

411. Karol Dziewoński und Mieczysław Rychlik: Ueber Phenyl- α -acenaphthyl-keton (Benzoyl-5-acenaphthen) und Phenyl- α -acenaphthylmethan (Benzyl-5-acenaphthen).

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 23. Juli 1925.)

Als Ausgangsprodukt für die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche diente das α -5-Benzoyl-acenaphthen (I). Diese sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Acenaphthen in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildende Verbindung¹⁾ wurde bereits früher in konstitutioneller Hinsicht von C. Graebe und P. Haas²⁾ eingehend untersucht. Den Forschern gelang es, sie auf zwei Wegen als das α -Benzoylderivat des Acenaphthens zu definieren, und zwar einerseits durch ihre Umwandlung über das Oxim in das α -Amino-acenaphthen, andererseits aber auch durch ihre Oxydation zu der α -Benzoyl-naphthalsäure und Überführung derselben in das α -Benzoyl-naphthalin, aus dem über das Oxim das α -Naphthylamin erhalten werden konnte.

Unsere Untersuchung über die Oxydationsreaktionen des α -Benzoyl-acenaphthens ergaben, daß es sich bei zweckmäßig, d. h. gemäßigt und rasch geführter Einwirkung von Chromsäure (Natriumbichromat in Eisessig) zu dem α -Benzoyl-acenaphthenchinon (II), goldgelben Säulen vom Schmp. 199--200°, umwandeln läßt. Die Anwesenheit von drei Carbonylgruppen in der Molekel dieses Körpers wurde unter anderem auch durch seine Überführung in das hellgelbe Trioxim (III), amorph, Zers.-Pkt. 94—96°, bewiesen.

Bei der Untersuchung der bereits erwähnten, sich bei der weitergehenden Oxydation des α -Benzoyl-acenaphthens bildenden 4-Benzoyl-naphthalsäure (IV) konnten durch die Einwirkung von Hydroxylamin, deren zwei stereoisomere Oxime (V), Rhomboeder, Schmp. 254—255° (unt. Zers.), und schneeweiße Nadeln, Schmp. 199—200°, erhalten werden. Die Säure erwies sich nun auf Grund des Studiums ihrer beiden Oxime als mit der früher von dem einen von uns auf anderem Wege durch Oxydation aus dem Benzyl-acenaphthen³⁾ dargestellten Verbindung identisch. Auf diese Weise gelang es uns, die frühere Definierung der letztgenannten Säure als des β -Derivates der Naphthalsäure⁴⁾, sowie des genannten, sich bei der Einwirkung von

¹⁾ G. Perrier, Bl. [3] **31**, 859—862 [1904].

²⁾ C. Graebe und P. Haas, A. **327**, 96 [1903].

³⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. **1904**, 40.

⁴⁾ Diese Auffassung der betreffenden Benzoyl-naphthalsäure als β -Derivat gründete sich auf ihre Überführung in das andere, höherschmelzende Oxim sowie auf ihre teilweise unter Zerstörung und wahrscheinlich Umlagerung erfolgende Umwandlung in das β -Benzoyl-naphthalin bei trockner Destillation ihres Kalziumsalzes.

Benzylchlorid auf Acenaphthen (in Anwesenheit von Zinkchlorid) bildenden Kohlenwasserstoffs, als des β - (anstatt α -) Benzylderivates des Acenaphthens⁵⁾, als irrtümlich festzustellen. Die Tatsache wurde außerdem auf anderem Wege bewiesen. Die aus dem α -Benzoyl-acenaphthen nach C. Graebe und P. Haas durch Oxydation dargetellte 4-Benzoylnaphthalsäure führten wir nämlich durch Reduktion mittels Zinkstaubs (in alkalischer Lösung) in dieselbe Benzyl-naphthalsäure⁶⁾ (VI) über (Anhydrid, weiße Nadeln, Schmp. 170—171⁰), welche früher von dem einen von uns, ausgehend von dem genannten Benzyl-acenaphthen durch gemäßigte Oxydation mittels Chromsäure erhalten wurde. Andererseits ließ sich das α -Benzoyl-acenaphthen selbst durch Reduktion mit Natrium-amalgam, bzw. mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung zuerst zu dem Phenyl- α -acenaphthyl-carbinol (VII, trikline Prismen, Schmp. 113⁰ bis 114⁰) und schließlich zu dem mit aus Acenaphthen durch Einwirkung des Benzylchlorids dargestelltem Benzyl-acenaphthen identischen Kohlenwasserstoff VIII (weiße Nadeln, Schmp. 110—111⁰) umwandeln. Die erwähnten Reaktionen, die sich schematisch durch die Strukturformeln S. 2242 veranschaulichen lassen, gestatten uns, die frühere Definition des erwähnten Kohlenwasserstoffes, sowie verschiedener seiner von dem einen von uns dargestellten Abkömmlinge⁷⁾ (der Benzyl-naphthalsäure, Benzoyl-naphthalsäure, des Dibenzyl-dinaphthylenthiofens und des Tribenzyl-dekacyklens⁸⁾) richtigzustellen und sie nunmehr als α (4)- anstatt wie früher β (3)-Naphthalin-Derivate der entsprechenden polycyclischen Mutterverbindungen zu betrachten.

