

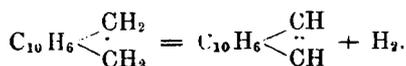
251. Karol Dzięwoński: Über drei neue eigenartige Kohlenwasserstoffe: Leukacen, Rhodacen und Chalkacen.

(Mitarbeiter: Dr. J. Podgórska, Z. Lemberger und Dr. J. Suszka.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 23. September 1920.)

Es wurde hier ¹⁾ bereits unlängst festgestellt, daß das Acenaphthen auf pyrogenem Wege sehr leicht Dehydrogenisation erleidet. Destilliert man es nämlich durch ein bis zur Rotglut erhitztes Rohr, so erfolgt die Wasserstoffabspaltung in der Seitengruppe des Kohlenwasserstoffs, und als Hauptprodukt der pyrogenen Einwirkung bildet sich das gelbe, um zwei Wasserstoffatome ärmere Acenaphthylen, nach der Gleichung:



Daneben treten nun aber bei der pyrogenen Destillation des Acenaphthens noch einige weitere Reaktionen ²⁾ ein, verbunden mit der Bildung mehrerer anderer Produkte von im Vergleich zu Acenaphthylen viel komplizierterer Natur. Unter ihnen ist vor allem als wohl das wichtigste ein Kohlenwasserstoff zu erwähnen, den wir wegen seiner farblosen Beschaffenheit sowie seines Ursprungs als Leukacen ³⁾ bezeichnen, und der wegen seiner Eigenschaften und der sonderbaren Fähigkeit zu weiteren Umwandlungen ein spezielles wissenschaftliches

¹⁾ B. 45, 2493 [1912].

²⁾ K. Dzięwoński und Z. Leyko, Über die Dehydrogenisation des Acenaphthens. Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1916, 159.

³⁾ Die von uns ursprünglich in der oben zitierten Abhandlung [1916 für den Kohlenwasserstoff gebrauchte Bezeichnung »Pyracen« wird im Einvernehmen mit Hrn. Priv.-Dozent Dr. K. Fleischer, der sie für eine hypothetische Muttersubstanz des von ihm unlängst (B. 53, 928 [1920]) dargestellten Chinons behalten möchte, durch »Leukacen« ersetzt. Dieser Name dürfte noch besser den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes und zugleich seiner genetischen Beziehung zu den beiden anderen, jedoch farbigen Kohlenwasserstoffen, seinen Abkömmlingen, nämlich dem Rhodacen und dem Chalkacen, Rechnung tragen.

Interesse verdient. Der Körper findet sich in der schwer löslichen Fraktion der pyrogenen Reaktionsprodukte, die nach dem Ausziehen des rotbraunen Destillates mit Alkohol und Entfernung des Acenaphthylens ungelöst verbleibt. Er geht bei der nachherigen Extraktion des Rückstandes mit Benzol in Lösung und wird durch Umkrystallisieren des rohen, sich aus den Benzollaugen abscheidenden Produktes rein erhalten.

Das Leukacen stellt eine farblose, seidenglänzende Substanz (Tafeln oder flache Nadeln, Schmp. 250°) von charakteristischer Unbeständigkeit gegen Hitze dar. Seine Veränderlichkeit äußert sich in besonders interessanter Weise, wenn man es, gelöst in einem hochsiedenden Mittel, z. B. Nitro-benzol, erhitzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich dann bald prächtig blautichig rot; wird sie etwas längere Zeit sieden gelassen, so tritt ein zweiter Farbumschlag und zwar in orange ein. Es gelang uns nun, bei der Untersuchung der einzelnen Reaktionsphasen ihre Produkte zu fassen, insbesondere wurde in erster Linie das primäre Umwandlungsprodukt, eine violette mikrokristallinische Substanz (Schmp. 338—340°), die sich in Benzol mit schön amarantroter Farbe und leuchtend scharlachroter Fluorescenz löst, isoliert. Der betreffende, von uns Rhodacen genannte, ebenfalls sehr unbeständige Körper geht aber bereits bei kurzem Erhitzen wieder in einen anderen Kohlenwasserstoff, den wir wegen seiner Beschaffenheit als Chalkacen bezeichnen, über. Diese letztere, sich im Gegensatz zum Leukacen und Rhodacen durch Beständigkeit auszeichnende Substanz löst sich in den meisten Solvenzien nur schwer, am leichtesten wohl noch in Cumol bzw. Nitro-benzol, und krystallisiert aus ihren orangen bzw. orangerothen, gelb fluorescierenden Lösungen in Form von kupfer- bzw. bordeauxroten, bronzeglänzenden Nadeln (oder Tafeln) von Schmp. 360°.

Es hat sich nun herausgestellt, daß beide Umwandlungsprodukte des Leukacens, sowohl das Rhodacen wie das Chalkacen, neben dem Acenaphthylen und dem Leukacen bei der pyrogenen Destillation von Acenaphthen entstehen und zwar besonders reichlich das Chalkacen, welches neben Rhodacen den Hauptbestandteil der in Benzol schwerlöslichen Fraktion des pyrogenen Destillates bildet. Auf diese Weise ergab sich, daß bei der pyrogenen Umwandlung von Acenaphthen neben dem Hauptprozeß, d. h. der Abspaltung von Wasserstoff und Bildung von Acenaphthylen, noch andere Reaktionen, verbunden mit Synthesen von so komplizierten Verbindungen wie das Leukacen, Rhodacen und Chalkacen, stattfinden. Wie das im weiteren noch festgestellt wird, spielt eben das primär gebildete Acenaphthylen eine wichtige Rolle im Prozeß der pyrogenen Synthese von Leukacen.

Die Bestimmung der empirischen, molekularen Formeln von einzelnen Kohlenwasserstoffen, speziell ihrer Molekulargewichte, bot uns zuerst beträchtliche Schwierigkeiten¹⁾, und zwar beim Leukacen und Rhodacen wegen deren Unbeständigkeit gegen Hitze bzw. ihrer ausgeprägten Tendenz zum Krystallisieren mit Lösungsmitteln, beim Chalkacen wieder wegen dessen geringer Löslichkeit. Auf Grund der Ergebnisse von mehreren Analysen und Bestimmungen der Molekulargewichte, die unter Anwendung teils der ebullioskopischen, teils der kryoskopischen Methode mit Naphthalin, Nitro-benzol oder Äthylenbromid als Lösungsmittel ausgeführt wurden, gelangten wir schließlich zu den Formeln, die besonders für das Leukacen und das Chalkacen ein genaues Bild ihrer Zusammensetzung und Molekulargröße ergeben dürften. Was das Rhodacen anbetrifft, so ist es wegen seiner Empfindlichkeit gegen Licht und Wärme, sowie seines schlechten Krystallisationsvermögens sehr schwer völlig rein, frei von Leukacen bzw. Chalkacen, zu erhalten und vor Veränderung im Laufe der Versuche zu schützen; die Ermittlung seiner empirischen Formel konnte daher nur mit sehr kleinen Mengen Substanz und bei rascher Versuchsausführung geschehen. Unsere Untersuchungen führen nun zu der empirischen Formel $C_{34}H_{33}$ für das Leukacen und zu $C_{30}H_{16}$ für das Chalkacen; das Rhodacen schließlich scheint (besonders in gelöstem Zustand) eine dem Chalkacen isomere Verbindung darzustellen, also ebenfalls die Formel $C_{30}H_{16}$ zu besitzen.

