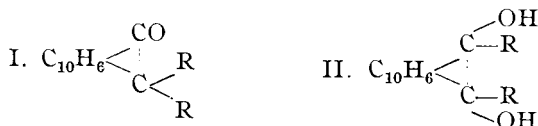


361. Ilie Matei und Elena Bogdan:
Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen und Naphtholen:
Cyclische Pinakone.

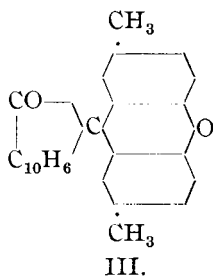
(Eingegangen am 13. Oktober 1934.)

Der eine von uns hat gezeigt¹⁾, daß sich Phenol selbst und Diphenole, wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, in Gegenwart von Schwefelsäure mit Acenaphthenchinon kondensieren lassen. Die Kondensation fand zwischen 1 Mol. Acenaphthenchinon und 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol. Wasser statt, und führte zu Acenaphthenon-Derivaten der Formel I. Produkte vom gleichen Typus erhielt man auch mit tertiären Aminen, wie *N*-Dimethyl²⁾- und -Diäthyl-anilin³⁾.



Bei der Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen und Naphtholen fanden wir nun, daß man nicht immer Produkte der Formel I, sondern auch Körper der Formel II erhält. So entstehen bei der Kondensation zwischen Acenaphthenchinon und *p*-Kresol zwei verschiedene Produkte je nach der Menge der als Kondensationsmittel angewandten Schwefelsäure.

Führt man die Kondensation einer Mischung von 1 Mol. Acenaphthenchinon mit mehr als 2 Mol. *p*-Kresol in Gegenwart von ungefähr 6 Äquiv. konz. Schwefelsäure aus, so tritt eine heftige Reaktion ein, an deren Ende die Masse erstarrt. Das aus Toluol oder Xylol umkrystallisierte, aus 1 Mol. Acenaphthenchinon und 2 Mol. *p*-Kresol unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstandene Produkt schmilzt sehr scharf bei 333°. Es ist unlöslich in Alkalilaugen und gibt kein Acetylderivat; der Phenol-Charakter des Kresol-Restes ist also verschwunden. Wir nehmen an, daß 1 O-Atom des Acenaphthenchinons mit 2 H-Atomen in *o*-Stellung zu den OH-Gruppen des *p*-Kresols als Wasser getreten ist und sich durch Anhydrieren der beiden OH-Gruppen, wie beim Fluorescein und Anhydro-di-hydrochinon-acenaphthenon⁴⁾, ein Xanthen-Ring gebildet hat. Das neue Produkt wäre demnach ein Anhydro-di-*p*-kresol-acenaphthenon oder Anhydro-[1,1-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-2-oxo-acenaphthen] der Formel III.



Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man der Mischung von Acenaphthenchinon und *p*-Kresol nur ungefähr 1 Äquiv. Schwefelsäure zugibt. Die Reaktion geht dann langsamer vor sich, und aus der erst nach längerer Zeit erstarrten Masse erhält man ein aus Alkohol, Essigsäure und Toluol umkrystallisierbares Produkt, das je 1 Mol. Krystallisationsmittel enthält und bei 191° bzw. bei 136° und bei 148° flüssig wird. Beim

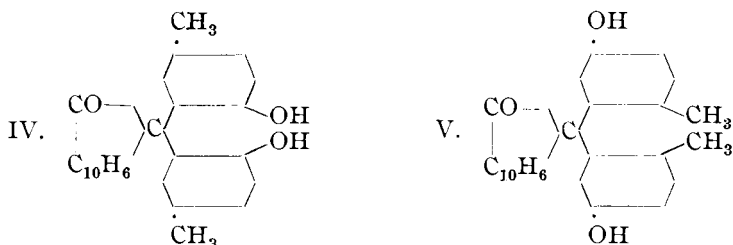
¹⁾ I. Matei, B. **62**, 2095 [1929].