Von anderen in dieser Arbeit zum ersten Mal studierten Derivaten des α -Benzoyl-acenaphthens sind hier noch folgende zu erwähnen: das durch Nitrierung des Benzoyl-acenaphthens erhaltene Nitro- α -benzoyl-acenaphthen (IX, citronengelbe, rhombische Täfelchen, Schmp. 169—171⁰), welches, mit Chromsäure oxydiert, die entsprechende, wahrscheinlich 5-Nitro-4-benzoyl-naphthalsäure (Anhydrid: X, schwachgelb gefärbte Nadeln, Schmp. 273⁰) liefert, das α, α' -Dibenzoyl-dinaphthylenthiofen (XI, ein roter, mikrokristallischer Körper, Schmp. 213—215⁰) und das $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tribenzoyl-dekacyclen (XII, orange, mikrokristallinisch, Schmp. 335⁰ bis 336⁰). Die zwei letztgenannten Substanzen bilden sich bei Einwirkung von Schwefel auf das α -Benzoyl-acenaphthen und stellen α -Benzoyl-derivate der früher von dem einen von uns auf ähnlichem Wege, durch Verschmelzen des Acenaphthens mit Schwefel erhaltenen polycyclischen Verbindungen des Dinaphthylenthiofens und des Dekacyklens⁹⁾ (Trinaphthylbenzols) vor.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl- α -acenaphthyl-keton. (α -Benzoyl-acenaphthen, I.)

Das Benzoyl-acenaphthen wurde zuerst von G. Perrier¹⁰⁾ (1892) dargestellt und zwar durch Einwirkung des sich aus Benzoylchlorid und Alu-

⁵⁾ K. Dziewoński und M. Wechsler, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 208.

⁶⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 39.

⁷⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 39—41.

⁸⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 201.

⁹⁾ K. Dziewoński, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1903, 77.

¹⁰⁾ G. Perrier, Bl. [3] 31, 859—862 [1904].

miniumchlorid bildenden Additionsproduktes ($C_6H_5 \cdot COCl, AlCl_3$) auf das Acenaphthen in Schwefelkohlenstoff-Lösung. C. Graebe und P. Haas¹¹⁾ modifizierten diese Darstellungsweise, indem sie das Benzoylchlorid auf den in dem nämlichen Mittel gelösten Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken ließen. Wir konnten feststellen, daß auch das Phosphorsäureanhydrid für die betreffende Umwandlung als katalytisch wirkendes Mittel statt des Aluminiumchlorids verwendbar ist und gute Dienste leistet. Als die verhältnismäßig ausgiebigste und bequemste Darstellungsmethode wandten wir indessen bei diesem Versuche die folgende bereits bekannte, in einigen Einzelheiten von uns verbesserte und abgeänderte Arbeitsweise an.

In die Lösung von etwa 51 g Acenaphthen ($\frac{1}{3}$ g-Mol.) und 70 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{2}$ g-Mol.) in 350 ccm Schwefelkohlenstoff bringt man portionsweise unter kräftigem Mischen und Kühlen (die Temperatur soll 15–20° nicht übersteigen) 50 g trocknes, fein gepulvertes Aluminiumchlorid sehr langsam (innerhalb einiger Stunden) ein. Man läßt hierauf das Gemisch 30–40 Std. bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt nach dieser Zeit eine bis höchstens zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden. Die Reaktion tritt bereits in der Kälte unter Selbsterwärmung ein, wobei sich das dunkelrote krystallinische Additionsprodukt, Benzoyl-acenaphthen-Aluminiumchlorid, bildet, das sich aus der braunroten Lösung teilweise ausscheidet. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wird sie zuerst mit Wasser und Eis, dann mit etwas Salzsäure versetzt, das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abgedampft und der ausgeschiedene, beim Erkalten erstarrende Rückstand mit verd. Natronlauge zwecks Entfernung der Benzoesäure heiß behandelt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen der Destillation mit überhitztem Wasserdampfe unterworfen. Es wird nun das unverändert gebliebene Acenaphthen bei der Temperatur 140–160° des Wasserdampfes abdestilliert, worauf nach Erhöhung der Temperatur auf 250–270° reines Benzoyl-acenaphthen übergeht. Man erhält es auf diese Weise mit einer Ausbeute von 60–70% des angewandten Acenaphthens. Das anfangs dickflüssige, langsam erstarrende Destillat wird aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln, bzw. rhombische Prismen vom Schmp. 100–101°.

