JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

276. Band.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Genf.

Ueber sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens;
von C. Graebe und E. Gfeller.

In einer kurzen Abhandlung ¹⁾ hatten wir mitgetheilt, dass ausser der Naphtalsäure noch drei andere Körper und zwar Acenaphtylen, Acenaphtenchinon und ein Diketon, $C_{24}H_{12}O_2$, als directe Oxydationsproducte des Acenaphtens gebildet werden. Aus dem Acenaphtenchinon haben wir eine Naphtalaldehydsäure und ein Keton, $C_{12}H_8O$, erhalten, so dass folgende fünf Verbindungen sich vom Acenaphten durch Eintritt von Sauerstoff in ein oder beide Methylene herleiten:

Acenaphtenon

Acenaphtenchinon

Naphtalaldehydsäure

Naphtalsäure

Biacenaphtylidendion.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 653.

Der Name der ersten Verbindung entspricht den Beschlüssen des Congresses von 1892; denjenigen der letzteren leiten wir nach demselben Princip von dem bisher unbekannten Kohlenwasserstoff:

ab, welchen man wohl am Einfachsten als Biacenaphtylen bezeichnen kann.

Im Folgenden theilen wir unsere Resultate über diese sauerstoffhaltigen Derivate des Acenaphtens mit Ausnahme der Naphtalsäure mit. Wir werden zuerst das Acenaphtenchinon, dann das Acenaphtenon, die Naphtaldehydsäure und das Biacenaphtylenidion besprechen. Obwohl unsere Untersuchung dieser Körper keine erschöpfende ist und auch nicht sein konnte, da die Darstellung derselben anfangs grosse Schwierigkeiten machte, so halten wir sie doch für hinreichend fortgeschritten, um eine Zusammenfassung unserer Resultate zu rechtfertigen. Die einzelnen Verbindungen sollen aber noch weiter bearbeitet werden. Unsere bisherigen experimentellen Resultate dürften aber schon genügen, um obige Constitutionsformeln als richtig erscheinen zu lassen. Die Untersuchung des Acenaphtenchinons hat ergeben, dass dieser Körper die grösste Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon besitzt und nur die eine erhebliche Verschiedenheit zeigt, dass die für die Orthochinone und α -Diketone charakteristische Reaction, welche man wohl allgemein als Benzilumlagerung bezeichnen darf, nicht eintritt. An Stelle einer Säure:

entsteht Naphtalaldehydsäure. Wir haben schon in unserer ersten Notiz mitgetheilt, dass die Ausnahme, welche beim Acenaphtenchinon auftritt, sich, unserer Ansicht nach, stereochemisch befriedigend erklären lässt. Entwickelt man die Formel des Naphtalins auf Grund des Tetraäderschemas für die Kohlenstoffatome, so ergibt sich, dass die Wasserstoffatome

1, 8 des Naphtalins zu weit von einander entfernt sind, um eine Vertretung durch ein und dasselbe mehrwerthige Atom zu ermöglichen, ohne dass gleichzeitig die räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome im Naphtalin in erheblicher Weise modificirt werde.

In der Thatsache, dass von allen Diketonen und Chinonen, welche die Gruppe CO-CO enthalten, nur das Acenaphtenchinon sich in Bezug auf Benzilumlagerung abweichend verhält, erblicken wir eine Berechtigung für die Annahme, dass die Vertretung zweier in Peristellung befindlichen Wasserstoffe des Naphtalins durch ein Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom unmöglich ist.

Acenaphtenchinon,

Diese Verbindung wurde zuerst, aber nicht im reinen Zustande von Graebe und Veillon²⁾ erhalten. Es gelang uns später dieselbe rein aus den Producten zu isoliren, die bei unvollkommener Oxydation des Acenaphtens mit Eisessig und Kaliumdichromat entstehen; doch konnten nur sehr geringe Mengen gewonnen werden, obwohl wir die Versuche in mannigfaltigster Weise modificirten. Erst bei Anwendung von Natriumdichromat an Stelle des Kaliumsalzes wurde das Acenaphtenchinon in Ausbeuten erhalten, welche eine Untersuchung gestatteten. Es müssen aber sehr bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Als wesentliches Moment ergibt sich ein möglichst rascher Verlauf der Oxydation. Vollzieht sich dieselbe zu langsam, so sind die Ausbeuten viel geringer, indem offenbar ein grosser Theil des Acenaphtenchinons in Naphtalsäure verwandelt wird. Die Menge des Oxydationsmittels beeinflusst in geringerem Maasse die Ausbeute. Bei Anwendung