Über das chemische Verhalten und die Natur der einzelnen Kohlenwasserstoffe ist noch, um deren Charakteristik zu erschöpfen, Folgendes zu verzeichnen: Das Leukacen und das Rhodacen bilden, im Gegensatz zu Chalkacen, sehr leicht veränderliche Körper, empfindlich sowohl in chemischer wie auch physikalischer Hinsicht. Ihrem Verhalten nach erinnern sie an Verbindungen von chinoider Struktur bzw. solche mit dreiwertigen Kohlenstoffatomen im Molekelbau. Das Leukacen zeichnet sich durch eine charakteristische Fähigkeit aus, mit Lösungsmitteln Krystallverbindungen einzugehen; so z. B. bindet es Benzol beim Krystallisieren in einer Menge von 12—13 % seines Gewichts. Es absorbiert Brom in verdünnter Lösung ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff und oxidiert sich sehr leicht bei der Einwirkung von Chromsäure bzw. Kaliumpermanganat. Über

¹⁾ Für das Leukacen wurde ursprünglich die empirische Formel $C_{36}H_{21}$, für das Chalkacen dagegen $C_{36}H_{18}$ (B. 51, 459 [1918] u. Bull. Acad. Cracov. 1916, 166) ermittelt. Diese Angaben werden nunmehr bei der genauen Prüfung und Anwendung geeigneterer Methoden und Lösungsmittel zur Bestimmung der Molekulargewichte richtiggestellt.

die merkwürdige Unbeständigkeit beim Erhitzen wurde bereits referiert. Sie läßt sich am besten verfolgen, wenn man den Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck auf etwa 175° (in trockener Form) erhitzt. Als Hauptprodukte der Zersetzung treten dann Acenaphthylen und Rhodacen auf. Beim längeren und stärkeren Erhitzen scheidet sich nebenbei Acenaphthen¹⁾ aus, im Rückstand dagegen bleibt anstelle von Rhodacen hauptsächlich Chalkacen. Ein ähnlicher Zerfall erfolgt auch, wenn Leukacen an der Luft erhitzt wird, nur bildet sich hier noch infolge der Thermo-Polymerisation von primär abgespaltenem Acenaphthylen das sogen. Poly-acenaphthylen, ein amorpher farbloser Kohlenwasserstoff, und unter Sauerstoff-Aufnahme entstehen zugleich einige amorphe, intensiv farbige Körper. Diese findet man nun, ebenfalls neben Poly-acenaphthylen; Leukacen und anderen Reaktionsprodukten, in dem pyrogenen Acenaphthen-Destillat; sie gehen beim Behandeln des letzteren mit Benzol in Lösung und erschweren infolge ihrer leichten Löslichkeit die Krystallisation und die Isolierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande.

Das Rhodacen übertrifft in bezug auf seine veränderliche Natur noch das Leukacen; beim Erhitzen wandelt es sich in Chalkacen um, ohne daß dabei aber eine Ausscheidung von Acenaphthylen oder Acenaphthen merklich wäre; wird es in verdünnter Lösung der Wirkung von Licht ausgesetzt, so tritt die Veränderung bereits in der Kälte ein und zwar findet sie in starkem Licht fast momentan, unter Umschlag der rein roten Farbe in orange, statt. Da die sehr verdünnten Lösungen von Rhodacen sich durch ein sehr charakteristisches, aus vier Banden zusammengesetztes Absorptionsspektrum auszeichnen, diejenigen dagegen von Chalkacen ein zweibandiges aufweisen, so läßt sich die Umwandlung des einen Kohlenwasserstoffs in den anderen an der Veränderung des Spektrumbildes der belichteten Lösungen im Spektroskop beobachten und feststellen. Dieser Übergang zeigt alle Anzeichen einer Isomerisationsreaktion.

Das Chalkacen bildet im Vergleich zu Leukacen und Rhodacen einen recht beständigen Körper, und zwar sowohl gegen Hitze und Belichten, wie auch gegen Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Die bisherigen Untersuchungen über das Verhalten und die Zusammensetzung des Leukacens und seiner farbigen Abkömmlinge gestatten bereits gewisse Hypothesen über die Molekularstruktur der

¹⁾ Dies Auftreten von Acenaphthen ist als ein sekundärer Prozeß zu erklären. Das primär gebildete Acenaphthylen erleidet nämlich seinerseits beim stärkeren Erwärmen eine Veränderung, verbunden mit Bildung von Acenaphthen und höhermolekularen, wasserstoffärmeren Körpern (Autodehydrogenisation von Acenaphthen, vergl. B. 47, 1688 [1914]).

einzelnen Kohlenwasserstoffe und ihre Bildungsweise aufzustellen. Der Verlauf der Zerfallsreaktion des Leukacens in Acenaphthylen und Rhodacen ist im Hinblick auf die empirischen Formeln des Ausgangskörpers und seiner beiden Spaltprodukte durch die Gleichung $C_{34}H_{32} = 2 C_{12}H_8 + C_{30}H_{16}$ definiert.

Daraus ergibt sich, daß Leukacen eine Verbindung aus einer Molekel Rhodacen und zwei Molekeln Acenaphthylen darstellt, welche endothermisch bei hoher Temperatur gebildet, beim Erwärmen unter vermindertem Druck bzw. in Gegenwart von Lösungsmitteln wieder in die drei einzelnen Spaltmolekeln ihrer beiden Komponenten zerfällt. Da die Struktur des einen Spaltkörpers, nämlich des Acenaphthylens, bekannt ist, so ist es, um die Frage des Molekelbaus des Leukacens diskutieren zu können, vor allem nötig, einige Einsicht in die molekulare Struktur seines anderen Spaltproduktes, d. h. des Rhodacens, zu haben.

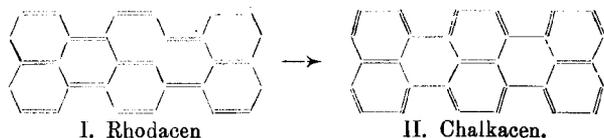
Die empirische Formel des Rhodacens und des Chalkacens $C_{30}H_{16}$ weist nun darauf hin, daß das Molekül beider Kohlenwasserstoffe aus drei dehydrogenisierten Naphthalinkernen (3 C_{10}), und zwar am wahrscheinlichsten in der Anordnung eines Di-naphthylen-naphthalins, $C_{10}H_6(C_{10}H_4)C_{10}H_6$, besteht.