Phenyl- α -acenaphthyl-carbinol (VII).

5 g Benzoyl-acenaphthen, in 100 ccm Alkohol heiß gelöst, werden, nachdem die Lösung auf 50° erkaltet ist, mit 35 g Zinkstaub und 20 ccm konz. Kalilauge (3 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 1 ccm Wasser) versetzt. Man erhitzt nun die Reaktionsmasse mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf 50°, sättigt die erhaltene Lösung mit Kohlendioxyd, versetzt mit etwa 50 ccm Alkohol und filtriert von dem ausgeschiedenen Zinkcarbonat und dem unverändert gebliebenen Zinkstaub, nachdem die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Das Filtrat wird nach Abdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein öliges, hellgelbes, schnell erstarrendes Produkt ab, das man nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen aus Ligroin bzw. einem Gemisch von Ligroin und ein wenig Benzol mehrmals umkrystallisiert. Die Reduktion des Benzoyl-acenaphthens zu Phenyl- α -acenaphthyl-carbinol gelingt mit sehr guter Ausbeute auch unter Anwendung von Natrium-amalgam in folgender Weise:

¹¹⁾ C. Graebe und P. Haas, A. 327, 96 [1903].

Die schwach siedende Lösung von 5 g Benzoyl-acenaphthen in 150 ccm Alkohol wird mit 50 g 3-proz. Natrium-amalgam versetzt und der weiteren Wirkung bei Siedehitze einige Stunden überlassen. Die Reduktion tritt unter Farbenschlag ein, indem die zunächst braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergeht. Es wird nun heiß filtriert und mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene krystallinische Reaktionsprodukt krystallisiert man aus Ligroin bzw. dem Gemisch von Ligroin und w enig Benzol um.

Weiß e, glänzende Blättchen oder monokline Prismen vom Schmp. 113^o bis 114^o. Löslichkeit: sehr leicht (in der Kälte) in Chloroform, Aceton, Benzol, schwerer in Ligroin, Eisessig, Äther und Alkohol. Die Substanz löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll violettblauer Farbe, die jedoch bei längerem Stehen in eine olivengrüne umschlägt, indem zugleich Sulfurierung eintritt.

Auch durch Verschmelzen mit Phosphorsäureanhydrid wird eine violettblaue Masse erhalten.

0.1411 g Sbst. (getr. im Vakuum): 0.4543 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 0.4251 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.85, H 6.20. Gef. C 87.81, 87.77, 87.37, H 6.17, 6.14, 6.46.

α -Benzyl-acenaphthen (Phenyl- α -acenaphthyl-methan, VIII).

In die siedende Lösung von 10 g Benzoyl-acenaphthen in wasserfreiem absol. Alkohol werden portionsweise 10 g fein geschnittenes Natrium zugesetzt. Nach etwa 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade verdünnt man die braune Reaktionsmasse mit Wasser und säuert an. Das ausgeschiedene gelbbraune, ölige Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Die bei 210–215^o und 13 mm Druck destillierende hellgelbe, anfangs dickflüssige, beim Stehen aber erstarrende Fraktion wird auf der Tonplatte abgepreßt und der krystallinische Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schneeweiße Nadeln vom Schmp. 110–111^o. Die so erhaltene Substanz ist in jeder Hinsicht, sowohl in physikalischer wie in chemischer, mit dem von dem einen von uns früher durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acenaphthen in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid dargestellten Kohlenwasserstoff identisch¹²⁾.

0.1311 g Sbst.: 0.4471 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.4411 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₁₉H₁₆. Ber. C 93.39, H 6.61. Gef. C 93.01, 93.69, H 6.74, 6.56.

4-Benzoyl-naphthalsäure-anhydrid (IV).