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 659.

von drei Theilen oder von sechs Theilen Natriumdichromat für einen Theil Acenaphten wurden bei rasch verlaufener Reaction fast genau die gleichen Mengen von Acenaphtenchinon 40 bis 41 pC. erhalten. Die grössere Menge des Oxydationsmittels liefert neben dem Chinon reichlich Naphtalsäure, während bei drei Theilen letztere nur in geringer Menge, dagegen eine erheblichere Quantität weniger oxydierter Producte, Biacenaphtylidendion, Acenaphtylen und unverändertes Acenaphten auftreten. Bei Versuchen mit 3,5—4—4,5 und 5 Theilen Natriumdichromat wurden aus 10 g Acenaphten 4,4—4,5 Theile Acenaphtenchinon erhalten. Es ist am bequemsten, eine nicht zu geringe Menge Oxydationsmittel zu benutzen, da das Acenaphtenchinon sich besser ausziehen lässt, wenn kein unverändertes Acenaphten vorhanden ist. Wir halten die Menge von 4—4,5 Theilen Natriumdichromat für am geeignetsten. Trotz der heftigen Reaction wird nur verhältnissmässig wenig Acenaphten ganz zerstört, da das Gesamtgewicht der erhaltenen Oxydationsproducte so gross ist, wie das des angewandten Acenaphtens.

Im Kolben lässt sich die Oxydation nicht gut ausführen, da man die Reaction mässigen muss, um ein Uebersteigen zu verhindern und die Ausbeuten dann geringer ausfallen. In Bechergläsern kann man sie vornehmen, wenn man dieselben sehr gross wählt ($\frac{3}{4}$ —1 Liter Inhalt für 10 g Acenaphten) und nöthigenfalls das Uebersteigen durch Aufblasen verhindert. Am Besten benutzt man Schalen. Es gelang die Oxydation ebenso gut für 10 g wie für grössere Mengen von 50 g und wird sie sich auch in noch grösseren Verhältnissen durchführen lassen. 10 g Acenaphten und 70 ccm Eisessig wurden in einer Schale von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt auf 95 bis 100° erwärmt und dann, nach Wegnahme von der Flamme oder dem Wasserbade, auf einmal 40—45 g fein gepulvertes Natriumdichromat³⁾ eingetragen und gut umgerührt. Nacu

³⁾ Es wurde das käufliche Salz, welches 89—90 pC. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ enthält, benutzt.

einigen Augenblicken tritt eine sehr heftige Reaction ein; der Eisessig erwärmt sich bis zum starken Sieden und die Masse steigt in die Höhe. In wenigen Minuten ist die Oxydation vollendet und es bleibt ein dicker grüner Brei zurück. Man fügt dann etwa 200—250 ccm heisses Wasser hinzu und filtrirt, nachdem alles Chrom in Lösung gegangen ist. Hierzu eignet sich am besten die Saugpumpe und Porzellantrichter mit festem Sieb. Der ausgewaschene, roth gefärbte Krystallkuchen wird mit 60—75 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 pC. während $\frac{1}{2}$ —1 Stunde erwärmt, um das Naphtalsäureanhydrid zu lösen. Aus dem Filtrat fallen Mineralsäuren eine mehr oder weniger braun gefärbte Naphtalsäure. Der Rückstand wird mit 40 ccm käuflicher concentrirter Natriumdisulfitlösung (von 40 pC. NaHSO_3) unter gutem Durchrühren kurze Zeit bis zum schwachen Sieden erhitzt, dann etwa 75 ccm Wasser zugefügt, noch einige Zeit bis zum Sieden erwärmt und heiss filtrirt. Bei Erkalten krystallisirt die Disulfitverbindung des Acenaphtenchinons zum Theil aus. Man zieht den Rückstand noch einmal mit 20 bis 25 ccm Natriumdisulfit aus. Ein dritter Auszug liefert gewöhnlich nichts mehr. Die Filtrate werden bis zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure übersättigt und dann noch einige Zeit gekocht, um die vollständige Ausscheidung des Acenaphtenchinons zu bewirken, welches man in Form feiner, gelber Nadeln erhält.

