

förmiges Chlor bewirkt sofortige Explosion. Konz. Schwefelsäure bringt sogar noch nicht völlig reine Präparate von Tellurstickstoff sofort zur Detonation. Mit Salpetersäure und Salzsäure explodiert nur das reine Präparat sicher. Mit Eisessig erfolgte augenscheinlich keine Reaktion. Bei Zusatz eines Tropfens Brom entstand ein rotes Pulver, das nach dem Abgießen der Flüssigkeit beim trocknen Erhitzen nicht mehr detonierte. Ob es möglich ist, auf diesem Wege zu Bromderivaten zu gelangen, soll noch untersucht werden. Mit absol. Äther und mit trockenem Benzol trat keine Veränderung der Tellurstickstoff-Präparate ein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Beschaffung des Tellurs und die Überlassung einer Hochvakuum-Pumpe nebst Manometer zu Dank verpflichtet.

Marburg, Chemisches Institut.

456. Karol Dziewoński und Tadeusz Lityński: Über Biacen (Biacenaphthyliden) und seine Keto-Derivate.

[Vorgelegt der Polnischen Akademie der Wissenschaften.]
(Eingegangen am 30. September 1925.)

Ausgehend vom Acenaphthen bzw. von dessen Oxo-Derivaten: Acenaphthenon und Acenaphthenchinon haben seinerzeit C. Graebe und seine Mitarbeiter¹⁾ zwei interessante sauerstoff-haltige Verbindungen: das sog. Biacenaphthyliden-on (I) und Biacenaphthyliden-dion (II) dargestellt, und zwar das erste aus Acenaphthenon durch Wasser-Abspaltung (Einwirkung von Natriumalkoholat bzw. Acetylchlorid, IV \rightarrow I), das andere durch gemäßigte Oxydation des Acenaphthens (V \rightarrow II) bei niedriger Temperatur (Einwirkung von Chromsäure) bzw. durch Reduktion des Acenaphthenchinons (mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor oder schwefliger Säure, VI \rightarrow II).

Beide bimolekularen Oxo-Derivate des Acenaphthens, für die wir, um ihre bisherige etwas zu komplizierte Benennung zu verkürzen, die Bezeichnungen Biacenon (statt Biacenaphthyliden-on) und Biacendion (statt Biacenaphthyliden-dion) vorschlagen, gehören zu der Körperklasse der cyclischen, ungesättigten Ketone. Wegen der in ihrem Molekelbau vorhandenen kombinierten Chromophorgruppen $-\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2-$ und $-\text{CO}:\text{C}:\text{C}:\text{CO}-$ in einer Anordnung, die indigoid bzw. nach St. Kostanecki streptostatisch²⁾ genannt wird, zeichnen sie sich durch intensive Farben-Eigenschaften aus, die bereits in Substanz (Biacenon: goldgelbe Nadeln, Schmp. 262⁰, korr.; Biacendion: orangerote bzw. bronzerote Nadeln, Schmp. 295⁰, korr.) besonders deutlich aber in Lösung, speziell in konz. Schwefelsäure, hervortreten.

Die Synthese der Muttersubstanz dieser Verbindungen, des sogen. Biacenaphthylidens oder verkürzt, nach unserem Vorschlag, Biacens (III) war von C. Graebe und E. Gfeller seinerzeit auf dem Wege der Reduktion des Biacendions mit Zinkstaub bzw. Jodwasserstoff versucht worden³⁾, konnte aber nicht verwirklicht werden. Sie gelang indessen auf eine andere, von

¹⁾ A. 276, 1—20 [1893], 290, 195—204 [1896].

²⁾ B. 41, 1335 [1908]

³⁾ A. 276, 1—20 [1893].

dem einen von uns hier beschriebene Weise unter Anwendung von Acenaphthylen bzw. von dessen Pikrat als Ausgangsverbindung, durch Einwirkung von Mineralsäuren in siedender Eisessig-Lösung (VII \rightarrow III)⁴⁾. Die betreffende Darstellung wurde als Aci-polymerisation zum Unterschiede von manchen anderen Polymerisationsreaktionen des nämlichen Kohlenwasserstoffes bezeichnet.