Diese Vermutung findet ihre Bestätigung in der Tatsache, daß keiner der beiden Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation Naphthalensäure liefert, was der Fall sein müßte, wenn ihre Molekeln Acenaphthenreste enthielten. Da die Bildung solcher, aus drei Naphthalinkernen bestehenden Komplexe bei der pyrogenen Umwandlung des Acenaphthens nur durch Abspaltung der Äthylengruppen in der *peri*-Stellung des Naphthalinringes stattfinden kann, und andererseits die pyrogene Abspaltung von Wasserstoffatomen im Naphthalin gewöhnlich ebenfalls an den α -Stellen des Kernes am leichtesten erfolgt, so ergibt sich als das richtigste Bild der Molekelstruktur beider Kohlenwasserstoffe ein aus drei an den *peri*-Stellen gekuppelten Naphthalinresten bestehendes Schema:



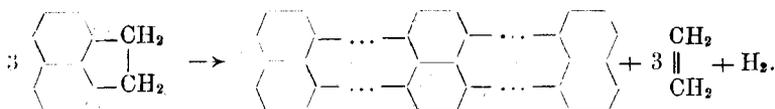
Es handelt sich nun um Entscheidung, in welcher Weise die Naphthalinkerne in den Molekeln beider isomeren Verbindungen miteinander verbunden sind. Berücksichtigt man einerseits die Unbeständigkeit des Rhodacens und den dagegen mehr stabilen Charakter des Chalkacens, sowie andererseits die viel intensiver farbige Beschaffenheit des ersteren (welche sich speziell in seinem ausnehmend selektiven Absorptionsspektrum äußert), so ist der Unterschied im Molekel-

bau beider Kohlenwasserstoffe nur durch die chinoide Gruppierung der doppelten Bindungen im Rhodacen-Komplex im Gegensatz zu dem benzoiden Typus der Chalkacen-Struktur zu erklären. Dieser Hypothese entsprechend, scheint uns die molekulare Struktur des Rhodacens in dem trinaphthochinoiden Gebilde (I.), diejenige dagegen des Chalkacens in dem entsprechenden trinaphthoiden Schema (II.) den besten Ausdruck zu finden:



Die Formel (I.) des Rhodacens schließt die Hypothese ein, daß die einzelnen vier, an α -(*peri*-)Stellen endständigen Kohlenstoffatome sich mit ihren vierten Valenzeinheiten gegenseitig absättigen bezw. dreiwertig fungieren. Gerade diese Eigentümlichkeit der Struktur des Kohlenwasserstoffs scheint uns seinen ungesättigten Charakter und seine so intensive Färbung, sowie seine Labilität und seine Fähigkeit, sich so leicht zu dem stabileren Chalkacen zu isomerisieren, am besten zu erklären¹⁾.

Die pyrogene Umwandlung des Acenaphthens in Rhodacen und Chalkacen bildet somit eine Zersetzungsreaktion, bei welcher einzelne Molekeln des Kohlenwasserstoffs infolge der Abspaltung ihrer Äthylengruppen und der Wasserstoffatome in den *peri*-Stellungen des Naphthalinkernes in zwei- bezw. vierwertige, chinoid bezw. benzoid fungierende Naphthalinreste zerfallen, die sich dann je nach den Bedingungen der Temperatur und des Druckes zu einer labilen (naphthochinoiden) oder einer stabilen (naphthoiden) Form des *peri*-Dinaphthylen-naphthalins, d. h. des Rhodacens oder des Chalkacens, zusammenschließen:



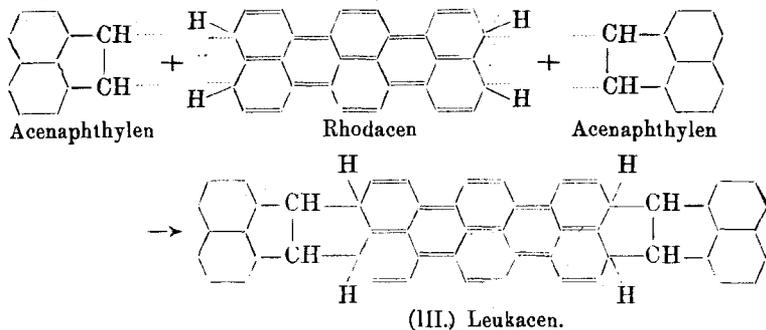
Diese pyrogene Spaltung des Acenaphthens in Äthylen und Naphthalinreste ist nicht überraschend: sie bildet nur ein Gegenstück

¹⁾ Die Auffassung des Chalkacens als eines *peri*-Dinaphthylen-naphthalins findet eine Stütze auch in der Ähnlichkeit des Kohlenwasserstoffs mit dem ihm in struktureller Hinsicht verwandten Perylen (B. 43, 2202 [1910]) (*peri*-Dinaphthylen), dem bimolekularen *peri*-Abkömmling des Naphthalins. Trotz aller Unterschiede beider Körper in bezug z. B. auf ihre Schmelzpunkte (Differenz über 100°) und das Löslichkeitsvermögen sind andre Eigenschaften, wie z. B. die Farbe (sowohl in Lösung wie in Substanz), auffallend ähnlich.

zu der von Berthelot¹⁾ (1866) entdeckten, ebenfalls pyrogenen Synthese desselben Kohlenwasserstoffs aus Naphthalin und Äthylen (bezw. Acetylen).

Wir kommen nun zur Frage der Strukturformel des Leukacens. Auf Grund der Zerfallsreaktion beim Erhitzen, wobei aus einer Molekel des Kohlenwasserstoffs eine Molekel Rhodacen und zwei Molekeln Acenaphthylen entstehen, erscheint der Leukacens-Komplex als ein aus drei Bestandteilen zusammengesetztes Gebilde, und zwar mit dem chinoiden Rhodacen als einem zwei Acenaphthylen-Molekeln verknüpfenden Zentralkern. Seine Entstehung bei der pyrogenen Destillation des Acenaphthens ist als Endergebnis einiger nacheinander verlaufender Prozesse aufzufassen; insbesondere der Bildung von Acenaphthylen und Rhodacen, sowie schließlich der Verknüpfung der beiden, so ausgeprägt ungesättigten Körper. Der letztere Vorgang dürfte wohl infolge der unter Wirkung der hohen Temperatur eintretenden Lockerung der doppelten Bindungen in den Acenaphthylen-Molekeln und Anziehung dieser durch das mit vier dreiwertig fungierenden Kohlenstoffatomen, also mit vier freien Valenzeinheiten disponierende Rhodacen, stattfinden.

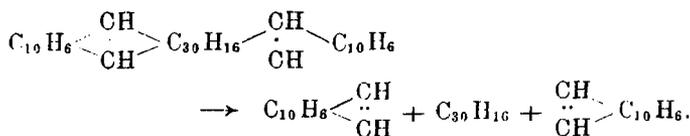
Es ist also eine Art von Thermo-Polymerisation, die sich durch folgende Reaktionsgleichung darstellen läßt:



In der obigen Formel scheint uns die bestmögliche Lösung der Strukturfrage des Leukacens vorzuliegen. Sie trägt dem ganzen chemischen Charakter und Verhalten des Kohlenwasserstoffs Rechnung und erklärt insbesondere den Zerfall seines Komplexes beim Erhitzen in drei andere, einfachere Molekeln. Diese letztere Spaltung bildet nämlich im Lichte der Auffassung des Leukacens als eines *peri*-Di-acenaphthylen-rhodacens eine Art Depolymerisation bezw. Thermo-Dissoziation, bei welcher der lose zusammengefügte Dreimolekeln-Komplex unter der Einwirkung von erhöhter Temperatur

¹⁾ Bl. [2] 6, 275 [1866].

und vermindertem Druck in einzelne Bestandteile zerspringt. Sie ist demnach als ein Umkehrprozeß der pyrogenen Leukacen-Synthese zu betrachten:



Neben den erwähnten Reaktionsprodukten bilden sich bei der pyrogenen Destillation von Acenaphten noch andere Substanzen, vor allem das sogen. Poly-acenaphtylen. Dieser sehr komplizierte ($\text{C}_{264}\text{H}_{176}$)¹⁾, von dem einen von uns unlängst beschriebene Kohlenwasserstoff tritt hier ziemlich reichlich als Produkt der Thermo-Polymerisation des primär gebildeten Acenaphtylens auf, und zwar stark verunreinigt, im Gemisch mit einigen ebenfalls amorphen oder mikrokristallinischen, intensiv farbigen (dunkelroten bis schwarzen), hochschmelzenden Substanzen, welche von uns wegen ihrer Beschaffenheit und Bildung aus Acenaphten, sowie wegen einer gewissen Verwandtschaft mit Leukacen, Rhodacen und Chalkacen »Chromacene« genannt werden. Die Körper weisen den bisherigen Untersuchungen nach einen sehr geringen Sauerstoffgehalt (1.5—3 %) auf; in Alkohol fast unlöslich, lösen sie sich in Benzol oder Cumol mit schön roter bezw. rotbrauner Farbe und gelber Fluorescenz und lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in einzelnen Solvenzien trennen. Je nach der Löslichkeit in Ligroin, Aceton und Nitro-benzol unterscheiden wir vorläufig die sogen. α -, β - und γ -Fraktionen, ohne momentan mit voller Sicherheit entscheiden zu können, ob in den betreffenden Substanzen bereits völlig einwandfrei isolierte sauerstoffhaltige Verbindungen oder nur noch einzelne verunreinigte Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Versuche.

