

Eine neue Synthese des Chrysens

von

Richard Weitzenböck und Hans Lieb.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1912.)

I.

Unsere Kenntnisse über die Struktur des von Laurent¹ im Steinkohlenteer aufgefundenen Chrysens verdanken wir den Forschungen von Graebe, Liebermann, Bamberger und deren Mitarbeitern.²

Wenn nun auch aus diesen Untersuchungen die dem Kohlenwasserstoff zugeteilte Strukturformel mit Sicherheit gefolgert werden kann, so mochte es dennoch wünschenswert erscheinen, sie auch durch eine Synthese zu stützen, welche durchsichtiger verläuft als die bisher bekannten, bei denen das Chrysengerüst durch Einwirkung der Glühhitze auf Phenyl-naphtyläthan,³ Inden⁴ oder auf ein Gemenge von Naphtalin und Cumaron⁴ zusammengeschweißt wird.⁵

¹ Ann. chim. phys. [2], 66, 136 (1837).

² Graebe und Liebermann, B., 3, 152 (1870). — Liebermann, A., 158, 309 (1871). — Graebe, B., 6, 66 (1873); 7, 782 (1874); 27, 952 (1894); 29, 826 (1896); 33, 680 (1900). — Graebe und Bungener, B., 12, 1078 (1879). — Graebe und Hönigsberger, A., 311, 257 (1900). — Graebe und Gnehm, B., 35, 2744 (1902). — Bamberger und Kranzfeld, B., 18, 1931 (1885). — Bamberger und Burgdorff, B., 23, 2433 (1890). — Bamberger und Chattaway, B., 26, 1745 (1893).

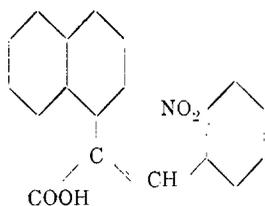
³ Graebe und Bungener, B., 12, 1078 (1879).

⁴ Krämer und Spilker, B., 23, 84 (1890). — Spilker, B., 26, 1544 (1893).

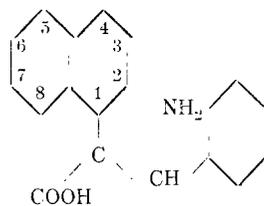
⁵ Als wir unsere Arbeit lange begonnen hatten, erschien eine Abhandlung von E. Beschke (A., 384, 143 [1911]), welche eine glatte Synthese des

Unser Gedanke war, die von Pschorr¹ und seinen Mitarbeitern zum Aufbau des Phenanthrens und seiner Abkömmlinge verwendete Methode in die Naphtalinreihe zu übertragen, und es ist uns gelungen, auf diesem Wege Chrysen zu erhalten.

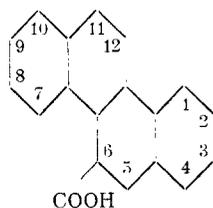
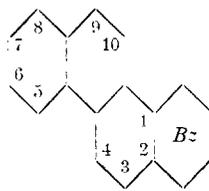
Kondensiert man nämlich das Natriumsalz der 1-Naphtyl-essigsäure mit *o*-Nitrobenzaldehyd unter Verwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendem Mittel, so erhält man das Natriumsalz der α -1-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure (Formel I), welche durch Reduktion in die entsprechende Aminoverbindung übergeht (II). Wird diese diazotiert und die Diazoniumsulfatlösung mit Kupferpulver geschüttelt, so schließt sich unter Austritt des Wasserstoffatoms an der Stelle 2 des Naphtalin-kernes und Abstoßung des Stickstoffes sowie des Schwefelsäurerestes ein neuer Kohlenstoffsechsring und es entsteht die Chrysen-6-carbonsäure (III), welche dann beim Destillieren unter Verlust von Kohlendioxyd in den Stammkohlenwasserstoff (IV) übergeht.



I.



II.

III.²

IV.

5, 11-Dioxychrysens brachte: doch ist der von Beschke eingeschlagene Weg von dem unseren völlig verschieden.

¹ B., 29, 496 (1896).

² Bezifferung: Graebe und Hönigsberger. A., 311, 257 (1900).