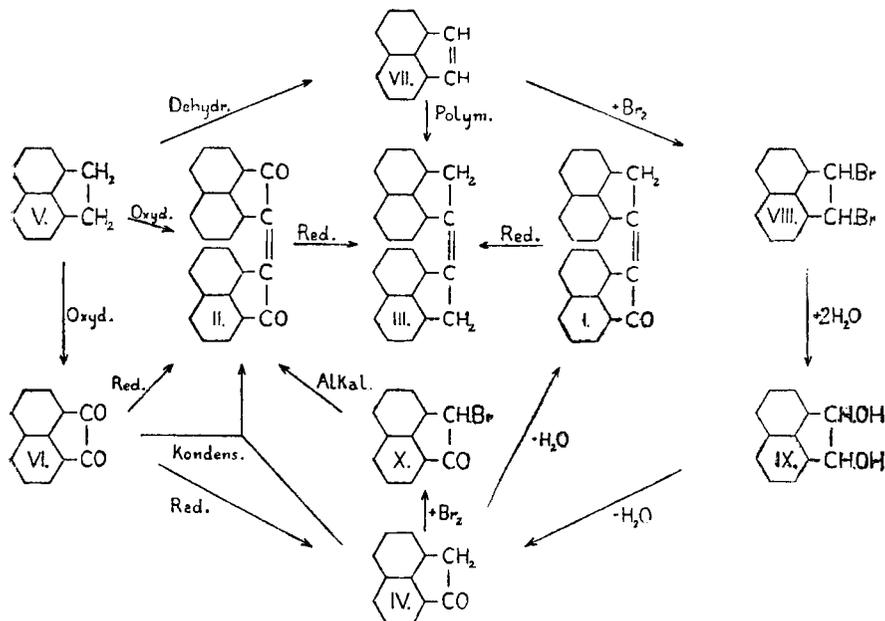
Bei den jetzt angestellten Versuchen über die Darstellung und Umwandlungen der genannten bimolekularen ungesättigten Abkömmlinge des Acenaphthens konnten nun Synthesen neuer Art des Biacens und des Biacens gefunden werden. Es zeigte sich vor allem, daß das aus Acenaphthylen (VII) durch Bromierung erhaltliche Acenaphthylen-dibromid (VIII), ähnlich wie sein Mutter-Kohlenwasserstoff, unter der katalytischen Einwirkung der Mineralsäuren, und zwar am besten der Salzsäure, in siedender alkoholischer Lösung Änderungen erfährt, indem es unter Bromwasserstoff-Abspaltung glatt in das Biacenon übergeht. Diese neue und in der Ausführung sehr einfache Darstellung des genannten Keton-Abkömmlings scheint einen ziemlich komplizierten, unter intermediärer Bildung von Acenaphthylenglykol und Acenaphthenon verlaufenden, schematisch in einer im Folgenden angegebenen Weise (VIII \rightarrow IX \rightarrow IV \rightarrow I) erklärbaren Verlauf zu haben.

Es wurde nun weiterhin von uns festgestellt, daß sowohl das Biacenon wie das Biacendion sich beim Erhitzen mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat glatt und in guter Ausbeute in das Biacen umwandeln läßt. Diese neue Synthese des Kohlenwasserstoffes scheint insofern von Interesse zu sein, als sie einerseits den früher von C. Graebe ohne Erfolg versuchten Plan der Darstellung des Biacens aus dem Biacendion durch Reduktion durchzuführen gestattet, andererseits aber neuerdings die Richtigkeit der früher von dem einen von uns formulierten Strukturauffassung des Kohlenwasserstoffes als der Mutter-substanz des Biacens und Biacendions bestätigt.

Das Biacen, rötlich-goldgelbe Tafeln, Schmp. 277⁰ (korr.), stellt in bezug auf seine prächtige Farbe, seine Fluorescenz-Eigenschaften und sein chemisches Verhalten eine außerordentlich interessante Substanz dar. Seine verdünnten Lösungen in organischen Mitteln zeichnen sich durch prachtvoll blaue Fluorescenz aus, diejenigen in konz. Schwefelsäure dagegen zeigen einen schönen Dichroismus: lebhaft reinblaue Farbe in durchgehendem, rote in auffallendem Lichte.

Durch die in dieser Abhandlung beschriebenen Reaktionen gewinnt die Chemie der ungesättigten, bimolekularen Abkömmlinge des Acenaphthens eine weitere Ergänzung, da es jetzt möglich ist, die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen, für die Farbentheorie der organischen Verbindungen so wichtigen Repräsentanten dieser Gruppe, ihre Bildungsweisen aus Acenaphthen, bzw. seinen monomolekularen Abkömmlingen sowie ihre weiteren Umwandlungen klarzulegen. Eine Probe einer solchen zusammenfassenden Erläuterung aller betreffenden Prozesse und des genetischen Zusammenhanges ihrer Produkte wird durch die anbei folgenden Schemata (I \rightarrow X) gegeben.

