

Pikrat (aus dem Versuch zu acetylieren), $C_{19}H_{21}N_2O_2(OC.CH_3)_2$,
 $C_6H_5(NO_2)_2OH$. Schmp. 159—161°.

Ber. C 55.78, H 4.69, N 12.05.

Gef. » I. 55.75, II. 55.4, » I. 4.71, II. 4.61, » I. 12.49, II. 12.41.

Benzoylverbindung, $C_{19}H_{21}N_2O_2(CO.C_6H_5)$. Schmp. 121 - 125°.

Ber. C 75.36. H 6.28, N 6.76.

Gef. » 75.51, » 6.22, » 6.93.

Aus dem Laborat. der Vereinigten Chinin-Fabriken Zimmer & Co.,
 Frankfurt a. M.

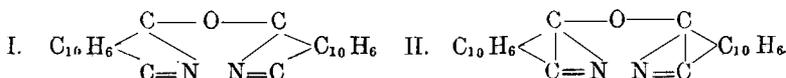
28. A. Schönberg und F. Nedzati: Aufklärung des Anhydrids des Acenaphthenchinon-imids als Diacenaphthylenazotid (Acenaphthylen-1.2-azin).

(I. Mitteilung über *o*-Chinone und 1.2-Diketone.)

[Aus dem Organischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. November 1920.)

In einer Untersuchung über das Acenaphthen, in welcher Graebe¹⁾ aus Gründen der Konstitutionsaufklärung auf die Feststellung der Ähnlichkeit zwischen Phenanthren und Acenaphthen besonderen Wert legt, wird eine Verbindung $C_{24}H_{12}ON_2$ beschrieben, welche Graebe wegen ihrer formalen Ähnlichkeit mit dem Anhydrid des Phenanthrenchinon-imids als Anhydrid des Acenaphthenchinon-imids ansieht. Für dieses Anhydrid schlägt Graebe ohne Konstitutionsbeweis die Formel I. vor, welche wohl aber sinngemäß



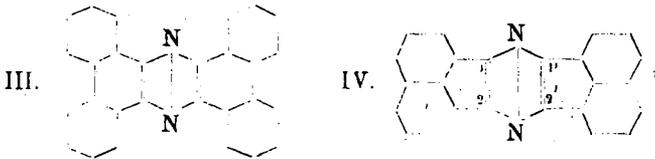
in II. zu ergänzen ist, gleichzeitig wird für das Phenanthrenchinonimid-anhydrid von Zincke²⁾, dessen Konstitution bis heute noch unaufgeklärt ist, eine entsprechende Formel vorgeschlagen.

Graebe gibt über die Eigenschaften des Acenaphthenchinonimid-anhydrids lediglich an, daß es über 300° schmilzt und in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Besonders fehlen Angaben über die Krystallform, die bei den anderen von ihm beschriebenen Verbindungen gemacht sind. In der Tat fanden wir, daß die Verbindung nach der Vorschrift von Graebe nicht krystallisiert zu erhalten ist, es gelang uns jedoch nach Reinigung der Substanz blutrote, mehrere Zentimeter lange Prismen zu erhalten.

¹⁾ A. 276, 9 [1893].

²⁾ B. 12, 1643 [1879].

Die Eigenschaften des krystallisierten Imidanhydrids ergaben, daß dieser Körper mit dem Imid-anhydrid des Phenanthrenchinons keinerlei Ähnlichkeit aufweist. Während die letztgenannte Verbindung bei der Sublimation über Eisenspänen reduziert wird¹⁾, bleibt



das Acenaphthenchinon-imid-anhydrid unverändert. Dieses Verhalten war mit der Graebeschen Formel, welche einen sauerstoffhaltigen Körper vorsieht, schwer zu vereinen, und bei einer Verbrennung des krystallisierten Körpers (schwer verbrennbar) zeigte es sich, daß die Formel des Acenaphthenchinon-imid-anhydrids nicht, wie Graebe angenommen, $C_{24}H_{12}N_2O$, sondern $C_{24}H_{12}N_2$ ist, also eine Formel, die auf das Diacenaphthylenzotid (Acenaphthyl-1,2-azin) (IV.) stimmt.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß Oehme²⁾ auf Veranlassung von Liebermann Phenanthrazin (III.) mit 40 % Ausbeute durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Phenanthrenchinon im Schießrohr bei 120—130° erhalten hatte, daß also das Phenanthrazin unter genau den gleichen Bedingungen aus dem Phenanthrenchinon entsteht, wie das »Acenaphthenchinon-imid-anhydrid« aus dem Acenaphthenchinon.

