

$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ , 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  $245^{\circ}$ . 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 Popoff<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 500.

essigsäure wurden zusammengemischt, die Reaction trat sofort unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde dann, um das Phosphorxychlorid zu verjagen, auf 110—120° erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überdestillirte. Es blieb das Chlorid kaum gefärbt zurück. Um nun zu prüfen, ob dasselbe hinreichend rein sei, um es zu Synthesen nach der Methode von Friedel und Crafts verwenden zu können, versuchten wir zuerst die Einwirkung desselben auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die HH. Friedel und Crafts hatten sich freundlichst damit einverstanden erklärt, dass wir ihre schöne, synthetische Methode in Betreff des Chlorids der Phenylessigsäure verfolgen wollen.

Das Chlorid, welches wir, wie oben beschrieben, dargestellt hatten, wurde mit einem Ueberschuss von Benzol vermischt und in das Gemenge so lange Aluminiumchlorid eingetragen, als sich noch Reaction zeigte. Die erhaltene, dunkle Flüssigkeit wurde mit Wasser gemengt, mit verdünnter Kalilauge gewaschen und das ungelöst gebliebene destillirt. Der durch Krystallisation gereinigte Körper schmolz bei 57° und stimmt in seinen Eigenschaften mit Desoxybenzoin überein. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel dieser Verbindung entsprechen. Es war also nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl + C_6H_6 = C_6H_5CH_2CO C_6H_5 + HCl$$

Desoxybenzoin entstanden und stimmt dies Resultat mit der Synthese von Radziszewsky, der Desoxybenzoin durch Destillation von phenylessigsaurem und benzoësaurem Kalk erhielt, überein.

Die HH. Friedel und Crafts theilen uns mit, dass sie gleichzeitig die Synthese des Desoxybenzoins versucht hatten, indem sie Chloracetylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid behandelten. Sie haben aber hierbei das gechlorte Acetophenon  $C_6H_5COCH_2Cl$  erhalten.

Da die Ausbeute an Desoxybenzoin eine ziemlich gute ist, so beabsichtigen wir, die Reaction auf die Homologen des Benzols auszu dehnen.

Obiges Resultat veranlasste uns, ferner zu versuchen, ob es nicht möglich sei in ähnlicher Weise, nach der Gleichung,

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot COCl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot S_6H_5 + HCl$$

Benzil oder einen dem Benzil isomeren Körper aus der Phenylglyoxylsäure von Claisen zu erhalten. Indem wir genau wie bei der Phenylessigsäure verfahren, erhielten wir ein Gemenge eines festen Körpers mit flüssigen Produkten. Der feste Körper schmolz aber bei 96°, also etwas höher wie Benzil (91°) und gab nicht die charakteristische Benzilreaction mit alkoholischer Kalilauge. Die Analyse zeigte, dass der Körper sauerstofffrei ist. Wir werden später auf diese Reaction zurückkommen.

Genf, 25. Mai 1879.