⁴⁾ J. Doliński und K. Dziewoński: Über Biacenaphthyliiden. B. 48, 1917—1931 [1915].



Beschreibung der Versuche.

Biacen-dion (Biacenaphthyliden-dion), $C_{24}H_{12}O_2$ (II).

Über die Darstellung des Biacen-dions liegen in der Literatur mehrere Angaben vor. C. Graebe und E. Gfeller⁵⁾ erhielten es als Nebenprodukt der Oxydation von Acenaphthen mittels Kaliumbichromats in Eisessig-Lösung sowie durch Reduktion des Acenaphthenchinons (Erhitzen mit verd. Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 115–125° unter Druck). Es wurde dann von C. Graebe und J. Jequier⁶⁾ aus Brom-acenaphthenon durch Bromwasserstoff-Abspaltung (Einwirkung von Alkalien) dargestellt (X → II). Schließlich sei auch die patentierte Darstellungsmethode⁷⁾: Kondensation von Acenaphthenon mit Acenaphthenchinon in Gegenwart von Alkalien, erwähnt (VI → IV → II).

Das in dieser Arbeit für die Versuche angewandte Biacen-dion wurde von uns unter Anwendung der erstgenannten Oxydationsreaktion dargestellt, indem wir von Acenaphthen ausgingen und uns der nachfolgenden, in den Einzelheiten zweckmäßig abgeänderten Methode bedienten.

3,5 g Acenaphthen und 7 g Kaliumbichromat werden in 30 ccm Eisessig etwa 2–3 Tage auf 40–50° erwärmt. Nach erfolgter Oxydation gießt man die Lösung in das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser ein. Die ausgeschiedene, dunkelrote Substanz wird nach Abfiltrieren zwecks Entfernung des Hauptproduktes der Oxydation, der Naphthalsäure, mit einer etwa 5-proz. Natronlauge heiß behandelt und der darin unlösliche Rückstand mit siedendem Eisessig ausgezogen. Dabei gehen Nebenprodukte der Oxydation, wie das Acenaphthenchinon, Acenaphthylen sowie das teilweise un-

⁵⁾ A. 276, 17, 18. ⁶⁾ A. 290, 201.

⁷⁾ Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 212858, C. 1909, II 775.

verändert gebliebene Acenaphthen in Lösung, während das beträchtlich schwerer lösliche Biacen-dion ungelöst verbleibt. Nach Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol und dann aus Chloroform erhält man es rein in Form von orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 287—288°. Es löst sich schwer in den meisten organischen Mitteln, in konz. kalter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Zusatz von etwas konz. Salpetersäure in eine schön rote übergeht. Die bei der beschriebenen Methode erzielte Ausbeute an reinem Biacen-dion beträgt etwa 10% des in der Reaktion angewandten Acenaphthens.

C. Graebe und E. Gfeller⁸⁾ versuchten, das Biacen-dion durch Destillation mit Zinkstaub in den entsprechenden Kohlenwasserstoff, Biacen (Biacenaphthyliden) zu verwandeln. Der Versuch mißlang indessen, es konnte nur die Ausscheidung von geringen Mengen Naphthalin neben Verkohlungen festgestellt werden. Auch das Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 160—170° unter Druck, das von den erwähnten Forschern versucht wurde, führte nicht zum Ziel, indem sie als Reduktionsprodukt nur Acenaphthen, und zwar nur in sehr kleiner Menge erhielten.

Biacenon (Biacenaphthyliden-on), $C_{24}H_{14}O$ (I).

Die Darstellung des Biacenons nach der von C. Graebe und J. Jequier⁹⁾ angegebenen Methode erfolgt durch Einwirkung von Natriumalkoholat, bzw. nach der neuerdings angegebenen Weise von Acetylchlorid, auf das Acenaphthenon. Die von uns gefundene bequeme und ausgiebige Darstellungsweise beruht auf Anwendung von Acenaphthylen-dibromid als Ausgangsmaterial.

