

Die ausgeschiedenen Krystalle waren identisch mit 5.7-Dioxy-flavanon-tetracetylglucosid.

8) 5.7-Dioxy-flavanon-7-glucosid.

Bei der Verseifung des Tetracetylglucosids wurde die Aufarbeitung wie bei 2) vorgenommen. Umlösen aus Alkohol ergab reines Glucosid vom Schmp. 134—135° (Zers.). Das Glucosid löst sich schwer in Chloroform, Essigester und Alkohol und gibt bei Reduktion mit Magnesium und Salzsäure Gelbfärbung. Die Krystalle enthielten sehr fest gebundenes Krystallwasser.

$[\alpha]_D^{14.5}$: -36.0° ($l = 1$, $c = 2.64$, α : -0.95° in Chloroform).

3.869 mg Sbst.: 8.21 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 57.80, H 5.50. Gef. C 57.87, H 5.81.

147. Hans Beyer: Über polycyclische Systeme, I. Mittel.: Die Kondensation des Chrysens mit Bernsteinsäure-anhydrid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. März 1938.)

Die erste Beobachtung über das Verhalten des Chrysens gegen Aluminiumchlorid geht auf C. Liebermann und M. Zsuffa¹⁾ zurück, die aus Chrysen und Oxalylchlorid eine Chrysen-carbonsäure gewannen, die erst im Jahre 1935 im Franz. Pat. 793893²⁾ aus 2-Brom-chrysen über das Nitril erneut dargestellt und somit als Chrysen-carbonsäure-(2) vom Schmp. 314° (L. u. Z. 303°) erkannt wurde. Die Friedel-Craftssche Reaktion des Chrysens ist dann lange Zeit nicht untersucht worden. Erst im Jahre 1936 haben K. Funke und Mitarbeiter³⁾ das Chrysen mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und dabei gefunden, daß die Stellen 2 und 8 im Chrysenmolekül am reaktionsfähigsten sind. Nur im Falle des Acetylchlorids konnten sie neben dem 2-Acetyl-chrysen vom Schmp. 144° noch ein 1-Acetyl-chrysen vom Schmp. 254° isolieren.

Über die Friedel-Craftssche Reaktion des Chrysens mit Säureanhydriden oder Lactonen, deren nähere Untersuchung ich beabsichtige, lag bisher nur eine kurze Patentschrift (Schweiz. Pat. 179440⁴⁾) vor, die sich mit der Kondensation des Chrysens mit Phthalsäureanhydrid in Tetrachloräthan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid befaßt. Hierbei wurde eine Chrysenoyl-*o*-benzoesäure vom Schmp. 210—213° erhalten, die zur Herstellung von Farbstoffen und deren Zwischenprodukten verwendbar ist. Charakteristisch für diese Säure ist ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, sie löst sich mit rotbrauner Farbe, die rasch über Violett in ein leuchtendes Blau übergeht. Über die Lage des Säurerestes im Chrysenmolekül wurde keine Aussage gemacht. Kürzlich hat nun die I.-G. Farbenindustrie A.-G. im Deutsch. Reichs-Pat. 652912⁵⁾ über die Herstellung von Keto-derivaten des Chrysens berichtet und hierbei ebenfalls die Stellung 2 bzw. 8 im Chrysen skelett als Haftstelle der Substituenten gekennzeichnet. Während Chrysen selbst nur 2-Derivate lieferte, konnten aus 2-Chlor-, 2-Brom-, 2-Amino

¹⁾ B. 44, 207 [1911].

²⁾ C. 1936 I, 4075.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 144, 242, 265 [1936]; 145, 309 [1936]; 146, 151 [1936].

⁴⁾ C. 1936 I, 2637.

⁵⁾ C. 1938 I, 2064.

und 2-Oxy-chrysen die entsprechenden 8-Derivate dargestellt werden. Daraus folgt eindeutig, daß allgemein die Stellen 2 und 8 im Chrysen bei Umsetzungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid am empfindlichsten sind.