²⁾ I. Matei, B. **65**, 1628 [1932].

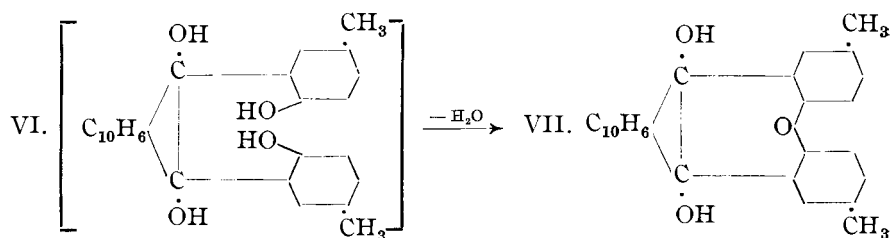
³⁾ Zsuffa, B. **43**, 2915 [1910].

⁴⁾ I. Matei, B. **62**, 2096 [1929].

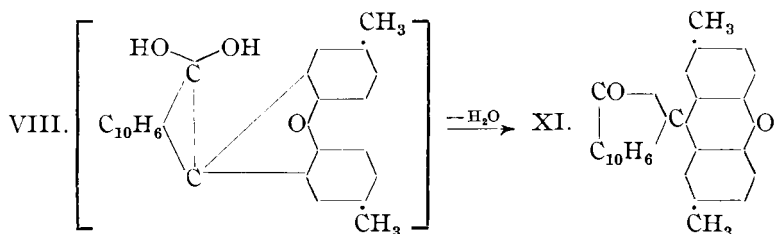
Schmelzen verlieren die Krystalle das Solvens, erstarren dann wieder und schmelzen nunmehr bei 225°; ihre Analyse zeigt, daß wiederum 2 Mol. *p*-Kresol und 1 Mol. Acenaphthenchinon in Reaktion getreten sind und 1 Mol. Wasser abgespalten wurde unter Bildung eines Produktes, dem a priori die Formel IV oder V zukommen könnte.



Behandelt man das neue Produkt weiter mit Schwefelsäure, so spaltet es seinerseits 1 Mol. Wasser ab und geht in die Verbindung III vom Schmp. 333° über, wodurch die Formel V ausgeschlossen wird. Da aber der Stoff in verd., wie auch in konz. Alkalilaugen vollkommen unlöslich ist und kein Acetylderivat liefert, mithin keine freien phenolischen Hydroxylgruppen besitzt, so ist auch Formel IV auszuschließen. Besser erklärt sich das Verhalten des Produktes aber, wenn man annimmt, daß die Reaktion zu einem Körper mit pinakon-artigem Charakter geführt hat. Hierbei sollte sich aus 2 Mol. *p*-Kresol und 1 Mol. Acenaphthenchinon zunächst durch einfache Anlagerung ein Produkt VI bilden, das dann durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser in einen Stoff der Formel VII übergehen müßte:



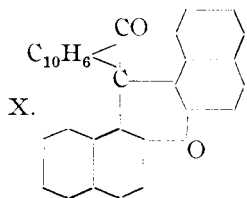
Der aromatisch-pinakonartige Charakter der Verbindung VII steht in vollkommener Übereinstimmung mit den oben erwähnten Eigenschaften. Bei weiterem Behandeln mit konz. Schwefelsäure erleidet das Produkt die Pinakolin-Umlagerung im Sinne der Formel VIII und geht unter Wasserabspaltung in IX (= III) über, d. h. in das Produkt vom Schmp. 333°:



Das Produkt VII wäre also ein Anhydro-di-*p*-kresol-acenaphthendiol oder Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-1.2-diol-acenaphthen].

Zu erwähnen bleibt noch, daß man beide Produkte nebeneinander in verschiedenen Mengen erhält, wenn man mehr als 1 und weniger als 6 Äquiv. Schwefelsäure anwendet.

