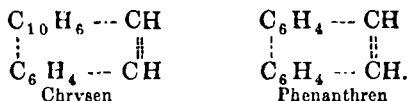


265. C. Graebe und H. Bungener: Ueber eine Synthese des Chrysens.

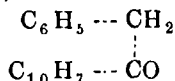
(Eingegangen am 27. Mai.)

Da das Chrysen seinem Verhalten nach mehr Aehnlichkeit mit dem Phenanthren wie mit dem Anthracen hat und da ferner Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Phenylnaphtalins liefert, so erschien uns folgende Chrysenformel als sehr wahrscheinlich:



Nach derselben würde Chrysen zu einem der beiden theoretisch möglichen Phenylnaphtaline in derselben Beziehung stehen, wie Phenanthren zum Diphenyl. Diese Ansicht veranlasste uns, die Synthese des Chrysens nach derselben Methode zu versuchen, welche die Ueberführung von Stilben und Dibenzyl in Phenanthren möglich gemacht hat.

Es kam nun in erster Linie darauf an, eine dem Stilben oder dem Dibenzyl analoge Verbindung darzustellen, welche sich von einem Benzol- und einem Naphtalinmolekül herleitet. Unter den verschiedenen Wegen, die sich zu diesem Zweck ausdenken lassen, haben wir die Ueberführung der Phenyllessigsäure in Benzylnaphtylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ und Reduction dieses Ketons zu einem Kohlenwasserstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, gewählt. In ein Gemenge gleicher Moleküle des Chlorids der Phenyllessigsäure und von Naphtalin wurde allmählig und so lange Aluminiumchlorid eingetragen bis keine merkliche Reaction mehr eintrat. Die Einwirkung war recht heftig und unter schwacher Erwärmung entstand schliesslich eine zähe, schwarze, theerartige Masse. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand wurde mit einer grossen Menge kalten Alkohols ausgezogen, wobei eine gefärbte, schmierige Masse ungelöst blieb. Das in Lösung gegangene wurde durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurden so tafelförmige Krystalle erhalten, welche bei 57° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel



entsprachen.

Das so erhaltene Benzylnaphtylketon wurde mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei $150\text{--}160^\circ$ reducirt. Den Kohlenwasserstoff,

$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$, haben wir noch nicht rein isolirt, da er noch mit sauerstoffhaltigen Körpern gemengt war. Das Gemisch der Reductionsprodukte wurde direct durch eine rothglühende Röhre geleitet. Aus dem erhaltenen Produkt schieden sich sofort feste Theile aus, die durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Krystallisiren aus Alkohol eine geringe Menge von Krystallen lieferten. Dieselben stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen mit Chrysen überein. Sie sind in Alkohol, Benzol sehr schwer löslich und schmelzen etwa bei 245° . Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, lieferten sie ein gelblich rothes Chinon, welches sich mit der für Chrysochinon charakteristisch blauen Farbe in Schwefelsäure löst.

Nach dieser Synthese dürfen wir wohl obige Formel als unseren augenblicklichen Kenntnissen über Chrysen am besten entsprechend hinstellen. Weiter aufgelöst, lässt sie das Chrysen als aus 4 Benzolkernen bestehend erscheinen; doch weicht die Formel etwas von der ab, die früher Liebermann aufgestellt hat.

Der aus Chrysochinon entstehende Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, ist hiernach als Phenylnaphtalin aufzufassen. Wir werden versuchen, ihn direct aus Naphtalin und Benzol zu erhalten.

Um noch weitere Beweise für die Analogie von Chrysen und Phenanthren zu finden, haben wir Chrysochinon mit wässriger alkoholischer Kalilauge behandelt und vorläufig constatirt, dass sich hierbei ähnlich wie beim Phenanthrenchinon Säuren bilden.

266. C. Graebe u. H. Bungener: Ueber eine neue Synthese des Desoxybenzoins.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Um die in der vorhergehenden Mittheilung angegebene Synthese des Chrysens ausführen zu können, war es nothwendig, das Chlorid der Phenylessigsäure darzustellen. Als wir versuchten, es in gewöhnlicher Weise durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Säure und nachherige Destillation zu erhalten, trat hierbei fast vollständige Zersetzung ein und wurde nur äusserst wenig Chlorid erhalten. Wir fanden dann beim Nachschlagen der betreffenden Literatur, dass Popoff¹⁾ schon dieselbe Thatsache beobachtet hat und dass bei Anwendung des gebräuchlichen Verfahrens, das Chlorid zu destilliren, er im Maximum nur 10 pCt. Ausbeute erhalten hat.

Da nun die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor den Eindruck einer glatten Reaction macht, so erschien es uns wahrscheinlich, dass man doch zu guten Ausbeuten gelange, wenn man die Destillation des Chlorids umgehe. Gleiche Moleküle Fünffachchlorphosphor und Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte V, 500.