Die Tatsache, daß das Chrysen erst jetzt der Aluminiumchloridsynthese unterworfen wird, ist wohl darauf zurückzuführen, daß man hier keine einheitlichen Produkte erwartete, da theoretisch sechs verschiedene Monoderivate möglich sind. Es war daher von Interesse, diese Reaktionen einmal unter Variation der Bedingungen genauer zu untersuchen. Dabei stellte sich bald heraus, daß die Verwendung des Lösungsmittels und die Reaktionstemperatur von besonderer Bedeutung sind. Zunächst kondensierte ich 1 Mol. Chrysen und 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von 2 Mol. Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur in Benzol als Verdünnungsmittel, das entspricht den Bedingungen, die bereits früher von G. Kränzlein⁶⁾ empfohlen und auch in obigem I.-G.-Patent angewendet wurden. Nach Zersetzung des rotbraunen Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure und Vertreiben des Benzols konnten aus dem krystallinen Rückstand durch Behandlung mit überschüssiger heißer Natronlauge die sauren Anteile vom unveränderten Chrysen abgetrennt werden. Eine Verknüpfung zweier Chrysenmoleküle durch Aluminiumchlorid in Benzol, wie sie im Franz. Pat. 795447⁷⁾ beschrieben wird, scheint demnach bei Anwesenheit von Säureanhydriden nicht einzutreten. Aus der alkalischen Lösung schied sich in der Kälte ein gut krystallisiertes Natriumsalz ab, aus dem mittels Salzsäure die farblose β -[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure (I), $C_{22}H_{16}O_3$, gewonnen wurde. Die Ausbeute an reiner Säure betrug, bezogen auf angewandtes Chrysen, etwa 30—35%, sie konnte aber durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 30—40° auf 50—55% gesteigert werden. Arbeitet man dagegen bei höherer Temperatur, etwa 70—80°, so entstehen mehr harzige Produkte, die sowohl die Menge als auch die Reinheit der Säure wesentlich herabsetzen und ihre Isolierung außerordentlich erschweren. Überhaupt deutet das aus der Mutterlauge des Natriumsalzes erhaltene, völlig unscharf schmelzende Säuregemisch darauf hin, daß die Umsetzung keineswegs eindeutig verläuft. Über den Einfluß des Verdünnungsmittels wird weiter unten berichtet.

Aus der Säure I ließen sich die gut krystallisierenden Methyl- und Äthylester darstellen, die im Gegensatz zur Säure im Hochvakuum sublimierbar waren. Durch Reduktion nach Clemmensen konnten aus der Säure bzw. ihrem Methylester die γ -[Chrysenyl-(2)]-buttersäure (II), $C_{22}H_{18}O_2$, in guter Ausbeute erhalten werden. Dieselbe Säure wurde aus dem Semicarbazon der Säure I mit Natriumäthylat nach Wolff-Kishner gewonnen.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf γ -[Chrysenyl-(2)]-buttersäure in Benzol gelangte man zu dem entsprechenden Säurechlorid, das mittels Aluminiumchlorids in Nitrobenzol unter Ringschluß in das schwach gelbliche, krystallisierte 1'-Keto-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-1.2-benzochrysen (III), $C_{22}H_{16}O$, überging. Da es bisher nicht möglich war, aus diesem Keton das Semicarbazon, Oxim oder *p*-Nitrophenylhydrazon darzustellen, muß man den Schluß ziehen, daß die Stellung 1' in bezug auf neue Substituenten sterisch behindert ist, eine Erscheinung, die auch bei der später zu besprechenden β -[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure beobachtet wurde. Durch Reduktion

⁶⁾ „Aluminiumchlorid in der organ. Chemie“, S. 54 [1932].

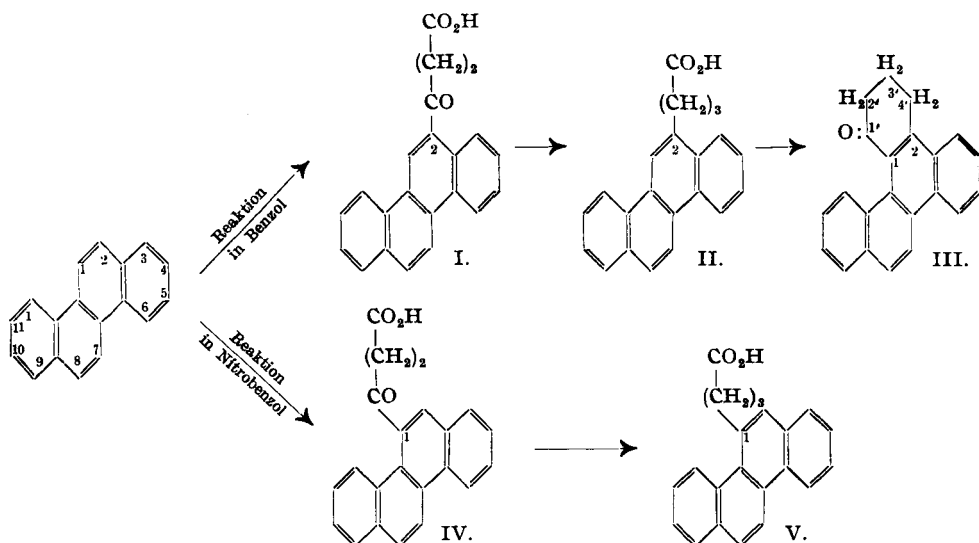
⁷⁾ C. 1936 II, 4051.