Der in kohlen saurem Natron und in Disulfit unlösliche Rückstand lässt sich am besten auf Naphtalsäure verarbeiten, wenn man ihn ein bis zwei Stunden mit fünf Theilen Natriumdichromat und zehn Theilen Eisessig bis zum Sieden des letzteren erhitzt.

Von folgenden Analysen des Acenaphtenchinons bezieht sich die erste auf ein direct mit Hülfe von Natriumdisulfit erhaltenes und nicht weiter gereinigtes und die zweite auf umkrystallisirtes Acenaphtenchinon. Analyse III war mit einem früher ohne Zuhülfenahme des Disulfits durch Krystallisation aus Benzol isolirten Chinons ausgeführt. Letzteres war röthlich-gelb gefärbt.

0,1539 g gaben 0,4450 CO₂ und 0,0498 H₂O.

0,1861 g „ 0,5383 CO₂ „ 0,0570 H₂O.

0,1276 g „ 0,3712 CO₂ „ 0,0394 H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
C	79,12	78,87	78,90	79,34
H	3,29	3,59	3,40	3,43

Das Acenaphtenchinon krystallisirt und sublimirt in Nadeln von rein gelber Farbe. Zum Krystallisiren eignet sich am besten siedender Eisessig, von dem man für 1 g des Chinons etwa 25 ccm anwendet. Beim Erkalten bleibt nur sehr wenig in der Mutterlauge, da 100 g Eisessig bei 15° nur 0,15 g Acenaphtenchinon lösen. In Benzol und Toluol ist es heiss etwas weniger löslich als in Eisessig. Alkohol löst es sehr wenig. Das Acenaphtenchinon schmilzt bei 261° (corrigirt).

Von den Lösungen kohlensaurer *Alkalien* wird es auch beim Erwärmen nicht angegriffen. Verdünnte Natron- oder Kalilauge greifen es nur schwierig an, doch beobachtet man bei längerem Erwärmen einen Gewichtsverlust. Säuren und auch schwache wie Kohlensäure fallen dann aus dem Filtrat wieder unverändertes Acenaphtenchinon, doch wird ein Theil davon in Naphtalaldehydsäure verwandelt. Acenaphtenchinon, welches längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von fünfprocentiger Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt war, hatte sich fast ganz gelöst. Einleiten von Kohlensäureanhydrid lieferte eine reichliche Fällung von Acenaphtenchinon und aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether etwas Naphtalaldehydsäure extrahirt. Bei diesem Erwärmen des Acenaphtenchinons mit verdünnten Alkalien bilden sich beim Verdampfen des Wassers blaue Ränder.

In Folge dieser Beobachtung untersuchten wir Proben von früher dargestellter Naphtalsäure und in einzelnen derselben fanden wir geringe Mengen Acenaphtenchinon. Es war offenbar bei der Darstellung nach der von uns ausführlich beschriebenen Methode in diesen Fällen etwas zu lange mit Natronlauge erhitzt worden und dürfte es sich daher empfehlen, an Stelle

der Natronlauge eine zehnprocentige Natriumcarbonatlösung zu benutzen. Es erfordert dies zum Auflösen des Naphtalsäureanhydrids nur etwas mehr Zeit.

Beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit concentrirter Natron- oder Kalilauge (30—35 pC.) tritt zuerst eine dunkelbraune Färbung der Lösung ein, dann scheiden sich farblose Krystalle aus, denen nur äusserlich noch eine blaue Färbung anhaftet. Letztere verschwindet bei längerem Erhitzen vollständig oder fast vollständig. Durch Säuren wird dann nur noch Naphtalaldehydsäure gefällt. Letztere liefert beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien diese blauen Ränder nicht mehr, ebenso wenig wie vollkommen reine Naphtalsäure. Aus dem Verlaufe der Reaction geht hervor, dass Acenaphtenchinon zuerst eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, welche sich dann erst in ein naphtaldehydsaures Salz umlagert. Es lässt sich dies in ähnlicher Weise auffassen, wie Hoogewerff und van Dorp⁴⁾ die Bildung der Benzilsäure erklärt haben.