Die Säure wurde auf zwei Wegen, und zwar durch Oxydation des Benzoyl-acenaphthens oder des Benzyl-acenaphthens mittels Natriumbichromats in Eisessig-Lösung dargestellt. Es gelang uns nun jetzt, die früher als isomer (α und β) beschriebenen Produkte beider Reaktionen auf Grund ihres näheren Studiums als die nämliche 4-Benzoyl-naphthalsäure zu identifizieren und zu charakterisieren. Ihre Darstellung erfolgt am besten in folgender Weise: Man versetzt die auf 70–80^o erwärmte Lösung von 1 g Benzoyl-acenaphthen in 10–12 g Eisessig langsam und portionsweise mit 5 g fein gepulvertem Natriumbichromat. Nach Zusatz des Oxydationsmittels wird die Reaktionsmasse noch während 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser ver-

¹²⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 36.

dünnt. Den krystallinisch ausgeschiedenen hellgelben Niederschlag reinigt man nach dem Filtrieren durch Lösen in verd. Sodalösung, Wiederausscheiden mittels Salzsäure und schließlich Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig. Die Substanz wird bei 140—150° getrocknet, um die teilweise in ihr enthaltene freie Säure vollständig in das Anhydrid überzuführen. Auf diese Weise erhalten, stellt sie weiße bzw. etwas gelbliche Rhomboeder vom Schmp. 200° bis 201°¹³⁾ vor.

Oximderivate des 4-Benzoyl-naphthalsäure-anhydrids (V).

In der bisherigen Literatur findet man zwei isomere Oxime des Benzoyl-naphthalsäure-anhydrids von deutlich verschiedenen Eigenschaften (Schmp. 199°¹⁴⁾ bzw. 242°¹⁵⁾ beschrieben. Die Existenz dieser zwei isomeren Verbindungen führte auch zu der Vermutung, daß sie Derivate von zwei isomeren Benzoyl-naphthalsäuren (α und β) bzw. deren Anhydride seien.

α -Oximderivat: Das höher schmelzende Oxim des Benzoyl-naphthalsäure-anhydrids (Schmp. 254—255°, unt. Zers.), welches wir zur Unterscheidung von dem anderen (β) niedriger schmelzenden als α -Derivat bezeichnen, wird unter folgenden Bedingungen erhalten: 3 g Benzoyl-naphthalsäure-anhydrid werden in etwa 200 ccm (1—2-proz.) Natronlauge heiß gelöst, mit 2.1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Aus der erkalteten orangegelben Lösung scheiden sich nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure eine gelbliche krystallinische Substanz ab, die man aus siedendem Eisessig mehrmals umkrystallisiert. Hellgelbe, stark lichtbrechende Rhomboeder vom Schmp. 254° bis 255° (unt. Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Mitteln, am leichtesten in siedendem Eisessig und Aceton, leicht löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe.

0.1322 g Sbst. (getr. bei 140—150°): 0.3496 g CO₂, 0.0436 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0375 g H₂O. — 0.2918 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 747 mm).
C₁₉H₁₁O₄N. Ber. C 71.90, H 3.50, N 4.42. Gef. C 72.12, 72.02, H 3.69, 3.46, N 4.34.

β -Oximderivat: Die als α -Oxim beschriebene Substanz (Schmp. 254° bis 255°) wird in Eisessig-Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure-anhydrid einige Minuten erhitzt. Man versetzt die erkaltete Lösung mit Alkohol und krystallisiert das ausgeschiedene Umwandlungsprodukt aus siedendem Alkohol mehrmals um. Schneeweiße Nadeln vom Schmp. 199—200° (ohne Zersetzung), leicht löslich in Alkalien, Chloroform, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Äther. Die Substanz geht bei längerer Erhitzung in verdünnter (etwa 60-proz.) Lösung in den höher schmelzenden (Schmp. 254—255°), als α -Oximderivat bezeichneten Körper über.

0.1341 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 0.3091 g CO₂, 0.0379 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 757 mm).
C₁₉H₁₁O₄N. Ber. C 71.90, H 3.50, N 4.42. Gef. C 71.63, 71.56, H 3.45, 3.60, N 4.35.

¹³⁾ Die für die betreffende Substanz in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte sind etwas niedriger gefunden worden (195—196°), C. Graebe und P. Haas, A. 327, 98 [1903]; K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 40. Dieser Unterschied dürfte vielleicht von kleinen Beimengungen der freien Säure in dem betreffenden früher dargestellten Anhydrid, welches die Hauptmasse bildet, herrühren.

¹⁴⁾ C. Graebe und P. Haas, A. 327, 98 [1903].

¹⁵⁾ K. Dziewoński und E. Dotta, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 40.

Sowohl dem Verhalten wie den Analysen nach scheinen beide beschriebenen Verbindungen stereoisomere („*cis*“ und „*trans*“) Oxinderivate des 4-Benzoyl-naphthalsäure-anhydrids zu sein.