mit Zinkamalgam ging das Keton bei einem Versuch in das 1'-Oxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-1.2-benzo-chrysen, $C_{22}H_{18}O$, über. Auch hier ist die Acetylierung offenbar durch sterische Hinderung erschwert.

Nach Vorliegen neuen Materials wird es eine der nächsten Aufgaben sein, das Keton III zum 1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-1.2-benzo-chrysen zu reduzieren und dieses durch Dehydrierung in das 1.2-Benzochrysen überzuführen, um auf diese Weise auch die vom Chrysen sich ableitenden polycyclischen Kohlenwasserstoffe der Prüfung auf carcinogene Wirksamkeit zugänglich zu machen.

Zum Schluß will ich kurz auf die Friedel-Craftssche Reaktion des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid in Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei Zimmertemperatur eingehen, die im Gegensatz zu der obigen Umsetzung in Benzol neben harzigen Produkten zu einer gut kristallisierten Säure geführt hat, die ich vorläufig als β -[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure (IV), $C_{22}H_{16}O_3$, auffassen möchte. Diese Säure und ihr Methylester schmelzen wesentlich höher als die entsprechenden isomeren β -[Chrysenoyl-(2)]-Verbindungen, eine Tatsache, die mit den Erfahrungen bei den ähnlich gebauten β -[Naphthoyl-(1)]- und β -[Naphthoyl-(2)]-propionsäuren von R. D. Haworth⁸⁾ in Einklang steht. Die Säure IV ist meist schwach gelblich, sie kann aber durch Reinigung über den Methylester völlig farblos erhalten werden. Bisher konnte im Gegensatz zu der isomeren β -[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure aus dieser 1-Säure kein Semicarbazon dargestellt werden, eine Erscheinung, die bereits besprochen wurde.

Durch Clemmensen-Reduktion ließ sich die β -[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure in die γ -[Chrysenyl-(1)]-buttersäure (V), $C_{22}H_{18}O_2$, überführen.



Während das Chrysen gegenüber Oxydationsmitteln bekanntlich phenanthrenartig reagiert, ähnelt es in seinem Verhalten bei den Friedel-

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1125.

Craftsschen Synthesen mehr dem Naphthalin. Man kann daraus schließen, daß im Chrysenkelett neben den empfindlichsten Stellen 2 und 8 unter bestimmten Bedingungen auch die Stellen 1 und 7 vorwiegend in Reaktion treten müßten. Eine dieser Bedingungen scheint das Arbeiten in Nitrobenzol als Verdünnungsmittel zu sein. Wenigstens gelingt es bei der Kondensation des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid, wenn man von den vielen möglichen untergeordneten Nebenreaktionen absieht, je nach den angegebenen Bedingungen den Ablauf der Reaktion so zu lenken, daß überwiegend entweder die β -[Chrysenoyl-(2)]- oder die β -[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure etwa in gleicher Menge entsteht. Ob der oben skizzierte Reaktionsmechanismus beim Chrysen allgemein gültig ist, kann erst die Untersuchung weiterer Beispiele, die ich in Angriff genommen habe, ergeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Chrysen in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