Liebermann und Zsuffa¹ haben vor einiger Zeit durch Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Chrysen eine Chrysen-carbonsäure vom Schmelzpunkt 303° erhalten. Berücksichtigt man die Tatsache, daß Chrysen von Oxydationsmitteln an den Stellen 5 und 6 angegriffen wird, so ist wohl die Annahme gerechtfertigt, daß auch die Reaktion nach Friedel und Crafts an diesen bevorzugten Stellen einsetzt, daß also die Säure vom Schmelzpunkt 303° das Carboxyl an Stelle 5 oder 6 trägt. Nun schmilzt die von uns aus α -1-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure erhaltene Chrysen-carbonsäure, deren Carboxyl an Stelle 6 steht, bei 222 bis 223°, ist also von derjenigen von Liebermann und Zsuffa verschieden; es bleibt somit für diese die Formel einer Chrysen-5-carbonsäure als die wahrscheinlichste übrig.

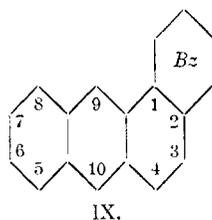
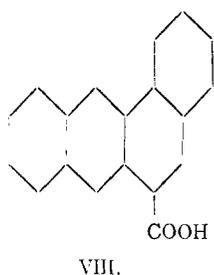
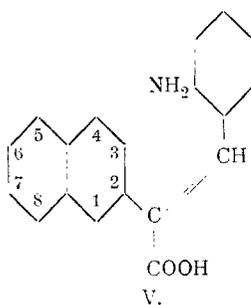
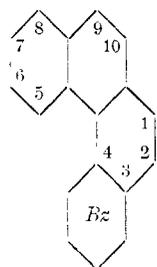
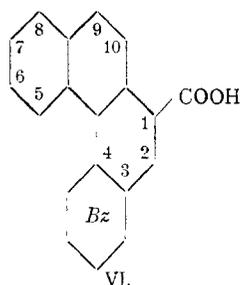
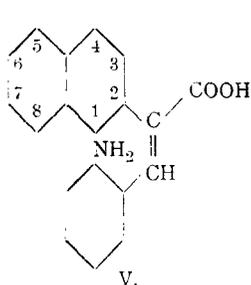
II.

Es war nun von Interesse, den angedeuteten Reaktionsverlauf, der von der 1-Naphtylelessigsäure zum Chrysen geführt hat, auch von der 2-Naphtylelessigsäure aus zu verfolgen. Das Diazoniumsulfat der aus α -2-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure (entstanden aus 2-naphtylelessigsäurem Natrium, *o*-Nitrobenzaldehyd und Essigsäureanhydrid) durch Reduktion erhaltenen Aminosäure (V) kann sich beim Schütteln mit Kupferpulver in zweierlei Richtung zersetzen: einmal, indem der Schluß des neuen Ringes an der Stelle 1 des Naphtalinkernes erfolgt; in diesem Falle entsteht die Säure VI und aus dieser durch Kohlendioxidverlust der Kohlenwasserstoff VII (3, 4-Benzphenanthren).²

Es könnte aber der neue Ringschluß auch unter Mitwirkung der Stelle 3 des Naphtalinkernes erfolgen; in diesem Falle müßte die Säure VIII und aus dieser der schon bekannte Kohlenwasserstoff IX (1, 2-Benzanthracen, Naphtanthracen nach Graebe) entstehen.

¹ B., 44, 207 (1911).

² Zur Benennung siehe R. Scholl, B., 44, 1662 (1911).



Da nun die α -Stellungen im Naphtalin im allgemeinen Reaktionen leichter zugänglich sind als die β -Stellungen, so war zu erwarten, daß der Reaktionsverlauf sich im Sinne der ersten Möglichkeit vollziehen, daß also der Kohlenwasserstoff VII entstehen werde.

Wir haben nun tatsächlich — allerdings in sehr schlechter Ausbeute — eine bei 243° schmelzende Säure und aus dieser einen in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 160° krystallisierenden Kohlenwasserstoff erhalten; leider reichte die geringe Menge, die wir von den beiden Körpern erhielten, nicht zu einer Analyse aus. Es ist aber wohl die Annahme zulässig,

daß die α -2-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure in derselben Weise reagiert hat wie die entsprechende 1-Verbindung; wenigstens waren keine gegenteiligen Anzeichen zu beobachten.

Da nun der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff mit dem bekannten, als Naphtanthracen (besser 1,2-Benzanthracen) bezeichneten Kohlenwasserstoff der Formel IX nicht identisch ist (dieser schmilzt bei 141° , der unserige bei 158 bis 160°), so kann er nur der Formel VII entsprechen, die ja auch nach seiner Bildungsweise als die wahrscheinlichste vorangestellt worden ist.