4-Benzyl-naphthalsäure-anhydrid (VI).

Diese Verbindung wurde zuerst von K. Dziewoński und E. Dotta¹⁶⁾ auf dem Wege der gemäßigt durchgeführten Oxydation des Benzyl-acenaphthens mittels Chromsäure dargestellt. Es gelang uns nun, den nämlichen Körper von ganz identischen Eigenschaften durch Reduktion von 4-Benzoyl-naphthalsäure zu erhalten. Die Lösung von 4 g Benzoyl-naphthalsäure-anhydrid in 310 ccm 2-n. Natronlauge wird mit 15 g Zinkstaub und 25 ccm ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (erhalten durch Vermischen von 2-n. Kupfersulfat und 2-n. Ammoniak im Überschuß) versetzt und unter Rückfluß mehrere Stunden bis zum schwachen Sieden erhitzt. Während des Erhitzens setzt man der Reaktionsmasse von Zeit zu Zeit noch geringe Mengen (1–2 g) Zinkstaub und 2-n. Natronlauge (einige Kubikzentimeter) zu. Nach erfolgter Reduktion wird die Lösung filtriert, angesäuert und die krystallinisch ausgeschiedene weiße Substanz aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Das in Alkalien lösliche rohe Produkt bildet ein Gemisch des Benzyl-naphthalsäure-anhydrids mit der freien Säure und der Benzoyl-naphthalsäure. Von dem letzteren, in Alkohol bedeutend schwerer löslichen Körper wird es leicht durch Umkrystallisieren isoliert. Erhitzt man die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz auf 130–140°, so geht die darin zum Teil vorhandene freie Benzyl-naphthalsäure in ihr Anhydrid über, und man erhält einen ganz homogenen Körper. Feine, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 170–171°. Der Vergleich dieser Substanz mit dem aus dem Benzyl-acenaphthen durch Oxydation erhaltenen Benzyl-naphthalsäure-anhydrid gestattete, die völlige Identität beider Körper festzustellen.

0.1102 g Sbst.: 0.3185 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₃. Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 78.82, 78.89, H 4.50, 4.30.

Umwandlung der 4-Benzoyl-naphthalsäure in Naphthalsäure unter Abspaltung der Benzoylgruppe.

Die Abspaltung der Benzoylgruppe aus der 4-Benzoyl-naphthalsäure in Form der Benzoesäure gelang durch Verschmelzung mit Kaliumhydroxyd. In die aus 5 g Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser bestehende, bei 180° gehaltene Schmelze bringt man portionsweise 1 g gepulvertes Kaliumsalz der Benzoyl-naphthalsäure ein. Die Temperatur wird nach Zusatz der ganzen Menge Substanz für einige Minuten auf 210–220° erhöht. Die erhaltene Schmelze löst man nach Erkalten im Wasser und scheidet aus der Lösung durch Ansäuern die rohe Naphthalsäure ab. Weiße, glänzende Nadeln (nach Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol Schmp. 269–270°), identifiziert als Naphthalsäure-anhydrid. In der wäßrigen, nach Ausscheiden der Naphthalsäure zurückbleibenden Lösung wurde die Gegenwart von Benzoesäure festgestellt.

α -Benzoyl-acenaphthenchinon (II).

In die auf etwa 100–110° erhitzte Lösung von 10 g Benzoyl-acenaphthen in 70 ccm Eisessig bringt man 40 g wasserfreies, feingepulvertes Natrium-

¹⁶⁾ Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1904, 39.

bichromat in einer Portion unter fortwährendem Schütteln ein. Nachdem die Temperatur der stark schäumenden Reaktionsmasse infolge der stürmisch verlaufenden Oxydation auf 130° gestiegen ist, wird mit etwa 200–300 ccm warmem Wasser verdünnt. Man filtriert das ausgeschiedene Produkt, wäscht es mit Wasser aus, laugt zuerst zwecks Absonderung der zugleich gebildeten Benzoyl-naphthalsäure mit heißer 10-proz. Soda-Lösung, dann mit gesättigter heißer Natriumbisulfit-Lösung mehrmals aus. Aus den letzten Auszügen scheidet sich beim Erkalten teilweise das Natriumbisulfitsalz des Benzoyl-acenaphthenchinons krystallinisch in Form von weißen, seidenglänzenden Blättchen ab. Nach Aussäuern dieser Lösung wird das freie Chinon als ein krystallinischer, gelber Niederschlag ausgefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Umwandeln in die Natriumbisulfitverbindung, Zersetzung dieser und Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig.