In der ersten Phase würde durch Addition von Kali- oder Natronhydrat eine Verbindung (I) entstehen, aus der Säuren unverändertes Acenaphtenchinon fällen und diese verwandelt sich dann in das Salz der Naphtaldehydsäure (II) entsprechend folgenden Formeln:

Erwärmt man Acenaphtenchinon mit einer concentrirten Lösung von *Natriumdisulfit*, so bildet sich eine farblose, krystallinische Verbindung, welche in heissem Wasser ziemlich gut und wenig in kaltem Wasser löslich ist. Aus Wasser, welches etwas überschüssiges Disulfit enthält, lässt sie sich gut krystallisiren. Beim Kochen mit reinem Wasser wird sie zum Theil zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2 + \text{SO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ Rec. trav. chim. 1890, 226.

0,2732 g gaben 0,0597 Na_2SO_4 .0,1933 g „ 0,0415 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	7,14	7,09 7,00

Fügt man zu der wässrigen Lösung in der Kälte Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, so wird nur ein Theil des Chinons gefällt. Man muss zum vollständigen Ausscheiden desselben längere Zeit auf dem Wasserbade oder besser zum Sieden erhitzen. Enthält die Lösung viel überschüssiges Natriumdisulfid und vermeidet man, dass die Flüssigkeit beim Ansäuern sich erwärmt, so kann man es leicht erreichen, dass alles Acenaphtenchinon in Lösung bleibt. Es bildet sich offenbar eine in Wasser lösliche Verbindung von Acenaphtenchinon mit *schwefliger Säure*. Dieselbe erhält man auch beim Uebergiessen von Acenaphtenchinon mit wässriger schwefliger Säure, welche das erste in der Kälte ziemlich reichlich löst. Durch Kochen oder durch Zusatz von Dichromat wird alles Acenaphtenchinon wieder gefällt.

Unter denselben Bedingungen, unter denen Phenanthrenchinon die *Laubenheimer'sche Reaction* liefert, giebt auch Acenaphtenchinon charakteristische Färbungen. 0,1 g des letzteren wurden mit 20 ccm Eisessig erwärmt und dann rasch abgekühlt, so dass das Acenaphtenchinon sich in fein vertheiltem Zustande ausscheidet. 5 ccm dieser Flüssigkeit wurden mit 1 ccm rohem Toluol und unter Abkühlen mit 4 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird schmutzig grün, und mit Aether geschüttelt färbt sich letzterer hochroth, während bekanntlich bei Phenanthrenchinon derselbe eine rothviolette Farbe annimmt. Behandelt man das in Eisessig suspendirte Acenaphtenchinon mit einem Tropfen Thiophen und concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich eine dunkelgrüne Lösung und beim Schütteln mit Chloroform wird dieses blau oder blaviolett gefärbt. Phenanthrenchinon liefert unter denselben Bedingungen nach V. Meyer's Versuchen eine grüne Chloroformlösung.

Durch *Ammoniak* wird Acenaphtenchinon in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Wird dasselbe während zwei bis drei Stunden mit einer concentrirten wässrigen Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erwärmt, so bildet sich ein rother Körper, welcher in Alkohol fast unlöslich, sehr wenig in Eisessig und am besten in Chloroform löslich ist. Bei 300° schmilzt er noch nicht. Derselbe ist der Formel $C_{24}H_{12}N_2O$ entsprechend zusammengesetzt.

0,1340 g gaben 0,4094 CO_2 und 0,0444 H_2O .

0,1569 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 17° und 729 mm Druck⁵⁾.

	Berechnet	Gefunden
C	83,72	83,32
H	3,49	3,68
N	8,14	8,22

Vermuthlich besitzt er dieselbe Constitution wie die von Zincke⁶⁾ aus Phenanthrenchinonimid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Verbindung $C_{28}H_{16}N_2O$ und ist wohl in folgender Weise aufzufassen:

⁵⁾ Bei den *Bestimmungen des Stickstoffs* in dieser wie in den folgenden Abhandlungen sind die Volumina über Kalilauge von 30—33 pC. abgelesen und entsprechen die Millimeter dem nicht auf 0° reducirten Barometerstand. Die jetzt gewöhnlich zur Berechnung benutzten Tafeln, welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene Temperaturen und Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direct für den über Kalilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei derselben Temperatur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reducirt. Streng genommen müsste man bei Anwendung jener Tafeln den Barometerstand auf 0° reduciren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension des Wasserdampfes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden Werthe compensiren sich aber fast vollkommen, so dass die Differenz zwischen dem Werthe, der abzuziehen und dem, der zu addiren ist, weniger als 1 mm beträgt und daher vernachlässigt werden kann.