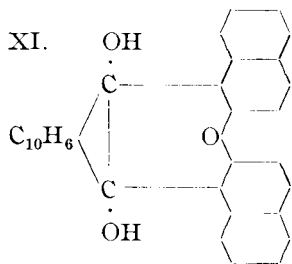
Mit β -Naphthol erhält man ebenfalls zwei Produkte, aber nur bei Verwendung von verschiedenen Kondensationsmitteln. Eines dieser Produkte (Schmp. 337⁰) entsteht unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser beim Versetzen der Schmelze von 1 Mol. Acenaphthenchinon und 2 Mol. β -Naphthol mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure; es ist unlöslich in Alkalilauge und gibt kein Acetylderivat, ist also seinen Eigenschaften nach dem Produkt III aus *p*-Kresol vollkommen analog. Die Kondensation von β -Naphthol mit Acenaphthenchinon erfolgt offenbar in α -Stellung unter Wasser-Abspaltung, und durch weitere Anhydrierung bildet sich dann ein Xanthen-Ring, wie dies Formel X zeigt.



Hiernach liegt ein Anhydro-di- β -naphthol-acenaphthenon oder Anhydro-[1.1-bis-(2'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen] vor.

Ein anderes Produkt gewinnt man — unter Abspaltung von nur 1 Mol. Wasser — beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Acenaphthenchinon und 2 Mol. β -Naphthol in Gegenwart von konz. Salzsäure; auch dieses Produkt ist unlöslich in Alkalilauge und gibt kein Acetylderivat.

Da die Kondensation nur in einer α -Stellung des β -Naphthols stattfinden kann und das Produkt keine freien phenolischen Hydroxylgruppen besitzt, muß man auch ihm eine pinakon-artige Struktur (XI), analog

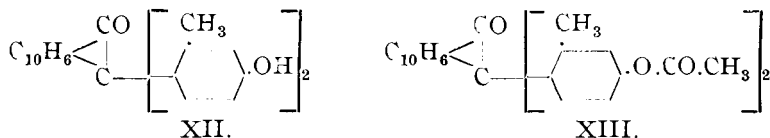


Verbindung VII, zerteilen. XI ist also ein Anhydro-di- β -naphthol-acenaphthendiol oder Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-naphthyl)-1.2-diol-acenaphthen]: Quadratische Tafeln aus Alkohol oder Essigsäure, die je 1 Mol. des Solvens einschließen und bei 180—182⁰ unt. Zers. schmelzen. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Essigsäure-Lösung erleidet auch diese Verbindung eine Pinakolin-Umlagerung und geht in das Produkt vom Schmp. 337⁰ über.

In allen früheren Fällen, in welchen Acenaphthenchinon mit tertiären Aminen und Phenolen in Reaktion gebracht wurde, und auch bei Anwendung von *o*-Kresol, *m*-Kresol und α -Naphthol, reagierte stets nur eine Ketogruppe des Acenaphthenchinons, so daß man unter Abspaltung von Wasser Produkte der Formel I erhielt.

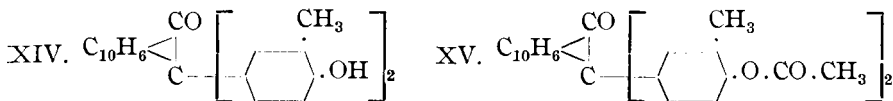
An Hand der experimentellen Ergebnisse mit *p*-Kresol und β -Naphthol, ist es nicht auszuschließen, daß sich allgemein zunächst Produkte der Formel II von pinakon-artigem Charakter bilden, die unter unseren Versuchs-Bedingungen nicht faßbar sind, da sie sofort die Pinakolin-Umlagerung erleiden und in Stoffe der Formel I übergehen.