Goldgelbe, einander durchwachsende Säulen (aus Benzol) bzw. rhombische Täfelchen (aus Eisessig) vom Schmp. 199–200°. Die Löslichkeit in Alkalien, Alkohol und Ligroin ist sehr gering, besser in siedendem Benzol, Eisessig, sehr leicht (in der Kälte) in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Das Benzoyl-acenaphthenchinon bildet sich bei der beschriebenen Darstellungsmethode nur in geringer Ausbeute, das Hauptprodukt der Reaktion ist die Benzoyl-naphthalsäure.

0.1295 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.0424 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 79.70, H 3.52. Gef. C 79.35, 79.74, H 3.67, 3.48.

Trioximderivat des α -Benzoyl-acenaphthenchinons (III).

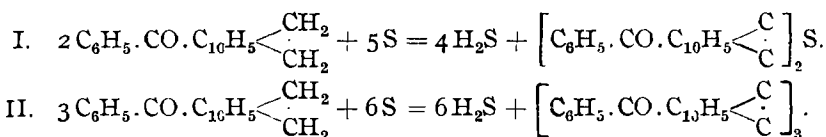
Die Lösung von 0.5 g Benzoyl-acenaphthenchinon in 75 ccm Alkohol wird zuerst mit 1.5 g wasserfreiem Natriumcarbonat, dann nach Erwärmen zum Sieden mit 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und einige Stunden sieden gelassen. Die Reaktion tritt unter Umschlag der anfangs olivengrünen Farbe in Gelbbraun ein. Es wird nun heiß filtriert, der Alkohol abdestilliert, dann Wasser und etwas Natronlauge zugesetzt. Nach Abfiltrieren fällt man das Oxim aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure in Form eines gelben, amorphen, voluminösen Niederschlages aus. Die Substanz wird durch Lösen in Chloroform und Ausschleiden mit leichtem Ligroin gereinigt. Gelbes, amorphes, sich bei 94–96° zersetzendes Pulver.

0.1302 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 732 mm). — 0.0936 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 729 mm).

C₁₆H₁₃O₃N₃. Ber. N 12.69. Gef. N 12.8, 12.89.

Einwirkung von Schwefel auf das α -Benzoyl-acenaphthen.

Durch Verschmelzen des α -Benzoyl-acenaphthens mit Schwefel bilden sich in ähnlicher Weise wie bei der Schwefelschmelze des Acenaphthens¹⁷⁾ zwei Körper, und zwar entsteht als Hauptprodukt der Dehydrogenisationsreaktion eine völlig schwefelfreie, orangerote Substanz: das Tribenzoyl-



¹⁷⁾ K. Dziewoński, Bull. de l'Ac. des Sc. Crac. 1903, 77.

dekacyclen, $C_{57}H_{30}O_3$, daneben aber auch, besonders bei niedrigerer Temperatur der Schmelze, in kleinen Mengen ein schön bordeauxroter, schwefelhaltiger Körper, das Dibenzoyl-dinaphthylenthiofen, $C_{38}H_{20}O_2S$.

Dibenzoyl-dinaphthylenthiofen (XI).

Das Gemisch von 26 g fein pulverisiertem Benzoyl-acenaphthen mit 9.6 g Schwefel wird auf dem Ölbad auf $200-210^{\circ}$ während 1–2 Stdn. erhitzt. Die Reaktion tritt bereits bei 195° ein und verläuft unter reichlicher Ausscheidung von Schwefelwasserstoff. Die dunkelrote Schmelze wird nach Erkalten und Zerkleinern zuerst, um unverändertes Benzoyl-acenaphthen abzusondern, mehrmals mit siedendem Alkohol ausgezogen. Den Rückstand behandelt man zuerst mit kaltem, dann mehrmals mit siedendem Benzol. Die erhaltenen braunroten Auszüge läßt man längere Zeit mit Tierkohle kochen und versetzt sie, nachdem der größte Teil des Lösungsmittels eingedunstet ist, mit leichtem Ligroin, wodurch ein feinkrystallinischer, dunkelroter Körper ausgeschieden wird. Man reinigt ihn durch Auslaugen mit siedendem Eisessig und mehrmaliges Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin ($120-150^{\circ}$). Feinkrystallinische, bordeauxrote Substanz vom Schmp. $213-215^{\circ}$. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform.

0.2164 g Sbst.: 0.0897 g $BaSO_4$ (nach Carius). — $C_{38}H_{20}O_2S$. Ber. S 5.94. Gef. S 5.69.