C. Graebe.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1643.

Ein *Dioxim*

bildet sich beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit etwas mehr wie zwei Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich bräunlich gefärbte Kryställchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos erhalten wurden; sie sind in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten lösen sie sich in siedendem Alkohol. Sie schmelzen bei 222° unter Zersetzung.

0,1860 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 14° und 728 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13,20	13,32

Hydrazone des Acenaphtenchinons. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen zwei Condensationsproducte.

Das *Hydrazon*

wurde beim Erhitzen gleicher Moleküle von Acenaphtenchinon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich bald roth und nach genügendem Einengen krystallisiren orange gefärbte Nadelchen aus, die bei 179° schmelzen.

0,1694 g gaben 0,4935 CO₂ und 0,0666 H₂O.

0,1625 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 14° und 731 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	79,41	79,45
H	4,41	4,37
N	10,29	10,44

Ein *Dihydrazon*

bildet sich bei halbstündigem Erhitzen des Acenaphtenchinons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 130—140°. Man ent-

fernt den Ueberschuss des letzteren durch Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig. Es bilden sich dunkelgelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 219° liegt.

0,1657 g gaben 0,4837 CO₂ und 0,0751 H₂O.

0,1747 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 13° und 711 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	79,55	79,61
H	4,97	5,03
N	15,47	15,60

Qualitativ haben wir noch festgestellt, dass Acenaphtenchinon in gleicher Weise wie Phenanthrenchinon mit *Orthodiaminen* und mit *Acetessigester* Condensationsproducte bildet.

Durch *Oxydation* geht das Acenaphtenchinon quantitativ in Naphtalsäure oder deren Anhydrid über. Am leichtesten erfolgt dieselbe beim Erwärmen mit Eisessig und Natrium- oder Kaliumdichromat. Unter denselben Bedingungen wie Phenanthrenchinon, d. h. am besten in fein vertheiltem Zustande, lässt es sich auch durch Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Naphtalsäure oxydiren.

Die *Reduction* des Acenaphtenchinons erfolgt weniger leicht, wie diejenige des Phenanthrenchinons. Schweflige Säure greift es schwierig an und zwar erst bei höherer Temperatur; beim Erwärmen mit concentrirter wässriger Lösung bei 150°. Es entsteht aber keine dem Phenanthrenhydrochinon entsprechende Verbindung, sondern es bildet sich wesentlich Biacenaphtyлідion. Besser gelingt diese Sauerstoffentziehung durch verdünnte Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 120°:

Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig bilden sich verschiedene Reductionsproducte, aus denen wir Acenaphtenon und Acenaphtylen isoliren konnten. Es scheinen sich daher hydroxylierte Derivate bei der Reduction des Acenaphtenchinons nicht zu bilden oder leicht weiter zu verändern. Möglicherweise beruht die Entstehung des Acenaphtenons auf der vor-

herigen Bildung eines Dioxyacenaphtens und nachheriger Wasserabspaltung:

Acenaphtenon,

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Acenaphtenchinon in heissem Eisessig gelöst und zu der siedenden Lösung Zinkstaub allmählich und in geringer Menge zugefügt, bis die Lösung entfärbt war. Dann wurde mit Wasser gefällt; bei gut gelungener Reduction schied sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Man muss vermeiden, zu viel Zinkstaub zuzugeben, da sonst die Reaction weiter geht. Die Fällung wird braun und harzig und enthält Acenaphtylen, dessen Auftreten durch Destillation mit Wasserdämpfen erkannt wurde. Das Acenaphtenon wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, wobei etwas Biacenaphtyldendion ungelöst blieb. Die Ausbeuten an Acenaphtenon waren bisher gering. Es bildet farblose Blättchen, welche bei 121° schmelzen.

0,1858 g gaben 0,5814 CO_2 und 0,0810 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	85,71	85,38
H	4,76	4,84

Beim Kochen mit Natronlauge geht das Acenaphtenon nach und nach in Lösung und durch Füllen mit Säuren wurde Naphtalsäure erhalten. In alkoholischem Kali löst es sich leicht mit violetter Farbe; Säuren fällen es wieder unverändert aus. Dass dasselbe als ein Keton und nicht als ein Oxyd,

oder ein Alkohol,

aufzufassen ist, ergibt sich aus der leichten Bildung eines *Oxims*. In alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat kurze Zeit erwärmt und darauf mit Wasser gefällt, entstand ein stickstoffhaltiger Niederschlag, der aus Alkohol krystallisiert, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 175° lieferte.

