkoholischen Auszüge wurden pikriert und die Pikrate durch vielfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in braunen Nadeln erhalten, welche konstant bei 231° unter Gasentwicklung schmolzen.

0.1223 g Pikrat gaben 0.0674 g Ammoniumpikrat. Daraus berechnet sich für den Kohlenwasserstoff das Molekulargewicht 217.4.

Der freie Kohlenwasserstoff wurde aus Alkohol in kleinen gelben, rhombischen Tafeln erhalten und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 183°.

Der flüssige Anteil der Fraktion 5 hinterließ beim Behandeln mit Alkohol eine schwarze Masse, die, vom Lösungsmittel getrennt, an der Luft zu einem schwarzen, spröden Pech erhärtete. Der alkoholische Auszug wurde heiß mit Pikrinsäure versetzt; die braunrot gefärbten Pikrate wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren auf den konstanten Schmp. 207° gebracht. Der daraus abgeschiedene Kohlenwasserstoff erwies sich aber keineswegs als rein. Nach häufigem Umkrystallisieren bildete er kleine rhombische, fast quadratische Täfelchen, welche treppenförmig, ähnlich den Kochsalz-Pyramiden aufgebaut waren. Trotz häufigem Umkrystallisieren behielten sie immer die ursprüngliche gelbe Farbe; in Lösung zeigten sie schöne dunkelblaue Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt war 186°. Mit Pikrinsäure wurde ein aus dunkelrotbraunen Nadeln bestehendes Pikrat vom Schmp. 231° erhalten. Der Körper war also mit dem festen

¹⁾ A. 193, 142 [1878].

Bestandteil der Fraktion 5 identisch. Das wurde durch die Molékulargewichts-Bestimmung bestätigt.

0.0608 g Pikrat: 0.0336 g Ammoniumpikrat.

Daraus $M = 216.2$.

Analyse des bei 186° schmelzenden Kohlenwasserstoffs:

0.0453 g Stbst.: 0.1584 g CO_2 , 0.0208 g H_2O .

Gef. C 95.36, H 5.10.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.4, H 5.6. M 216

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}$. » » 95.3, » 4.7. » 214.

Gef. » 95.4, » 5.1. » 217, 216.

Einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{10}$ haben wir in der Literatur nicht auffinden können. Die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ entspricht dem von Bamberger und Kranzfeld¹⁾ entdeckten, von Graebe²⁾ näher untersuchten Chrysofluoren, ferner dem Isonaphthofluoren von Thiele und Wanscheidt³⁾ und dem Benzanthren von Bally und Scholl⁴⁾. Der Schmelzpunkt des Chrysofluorens wird zu $187-188^{\circ}$ angegeben, übereinstimmend mit dem des unsrigen; aber sein Pikrat schmilzt bei 127.5° ; es besteht aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 2 Mol. Pikrinsäure »und zwar auch dann, wenn man bei der Darstellung gleiche Moleküle beider Körper anwendet«. Isonaphthofluoren schmilzt bei 208° ; Benzanthren bei 84° und sein Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, bei $110-111^{\circ}$. Leider stand zu weiterer Untersuchung unseres Kohlenwasserstoffs kein Material mehr zur Verfügung.

Schließlich seien noch einige Versehen berichtet, die in der V. Abhandlung leider stehen geblieben sind: S. 1575, 19 mm v. o. lies Pikrate (statt Bromverbindungen); S. 1579, 16 mm v. o. lies farblosen (statt gelben); S. 1581, 53 mm v. o. lies **0.1842** (statt 1.1842); S. 1584, 28 mm v. o. lies flüssig (statt flüchtig).

142. Richard Meyer: Hydrierende Spaltung organischer Farbstoffe.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

Die hydrierende Spaltung von Azofarbstoffen ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Mittel zur Bestimmung ihrer Konstitution und zu diesem Zwecke sehr häufig benutzt worden. Vor einer Reihe von Jahren hatte ich Gelegenheit, davon auf einem andern Farbstoffgebiete

¹⁾ B. 18, 1934 [1885].

²⁾ B. 27, 954 [1894]; 29, 826 [1896]; A. 335, 134 [1904].

³⁾ A. 376, 269 [1910].

⁴⁾ B. 44, 1661, 1667 [1911].