22.8 g Chrysen ($1/10$ Mol) und 10 g Bernsteinsäureanhydrid ($1/10$ Mol) wurden in 400 ccm Benzol suspendiert und unter Rühren mit 26.7 g $AlCl_3$ ($2/10$ Mol) versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch allmählich rotbraun färbte. Man rührte etwa 5 Stdn. bei 35—40°, ließ über Nacht stehen und zersetzte die Lösung, aus der sich ein dunkelbraunes Harz abgeschieden hatte, mit 300 ccm Eiswasser und 50 ccm 12-n. HCl. Hierbei schlug die Farbe nach Hellgelb um. Nach dem Vertreiben des Benzols mit Wasserdampf blieb ein krystalliner gelblicher Rest, der sofort aus der noch heißen Lösung abgesaugt wurde. Ausb.: 30—32 g. Aus dem Filtrat wurden zuweilen 0.3—1 g β -Benzoyl-propionsäure vom Schmp. 116—118° erhalten.

Der fein gepulverte gelbliche Rest wurde auf dem Wasserbade mit 200 ccm $1/2$ -n NaOH behandelt und das unlösliche Chrysen (etwa 10 g) abgetrennt. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte feine Nadeln ab, die sich bei längerem Stehenlassen bei 0° anreicherten. Das ausgeschiedene Natriumsalz gab, in Wasser suspendiert, beim Ansäuern mit verd. Salzsäure (kongosauer) etwa 10 g gut krystallisierende β -[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure, die nach dem Umlösen aus heißem Eisessig (1:10) farblose Büschel von prismatischen Nadeln und längliche 6-seitige Blättchen vom Schmp. 192—193° bildete. Nach weiterer Umkrystallisation aus absol. Alkohol (1:25) und Auskochen mit Benzol stieg der Schmp. auf 197—198° (unter Grünfärbung).

Die Säure ist in Aceton ziemlich löslich, ebenso in heißen Alkoholen (Prismen), Eisessig und Essigäther, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser. Reaktion gegen Lackmus sauer, löslich in 2-n. Ammoniak. Aus Methanol-Ligroin oder Aceton-Benzin kommt sie in glänzenden Nadelbüscheln heraus. In konz. H_2SO_4 löst sich die Säure mit charakteristischer karminroter Farbe. Bei Sublimation im Hochvakuum tritt ebenfalls Rotfärbung unter gleichzeitiger Zersetzung ein.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platindioxyd als Katalysator fand keine H_2 -Aufnahme statt.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 80.49,

H 4.88,

Mol.-Gew. 328.

Gef. „ 79.96 (M), 80.26 (HM), „ 4.94 (M), 4.99 (HM),

„ 315 (nach Rast).

Aus dem bräunlichen Filtrat des Natriumsalzes konnte durch Ansäuern mit verd. HCl ein gelbbrauner, z. Tl. krystalliner Niederschlag erhalten werden (4—6 g), der in Eisessig ziemlich löslich war. Die aus Eisessig isolierten Krystalle stellten ein unscharf schmelzendes Säuregemisch dar, aus dem nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nur geringe Mengen der Säure I rein gewonnen werden konnten. Bei der Veresterung dieses Säuregemisches mit Methanol-Salzsäure schied sich sehr viel rotbraunes Harz ab, aus der Lösung ließ sich nur der nachfolgende Methylester der obigen Säure isolieren.

Nimmt man die eingangs erwähnte Friedel-Craftssche Reaktion bei Zimmertemperatur vor, so ist die Ausbeute an Säure I geringer (6—7 g), dafür entsteht mehr β -Benzoyl-propionsäure (6—7 g). Läßt man dagegen die Kondensation bei 60—80° verlaufen, so verringert sich die Ausbeute sehr erheblich, statt dessen tritt weitgehende Verharzung ein.

Methylester: 1 g Säure I wird in 50 ccm 10-proz. Methanol-HCl 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein Teil des Esters bereits ausfällt. Die Lösung wird im Vak. verdampft und der zurückbleibende krystalline Rest in siedendem Methanol (1:150) gelöst. Der Ester bildet farblose 4-seitige z. Tl. schief abgeschnittene Blättchen, die bei 135—136° schmelzen. Er ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, schwer in Äther und Ligroin. Reaktion gegen Lackmus neutral. Mit konz. Schwefelsäure tritt ebenfalls Rotfärbung auf. Nach Sublimation bei 200°/0.05 mm blieb der Schmp. unverändert. Durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Lauge erhielt man Säure I vom Schmp. 195—196° zurück.