Zur Ausführung der pyrogenen Destillation des Acenaphtens bedient man sich am besten eines möglichst langen und weiten, im Innern mit Eisen- bezw. Kupferdraht beschickten Quarzrohres, welches auf einem Verbrennungsofen bis zur Rotglut erhitzt wird. Das Rohr steht einerseits mit der Retorte, aus der man Acenaphten destilliert, in Verbindung, anderseits mündet es in einen langhalsigen Kolben als Vorlage ein. Den letzteren verbindet man mittels eines aufsteigenden Abflußrohres nacheinander mit zwei Cumol enthaltenden Waschflaschen. Um den regelmäßigen Gang der Destillation zu

¹⁾ B. 45, 1682 [1912].

sichern und Verluste an gegen Hitze unbeständigem Leukacen zu vermeiden, destilliert man möglichst rasch im Kohlensäurestrom. Die durch das stark erhitze Rohr destillierenden Dämpfe verlassen es mit dunkelroter Farbe und kondensieren sich in der Vorlage zu einer rotbraunen, harten Masse; die teilweise übersublimierenden Produkte, wie das Acenaphthylen und das unverändert überdestillierte Acenaphthen, werden in den Waschflaschen vom Cumol gelöst und zurückgehalten. Zwecks Isolierung des Acenaphthylens extrahiert man das pyrogene, rotbraune Destillat in den bereits in der Einleitung angegebenen Weise und zwar zuerst mit Alkohol, dann mit kaltem bzw. heißem Benzol und schließlich mit Xylol oder Cumol. Will man dagegen das Leukacen in möglichst guter Ausbeute isolieren, so ist es angezeigt, ohne Rücksicht auf das Acenaphthylen die Extraktion gleich mit Benzol vorzunehmen. In diesem Fall zieht man die pyrogene Reaktionsmasse mit kaltem Benzol aus und zwar so lange, als die dunkelroten Produkte noch gelöst werden. Den Auszug versetzt man mit wenig Ligroin bis zur Trübung, wobei sich nach einiger Zeit ein rotbrauner, etwas harziger Niederschlag absetzt. Das Filtrat von dieser Ausscheidung läßt man nach und nach etwas eindampfen und sammelt die sich dann wieder abscheidenden, dunkelroten Produkte. Sie bilden nach gründlichem Auswaschen mit heißem Alkohol und kaltem Benzol das Roh-Leukacen, eine bräunlich-rote, krystallinische Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol das völlig reine Leukacen in Form einer weißen, voluminösen, seiden-glänzenden Substanz (Schmp. 250°) liefert.

Die nach Ausscheidung des Roh-Leukacens verbleibenden Benzol-laugen werden nun bis zur Trockne eingedampft und die Rückstände mit Alkohol ausgezogen, dadurch geht das Acenaphthylen im Gemisch mit Acenaphthen in Lösung. Es wird dann in das schwer lösliche Pikrat umgewandelt und auf diese Weise völlig frei von Acenaphthen isoliert. Die Ausbeute an reinem Acenaphthylen bei der pyrogenen Destillation von Acenaphthylen beträgt etwa 60% des angewandten Ausgangsmaterials; ein Teil des letzteren (etwa 25%) destilliert unverändert über und läßt sich leicht regenerieren. Den Rest des Destillats bilden die in Alkohol unlöslichen Körper: wie das Leukacen, Chalkacen, Poly-acenaphthylen, Rhodacen und die »Chromacene«, sowie schließlich Kohle und andere Zersetzungsprodukte.

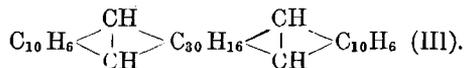
Den mit Alkohol extrahierten Rückstand behandelt man mit kaltem Benzol und den auf diese Weise erhaltenen dunkelroten Auszug versetzt man mit viel Ligroin. Es scheidet sich ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag aus, welcher hauptsächlich aus dem Poly-ace-

naphthylen und etwas sogen. » β -Chromacen« besteht, während das in Ligroin lösliche, bordeauxrote » α -Chromacen« größtenteils in Lösung verbleibt. Dies ausgefällte Produkt wäscht man noch mit siedendem Ligroin mehrmals durch und extrahiert es mit heißem Aceton. Dabei geht wieder die orangerote sogen. β -Fraktion in Lösung, das Poly-acenaphthylen bleibt dagegen ungelöst zurück. Nach Eindampfen und längerem Stehenlassen der Ligroin- und Aceton-Extrakte scheiden sich die α - und β -Fraktionen der »Chromacen« freiwillig aus; sie werden durch Umlösen gereinigt. Das Poly-acenaphthylen isoliert man in reiner, fast farbloser Form durch mehrmaliges Lösen des Rohproduktes in Benzol, Kochen der betr. Lösung mit Tierkohle und Wiederausfällen der Substanz mit Ligroin oder Alkohol.

Die in kaltem Benzol unlöslichen, pyrogenen Reaktionsprodukte zieht man nach einander mit heißem Benzol, Xylol und Cumol aus. Hierbei gehen Reste von Leukacen, sowie Rhodacen und Chalkacen, neben Spuren der bisher nicht näher untersuchten »Chromacen«-Fraktionen in Lösung. Die einzelnen Kohlenwasserstoffe werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Benzol getrennt. Am schwierigsten gestaltet sich die Isolierung von Rhodacen, und zwar infolge seiner leichten Veränderlichkeit und seines verhältnismäßig mangelhaften Krystallisationsvermögens.

Nach der Isolierung des Chalkacens, welche durch Ausziehen der pyrogenen, in Benzol schwer löslichen Rückstände mit Cumol und Nitro-benzol geschieht, bleibt noch eine sehr schwer lösliche, dunkelbraune, kohlehaltige Masse zurück. Sie wird mit Anilin heiß extrahiert. Aus der so erhaltenen rotbraunen, olivgelb fluorescierenden Lösung scheidet sich nach dem Erkalten und Eindunsten ein braunschwarzer bezw. fast völlig schwarzer Körper ab, den wir bis auf weiteres unter Bezeichnung als » γ -Chromacen« von den andern hier beschriebenen Produkten unterscheiden möchten.