0,1356 g gaben 9,9 ccm Stickgas bei 20,5° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_8 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \\ \diagdown \text{C=N.OH} \end{array}$	
N	7,65	7,98

Dass bei weiter gehender Reduction Acenaphtylen auftritt, ist wohl durch den Uebergang des Ketons in einen secundären Alkohol,

zu erklären, welcher durch Wasserabspaltung das Acenaphtylen liefert.

Naphtalaldehydsäure (Oxynaphtalid),

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Acenaphtenchinon mit überschüssiger concentrirter Kalilauge erwärmt. Für 10 g Acenaphtenchinon haben wir 60 ccm Kalilauge von 30—33 pC. angewandt und in einem Nickel- oder Silbertiegel erwärmt, wobei die Temperatur des Oelbades, in den der Tiegel eintauchte, nach und nach bis auf 140—150° gesteigert wurde. Zuerst löst sich Alles auf, dann beginnt die Ausscheidung von

Krystallen. Ist das Wasser verdampft, so ersetzt man es ein- oder zweimal und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die anfangs beim Eindampfen sich bildenden blauen Ränder nicht mehr auftreten.

Man löst nach dem Erkalten in Wasser und fällt mit einer Mineralsäure. Ist die Umwandlung vollständig, so ist der Niederschlag leicht in der Kälte in Carbonaten löslich. Lässt eine Probe hierbei einen Rückstand, so löst man Alles in Natriumdicarbonat und fällt wieder aus. Die Naphtalaldehydsäure lässt sich am besten aus verdünntem Alkohol (40 bis 50 pC.) umkrystallisiren, wenn nöthig setzt man zum Entfärben etwas Thierkohle zu. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Naphtaldehydsäure krystallisirt in farblosen Blättchen. Ihren Schmelzpunkt hatten wir früher etwas zu hoch (bei 172°) angegeben; er liegt bei 167—168°. Um ihn zu beobachten, darf man aber das Schmelzpunktsröhrchen nicht zu langsam erhitzen, da die Naphtaldehydsäure schon etwas unterhalb des Schmelzpunktes sich zu zersetzen beginnt und unter Wasserverlust in eine Verbindung $C_{24}H_{14}O_5$ übergeht, die später beschrieben werden soll. Hat man das Schmelzpunktsröhrchen sehr lange auf 165° erwärmt und steigert man dann die Temperatur, so tritt ein Schmelzen erst bei 290—295° ein. Auch beobachtet man bei der bei 168° geschmolzenen Naphtaldehydsäure, dass sie bei höherer Temperatur wieder fest wird und dann zum zweiten Male erst bei 290—295° schmilzt. In heissem Wasser ist die Naphtaldehydsäure etwas, aber kaum in kaltem löslich; in Alkohol löst sie sich leicht. Carbonate lösen sie schon in der Kälte.

0,1250 g gaben 0,3289 CO_2 und 0,0470 H_2O .

0,1370 g „ 0,3616 CO_2 „ 0,0516 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_8O_3$	Gefunden	
C	72,00	71,76	71,97
H	4,00	4,18	4,19

Die Zusammensetzung der Säure als einbasische Säure wird durch Analyse des *Calciumsalzes*, welches in Wasser reichlich löslich ist, bestätigt.

0,2000 g bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,0598 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₂ H ₇ O ₃) ₂ Ca	
Ca	9,13	8,80

Mit *schwefligsaurem Rosanilin* liefert weder die freie Naphtaldehydsäure noch ihre Salze eine Färbung. Es spricht dies mit dafür, dass dieselbe wohl als Oxy³naphtalid aufzufassen ist.

Die Naphtaldehydsäure wird, *in Alkali gelöst*, schon in der Kälte leicht durch Permanganat zu *Naphtalsäure oxydirt*. Erwärmt man sie mit etwas concentrirter Salpetersäure, so geht sie vollständig in Naphtalsäureanhydrid über. In gleicher Weise wird sie durch Kaliumdichromat und Eisessig oder verdünnte Schwefelsäure oxydirt. Aehnlich wie Phtalaldehydsäure wird sie durch *Essigsäureanhydrid* in ein Acetylderivat verwandelt. Man erwärmt mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° während etwa drei Stunden und krystallisirt das erhaltene Product aus Alkohol. Es schmilzt bei 140° und ist auch gegen kochendes Wasser beständig. Es ist daher wohl entsprechend folgender Formel

zusammengesetzt.