Die Kondensation von Acenaphthenchinon mit *o*-Kresol, *m*-Kresol und α -Naphthol führt, wie erwähnt, zu Produkten der Formel I. Sie verläuft am besten beim Kochen in alkohol. Lösung mit konz. Salzsäure als Kondensationsmittel. Schwefelsäure verharzt bei der Reaktion mit *o*- und *m*-Kresol die Produkte teilweise und bei der mit α -Naphthol fast vollkommen. Aus *m*-Kresol und Acenaphthenchinon erhielten wir eine Verbindung, der man nur die Formel XII zuerteilen kann, da sie in Alkalilaugen löslich ist und mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat (XIII) gibt, mithin zwei freie OH-Gruppen enthält. Diese müssen sich in der *p*-

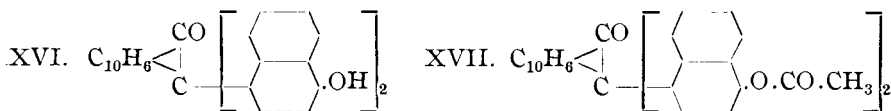


Stellung zu den in Reaktion getretenen Wasserstoffatomen der *m*-Kresol-Kerne befinden, dementsprechend kommt für die Methylgruppen nur die *o*-Stellung in Frage. Denn die andere Möglichkeit: Methylgruppen in *p*- und Hydroxylgruppen in *o*-Stellung, ist auszuschließen, da in diesem Falle auch ein Anhydrokörper mit Xanthen-Ring wie beim *p*-Kresol erhalten werden sollte, was aber nicht gelingt. Das neue Produkt ist also ein Di-*m*-kresol-acenaphthenon oder 1.1-Bis-(2'-methyl-4'-oxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen.

Auch *o*-Kresol liefert mit Acenaphthenchinon ein Produkt mit 2 freien Hydroxylgruppen, das sich in Alkalilaugen löst und mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat ergibt. Ähnlich wie bei XII müssen die OH-Gruppen in *p*-Stellung stehen, da sie die Orientierung kräftiger als Methylgruppen beeinflussen. Das neue Produkt ist also gemäß Formel XIV als Di-*o*-kresol-acenaphthenon oder 1.1-Bis-(3'-methyl-4'-oxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen aufzufassen. Sein Acetylderivat besitzt dann die Formel XV.

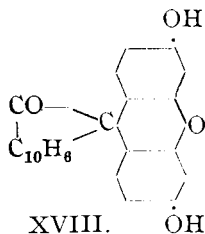


α -Naphthol gibt mit Acenaphthenchinon ein Produkt, das wiederum 2 freie Hydroxylgruppen besitzt, denn es ist löslich in Alkalilaugen und gibt mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat. Da das α -Naphthol bei Kondensationen im allgemeinen in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe kuppelt, ist dem Produkt die Formel XVI, und seinem Acetylderivat die Formel XVII



zu erteilen. Im Sinne von XVI wäre es ein Di-naphthol-acenaphthenon oder 1.1-Bis-(4'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß während die Kondensationsprodukte mit *o*-Kresol, *p*-Kresol und β -Naphthol gut kristallisierte Substanzen sind, die mit *m*-Kresol und α -Naphthol nur als amorphe Pulver erhalten werden. Ebenfalls amorph ist auch das von M. Zsuffa⁵⁾ und von dem einen von uns⁶⁾ aus Acenaphthenchinon und Resorcin dargestellte Produkt, das Anhydro-[1.1-bis-(2'.5'-dioxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen] (XVIII). Diese Ähnlichkeit im physikalischen Zustande ist bis zu einem gewissen Punkte aus der Analogie der Struktur zu entnehmen. Denn vergleicht man diese drei amorphen Produkte (XVIII, XII und XIV), so sieht man, daß bei allen, außer der in *p*-Stellung gebundenen OH-Gruppe, sich noch ein anderer Substituent in *o*-Stellung zu dem Kohlenstoffatom befindet, welches die Bindung mit dem Acenaphthenchinon-Rest vermittelt. Die Acetylderivate dieser Produkte erlangen die Krystallisationsfähigkeit wieder.