$C_{23}H_{18}O_3$ (342). Kein Verlust bei 100°/15 mm.
Ber. C 80.70, H 5.26, $(OCH_3)_1$ 9.06.
Gef. „ 80.63, „ 5.31 (M), „ 8.78.

Äthylester: Darstellung wie Methylester. Er bildet aus absol. Alkohol spitzige und rechtwinklige Blättchen, die bei 105—106° schmelzen, klar bei 107°.

$C_{24}H_{20}O_3$ (356). Kein Verlust bei 100°/15 mm.
Ber. C 80.90, H 5.62, $(OC_2H_5)_1$ 12.64.
Gef. „ 80.54, „ 5.65 (M), „ 12.85.

Semicarbazon: 0.33 g Säure (1 MM) wurden in 20 ccm Alkohol mit 0.15 g geschmolzenem Natriumacetat und 0.15 g Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei bereits Abscheidung des in Alkohol ziemlich schwer löslichen Semicarbazons erfolgte. Man ließ bei 0° stehen und saugte den Niederschlag ab. Ausb.: 0.35 g. Das Semicarbazon bildet dichte Lanzettenbüschel, aus 70-proz. Essigsäure kamen bei längerem Stehenlassen rhombische Blättchen, die bei 237—239° unter Aufschäumen und Braunfärbung schmolzen. Löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in den Alkoholen, Aceton, Benzol, Äther und Wasser.

$C_{23}H_{19}O_3N_3$ (385). Ber. C 71.69, H 4.93, N 10.91.
Gef. „ 71.30, „ 5.07 (M), „ 10.53 (M).

γ -[Chrysenyl-(2)]-buttersäure (II).

5 g Säure I werden in 100 ccm Eisessig und 50 ccm konz. Salzsäure suspendiert und mit 30 g Zinkamalgam 48 Stdn. in gelindem Sieden gehalten, nach 24 Stdn. hatte man die Lösung erneut mit HCl gesättigt. Nach Zugabe von 50 ccm Eisessig war die ausgeschiedene Säure fast völlig gelöst. Nach Abtrennung des ungelösten Zinks kamen aus der Lösung beim Erkalten

farblose Lanzette und spitzige Blättchen, die bei 206—207° ohne Grünfärbung schmolzen. Nach Umkrystallisation aus heißem Eisessig oder absol. Alkohol stieg der Schmp. auf 208—209°. Mischprobe mit Ausgangssäure: 182—183°, Reaktion gegen Lackmus sauer. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Keine Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 84.07, H 5.73, Mol.-Gew. 314.

Gef. „ 83.31, 83.70, „ 5.72, 5.71 (M), „ 306 (nach Rast).

Die zweite Probe wurde im Hochvakuum bei 230—240°/0.1 mm sublimiert. Dieselbe Säure erhielt man aus obigem Semicarbazon nach Wolff-Kishner, Lanzettenbüschel und 4-seitige Blättchen aus Alkohol, Schmp. 205—207°, Mischprobe mit Säure nach Clemmensen: 207—208°.

Methylester: Darstellung wie üblich. Aus Methanol kamen glänzende breite Blättchen, die bei 125—126° schmelzen, klar bei 127°. Durch Sublimation im Hochvakuum erhält man sehr schöne Nadeln und Spieße.

$C_{23}H_{20}O_2$ (328). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 84.15, H 6.09, $(OCH_3)_1$ 9.45.

Gef. „ 83.90, „ 6.12 (M), „ 9.26.

Ringschluß

zum 1'-Keto-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-1.2-benzo-chrysen (III).

3.14 g Säure II ($\frac{1}{100}$ Mol) wurden mit 2.2 g Phosphorpentachlorid in 30 ccm Benzol 1 Stde. bei 70—80° gehalten, wobei die Säure in Lösung ging. Nach dem Abdampfen des Benzols und des Phosphoroxychlorids im Vak. nahm man den dunkelgrünen Rest in einer Lösung von 1.5 g Aluminiumchlorid (1.1 Mol) in 30 ccm Nitrobenzol auf. Hierbei färbte sich die Lösung tief rotbraun. Nach 36 Stdn. goß man sie in 100 ccm Eiswasser und 10 ccm konz. Salzsäure und trieb das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Die ausgeschiedenen graubraunen Massen werden zerdrückt und nacheinander mit siedendem Äther und heißer *n*-Natronlauge ausgekocht. Der unlösliche Rest (etwa 2.2 g) gab beim Umlösen aus siedendem Eisessig gelbliche zugespitzte Prismenbüschel, die nach erneuter Umkrystallisation aus Alkohol längliche 6-seitige Blättchen bildeten und bei 218—219° schmolzen. In Aceton und Benzol ist das Keton ziemlich schwer löslich, unlöslich in Petroläther und Wasser. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 220—230°/0.1 mm und Umlösen aus Benzol stieg der Schmp. auf 220—221°, es waren schwach gelbliche glänzende Prismen. Mit konz. Schwefelsäure trat eine hellrote Färbung auf.