0,1566 g gaben 0,3979 CO₂ und 0,0560 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,42	69,30
H	4,13	3,97

Durch Alkalien wird die Verbindung zerlegt und Naphtaldehydsäure regenerirt.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung der Säure mit *Phenylhydrazin*, so scheidet sich bald ein Hydrazon in Form gelblicher Nadelchen aus. Durch Krystallisiren aus Alkohol

konnte es farblos erhalten werden. Es schmolz bei 213° . In Betreff der Zusammensetzung weicht es aber von dem entsprechenden Derivat der Phtalaldehydsäure ab, indem zwei Moleküle Phenylhydrazin sich mit einem Molekül Naphtalaldehydsäure verbinden:

0,1446 g gaben 0,4002 CO_2 und 0,0706 H_2O .

0,1628 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	75,79	75,48
H	5,26	5,43
N	14,74	14,87

Es spricht dies wohl dafür, dass das Hydrazon sich vom Oxynaphtalid und nicht von der eigentlichen Naphtalaldehydsäure herleitet. Vermuthlich kommt ihm folgende Constitution zu:

Versetzt man die alkoholische Lösung der Naphtalaldehydsäure mit einer wässrigen Lösung, von einem Molekül salzsaurem *Hydroxylamin* und $\frac{1}{2}$ Molekül Na_2CO_3 , so scheidet sich das Oxim nach dem Verdunsten des Alkohols in Form eines flockigen, schwach gelb gefärbten Niederschlags aus. Dasselbe geht leicht durch Wasserabspaltung in eine stabilere Verbindung über, welche bei 257° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Eisessig krystallisirt letztere in feinen, weissen Nadelchen; ihrer Zusammensetzung nach ist sie mit Naphtalimid isomer.

0,1627 g gaben 0,4352 CO_2 und 0,0516 H_2O .

0,1625 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_2N$	Gefunden
C	73,09	72,95
H	3,55	3,52
N	7,11	7,09

Lässt man aber in alkoholischer Lösung zwei Moleküle Hydroxylamin auf Naphtalaldehydsäure einige Zeit unter Erwärmen einwirken, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol krystallisirt weisse Nadelchen bildet. Er schmilzt unter kleinen Verpuffungen bei 214°.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_3N_2$.

0,1355 g gaben 0,3114 CO_2 und 0,0528 H_2O .

0,1350 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 15° und 730 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	62,61	62,68
H	4,35	4,33
N	12,17	11,66

Es haben sich also zwei Moleküle Hydroxylamin mit einem Molekül Naphtalaldehydsäure verbunden. Es sollen weitere Versuche angestellt werden, um die Constitution zu ermitteln. Vielleicht ist auch in diesem Falle dieselbe vom Oxynaphtalid abzuleiten.

Biacenaphtylidendion (Biacenaphtylidendiketon),

Dieses Diketon tritt bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens mittelst Eisessig und Chromaten auf und wesentlich dann, wenn die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur stattfindet. Wir hatten die Bildung genauer studirt, als wir noch Kaliumdichromat benutzten; doch entsteht es auch bei Anwendung von Natriumdichromat.

Es wurden 35 g Acenaphten, 70 g Kaliumdichromat und 300 ccm Eisessig zuerst während zwei bis drei Stunden auf 40—50° und dann noch so lange bei Wasserbadtemperatur (etwa acht Stunden) erhitzt, bis alles Kaliumdichromat verschwunden war. Der Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen, welches durch Schwefelsäure stark angesäuert war und die sich ausscheidende hochrothe Masse längere Zeit mit fünfprocentiger Natronlauge gekocht. Man erhält eine dunkelbraune Lösung,

aus der Salzsäure eine unreine Naphtalsäure fällt. Der Rückstand enthält das Diketon, unverändertes Acenaphten, etwas Acenaphtylen, wenig Acenaphtenchinon und ungelöstes Naphtalsäureanhydrid. Er wurde zuerst mit Eisessig ausgekocht, welcher auch heiss das Diketon nur wenig löst. Es ergaben sich so ungefähr folgende Ausbeuten: 35 g Acenaphten lieferten 1,5 g unveränderten Kohlenwasserstoff, 28 g rohe Naphtalsäure und 9,5 g Rückstand, welcher das Diketon enthielt. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform liess sich das Diketon rein erhalten, aber nur etwa 3,5 g. Immerhin bleibt demselben leicht noch etwas einer sauerstoffreicheren Substanz beigemischt, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht.