Als Hauptprodukt der beschriebenen Schmelze bildet sich das schwefelfreie Tribenzoyl-dekacyclen. Da es schwerer als das Dibenzoyl-dinaphthylenthiofen in Benzol löslich ist, bleibt es nach Extrahieren mit diesem als Rückstand zurück und wird durch weitere Extraktion mit höher siedenden Lösungsmitteln gereinigt.

Tribenzoyl-trinaphthylbenzol (Tribenzoyl-dekacyclen, XII).

Zwecks Darstellung des Tribenzoyl-dekacyclens wird die Schmelze in ähnlicher Weise, nur bei etwas höherer Temperatur und unter längerem Erhitzen, vorgenommen. Man verschmilzt das Gemisch von 26 g α -Benzoyl-acenaphthen und 9.6 g Schwefel und erhitzt dann auf $200-210^{\circ}$, und nachdem die erste sehr reichliche Ausscheidung von Schwefelwasserstoff erfolgt ist, steigert man die Temperatur auf $250-260^{\circ}$. Die erhaltene Schmelze wird mit siedendem Alkohol, dann Benzol ausgezogen und der ziegelrote Rückstand aus Xylol bzw. Cumol umkrystallisiert. Mikrokrystallinische, orangefarbene Substanz vom Schmp. $335-336^{\circ}$, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroin, etwas leichter in Benzol, Xylol, Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Cumol. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

0.1281 g Sbst.: 0.4202 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 0.4611 g CO_2 , 0.0484 g H_2O .

$C_{57}H_{30}O_3$. Ber. C 89.74, H 3.96. Gef. C 89.46, 89.51, H 4.09, 3.85.

Bestimmung des Molekulargewichtes.

Das Molekulargewicht wurde unter Anwendung der Methode der Siedepunkterhöhung mit Nitrobenzol als Lösungsmittel (Konstante 50.1) bestimmt.

g Nitrobenzol	g Substanz	Siedepunkterhöhung	Mol.-Gew. Gef.	Mol.-Gew. Ber.
22.291	0.4362	0.135	726.2	762
23.065	0.4921	0.142	752.7	—
23.065	0.7003	0.203	749.3	—

α' -Nitro- α -benzoyl-acenaphthen (IX).

Das Benzoyl-acenaphthen wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. In die auf 10–15° abgekühlte Lösung von 12.9 g Benzoyl-acenaphthen in etwa 130 ccm Eisessig läßt man 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) zutropfen. Man achtet darauf, daß die infolge heftig eintretender Reaktion rasch steigende Temperatur des Gemisches nicht 50° übersteige.

Beim Erkalten scheidet sich aus der im Laufe der Nitrierung klärenden Lösung das Nitrierungsprodukt krystallinisch ab. Es wird mit Eisessig, dann Wasser gewaschen und zuerst aus Eisessig, dann Benzol umkrystallisiert. Citronengelbe, rhombische Täfelchen vom Schmp. 169–171°. Löslichkeit der Substanz: schwer in Alkohol, Ligroin, leichter in siedendem Aceton, Eisessig und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv roter Farbe.

Beim Schmelzen der sich bei der Oxydation des Nitro-benzoyl-acenaphthens bildenden Nitro-benzoyl-naphthalsäure mit Kaliumhydroxyd konnte die Nitro-naphthalsäure nicht erhalten werden. Bei der Abspaltung der Benzoylgruppe in Form von Benzoesäure bildet sich nämlich eine harzige, in Alkalien unlösliche Masse, aus welcher sich keine einheitliche Substanz isolieren läßt. Aus der Bildung der Benzoesäure als eines der Spaltungsprodukte der Nitro-benzoyl-naphthalsäure, welches in der alkalischen Lösung der Schmelze festgestellt wurde, ergibt sich jedenfalls die Tatsache, daß die Nitrogruppe sowohl in dieser Verbindung wie in dem Nitro-benzoyl-acenaphthen sich nicht im Benzolring der Benzoylgruppe, sondern im Naphthalin-Kern in der α -Stellung befindet¹⁸⁾.

0.1224 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3596 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 4.6 ccm N (15°, 769 mm). — 0.2300 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 754 mm).

C₁₈H₁₈O₃N. Ber. C 75.22, H 4.32, N 4.62. Gef. C 75.45, 75.32, H 4.69, 4.50, N 4.43, 4.67.

5-Nitro-4-benzoyl-naphthalsäure-anhydrid (X).