Leukacen, $C_{54}H_{32}$: *peri*-Di-acenaphthylen-rhodacen,



Der Kohlenwasserstoff bildet den in Benzol löslichen Bestandteil der pyrogenen Reaktionsmasse; er scheidet sich stark verunreinigt aus den Benzollaugen und zwar erst beim längeren Stehenlassen derselben ab. Das Roh-Leukacen wird durch Behandeln zuerst mit siedendem Alkohol, dann kaltem Benzol gereinigt, und das so erhaltene, noch rötlichbraune Produkt aus siedendem Benzol mehrmals umkrystallisiert.

Das Leukacen stellt in reinem Zustand eine völlig farblose, feinkrystallinische, seidenglänzende Substanz (Schmp. 250°) dar, die sich aber beim Trocknen an der Luft bald mit einer hellrötlichen bezw. rosa Schicht oberflächlich überzieht. Es krystallisiert aus Benzol, Xylol und anderen Kohlenwasserstoffen in Form von flachen Nadeln bezw. länglichen Täfelchen.

Über die Beschaffenheit der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle von Leukacen sind uns von Hrn. Prof. Dr. Stefan Kreutz folgende Beobachtungsergebnisse freundlichst mitgeteilt worden:

Leukacen aus Benzol bildet farblose, abgeplattete Krystalle von rektangulärem Umriß; optisch anisotrop, gerade Auslöschung; mit der Längsrichtung fällt die optische Richtung α zusammen. Nach ihrem Verhalten ist die Substanz wahrscheinlich rhombisch.

Aus Nitro-benzol: Langgestreckte, hellgelbe Krystalle, an welchen ein Flächenpaar von rhomboidischem Umriß sichtbar ist. Die Winkel des Rhomboids sind ca. 70° und 70°. Optisch anisotrop, schiefe Auslöschung gegen die längere Kante z des Rhomboids; es wurde gefunden $\angle z : \alpha = 25\frac{1}{2}^\circ$ im stumpfen Winkel.

Pleochroismus nicht bestimmbar, jedenfalls sehr schwach. Krystallsystem höchstwahrscheinlich monoklin; unter dieser Annahme wird gewählt: die längere Kante und die maximale Wachstumrichtung der Krystalle zur krystallographischen Achse z und der Winkel 130° als der Winkel β . Zwillinge häufig nach einer Fläche, welcher bei der gegebenen Aufstellung die Indices {100} zukommen würden.

Leukacen aus Xylol: Farblose Krystalle derselben Art, doch mehr nadelartig als die aus Nitro-benzol erhaltenen.

Ein Vergleich der krystallographischen Eigenschaften von aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln krystallisierter Proben Leukacen (Benzol einerseits, Xylol bezw. Nitro-benzol andererseits) beweist, daß man es hier mit zwei verschiedenen Modifikationen der Substanz (Dimorphismus) zu tun hat.

Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, löst sich das Leukacen ziemlich schwer in Benzol und Xylol, leicht dagegen — aber unter teilweiser Veränderung — in höher siedenden Solvenzien, wie Nitro-benzol, Cumol, Naphthalin usw. Werden die Lösungen in letzteren Mitteln längere Zeit erhitzt, so färben sie sich anfangs blauschigrot, dann orange. Der Kohlenwasserstoff löst sich auch in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit violetter Farbe, die aber bald in grauviolett übergeht. Er assoziiert Lösungsmittel beim Krystallisieren, besonders Benzol, mit dem er in etwas mehr als gleichmolekularem Verhältnis (etwa 12 % seines Gewichts) zusammenkrystallisiert. Die Benzol-Krystallverbindung verliert ihr Benzol erst beim Erhitzen auf 100—120°, wobei die anfangs farblose Substanz sich oberflächlich mit einer rötlichen bezw. rosa Schicht überzieht. Will man das benzolfreie Leukacen völlig farblos erhalten, so erwärmt

man die benzolhaltige Substanz im Vakuum auf etwa 80 - 90°; bei Anwendung eines abgeschlossenen Apparates läßt sich dann das abgespaltene Benzol in dem gekühlten Recipienten aufsaugen und bestimmen.

0.3066 g Sbst. (an der Luft getr.) verloren bei 120°: 0.038 g C₆H₆. —
2.219 g Sbst.: 0.2708 g C₆H₆. — 1.1766 g Sbst. (im Vakuum getr.) verloren
bei 90—100°: 0.1437 g C₆H₆.

4 C₅, H₃₂, 5 C₆ H₆. Ber. C₆ H₆ 12.54.
Gef. » 12.40, 12.21, 12.22.

Die Veränderlichkeit des Leukacens läßt sich am besten an dessen Verhalten beim Erhitzen (im Capillarröhrchen) beobachten. Die anfangs farblose Substanz fängt bei etwa 120° an, sich rosa zu färben; bei 210° wird sie dunkelrot und bei 220° rötlich violett, um bei 250—252° mit roter Farbe zu schmelzen. Bei längerem Erhitzen an der Luft erfährt das Leukacen (bei etwa 150°) eine deutliche Veränderung unter Zunahme an Gewicht. Die sich dabei bildende amorphe, bräunlichrote, sauerstoffhaltige Masse stellt ein aus Poly-acenaphthylen, Chalkacen und den Chromacenen ähnlichen Substanzen bestehendes Gemisch dar. Erhitzt man den Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck, so erfolgt bei etwa 175° plötzlich die Zersetzung unter Aufschäumen und Ausscheidung von Acenaphthylen, als Rückstand bleibt eine rötlichviolette Substanz (das Rhodacen) zurück. Wird schließlich seine Lösung in einem hochsiedenden Mittel, z. B. Nitro-benzol, einige Zeit sieden gelassen, so färbt sie sich anfangs blautichigrot, dann beim längeren Erhitzen orange bezw. orangeroth (bei stärkerer Konzentration). — Als Hauptprodukt der Umwandlung bildet sich zuerst das Rhodacen, dann nach längerem Erhitzen das Chalkacen.

Das aus Benzol krystallisierte Leukacen verhält sich im allgemeinen wie ein typisch hochmolekularer Körper; es elektrisiert sich z. B. so stark beim Zerreiben, daß sein Verpulvern wegen des zu starken Zerspringens nur mit Mühe gelingt. Von seiner Tendenz zur Bindung von Lösungsmitteln beim Krystallisieren war bereits die Rede. Der Kohlenwasserstoff äußert auch in anderer Beziehung einen ungesättigten Charakter. Läßt man Brom auf seine verdünnte und gut gekühlte Lösung einwirken, so färbt sich diese zuerst feurigrot, dann blau, schließlich violettschwarz, und es scheidet sich ein violettschwarzer Niederschlag aus. Die Bromierung verläuft anfangs ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, erst in der letzten Reaktionsphase treten die Dämpfe von diesem auf.

Das Leukacen reagiert sehr energisch mit Salpetersäure und zwar ebenfalls unter einem interessanten Farbenspiel. Wird seine

Lösung in Nitro-benzol mit konz. Salpetersäure tropfenweise und bei guter Kühlung versetzt, so tritt zuerst eine schön blaugrüne, dann olivengrüne, schließlich olivenschwarze Färbung ein, und es bildet sich ein violett-schwarzer Niederschlag. Die Reaktion, die hier stattfindet, scheint auf einer mit der Oxydation verbundenen Nitrierung zu beruhen.

Es ist zuletzt noch die leichte Oxydierbarkeit des Leukacens zu erwähnen. Wird es mit Chromsäure in Eisessig oder in Gegenwart von Schwefelsäure heiß behandelt, so oxydiert es sich sehr rasch und zwar unter Bildung von Naphthalsäure und einer braungelben, amorphen Substanz von sauren Eigenschaften, die bisher nicht näher untersucht werden konnte.