0,1384 g gaben 0,4380 CO_2 und 0,0525 H_2O .

0,0925 g „ 0,2912 CO_2 „ 0,0310 H_2O .

0,1383 g „ 0,4349 CO_2 „ 0,0470 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
C	86,76	86,31	85,85	85,75
H	3,61	4,07	3,72	3,76

Ein mit diesem Oxydationsproducte des Acenaphtens vollkommen identischer Körper wurde durch Reduction des Acenaphtenchinons erhalten und zwar in diesem Falle leicht vollkommen rein.

3 g Acenaphtenchinon, 0,3 g rother Phosphor und 20 bis 25 ccm verdünnte Jodwasserstoffsäure (17—18 pC. HJ) wurden während vier Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 115—125° erhitzt. Es wurde Wasser zugegeben und die ausgeschiedene, roth gefärbte Substanz zum Entfernen von etwas unverändertem Acenaphtenchinon mit Natriumdisulfidlösung digerirt und der Rückstand aus Chloroform krystallisirt. Die so erhaltene Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1635 g gaben 0,5211 CO_2 und 0,0563 H_2O .

0,1647 g „ 0,5231 CO_2 „ 0,0539 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
C	86,76	86,92	86,62	
H	3,61	3,82	3,64	

Das Biacenaphtylidion krystallisirt und sublimirt in orangerothern Nadeln, schmilzt bei 295° (corrigirt). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es wenig löslich. Am besten löst es sich in Chloroform, sehr wenig in Benzol (100 ccm bei 19° lösen 0,157 g) und noch weniger in Eisessig (100 ccm bei 20° nur 0,032). Alkalien greifen es beim Kochen nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in eine rothe übergeht. Beim Erhitzen mit Kalium- oder Natriumdichromat und Eisessig wird es vollständig in Naphtalsäureanhydrid verwandelt. In gleicher Weise wird es beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub verkohlt das meiste und konnte nur das Auftreten von etwas Naphtalin constatirt werden. Bei Versuchen, es durch Jodwasserstoff (50 pC.) und Phosphor zu reduciren, trat entweder keine Einwirkung oder Verkohlung der meisten Substanz ein; doch konnte bei $160-170^{\circ}$ die Bildung geringer Mengen von Acenaphten constatirt werden.

Brom bildet leicht ein Additionsproduct und Phenylhydrazin ein Hydrazon, aus dessen Zusammensetzung hervorgeht, dass dieses rothe Oxydationsproduct des Acenaphtens 24 und nicht 12 Atome Kohlenstoff enthält. Dem Gesamtverhalten sowie der Bildung scheint uns die oben gegebene Constitutionsformel am besten zu entsprechen.

Dibromür, $C_{24}H_{12}O_2Br_2$. Das Diketon wurde in Chloroform gelöst und etwas mehr wie die berechnete Menge Brom zugegeben, welches sich sofort mit dem ersteren ohne Entwicklung von Bromwasserstoff verband. Der grösste Theil des Chloroforms wurde abdestillirt, etwas Ligroin zugesetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Chloroform und Ligroin krystallisirt. Es wurden schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 237° erhalten. Das Bromid ist leicht in Chloroform und Benzol, wenig in Ligroin und nicht in Alkohol löslich.

0,1947 g gaben 0,4158 CO₂ und 0,0438 H₂O.

0,1015 g „ 0,0785 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	58,54	58,24
H	2,44	2,49
Br	32,52	32,91

Das *Hydrazon*, C₃₀H₁₈N₂O, wurde beim Erwärmen von Diketon mit überschüssigem Phenylhydrazin während etwa einer halben Stunde auf 120—130° erhalten. Das Product wurde in Alkohol gelöst und das Hydrazon mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dasselbe wurde nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser ausgeschieden. Es bildet ein braunrothes krystallinisches Pulver, welches bei 105—110° schmilzt.

0,1135 g gaben 0,3529 CO₂ und 0,0483 H₂O.

0,1441 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	85,30	84,80
H	4,27	4,73
N	6,64	7,09

Obige Formel lässt sich in folgender Weise auflösen:

Eine Verbindung, welche sich von einem Molekül des Diketons und zwei Molekülen Phenylhydrazin herleitet, wurde nicht erhalten.