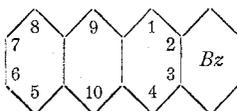
Freilich können wir diesem Schlusse nur einen hohen Wahrscheinlichkeitsgrad zusprechen; die äußerst mühsame Beschaffung des Ausgangsmaterials sowie die schlechten Ausbeuten bei dessen weiterer Verarbeitung haben es uns leider unmöglich gemacht, den Körper näher zu untersuchen, wie es wohl wünschenswert gewesen wäre.

Es wären damit alle Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ bekannt, welche aus vier Benzolringen so zusammengefügt sind, daß je zwei solcher Ringe nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben:

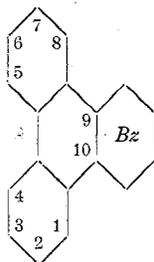
Naphtanthracen (1,2-Benzanthracen, Formel IX), Schmelzpunkt 141° ;

Chrysen (1,2-Benzphenanthren, IV), Schmelzpunkt 251° ;

3,4-Benzphenanthren (VII), Schmelzpunkt 158 bis 160° ;



Naphtacen (2,3-Benzanthracen), Schmelzpunkt 335° ;

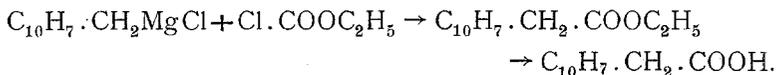


Triphenylen (9,10-Benzphenanthren), Schmelzpunkt 198 bis 198.5° .

Versuche.

I. 1-Naphtylelessigsäure.

Für die Darstellung des Ausgangsmaterials kommen mehrere Methoden in Betracht. Zunächst versuchten wir sie analog der Bereitung von Phenylelessigsäure aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlorkohlensäureester¹ durchzuführen:



Zu diesem Zwecke wurde 1-Methylnaphtalin chloriert² und das 1-Chlormethylnaphtalin in absolut-ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Magnesium und einem Körnchen Jod versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen war der größte Teil des Magnesiums gelöst und ein weißer pulveriger Niederschlag entstanden; die Lösung wurde nun samt dem Niederschlag langsam in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung von Chlorkohlensäureäthylester eingetröpfelt und das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand bildet ein braunes Öl, das bei längerem Stehen einen festen weißen Körper abscheidet, der in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich ist und bei 160° schmilzt. Diese Eigenschaften stimmen auf das symmetrische Di-1-naphtyläthan $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, dessen Bildungsweise ja aus diesem Reaktionsverlauf leicht erklärlich ist. Das braune Öl wurde mit alkoholischem Kali zu verseifen versucht, doch konnte dabei keine 1-Naphtylelessigsäure erhalten werden. Das Hauptprodukt der Reaktion ist demnach wahrscheinlich symmetrisches Di-1-naphtyläthan.

Die Darstellung der 1-Naphtylelessigsäure aus 1-Chlormethylnaphtalin mittels KCN über das entsprechende Nitril

¹ J. Houben, B., 36, 3087 (1903).

² O. Scherler, B., 24, 3929 (1891).

wurde zwar nicht versucht, dürfte aber kaum bessere Ausbeuten ergeben als bei der 2-Verbindung, die 18% liefert.¹ Zudem ist 1-Methylnaphtalin nicht mehr käuflich zu haben.

Ein Versuch, die 1-Naphtylessigsäure aus Naphtalin und Monobromessigester mittels Aluminiumbromids, analog der Synthese der *p*-Tolyldimethylelessigsäure aus Bromdimethylessigester und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid,² zu erhalten, lieferte kein Ergebnis.

Ein weiterer Weg zur 1-Naphtylessigsäure führt vom 1-Naphtylmethylketon über die 1-Naphtylglyoxylsäure.³ Von seiner Begehung standen wir jedoch ab, weil sowohl die für die Oxydation des Ketons zur 1-Naphtylglyoxylsäure angegebenen Ausbeuten als auch die Nötigung, diese Säure mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr zu reduzieren, die Darstellung auf diesem Wege nicht vorteilhaft erscheinen ließen.

Es verblieb nun noch die von Willgerödt⁴ angegebene Methode, nämlich die Umsetzung des 1-Naphtylmethylketons mit gelbem Schwefelammon bei 210 bis 220°; mit Hilfe dieser Methode, die freilich auch recht mühsam ist und nicht übermäßig gute Ausbeuten liefert, haben wir unser sämtliches Ausgangsmaterial hergestellt.