Analysen 1. der aus Benzol krystallisierten, lufttrocknen Substanz: 0.1078 g Sbst.: 0.3748 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.0487 g H₂O.

C₅₄H₃₂ + 1/4 C₆H₆. Ber. C 94.91, H 5.09,
Gef. » 94.83, 94.52, » 5.39, 5.33,

2. der bei 110° bezw. im Vakuum getrockneten Substanz: 0.1010 g Sbst.: 0.3519 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 0.3661 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₅₄H₃₂. Ber. C 95.29, H 4.71.
Gef. » 95.02, 95.06, 94.91, » 4.98, 5.10, 5.06.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts wurde wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit des Leukacens sowie wegen seiner Tendenz, mit Lösungsmitteln zusammen zu krystallisieren, die ebullioskopische Methode der kryoskopischen vorgezogen. Als Lösungsmittel bedienten wir uns des Äthylendibromids (Konstante 64.5) bzw. des Nitro-benzols (Konstante 50.01), wobei unter Anwendung des letzteren die Bestimmung nur bei einer sehr raschen Ausführung der Versuche gelang.

0.3083 g Sbst., gelöst in 31.05 g Äthylendibromid: Erhöhung 0.09°.
0.371 » » » » 26.38 » Nitro-benzol: » 0.105°.
C₅₄H₃₂. Mol.-Gew. Ber. 680. Gef. 711, 672.

Das Verhalten des Leukacens, insbesondere seine Zersetzung beim Erhitzen unter vermindertem Druck in Rhodacen (C₃₀H₁₆) und Acenaphthylen (C₁₂H₈), im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Bestimmung der empirischen Formel (C₅₄H₃₂), führen zur Annahme, daß die Molekel des Kohlenwasserstoffs drei Bestandteile, und zwar zwei Molekeln des Acenaphthylens (C₁₂H₈) und eine des Rhodacens (C₃₀H₁₆), in einer losen, leicht aufzulösenden Form gebunden enthält. Diese Hypothese findet in der in der Einleitung erörterten Strukturformel III. ihren besten Ausdruck. Danach ist das Leukacen als ein *peri*-Di-acenaphthylen-rhodacen zu betrachten.

Rhodacen, $C_{20}H_{16}$: *chinoid.-peri*-Dinaphthylen-naphthalin,
 $C_{10}H_6 \equiv C_{10}H_4 \equiv C_{10}H_6$ (I).

Wird die fast farblose Lösung des Leukacens in Nitro-benzol bzw. einem anderen hochsiedenden Mittel sieden gelassen, so färbt sie sich bereits nach ein paar Minuten intensiv rot infolge der Bildung von Rhodacen. Der letztere Kohlenwasserstoff bildet sich auch ziemlich reichlich bei der pyrogenen Destillation des Acenaphthens, und zwar findet er sich im Gemisch mit Leukacen, Poly-acenaphthylen und Chalkacen in der in Benzol löslichen Fraktion der pyrogenen Produkte. Da das Rhodacen im Gegensatz zum Leukacen und besonders zum Chalkacen kein gutes Krystallisationsvermögen aufweist und auch wegen seiner Unbeständigkeit gegen Licht und Wärme im Laufe der Reinigung nach und nach verschwindet, ist seine Isolierung in reinem Zustande aus dem erwähnten Gemisch nur schwer durchzuführen. Handelt es sich jedoch um, die Darstellung von reinem Rhodacen, dann ist es dementsprechend angezeigt, von reinem Leukacen auszugehen. Zu dem Zweck erhitzt man eine 4–5-proz. Lösung von letzterer Substanz in Nitro-benzol etwa 10–12 Minuten zum Sieden. Die erhaltene prächtig dunkelrote Lösung von rein blautichiger Nuance enthält neben Rhodacen kleine Mengen unveränderter Leukacens und des bereits aus Rhodacen gebildeten Chalkacens. Man läßt nun die Lösung erkalten, filtriert das sich krystallinisch ausscheidende Gemisch von Kohlenwasserstoffen ab und destilliert den Überschuß von Nitro-benzol im Filtrat unter unverändertem Druck ab. Die eingedampfte Mutterlauge versetzt man mit Alkohol, wodurch das Rhodacen ausgefällt wird. Die völlige Absonderung von Leukacen bzw. Chalkacen aus den so erhaltenen Rohprodukten gelingt ziemlich schwer und zwar durch Umkrystallisieren aus Xylol, indem das Chalkacen und das Leukacen aus den verdünnten Lösungen des Roh-Rhodacens gleich nach dem Erkalten krystallisieren, während das Rhodacen wegen seiner geringeren Tendenz zum Krystallisieren sich erst nach längerem Stehenlassen bzw. nach dem Eindampfen der Lösung ausscheidet. Die Reinheit der so erhaltenen Produkte beurteilt man durch Prüfung der betreffenden Substanzproben unter dem Mikroskop.

Das reine Rhodacen bildet eine dunkelviolette, kleinkrystallinische Substanz von grünlich-metallinischem Glanz, die dem Aussehen, speziell der Farbe nach, etwas an das Methylviolett erinnert. Es schmilzt bei 338–340°; in heißem Benzol und Xylol ist es sehr schwer löslich, leichter in Cumol, Nitro-benzol und Naphthalin. Beim längeren Erhitzen in den letztgenannten, höher siedenden Mitteln, speziell in Nitro-benzol, wandelt es sich in Chalkacen um. Der Kohlenwasser-

stoff wird auch von konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe aufgelöst.

Die Lösungen von Rhodacen in Benzol oder Xylol zeichnen sich durch eine prachtvolle, rein rote Farbe von blautichiger Nuance im durchfallenden Licht, im reflektierten Licht dagegen durch eine leuchtend ziegelrote Fluoreszenz aus. Die Substanz läßt sich hinsichtlich der Schönheit ihrer roten Farbe in Lösung nur mit den schönsten roten Farbstoffen der Phthalein-Gruppe vergleichen. Das Absorptionsspektrum der verdünnten Lösungen in Benzol oder dessen Homologen weist vier deutliche Banden von stufenweise vom Rot zum Violett abnehmender Schärfe und Intensität auf. Die Grenzen der einzelnen Banden sind:

I. $\lambda = 575-555 \mu\mu$; II. $\lambda = 535-510 \mu\mu$;

III. $\lambda = 495-475 \mu\mu$; IV. $\lambda = 460-445 \mu\mu$.

Der Kohlenwasserstoff zeichnet sich ferner durch eine charakteristische Unbeständigkeit gegen Licht und Wärme aus, wobei er sich leicht in Chalkacen umwandelt. Diese Umsetzung, die höchstwahrscheinlich auf einer Isomerisation beruht, erfolgt fast momentan beim starken Belichten der verdünnten Lösungen und läßt sich an dem Gelblichwerden ihrer blautichig-roten Farbe und an der Veränderung ihres Absorptionsspektrums alsbald feststellen. Demgegenüber ist hervorzuheben, daß die unbelichteten Lösungen auch bei längerem Aufbewahren im Dunkeln nicht die geringste Änderung ihrer Farbe und ihres Spektrums aufweisen.

0.1048 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₃₀H₁₆. Ber. C 95.75, H 4.25.

Gef. » 95.56, 96.04, » 4.40, 4.50.