Schließlich sei hier auch die Tatsache erwähnt, daß die aus Acenaphthenchinon und Phenol, *o*-Kresol und α -Naphthol erhaltenen Kondensationsprodukte sich durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung in Stoffe überführen lassen, die einen interessanten Fall von Autoxydation darbieten. Über diese Reduktionsprodukte, die bis zu einem gewissen Grade den von dem einen von uns⁷⁾ dargestellten Abkömmlingen der 7.7-Bis-(di-alkylamino-phenyl)-acenaphthenone ähnlich sind, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-[1.1-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-2-oxo-acenaphthen] (III).

7.2 g Acenaphthenchinon werden mit 12 g *p*-Kresol zusammengeschmolzen; dann gibt man unter kräftigem Umrühren 9 ccm konz. Schwefelsäure in kleinen Anteilen hinzu. Die Reaktion beginnt sofort unter Wärmeentwicklung, die von Zeit zu Zeit durch Eintauchen des Bechers in kaltes Wasser gemildert wird. Die Mischung wird zunächst flüssiger, verdickt sich dann aber allmählich in dem Maße, wie man Schwefelsäure zugibt, und erstarrt gegen Ende plötzlich in einer harten Masse. Nach dem Erkalten kocht man mehrere Male mit Wasser aus und saugt das Produkt ab. Die getrocknete Masse wird dann mit Aceton gekocht, um sie von Spuren nicht in Reaktion getretenen Acenaphthenchinons zu befreien. Ausbeute 12 g. Das Produkt ist auch in der Hitze in Aceton, Äther, Benzol, Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich; schwer löslich ist es in heißem Chloroform, Pyridin, Toluol und Xylol, leichter löslich aber in Anilin. Aus letzterem kristallisiert es in feinen Nadeln, die man durch Umlösen aus Toluol oder Xylol reinigt. Sie schmelzen dann scharf und völlig klar bei 333°.

0.1475 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.4898 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₂ (362). Ber. C 86.18, H 4.97. Gef. C 85.83, 86.01, H 4.93, 5.01.

⁵⁾ B. 43, 2915 [1910]. ⁶⁾ B. 62, 2096 [1929].

⁷⁾ I. Matei, B. 65, 1623 [1932].

Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-1.2-diol-acenaphthen] (VII).

Man schmilzt 10.8 g Acenaphthenchinon mit 21 g *p*-Kresol zusammen und tropft schnell 1.5 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Die Reaktion beginnt sofort unter Selbsterwärmung, und gegen Ende erstarrt plötzlich die anfangs flüssige Masse. Das feste Produkt wird mit Wasser ausgekocht. Da es Spuren von *p*-Kresol enthält, wird es bei diesem Kochen zunächst ölig, nach wiederholtem Kochen mit frischem Wasser erstarrt es aber zu großen Klumpen, die nach dem Zerreiben und nochmaligen Kochen mit Wasser ein sandartiges Pulver ergeben. Man saugt ab, trocknet und nimmt mit kaltem Aceton auf, wobei das etwa nicht in Reaktion getretene Acenaphthenchinon als Rückstand hinterbleibt. Man dampft dann das Filtrat auf die Hälfte ein und setzt ein gleiches Volumen Alkohol hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Reaktionsproduktes in schönen, weißgelben, nadelförmigen Krystallen. Ausbeute 13 g.

Die Verbindung VII ist sehr leicht löslich schon in kaltem Aceton, Benzol und Äther. In der Wärme ist sie leicht löslich in Toluol, aber ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. In Alkalilaugen ist sie unlöslich; sie gibt kein Acetylderivat, was das Verschwinden des Phenol-Charakters anzeigt.

Das aus Alkohol, Essigsäure und Toluol umkrystallisierte Produkt schließt je 1 Mol. Solvens ein. Die nadelförmigen Krystalle aus Alkohol sind gelblich-weiß, sie schmelzen bei raschem Erhitzen bei 190–191°, verlieren dann den Alkohol, erstarren und schmelzen wieder bei 225°. Die weißen Krystalle aus Toluol sind nadelförmig, schmelzen zum erstenmal bei 148° und dann wieder bei 225°. Die hellgelben, tafelförmigen Krystalle aus Essigsäure haben einen ersten Schmelzpunkt bei 136° und einen zweiten bei 225°. Die Krystallisations-Flüssigkeit wird teilweise und langsam schon bei längerem Stehen, rascher aber und vollständig beim Erhitzen über den ersten Schmelzpunkt abgegeben, wobei sich das Produkt in ein weißgelbes Pulver verwandelt.