Die Eigenschaften des Acenaphthenchinon-imid-anhydrids wiesen eine so große Verwandtschaft mit dem Phenanthrazin auf, daß auch hieraus geschlossen wurde, daß dem Acenaphthenchinon-imid-anhydrid die Formel eines Azins zukommt

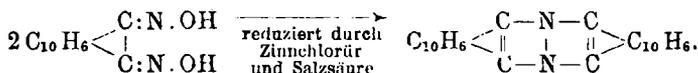
Um die Azinformel des Acenaphthenchinon-imid-anhydrids sicher zu stellen, wurde versucht, dieses Acenaphthenderivat auch nach einer anderen Methode aufzubauen.

Am geeignetsten erschien die Kondensation von Acenaphthenchinon mit 7.8-Diamino-acenaphthylen. Bei dem Versuch, diese Base in Anlehnung an eine von Pschorr³⁾ für das 9.10-Diaminophenanthren angegebenen Vorschrift durch Reduktion des Acenaphthenchinon-dioxims mit Zinnchlorür und Salzsäure zu erhalten, zeigte es sich, daß es nicht nötig war, das entstehende basische Produkt mit Acenaphthenchinon in Reaktion zu bringen, da es von selbst in das Azin (IV.) übergeht:

¹⁾ Näheres siehe in einer in kurzer Zeit erscheinenden Abhandlung über das Imidanhydrid des Phenanthrenchinons.

²⁾ Dissert. 1914.

³⁾ B. 35, 2738 [1902].



Das Acenaphthenchinon-dioxim verhält sich also genau wie das entsprechende Phenanthrenchinon-dioxim, welches Phenanthrazin (III.) liefert.

| I. Acenaphthenchinon- imid-anhydrid | II. Phenanthrazin | III. Phenanthrenchinon- imid-anhydrid |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| sublimierbar | sublimierbar | nicht sublimierbar |
| H ₂ SO ₄ -Reaktion | H ₂ SO ₄ -Reaktion | keine H ₂ SO ₄ -Reaktion |
| wird durch Sublimation über Eisenspänen nicht verändert | wird durch Sublimation über Eisenspänen nicht verändert | wird reduziert |
| Schmp. oberhalb 400° u. Zers. | Schmp. 487° | Schmp. 248° |
| sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln | sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln | löslich in Chloroform |
| entsteht durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf das Chinon | entsteht durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf das Chinon | kann durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf das Chinon nicht erhalten werden |

Versuche.

Darstellung von krystallisiertem Diacenaphthylen-1.2-azotid (*Anhydrid des Acenaphthenchinon-imids*).

7 g Acenaphthenchinon werden mit 15–20 ccm konz. Ammoniak 3 Stdn. auf 100° im Schießrohr erwärmt. Es bildet sich eine rote Masse, die abgesaugt, gut ausgewaschen, bei 105° getrocknet und pulverisiert wird. 3 g dieses Rückstandes werden aus 50 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert. Es fallen rote Nadeln aus, welche mit farblosen Krystallen durchsetzt sind; man muß das Umkrystallisieren aus Nitrobenzol fortsetzen, bis man einheitliche rote Nadeln erhält. Dieses wird erreicht, indem man die Krystalle in dem angegebenen Verhältnis in Nitrobenzol auflöst, die klare Lösung sich selbst überläßt und die abgekühlte Lösung noch lauwarm von den ausgeschiedenen Krystallen absaugt.

Das Diacenaphthylenazotid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und kann aus ihnen nicht krystallisiert erhalten werden. Es ist unzersetzt auch über Eisenfeilspänen sublimierbar. Die Sublimation beginnt bei etwa 410°. Schmp. (im Thielschen Block gemessen) oberhalb 400° unter Zersetzung. In

konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotbrauner Farbe. Es ist sehr schwer verbrennbar, erst als die mit Kupferoxyd gemischte Substanz im Platinschiffchen verbrannt wurde, erhielt man zufriedenstellende Werte:

0.1850 g Sbst.: 0.5941 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.1791 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 761 mm).

C₂₄H₁₂N₂. • Ber. C 87.78, H 3.70, N 8.53.

Gef. • 87.58, • 3.89, • 8.64.

Molekular-Gewichtsbestimmung nach Eykman:

0.2109 (0.1559) g Subst., in 5.6299 (6.2741) g Phenol, Gefrierpunkts-erniedrigung: 0.80 (0.55)°.

C₂₄H₁₂N₂. Mol.-Gew. Ber. 328. Gef. 337 (325).

Sublimation des Diacenaphthylenazotids über Eisenfeilspänen.