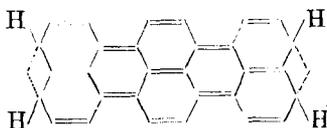
Die Bestimmung des Molekulargewichts ließ sich wegen der Veränderlichkeit der Substanz beim Erhitzen und ihrer ziemlich geringen Löslichkeit nur mit Mühe ausführen. Verhältnismäßig die besten Ergebnisse erhielten wir mittels der kryoskopischen Methode mit Naphthalin als Lösungsmittel (Ern.-Konst. 68.5).

0.2209 g Sbst., gel. in 22.82 g Naphthalin, erniedrigten um 0.18°.

C₃₀H₁₆. Mol.-Gew. Ber. 364. Gef. 376.

Die sich auf Grund unserer Versuche ergebende empirische Formel C₃₀H₁₆ läßt darauf schließen, daß in dem Rhodacen eine dem Chalkacen isomere Verbindung von einem ähnlichen, aus drei Naphthalinkernen bestehenden Komplex vorliegt. In Berücksichtigung der ganz ausnehmend starken Farbeigenschaften des Kohlenwasserstoffs, seiner Bildungsweise aus Leukacen, sowie schließlich seiner Fähigkeit zur Umwandlung ins Chalkacen ergibt sich die Hypothese, daß seine

Molekel ein *peri*-trinaphthochinoides Gebilde



mit vier dreiwertigen, bzw. sich in *peri*-Stellung gegenseitig mit ihren vierten Valenzen absättigenden Kohlenstoffatomen an den beiden äußeren Naphthalinkernen vorstellt.

Chalkacen, $C_{30}H_{16}$: *benzoid.-peri*-Dinaphthylen-naphthalin,
 $C_{10}H_6 = C_{10}H_4 = C_{10}H_6$ (II.).

Bei der pyrogenen Zersetzung des Acenaphthens bildet das Chalkacen neben dem Acenaphthylen und Leukacen das wichtigste Reaktionsprodukt. Es findet sich sehr reichlich in dem in Benzol schwer löslichen Rückstand vor. Zu seiner Isolierung aus der Destillationsmasse wird diese zuerst mit Alkohol und Benzol mehrmals heiß ausgelaugt und dann mit viel siedendem Xylol und Cumol behandelt. Die erhaltenen bropzeroten, orange fluoreszierenden Lösungen läßt man längere Zeit mit Tierkohle kochen. Nach ihrem Erkalten oder Verdunsten scheidet sich dann ein krystallinisches, braunrotes Produkt ab, welches durch Umkrystallisieren aus Cumol oder Nitro-benzol gereinigt wird. Direkt, in reiner Form, erhält man das Chalkacen aus dem Leukacen, wenn man das letztere in Nitro-benzol-Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf etwa $206-210^\circ$ erhitzt. Es scheidet sich dann in schönen Krystallen, völlig rein, aus.

Das Chalkacen bildet kupferrote bzw. bordeauxrote, bronzeglänzende, flache Nadeln oder Tafeln vom Schmp. $358-360^\circ$.

Über die Art der Krystalle verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Stefan Kreuz folgende Mitteilung:

Chalkacen stellt abgeplattete, nach einer Richtung langgestreckte Krystalle von rechteckigem Umriß dar. Optisch anisotrop, gerade Auslöschung in bezug auf die ausgebildeten Krystallkanten. In der Richtung der längeren Kanten liegt α . Pleochroismus deutlich: c rötlich braun, α hellgelb, Absorption $c > \alpha$. Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch, obgleich die optische Einachsigkeit wegen der Kleinheit der Krystalle nicht ausgeschlossen werden konnte.

In Alkohol, Eisessig fast unlöslich, löst sich der Kohlenwasserstoff sehr schwer in Benzol, leichter in Xylol und Cumol, am leichtesten in Nitro-benzol. Von konz. Schwefelsäure wird er mit kirschroter Farbe aufgelöst. Seine verdünnten Lösungen zeichnen sich durch orange Farbe und gelbe Fluorescenz aus, konzentrierte dagegen sind orange bzw. bronze-rot. In bezug auf Farbe und Aussehen

scheint uns der Körper eine gewisse Ähnlichkeit mit dem sogen. Perylen zu haben; es ähnelt ihm auch, wie bereits hervorgehoben wurde, in struktureller Hinsicht.

Das Absorptionsspektrum der verdünnten Lösungen von Chalkacen besteht aus zwei Banden,

I. $\lambda = 565-535 \mu\mu$ und

II. $\lambda = 525 \mu\mu$ bis ans Ultraviolett.

Das Chalkacen oxydiert sich ziemlich schwer und liefert bei länger andauernder Oxydation mit Chromsäure hauptsächlich eine braunrote amorphe Substanz von sauren Eigenschaften.

0.1024 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 0.3413 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.042 g H₂O.

C₃₀H₁₆. Ber. C 95.75, H 4.25.

Gef. » 95.85, 96.16, 95.73, » 4.30, 4.25, 4.05.

Das Molekulargewicht wurde mittels der ebullioskopischen Methode und mit Nitro-benzol als Lösungsmittel bestimmt.

Subst. in g	Lösungsmittel in g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. f. C ₃₀ H ₁₆
0.2116	29.86	0.12°	361	376
0.2863	27.88	0.13°	378	
0.2885	27.88	0.135°	375	
0.2385	33.80	0.09°	392	

Aus der empirischen Formel (C₃₀H₁₆), dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs, sowie schließlich seiner Bildungsweise (sowohl aus Acenaphthen wie Leukacen) schließen wir, daß in diesem Körper ebenfalls ein *peri*-Dinaphthylen-naphthalin vorliegt.

Nebenprodukte der pyrogenen Umwandlung von Acenaphthen.

Bei der pyrogenen Destillation des Acenaphthens bilden sich, wie schon oben erwähnt wurde, neben den bereits beschriebenen Kohlenwasserstoffen noch andere, komplizierte Verbindungen. Vor allem ist als solche das hochmolekulare, amorphe Poly-acenaphthylen zu verzeichnen, welches hier als ein sekundäres Reaktionsprodukt infolge der Thermo-polymerisation von Acenaphthylen sehr reichlich auftritt. Daneben findet man bei der Extraktion der pyrogenen Reaktionsmasse einige intensiv farbige, ebenfalls amorphe Körper, die wir — ohne uns schon jetzt über ihre chemische Individualität aussprechen zu können — unter der allgemeinen Bezeichnung »Chromacene« kurz beschreiben wollen. Es sind dies dunkelrote, orangefarbene bezw. bräunlich-schwarze Substanzen von hohem

Schmelzpunkt, die sich nur sehr schwer völlig frei von Poly-acenaphthylen isolieren lassen. Sie lösen sich meistens (ausgenommen die sogen. γ -Fraktion) in Benzol mit orangeroter oder braunroter Farbe und gelber Fluorescenz. Im Gegensatz zum Rhodacen und Chalkacen weisen sie kein so charakteristisches, vielbandiges Absorptionsspektrum auf.

Den bisherigen Analysen nach zeichnen sich einzelne Fraktionen der »Chromacene« durch einen sehr geringen Sauerstoff-Gehalt aus. Es scheint, als ob in ihnen oxydierte Abkömmlinge des Leucacens bezw. Rhodacens vorliegen. Sie verhalten sich nämlich (insbesondere die α - und β -Fraktion) beim Erhitzen und bei der Oxydation dem Leucacen ähnlich; so z. B. spalten sie beim Erhitzen (speziell in Gegenwart von Zinkstaub) reichlich Acenaphthen ab, wobei der zurückbleibende Rückstand kleine Mengen Chalkacen enthält. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt die α -Fraktion in Naphthalsäure und eine braungelbe amorphe Substanz von stark sauren Eigenschaften.