$C_{22}H_{16}O$ (296). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 89.19, H 5.40. Gef. C 89.28, H 5.40 (M).

Die Versuche, das Semicarbazon, Oxim oder *p*-Nitrophenyllhydrazon des Ketons darzustellen, waren bisher ergebnislos, es wurde stets der Ausgangsstoff fast quantitativ zurückgewonnen.

Reduktion des Ketons nach Clemmensen.

2 g Keton wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g amalgamierter Zinkwolle unter allmählicher Zugabe von 40 ccm 12-*n*. HCl 20 Stdn. in gelindem Sieden erhalten. Alsdann goß man die Lösung in 100 ccm Eiswasser, wobei ein farbloser flockiger Niederschlag erhalten wurde. Aus Benzol-

Ligroin kamen erst dunkle Flocken, beim Stehenlassen schieden sich derbe keilförmige Krystalle ab, die bei 178—180° schmolzen. Der Stoff ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Äther, weniger in den Alkoholen, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 200—210°/0.1 mm und Umlösen aus heißem Alkohol traten farblose, nicht fluoreszierende schief abgeschnittene Prismenbüschel auf, die bei 181—182° schmolzen.

Mit konz. Schwefelsäure trat eine rosarote Färbung auf. Nach der Analyse war es 1'-Oxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-1.2-benzochrysen.

C₂₂H₁₈O (298). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 88.59, H 6.04. Gef. C 88.73, H 5.94 (M).

Beim Acetylierungsversuch mit Acetanhydrid wurde der Ausgangsstoff fast quantitativ zurückgewonnen.

Nach 14-stdg. Erhitzen der Oxyverbindung (0.5 g) mit der gleichen Menge Selen auf 230—240° konnte aus dem Reaktionsgemisch nur eine geringe Menge (etwa 20 mg) an reiner γ -[Chrysenyl-(2)]-buttersäure isoliert werden. Schmp. und Mischprobe: 207—208°.

Friedel-Craftssche Reaktion des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid in Nitrobenzol.

22.8 g Chrysen ($\frac{1}{10}$ Mol) und 10 g Bernsteinsäureanhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden in 200 ccm Nitrobenzol feinst suspendiert und unter Rühren eine Lösung von 26.7 g Aluminiumchlorid ($\frac{2}{10}$ Mol) in 150 ccm Nitrobenzol bei Zimmertemperatur hinzugefügt, wobei die Lösung tief rotbraun wurde. Man rührte 6 Stdn. bei 20° und ließ dann über Nacht stehen. Die klare dunkelbraune Lösung wurde mit 200 ccm Eiswasser und 50 ccm konz. Salzsäure versetzt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf vertrieben und der dunkelgraue Rest abgesaugt. Durch Auskochen mit 100 ccm Äther ließen sich die rotbraunen harzigen Verunreinigungen zum Teil entfernen.

Den grauen Rückstand (23 g) behandelte man mit 200 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge in der Wärme, wobei ein großer Teil in Lösung ging, der graubraune Rest (etwa 9—10 g) wurde nicht weiter untersucht. Aus der alkalischen Lösung schieden sich in der Kälte nur geringe Mengen eines schleimigen Niederschlages ab. Nach Filtration säuerte man die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure an (kongosauer) und erhielt einen z. Tl. krystallinen Niederschlag. Das trockne Rohprodukt (12 g) wurde erneut durch Extraktion mit siedendem Äther von braunroten harzigen Verunreinigungen befreit. Durch wiederholtes Auskochen des in Äther unlöslichen Restes mit je 150 ccm Benzol erhielt man aus der Benzol-Lösung bräunliche krystalline Fraktionen, die dann aus Eisessig, Alkohol oder Benzol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Man gelangte auf diese Weise zu der einheitlichen, bräunlichen, in Blättchen krystallisierenden β -[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure (IV) vom Schmp. 221—223°.