Die Analyse wurde mit aus Alkohol und Essigsäure umgelösten, sowie mit vom Krystall-Alkohol befreiten Produkten ausgeführt. 0.1704 g Sbst.: 0.4911 g, CO₂ 0.0908 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 0.4415 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 0.4303 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1761 g Sbst.: 0.5066 g CO₂, 0.0929 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₃ + C₂H₅.OH (426). Ber. C 78.87,

H 6.10,

Gef. ,, 78.60, 79.16, 79.13, 78.46, ,, 5.96, 5.95, 5.63, 5.90.

0.1399 g Sbst.: 0.3894 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₃ + CH₃.COOH (440). Ber. C 76.36, H 5.45.

Gef. ,, 75.91, ,, 5.47.

0.1591 g Sbst.: 0.4766 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₃ (380). Ber. C 82.10, H 5.26.

Gef. ,, 81.70, ,, 5.22.

Pinakolin-Umlagerung: 0.5 g Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-1.2-diol-acenaphthen] werden in etwa 10 ccm Essigsäure gelöst und mit 1/2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Erhitzen scheiden sich schon in der Wärme nadelförmige Krystalle von Anhydro-[1.1-bis-(2'-oxy-5'-methyl-phenyl)-2-oxo-acenaphthen] ab; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder Xylol 333°. Ausbeute fast quantitativ.

Die Umlagerung findet auch direkt durch Auflösen des Produktes in wenig konz. Schwefelsäure statt.

Die Lösung erhitzt sich von selbst und erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die man mit heißem Wasser, dann mit heißer Essigsäure digeriert und aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert.

Anhydro-[1.1-bis-(2'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen] (X).

1.8 g Acenaphthenchinon und 3 g β -Naphthol werden über den Schmelzpunkt des Naphthols erhitzt; dann gibt man zu der geschmolzenen Masse 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Bei weiterem Erhitzen unter Umrühren tritt eine lebhaftere Reaktion ein; man entfernt dann die Flamme und rührt solange um, bis die ganze Masse erstarrt ist. Die feste Masse wird in der Hitze mit Alkohol digeriert und filtriert. Man erhält so etwa 2 g eines in Alkohol, Aceton, Äther, Essigsäure und Alkalilaugen unlöslichen Produktes, das man mit Aceton auskocht, um Spuren von Acenaphthenchinon zu entfernen. Schließlich krystallisiert man aus Toluol oder Xylol um. Weiße, dicke, prismatische Nadeln vom scharfen Schmp. 337°.

0.1586 g Sbst.: 0.5141 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₃₂H₁₈O₂ (434). Ber. C 88.48, H 4.14.
Gef. „ 88.40, 88.17. „ 4.39, 4.06.

Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-naphthyl)-1.2-diol-acenaphthen] (XI).

7.2 g Acenaphthenchinon und 12 g β -Naphthol werden in einem Kolben mit 200 ccm Alkohol und 80 ccm konz. Salzsäure am Rückfluß-Kühler ungefähr 3 Stdn. gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten und etwa 3-stdg. Stehen filtriert man von Spuren abgesetzten Produktes ab und überläßt die Lösung in einem bedeckten Glase während 2 Tage sich selbst. Die neue Verbindung hat sich dann in krystallinischem Zustande ausgeschieden (Ausbeute 10.5 g). Sie wird durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt: Dünne Tafeln vom Schmp. 180—182° unt. Zers. In gleicher Form krystallisiert sie aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid, ohne ein Acetylderivat zu bilden. Diese Krystalle haben denselben Schmelzpunkt wie die aus Alkohol. Beide Arten von Krystallen enthalten je 1 Mol. Solvens. Die Verbindung ist unlöslich in Alkalilaugen.

