

2. *i*-Amyl ammonium-hexabromo-rutheneat, $(C_5H_{11}.NH_3)_2RuBr_6$.
Bildet glänzende, blauschwarze Kryställchen.

$C_{10}H_{20}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 13.42. Gef. Ru 13.18.

3. β -Picolinium-hexabromo-rutheneat, $(C_5H_4.CH_3.NH)_2RuBr_6$.
Wird in Form glänzender, blauschwarzer Nadelchen gewonnen.

$C_{12}H_{16}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 13.22. Gef. Ru 12.59.

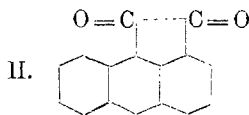
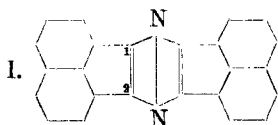
4. Chinolinium-hexabromo-rutheneat, $(C_9H_7.NH)_2RuBr_6$.
Stellt lebhaft glitzernde, kleine, blauschwarze Kryställchen dar.

$C_{18}H_{16}N_2RuBr_6$. Ber. Ru 12.08. Gef. Ru 11.76.

Für diese Versuche standen Mittel aus der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie mit zur Verfügung.

316. A. Schönberg: Acenaphthen-Synthese. (Vorläufige Mitteilung.) (IV. Mitteilung über *o*-Chinone und 1.2-Diketone.)
[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 19. September 1921.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß Acenaphthylen-1.2-azin¹⁾ (I.) bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Acenaphthenchinon (IV.) entsteht.



Im Anschluß an diese Arbeit habe ich die Untersuchung auf substituierte Acenaphthenchinone ausgedehnt. Diese stellte ich durch Einwirkung von Oxalylchlorid resp. Oxalsäure-imid-chlorid-Derivaten nach Friedel-Crafts auf substituierte Naphthaline dar. Durch das am 10. August 1921 ausgegebene Heft des Chemischen Zentralblattes erhalte ich Kenntnis von einer Veröffentlichung, aus der ich ersehe, daß auch Hrn. Staudinger und Mitarbeitern²⁾ die Synthese von Acenaphthenchinon und Derivaten nach dieser Methode gelungen ist.

Neben der Darstellung von substituierten Acenaphthenchinonen und der Untersuchung ihres Verhaltens gegen wäßriges Ammoniak suchte ich mit Erfolg Acenaphthen aus dem Chinon darzustellen, um auf diese Weise zu einer brauchbaren Acenaphthen-Synthese zu gelangen. Während wir für die wichtigen aromatischen Grundkohlen-

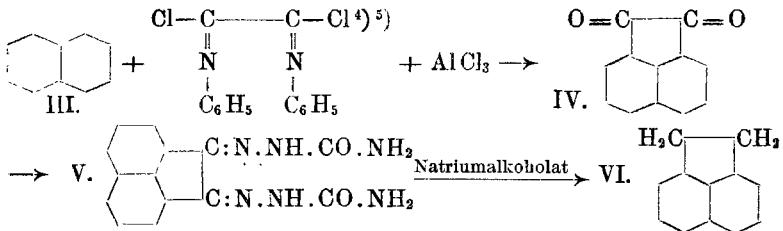
¹⁾ B. 54, 238 [1921].

²⁾ Helv. chim. act. 4, 334 und 342 [1921].

wasserstoffe (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw.) Synthesen kennen, die uns nicht nur den Kohlenwasserstoff selbst liefern, sondern nach denen sich auch Derivate darstellen lassen, fehlt eine solche für das Acenaphthen vollkommen. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln ist es bisher nicht möglich gewesen, Acenaphthen¹⁾ aus dem Chinon in einer für präparative Zwecke geeigneten Weise zu erhalten. Dies gilt auch für Derivate des Acenaphthens; so haben Liebermann und Zsuffa²⁾ vergeblich versucht, aus dem Aceanthrenchinon (II.) zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Ludwig Wolff³⁾ zeigte, daß Semicarbazone durch Einwirkung von Natriumalkoholat derart verändert werden, daß die Gruppe >C=N-N-CO-NH_2 in >CH_2 überführt wird. Es gelang mir

nach dieser Methode, aus dem Chinon (IV.) über das Disemicarbazon (V.) Acenaphthen (VI.) darzustellen, dessen Totalsynthese durch folgendes Schema erläutert wird:



4 g Acenaphthenchinon-disemicarbazon (V.) wurden im Schießrohr mit einer Auflösung von 0.5 g Natrium in 6 g absol. Alkohol übergossen und 12 Stdn. auf 200° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde salzsauer gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Schon im Kühler setzten sich zolllange farblose Nadeln an. Diese, sowie die in der Vorlage sich befindenden, zeigten den Schmp. 93—94°, sie waren also fast rein. Nach einmaligem Umkrystallisieren wurde der konstante Schmp. 95° erhalten. Durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung erwies sich, daß Acenaphthen vorlag (Schmelzpunkt-Mischprobe ergab keine Depression). Ausbeute: 50% der Theorie.

Acenaphthenchinon-Derivate sind zum Teil leicht zugänglich. Ich bin beschäftigt, aus ihnen systematisch nach der oben beschriebenen Methode Acenaphthene darzustellen.

Zur Wahrung der Priorität erfolgt diese kurze Mitteilung.

1) B. 44, 853 [1911]. 2) B. 44, 852 [1911]. 3) A. 394, 86 [1912].

4) Helv. chim. act. 4, 334 und 342. [1921].

5) Darstellung des Oxalsäure-phenylimidchlorids: B. 40, 2653 [1907].