Sie ist in den Alkoholen und in Eisessig in der Wärme löslich, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. Aus Aceton-Benzin kamen fast farblose Prismen und Nadeln. Die zuweilen auftretende blauviolette Fluoreszenz ist offenbar auf eine minimale Verunreinigung zurückzuführen. Reaktion gegen Lackmus sauer, mit konz. Schwefelsäure tritt ebenfalls die charakte-

ristische Rotfärbung auf. Am reinsten wurde die Säure durch alkalische Verseifung des nachfolgenden Methylesters erhalten.

Mischprobe mit der isomeren β -[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure: 165—168°, vorher gesintert bei 160°.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 80.49, H 4.88. Gef. C 80.51, H 4.84 (M).

Bei dem Versuch, das Semicarbazon der Säure IV darzustellen, wurde die Ausgangssäure zurückgewonnen.

Methylester: Darstellung wie oben. Er kristallisiert aus viel Methanol in farblosen glänzenden schief abgeschnittenen Blättchen, die bei 147—148° schmelzen. Nach Sublimation im Hochvakuum stieg der Schmp. auf 148—149°. Der Ester löst sich in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. Mischprobe mit Methylester der Säure I: 115—116°.

$C_{23}H_{18}O_3$ (342). Ber. C 80.70, H 5.26, $(OCH_3)_1$ 9.06, Mol.-Gew. 342.

Gef. „ 80.55, „ 5.26 (M), „ 9.00, „ 350 (nach Rast).

γ -[Chrysenyl-(1)]-buttersäure (V).

1 g Säure IV wurde in der oben beschriebenen Weise nach Clemmensen reduziert. Die so erhaltene γ -[Chrysenyl-(1)]-buttersäure bildet aus Eisessig kleine 3- und 4-seitige Blättchen, die in Benzol und Äther ziemlich schwer löslich sind. Aus heißem Alkohol sowie aus Aceton-Benzin kam die Säure in Form glänzender 6-seitiger Blättchen heraus. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 200—220°/0.1 mm und Umlösen aus Alkohol schmilzt die Säure bei 213—214°. Die Mischprobe mit der isomeren γ -[Chrysenyl-(2)]-buttersäure sinterte bei 180° und schmolz. bei 185—188°.

Auch diese Säure gibt keine Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314). Kein Verlust bei 100°/15 mm.

Ber. C 84.07, H 5.73, Mol.-Gew. 314.

Gef. „ 83.75, „ 5.73 (M), „ 328, 333 (nach Rast).

Methylester: Darstellung wie üblich. Der Methylester der Säure V bildet aus Methanol glänzende spitzige Blättchen, die nach Sublimation im Hochvakuum bei 100—101° schmelzen. Mischprobe mit dem isomeren Ester der Säure II: 85—88°. Mit konz. Schwefelsäure trat keine Rotfärbung, sondern eine schwach violette Farbe auf.

$C_{23}H_{20}O_2$ (328). Kein Verlust bei 50—60°/15 mm.

Ber. C 84.15, H 6.09, $(OCH_3)_1$ 9.45. Gef. C 83.79, H 6.23 (M), $(OCH_3)_1$ 9.21.

Berichtigung.

Jahrg. 71 [1938], Heft 3, S. 604, Anm. 1 lies „[1924]“ statt „[1929]“; S. 608, Tafel II, Nr. 8 lies „ $C_7H_7N^{II}N_2N\frac{2}{3}$ “ statt „ $C_6H_7N^{II}N_2N\frac{2}{3}$ “; S. 609, Tabellenkopf lies „ ϵM_α | ϵM_D | $\epsilon(M_\beta - M_\alpha)$ | $\epsilon(M_\gamma - M_\alpha)$ “ statt „ ϵM_α | ϵM_D | $\epsilon(M_\beta - M_\alpha)$ | $\epsilon(M_\gamma - M_\alpha)$ “; S. 612, Tabellenkopf lies „ ϵM_α | ϵM_D “ statt „ ϵM_α | ϵM_D “.