Die Analysen wurden mit aus Alkohol und aus Essigsäure umkrystallisierten Substanz-Proben ausgeführt. 0.1260 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₃₂H₂₀O₃ + C₂H₅.OH (498). Ber. C 81.93, H 5.22.
Gef. „ 82.55, „ 5.10.

0.1378 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0615 g H₂O.

C₃₂H₂₀O₃ + CH₃.COOH (512). Ber. C 79.68, H 4.68.
Gef. „ 80.06, „ 4.99.

Pinakolin-Umlagerung: 0.5 g Anhydro-[1.2-bis-(2'-oxy-naphthyl)-1.2-diol-acenaphthen] werden in etwa 10 ccm Essigsäure gelöst; dann wird etwa 1/2 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, bis die Lösung eine schwach gelbgrüne Farbe annimmt. Nach kurzem Kochen und Stehen scheidet sich als Umlagerungsprodukt das Anhydro-[1.1-bis-(2'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen] (X) in Gestalt weißer, nadel-förmiger Krystalle aus; nach dem Umlösen aus Toluol liegt der Schmp. bei 337°. Ausbeute fast quantitativ.

Fügt man der Ausgangs-Lösung nur 2 oder 3 Tropfen Schwefelsäure hinzu und erhitzt, so findet, neben der Pinakolin-Umlagerung, auch Spaltung in Acenaphthenchinon und β -Naphthol statt.

1.1-Bis-(2'-methyl-4'-oxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen (XII).

3.6 g Acenaphthenchinon und 6 g *m*-Kresol werden mit 35 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure am Rückfluß-Kühler bis zur Klärung der Flüssigkeit gekocht. Nach dem Erkalten und Filtrieren fällt man die Lösung mit Wasser aus. Das abgesaugte Produkt wird mehrere Male mit Wasser ausgekocht, um Spuren von *m*-Kresol zu entfernen, und dann durch wiederholtes Ausfällen mit viel Wasser aus Methylalkohol-Lösung weiter gereinigt. Einige Tropfen Salzsäure begünstigen die Ausfällung aus der Lösung. Das Produkt wird so als weißes, amorphes Pulver erhalten, das bei 165° schmilzt. Ausbeute fast quantitativ. Es ist in allen Mitteln, außer Ligroin, sehr gut löslich. Es löst sich ferner in Alkalilaugen und gibt ein Diacetylderivat.

Die Analysen des Produktes selbst wiesen ziemlich große Schwankungen auf; die Formel XII ließ sich jedoch durch die Analyse des Acetylderivates (s. u.) sicherstellen.

Diacetylderivat (XIII): 0.5 g der Verbindung XII werden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht; dann gießt man in eine Krystallisierschale und versetzt mit Alkohol. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Diacetylderivat von XII in weißen Nadeln aus, die durch Umlösen aus Essigsäure-anhydrid gereinigt werden. Zusetzen von Alkohol beschleunigt die Abscheidung der Krystalle; diese schmelzen nach vorausgegangenem Sintern bei 229—230°.

0.1730 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₅ (464). Ber. C 77.58, H 5.17. Gef. C 77.42, H 5.24.

1.1-Bis-(3'-methyl-4'-oxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen (XIV).

3.6 g Acenaphthenchinon und 6 g *o*-Kresol werden mit 100 ccm Alkohol und 36 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten und Filtrieren dampft man auf dem Wasserbade ein. Der ölige Rückstand wird dann solange mit frischem Wasser gekocht, bis er erstarrt. Aus Alkohol + etwa 4 Vol. Chloroform erzielt man gelblich-weiße Nadeln, die beim Trocknen verwittern. Schmp. 216—217°. Ausbeute 5.6 g. Die Krystalle enthalten Chloroform, das leicht abgegeben wird, weshalb ihre Analysen immer Schwankungen aufweisen. Das Produkt ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Essigsäure, unlöslich in Ligroin und Toluol. Es ist ferner leicht löslich in Alkalilaugen und gibt ein Diacetylderivat.