Das Trennen und Unterscheiden einzelner Fraktionen der »Chromacene« läßt sich nur auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit gut ausführen. Zu dem Zweck behandelt man die pyrogene, mit Alkohol heiß ausgelaugte Reaktionsmasse zuerst mit siedendem Ligroin, dann mit Aceton und zuletzt mit kaltem Benzol. Während in Ligroin die bordeauxrote, sogen. α -Fraktion aufgelöst wird, geht beim Behandeln mit Aceton das bräunlichrote β -Produkt in Lösung. Die in kaltem Benzol lösliche Substanz besteht hauptsächlich aus verunreinigtem Poly-acenaphthylen. Extrahiert man schließlich den in Cumol unlöslichen Rückstand mit Anilin, so gelingt es, aus diesem Gemisch von äußerst schwer löslichen Substanzen noch ein Produkt von fast schwarzer Farbe und hohem Schmelzpunkt (über 400°) zu isolieren. Wir bezeichnen es bis auf weiteres als γ -Fraktion der »Chromacene«.

Poly-acenaphthylen $C_{264}H_{176}$ bezw. $(C_{12}H_8)_{22}$.

Den Kohlenwasserstoff erhält man aus der in kaltem Benzol löslichen Fraktion der pyrogenen Produkte, welche nach Extraktion mit Alkohol, Ligroin und Aceton ungelöst verbleibt. Durch mehrmaliges Umlösen aus Benzol, Kochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Ligroin wird es rein isoliert. Es ist ein amorphes, fast völlig farbloses, über 330° schmelzendes Pulver; unlöslich in Alkohol und Ligroin, löst es sich nur spurenweise in Aceton, sehr leicht dagegen bereits in kaltem Benzol, mit hellgelber Farbe. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst es nur sehr schwer und nach längerer Wirkung mit olivgrüner Farbe auf.

0.1131 g Sbst.: 0.3920 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

(C₁₂H₈)_n. Ber. C 94.74, H 5.26.

Gef. „ 94.53, „ 5.13.

Chromacene.

α-Chromacen: Das Produkt scheidet sich aus den Auszügen der pyrogenen Reaktionsprodukte in Ligroin nach ihrem Eindunsten ab; durch Umkrystallisieren aus dem nämlichen Lösungsmittel gereinigt, stellt es ein dunkelrotes, mikrokristallinisches Pulver dar, welches bei 190° sintert, um bei 240° deutlich zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in Ligroin, löst es sich sehr leicht in Benzol und Gemischen von Benzol mit Alkohol oder Ligroin; durch konzentrierte kalte Schwefelsäure wird es ziemlich schwer und mit dunkel grauvioletter Farbe gelöst. Seine verdünnten Lösungen in Benzol oder Ligroin zeichnen sich durch eine rein gelbstichig röte Farbe und gelbe Fluorescenz aus; sie ändern sich rasch beim Belichten unter einem Farbenumschlag von reinem in bräunliches Rot. Den Analysen nach enthält es ca. 93.5 % C und 4.9 % H.

β-Chromacen. Diese Fraktion wird aus den Auszügen des pyrogenen Destillates in Aceton beim Stehenlassen oder nach dem Eindunsten abgeschieden. Es ist eine mikrokristallinische, bräunlichrote Substanz von einem ebenfalls wie die α-Fraktion unscharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bei 240° und schmilzt bei etwa 265°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Substanz in Gegenwart von Tierkohle steigt ihr Schmelzpunkt etwas, zugleich aber ändert sich ihre Farbe und Löslichkeit. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, löslich dagegen, obwohl ziemlich schwer, in Aceton, sehr leicht in Benzol und zwar mit weinroter Farbe und orangegelber Fluorescenz. Die Analyse des Körpers wies einen Gehalt von 93 % an C und 5.2 % an H auf.

γ-Chromacen: Der Körper bildet den am schwersten löslichen Bestandteil des pyrogenen Acenaphthen-Destillates; er setzt sich beim Stehenlassen der Auszüge in Anilin bezw. Nitro-benzol in Form eines schwarzen Pulvers ab. Diese hochschmelzende (über 400°) Substanz löst sich nur spurenweise in siedendem Cumol (mit rotbrauner Farbe und olivengelber Fluorescenz), viel leichter in Nitrobenzol oder Anilin (in beiden letzteren mit dunkelbrauner Farbe); in konzentrierter kalter Schwefelsäure ist sie fast unlöslich, in heißer wird sie mit violettschwarzer Farbe gelöst. Die Analysen ergaben ca. 92.9 % C und 4 % H.

Die eingehendere Untersuchung der hier beschriebenen pyrogenen Umwandlungsreaktion des Acenaphthens und ihrer einzelnen Produkte bleibt Gegenstand unserer weiteren Versuche. Wir hoffen insbesondere, manche hier nur oberflächlich berührte Fragen, wie z. B. die endgültige Ergründung der Konstitution einzelner Kohlenwasserstoffe, auf dem Wege ihres oxydativen Abbaus oder der Erforschung ihrer Bildungsbedingungen, bald besser, als dies bis jetzt möglich war, aufzuklären zu können.

II. Chem. Institut der Universität in Kraków.

252. H. v. Wartenberg und B. Sieg:

Über den Mechanismus einliger Verbrennungen.

[Technische Hochschule Danzig, Anorganisch-chemisches Institut.]

(Eingegangen am 25. September 1920.)

In bezug auf den Mechanismus chemischer Reaktionen tritt immer mehr die Ansicht in den Vordergrund, daß sich primär die Moleküle unter Bildung instabiler Additionsprodukte aneinanderlagern und sich dann durch innere Umlagerung und Spaltung dieser Zwischenstoffe die weitere Reaktion vollzieht. Auch für die Oxydation der einfachsten Brenngase ist diese Ansicht seit langem vertreten, aber soweit uns bekannt, in keinem Falle wirklich erwiesen, indem die gefundenen Nebenprodukte, wie Hydroperoxyd und Ameisensäure, auch sehr wohl sekundären, für die eigentliche Verbrennung nicht in Frage kommenden Reaktionen ihren Ursprung verdanken können. Im Folgenden soll versucht werden, die Verbrennung von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Cyan und Methan auf Grund dieser Annahme voll aufzuklären.

I. Verbrennung des Kohlenoxyds.

§ 1. Trocknes CO reagiert bekanntlich mit O₂ erst bei sehr hohen Temperaturen hinlänglich rasch, bei Flammentemperaturen ist die Anwesenheit von H₂O unbedingt erforderlich. Es fragt sich nun, ob primär das H₂O mit dem O₂ unter Hydroperoxyd-Bildung oder mit dem CO unter Ameisensäure-Bildung reagiert, indem beide Stoffe sich an eisgekühlten Flammen leicht nachweisen lassen.

Die erste Annahme, die H₂O₂-Bildung, läßt sich durch den Versuch widerlegen, der beweist, daß die Explosionsgrenze von CO—O₂- und CO—N₂O-Gemischen bei demselben Feuchtigkeitsgehalt beginnt. Offenbar reagiert also das die Explosionsgrenze, d. h. die für Flam-