In die auf etwa 80–90° erhitzte Lösung von 1 g Nitro-benzoyl-acenaphthen in 20 ccm Eisessig werden portionsweise 7 g gepulvertes, wasserfreies Natriumbichromat eingebracht. Nach Zusatz der ganzen Menge des Oxydationsmittels erhitzt man die Reaktionsmasse 6–7 Stdn. auf dem Wasserbade und versetzt sie mit größerer Menge Wasser. Der ausgeschiedene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit verd., etwa 10-proz. Sodalösung behandelt. Die in Form des Natriumsalzes gelöste Säure scheidet man durch Ansäuern der alkalischen Lösung wieder aus und krystallisiert sie aus siedendem Eisessig um. Im Laufe des Umkrystallisierens und dann noch bei Erhitzen der trocknen Substanz geht sie ähnlich wie die Naphthalsäure und alle ihre Derivate in das Anhydrid über. Hellgelbe, monokline Prismen vom Schmp. 273°. Fast unlöslich in Wasser, löst sich dieser Körper schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, etwas leichter in Eisessig.

0.1269 g Sbst.: 0.3073 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 8.0 ccm N (20°, 751 mm).

C₁₈H₉O₆N. Ber. C 65.69, H 2.61, N 4.04. Gef. C 66.04, 65.25, H 2.90, 2.65, N 4.30.

¹⁸⁾ Nach den bisherigen bei den Nitrierungsreaktionen gewonnenen Erfahrungen erfolgen diese in der Naphthalin-Gruppe, besonders auch beim Acenaphthen vor allem in der α -Stelle des Naphthalin-Kernes.

5-Nitro-4-benzoylnaphthalsäure-imid.

Das beschriebene Nitro-benzoyl-naphthalsäure-anhydrid läßt sich durch Einwirkung von Ammoniak leicht in das Imid verwandeln. Zu diesem Zwecke erhitzt man es längere Zeit mit überschüssigem konz. Ammoniak auf dem Wasserbade. Das gebildete bräunlichgelbe Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, sternartig gruppierte Säulen vom Schmp. 302—304⁰ (unter Zersetzung).

0.2073 g Sbst.: 15 ccm N (21⁰, 749 mm). — 0.1827 g Sbst.: 13.3 ccm N (20⁰, 751 mm).
C₁₉H₁₀O₃N₂. Ber. N 8.10. Gef. N 8.28, 8.38.

Wie aus den vorstehenden Beschreibungen zu ersehen ist, zeigt das α -Benzoyl-acenaphthen sowohl bei der Schmelze mit Schwefel wie auch bei den anderen Reaktionen die nämliche Aktivität der Methylengruppen in seinem seitlichen Ring wie seine Muttersubstanz, das Acenaphthen.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

412. J. Herzenberg und S. Ruhemann: Über das blaue Öl des Braunkohlen-Teers.

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. August 1925.)

Ruhemann und Benthin¹⁾ hatten aus den neutralen Bestandteilen eines Braunkohlen-Generatorsteers ein dunkelblau gefärbtes Öl isoliert, welches sich als Träger der eigentümlich bläulichen Farbe des Neutralöles, sowie dessen starker, blauer Fluorescenz erwies. Über die Natur dieses Öles, welches zweifellos noch ein Gemisch war und neben Kohlenwasserstoffen auch sauerstoff- und schwefel-haltige Verbindungen enthielt, konnten damals nur Vermutungen ausgesprochen werden, von denen diejenige am wahrscheinlichsten erschien, nach welcher das färbende Prinzip dieser Öle in Zusammenhang stehen sollte mit jenem im Kamillenöl und vielen anderen ätherischen Ölen vorkommenden hochsiedenden dunkelblauen Öl, welches von Semmler²⁾ und Sherndal³⁾ auch aus bestimmten Sesquiterpenen, wie dem α -Gurjunen, dargestellt worden war und aus welchem Sherndal einen dunkelblauen Kohlenwasserstoff, das Azulen, C₁₅H₁₆, abscheiden konnte. Eine andere ausgesprochene Vermutung, wonach es sich um Thio-ketone handeln sollte, schien mit den Eigenschaften des aus dem Teer gewonnenen blauen Öles wenig im Einklang zu stehen. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Natur des aus dem Braunkohlen-Teer isolierten blauen Öles zu erforschen, sowie dessen Entstehung aus dem Bitumen der Kohle bei der Generator-Verschmelzung aufzuklären.

Darstellung der blauen Öle.

Als Ausgangsmaterial diente ein Braunkohlen-Generatorsteer, welcher bei der Verschmelzung mitteldeutscher Briketts in der Drehrost-generatoren-Anlage (Bauart Brennstoffvergasungs-A.-G.) der Firma Schott

¹⁾ Braunkohle **24**, 765 [1925]. ²⁾ B. **47**, 2252 [1914].

³⁾ Am. Soc. **37**, 167, 1537 [1915].