Während das Diacenaphthylenazotid aus Nitro-benzol feinkristallisiert fällt, kann man es in Nadeln von mehreren Zentimeterlängen erhalten, indem man es in reinem Zustande mit dem 15-fachen Gewicht sorgfältig gereinigter Eisenfeilspäne mischt und aus einer Retorte unter Benutzung einer farblosen Gebläseflamme sublimiert. Die Eisenfeilspäne dienen in diesem Falle nicht zur Reduktion, sondern einerseits zur Auflockerung des Sublimationsgutes, andererseits zur Wärmeleitung. Läßt man die Späne fort, so werden die oberen Schichten nicht genügend erwärmt und sublimieren nicht, die unteren werden zu sehr erhitzt, und das Diacenaphthylenazotid verharzt. Durch die Sublimation über Eisenfeilspänen wird diese Verbindung nicht verändert.

Sublimation zum Zwecke der Reinigung des Rohprodukts.

Statt die rote Masse aus dem Schießrohr durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitro-benzol zu reinigen, kann man eine Reinigung auch durch Sublimation über Eisenfeilspänen erreichen. Zu diesem Zwecke mischt man die rote Masse mit dem 15-fachen Gewicht entfetteter Eisenfeilspäne und sublimiert aus einem Riiber-Apparat, in welchem man ein Uhrglas mit Hilfe der oberhalb des Schliffes eingeschmolzenen Zapfen so locker angebracht hat, daß die sich entwickelnden Dämpfe zwischen Uhrglas und Rand des Sublimationsgefäßes vorbeistreichen können. Das Diacenaphthylenazotid setzt sich in großen roten Krystallen unterhalb des Uhrglases fest, die Verunreinigungen sublimieren nach oben, und wenn sie herunterfallen, bleiben sie auf dem oberen Teil des Uhrglases liegen und verunreinigen daher das Azotid nicht.

Der Riiber-Apparat selbst wird zur Verhinderung des Springens bis zu 2 cm unterhalb des Schliffes in einen mit Eisenfeilspänen gefüllten Tiegel gebracht und der Tiegel mit nicht leuchtender Gebläseflamme zur Rotglut erhitzt.

Darstellung des Diacenaphthylenazotids durch Reduktion
des Acenaphthenchinon-dioxims.

8 g Acenaphthenchinon-dioxim werden in 500 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung (50 g SnCl_2 in 150 ccm konz. HCl) allmählich im Laufe einer Stunde versetzt. Es ging dabei alles in Lösung. Darauf wird ammoniakalisch gemacht und das Reaktionsprodukt mehrere Tage sich selbst überlassen. Es bilden sich zwei Schichten, in der oberen schwimmen voluminöse rote Massen, welche isoliert, gut ausgewaschen, getrocknet und aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Die ausfallenden roten Prismen erwiesen sich als Diacenaphthylenazotid. Ausbeute schwankend.

29. A. Schönberg: Einwirkung von wäßrigem Ammoniak
auf Benzile unter Luftabschluß.

II. Mitteilung über *o*-Chinone und 1,2-Diketone.)

Aus dem Organischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

(Eingegangen am 5. November 1920.)

Die Aufklärung der Konstitution des vermeintlichen Acenaphthenchinon-imid-anhydrids¹⁾ führte dazu, die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak bei 120° auch auf andere Diketone zu untersuchen, deren Konstitution die Umwandlung der Keto-Gruppe in eine Enol-Gruppe unmöglich macht. Untersucht wurde die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Benzil und ähnlich gebaute Verbindungen.

Die Einwirkung von Ammoniak in freier oder gebundener Form auf Benzil ist bereits verschiedentlich untersucht worden. Die Umsetzung wurde in der Weise durchgeführt, daß man Benzil mit einer absolut- oder verdünnt-alkoholischen Lösung von Ammoniak stundenlang am Rückflußkühler kochte oder bei sehr hoher Temperatur (z. B. bei 220°) Benzil mit Ammoniumformiat reagieren ließ. An diesen Untersuchungen haben sich besonders Laurent²⁾, Henrius³⁾, Japp⁴⁾ und Pinner⁵⁾ beteiligt.

Obwohl die Versuchsbedingungen mithin nicht einheitlich waren, stimmten die erhaltenen Resultate doch in einem Punkte überein: man erhielt ein Gewirr farbloser, krystallisierter Produkte, aus dem

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung

²⁾ J. pr. [1] 27, 312 [1843]; 35, 463 [1845].

³⁾ B. 16, 890 [1883]; A. 228, 339 [1885].

⁴⁾ B. 16, 2636 [1883]; Soc. 49, 473 [1886].

⁵⁾ B. 35, 4131 [1902.]