Für die Analyse wurden die Krystalle aus Chloroform in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das abgeschiedene amorphe Produkt wurde bei 105—120° getrocknet. 0.1455 g Sbst.: 0.4373 g CO₂, 0.0682 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₃ (380). Ber. C 82.10, H 5.26. Gef. C 81.97, H 5.24.

Diacetylderivat (XV): 0.5 g der Verbindung XIV und 5 g wasserfreies Natriumacetat werden in 20 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht; dann gießt man die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale ab. Beim Erkalten scheiden sich reichlich weiße Nadeln aus, die nach dem Waschen und Umlösen aus Alkohol bei 180° schmelzen.

0.1587 g Sbst.: 0.4548 g CO₂, 0.0707 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 0.4303 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₃₀H₂₄O₅ (464). Ber. C 77.58, H 5.17.
Gef. „ 78.16, 77.26, „ 4.98, 5.00.

1.1-Bis-(4'-oxy-naphthyl)-2-oxo-acenaphthen (XVI).

3.6 g Acenaphthenchinon und 6 g α -Naphthol werden mit 100 ccm Alkohol und 40 ccm konz. Salzsäure am Rückfluß-Kühler 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Man läßt das Gemisch dann über Nacht stehen und fällt nach dem Filtrieren mit Wasser aus. Man erhält so ein weißgelbes, amorphes Produkt, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigsäure, unlöslich in Ligroin. Gereinigt wird durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser. Ausbeute fast quantitativ. Das Produkt schmilzt bei 218 $^{\circ}$ unt. Zers. Es ist leicht löslich in Alkalilaugen und gibt ein Diacetylderivat. Die Analysen des Produktes selbst zeigen wiederum Schwankungen.

Diacetylderivat (XVII): 1.4 g der Verbindung XVI werden mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich beim Zusetzen von Alkohol und Wasser quantitativ das Diacetylderivat ab. Es wird aus Alkohol umgelöst, aus dem es sich beim Erkalten mit gelblicher Farbe und in amorpher Form abscheidet. Schmp. über 192 $^{\circ}$ unt. Zers.

0.1628 g Sbst.: 0.4828 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.4860 g CO₂, 0.0649 g H₂O.

C₃₆H₂₄O₅ (536). Ber. C 80.60, H 4.47.
Gef. „ 80.88, 80.23, „ 4.69, 4.39.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy, Rumänien, ausgeführt worden. Wir sprechen Hrn. Prof. Dr. Anastase Obregia auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus für seine uns im Verlauf dieser Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung.

Jassy, 10. Oktober 1934.

362. Mitizo Asano und Zisaku Ohta: Zur Kenntnis der Nor-caperatsäure und Agaricinsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

Verseift man Caperatsäure¹⁾, C₂₁H₃₈O₇, einen Bestandteil von *Parmelia caperata*, so erhält man die Nor-caperatsäure (I), C₂₀H₃₆O₇, die von uns²⁾ als α -*n*-Tetradecyl-citronensäure aufgefaßt wurde. Als wir das thermische Abbauprodukt der letzteren Säure mit Jodwasserstoffsäure reduzierten, ließ sich das Produkt zwar nur in amorphem Zustande gewinnen, es lieferte aber ein kristallisiertes Anilid vom Schmp. 63.5–64.5 $^{\circ}$, das der Zusammensetzung C₂₅H₃₉O₂N entsprach. Ging diese Umwandlung im Sinne des damals angenommenen Schemas vor sich, so mußte das Anilid das α -Methyl- α' -*n*-tetradecyl-succinanil (II) sein:

¹⁾ Hesse, Journ. prakt. Chem. [2] 58, 427–431 [1899].

²⁾ B. 66, 1020–1023 [1933].