Acenaphthylen-dibromid wird zu diesem Zweck in konz. alkohol. Lösung mit konz. Salzsäure 3—4 Stdn. auf dem Sandbad unter Rückfluß erhitzt. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene, bronzegelbe Produkt wäscht man zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und krystallisiert es aus Benzol um. Das alkoholische, nach dem Abscheiden des Biacenons zurückbleibende Filtrat enthält beträchtliche Mengen des sich intermediär bildenden Acenaphthenons. Dieses wird durch Zusatz von Wasser ausgeschieden, bzw. durch weiteres Kochen mit konz. Salzsäure in Biacenon verwandelt.

Das Biacenon bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 258°. Pikrat (aus Benzol krystallisiert): bronzerote Nadeln vom Schmp. 224°. In konz. kalter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv violetter Farbe und fällt aus der betreffenden Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Läßt man sie aber längere Zeit stehen, so tritt eine weitergehende Veränderung der Substanz, verbunden mit einem Umschlag der violetten Farbe in eine blau-rote, ein.

0.1100 g Sbst.: 0.3631 g CO_2 , 0.0438 g H_2O .

$C_{24}H_{14}O$. Ber. C 90.54, H 4.43. Gef. C 90.06, H 4.46.

Acenaphthenon, $C_{12}H_8O$ (IV).

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Acenaphthylen-dibromid in alkohol. Lösung bildet sich als intermediäres Produkt der hydrolytischen Umwandlung das bereits erwähnte Acenaphthenon. Beträchtlich leichter löslich als das Biacenon bleibt es nach Ausscheidung des letzteren in alkohol.

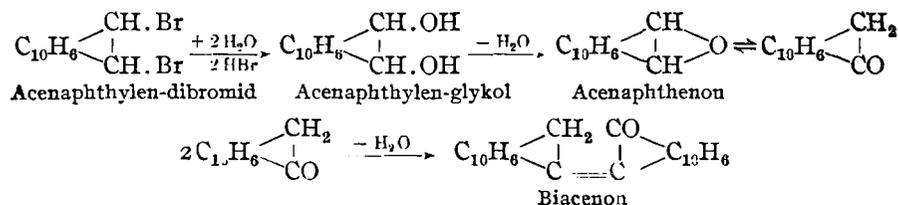
⁸⁾ A. 276, 1—20 [1893].

⁹⁾ A. 290, 199, 202.

Lösung zurück und wird durch Abdampfen von Alkohol bzw. durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Aus siedendem Wasser bzw. sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt es farblose Nadeln vom Schmp. 121–123° dar. Es löst sich sehr leicht in organischen Mitteln, auch in konz. Schwefelsäure (mit gelbgrüner Farbe).

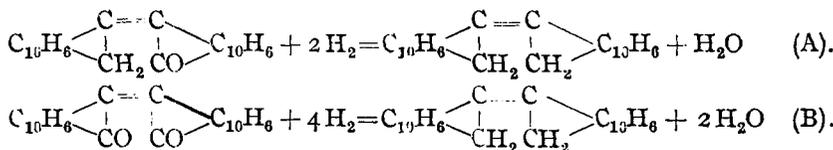
0.1318 g Sbst.: 0.4169 g CO₂, 0.0553 g H₂O.
 C₁₀H₈O. Ber. C 85.69, H 4.80. Gef. C 86.29, H 4.69.

Die Bildung von Acenaphthenon sowie Biacenon aus den Acenaphthylen-dibromid läßt sich auf Grund der Ergebnisse der eben beschriebenen Versuche folgendermaßen schematisch darstellen:



Biacen (Biacenaphthyliden), C₂₄H₁₆ (III).

Der Kohlenwasserstoff wurde bereits von dem einen von uns an dieser Stelle als Produkt der unter Einfluß von Mineralsäuren erfolgenden Polymerisation des Acenaphthylens beschrieben. Unseren neueren Versuchen zufolge wird es leicht auf anderem Wege, vom Biacenon (I) oder vom Biacen-dion (II) ausgehend, durch Reduktion mittels Zinkstaubs in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt:



Darstellung aus Biacenon: Die Lösung von 3 g Biacenon in 100 ccm Essigsäure-anhydrid kocht man nach Zusatz von 3 g Zinkstaub und 3 g geschmolzenem Natriumacetat auf dem Sandbad unter Rückfluß. Bereits nach 5–10 Min. tritt die Reaktion unter intensiv gelbroter Färbung der Lösung ein. Man trennt nun das während des Erhitzens ausgeschiedene dunkelrote Produkt durch Dekantieren der Lösung, versetzt diese mit Wasser, filtriert den dadurch gefällten roten Niederschlag und wäscht ihn zusammen mit dem zuerst abgetrennten Körper mit heißem Wasser aus. Der Kohlenwasserstoff wird dann durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Rötliche, goldgelbe Täfelchen (aus Benzol) vom Schmp. 271–273°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leichter in siedendem Benzol, Xylol, Nitrobenzol. Die sehr verdünnten, in durchgehendem Licht fast farblosen Lösungen in Benzol oder anderen organischen Mitteln zeichnen sich durch sehr starke, prachtvoll violettblaue Fluoreszenz aus.

Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in konz. kalter Schwefelsäure, und zwar zuerst mit grüner Farbe, die aber bald in indigoblaue (in durchgehendem Lichte) bzw. feurig-rote (in auffallendem Lichte) übergeht. Nach einiger Zeit verschwindet diese dichroitische Erscheinung, die Lösung nimmt schließlich eine olivengrüne Färbung an.

Pikrat: Carminrote Nadeln vom Schmp. 214° (unter Zersetzung).

0.0887 g Sbst.: 0.3067 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 0.3268 g CO_2 ,
0.0480 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}$. Ber. C 94.71, H 5.30. Gef. C 94.33, 94.42, H 5.83, 5.69.

Darstellung aus Biacen-dion: Auf die nämliche Weise, wie aus dem Biacenon, läßt sich das Biacen auch aus dem Biacen-dion, durch länger dauernde Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid, darstellen.

Man erhitzt die Lösung von 2 g Biacen-dion in etwa 100 ccm Essigsäure-anhydrid nach Zusatz von 12 g Zinkstaub und 15 g Natriumacetat auf dem Sandbad 3—4 Stdn. zum Kochen. Das Eintreten der Réaktion ist an dem Umschlag der hellbronzeroten Farbe der Lösung in eine dunkelcarminrote zu erkennen. Man filtriert das teilweise von selbst, teilweise nach Versetzen der Essigsäureanhydrid-Lösung mit Wasser, ausgeschiedene Reaktionsprodukt. Der Kohlenwasserstoff wird aus diesem auf die bereits angegebene Weise rein isoliert.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

457. Karol Dziewoński und Jerzy Suszko: Die Zusammensetzung des Rubicens.

(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

In der unter dieser Aufschrift im Heft 8 der „Berichte“ erschienenen Mitteilung befassen sich R. Pummerer und H. M. Ulrich¹⁾ mit unseren vor einigen Jahren veröffentlichten Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff Rubicen. Da die genannte Notiz Angaben über Versuchsergebnisse enthält, welche von den unsrigen²⁾ in mancher Hinsicht abweichen, schien es uns angezeigt, das von uns seinerzeit gesammelte Tatsachenmaterial hier kurz in Erinnerung zu bringen, umsomehr, als unsere betreffende Arbeit früher in einer wenig verbreiteten Zeitschrift erschienen ist.

Die neue Art der Synthese des Rubicens wurde gelegentlich der von dem einen von uns seit Jahren verfolgten Studien über die Darstellung der wasserstoff-armen, mehrkernigen Kohlenwasserstoffe aufgefunden. Bei der Ausführung einer pyrogenen Dehydrogenisations-Methode (mit Metallen wie Eisen, Nickel oder Kupfer als Kontaksubstanzen), die uns bei Versuchen mit Acenaphthen³⁾ sehr interessante Resultate ergab, fanden wir, daß bei Fluoren unter diesen Bedingungen die Wasserstoff-Abspaltung unter Kondensation von zwei Fluoren-Molekeln und Bildung von drei Kohlenwasserstoffen erfolgt, für die auf Grund der Analysen die empirischen Formeln $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$ und $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$ ermittelt wurden. Der erste Kohlenwasserstoff, empirische Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, ein farbloser Körper, Nadeln, Schmp. 218° , von uns Difluorenylen genannt, wurde als mit dem von H. Klinger und K. Lonnes⁴⁾ entdeckten Di-biphenenyl-äthan identifiziert, der letztere dagegen, empirische Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{12}$, eine schön rote Substanz, ponceaurote Nadeln, Schmp. 306° , erwies sich als mit dem von R. Pummerer beschriebenen

¹⁾ B. 58, 1806 [1925]. ²⁾ Bull. de l'Acad. Polon. 1921, 67—89; C. 1923, I 528.

³⁾ Bull. de l'Acad. Polon. 1919, 99; B. 53, 2173 [1920]. ⁴⁾ B. 29, 2156 [1896]