Das zu diesem Zwecke nötige 1-Naphtylmethylketon haben wir nach Friedel-Crafts aus Naphtalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid hergestellt; wie aus allen den zahlreichen für diese Bereitungsmethode angegebenen Vorschriften⁵ zu ersehen ist, entstehen dabei immer die 1- und die 2-Verbindung nebeneinander und müssen über ihre Pikrate getrennt werden. Nach mancherlei Versuchen haben wir schließlich folgendes Verfahren als das zweckmäßigste gefunden.

128 g Naphtalin (1 Mol) werden in 700 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und 79 g (1 Mol) Acetylchlorid zugegeben. Hierauf werden in der Kälte 134 g feingepulvertes Aluminium-

¹ O. Blank, B., 29, 2373 (1896).

² Rupe und Bürgin, B., 44, 1222 (1911).

³ Bössneck, B., 16, 641 (1883). — Claus und Feist, B., 19, 3180 (1886).

⁴ B., 20, 2468 (1887); 21, 534 (1888); J. pr. [2], 80, 183, 192 (1909).

⁵ Stobbe und Lenzner, A., 380, 94 (1911).

chlorid (1 Mol) nach und nach zugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst überlassen; am anderen Morgen erhitzt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes zersetzt man das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, bläst nicht in Reaktion getretenes Naphtalin mit Wasserdampf ab und nimmt das Keton mit Äther auf; die gewaschene und dann mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wird verdampft und das zurückbleibende dunkelbraune Öl der Destillation unterworfen, am besten (um Zersetzungen zu vermeiden) unter vermindertem Druck. Dabei geht das Gemisch der Ketone bei 170 bis 173° (14 mm Druck) oder bei 290 bis 315° (bei Atmosphärendruck) als gelbes Öl über, das sich bei längerem Stehen bräunt. Ausbeute 45% der Theorie.

Zur Trennung der beiden Isomeren stellt man durch Vermischen heißer konzentrierter Lösungen von Rohketon und Pikrinsäure in Alkohol die Pikrate dar; zunächst scheidet sich das schwerer lösliche 1-Pikrat aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 116° gebracht. Aus den Mutterlaugen wird dann das Pikrat der 2-Verbindung gewonnen.

Das reine 1-Pikrat wird mit Sodalösung unter Erwärmen zerlegt, das als braunes Öl abgeschiedene Keton ausgeäthert und durch Destillation gereinigt; es kocht unter Atmosphärendruck bei 295 bis 298°.

Die Überführung des 1-Naphtylmethylketons in 1-Naphtylessigsäure geschah nach der Vorschrift von Willgerodt (siehe oben). Die Ausbeute an reinem 1-Naphtylessigsäureamid betrug dabei 24% der Theorie, außerdem wurden aus dem Filtrat vom Säureamid noch etwa 10% der Theorie an freier Säure gewonnen. Die Verseifung des 1-Naphtylessigsäureamids zur entsprechenden Säure durch längeres Kochen mit Natronlauge verläuft quantitativ.

Da das Natriumsalz der 1-Naphtylessigsäure schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist, haben wir es in der Art hergestellt, daß wir die reine, bei 131° schmelzende Säure in der berechneten Menge Natronlauge lösten und die Lösung eindampften, wobei sich das Salz in krystallinischen Krusten

ausscheidet. Es wurde fein zerrieben, bei 120° getrocknet und in diesem Zustande für die Kondensationsversuche verwendet.

α -1-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure.

Äquimolekulare Mengen 1-naphtyliessigsäures Natron und *o*-Nitrobenzaldehyd werden in einem Kölbchen mit Steigrohr und Chlorcalciumverschluß mit der achtfachen Menge (bezogen auf das Natriumsalz) frisch destillierten Essigsäureanhydrids versetzt und in einem Bade 8 bis 9 Stunden auf 130° erhitzt. Das Salz löst sich allmählich auf unter gleichzeitiger Dunkel-färbung der Flüssigkeit.

Nach dem Erkalten bildet das Reaktionsprodukt einen rötlichbraunen Krystallbrei, der zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser versetzt und damit einige Zeit gekocht wird. Durch Zusatz einer größeren Menge Wasser wird nun die rohe α -1-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure als teigige, durch Harz verunreinigte rötlichgelbe Masse ausgefällt, die sich beim Rühren zusammenballt. Man gießt ab und wäscht mit Wasser nach. Zur Reinigung nimmt man die Rohsäure in verdünntem Ammoniak auf und fällt sie aus dem Filtrat durch Salzsäure wieder aus; man erhält sie so in Form voluminöser hellbräunlicher Flocken, die bei 105° getrocknet werden.

Zur weiteren Reinigung erwies es sich als zweckmäßig, die getrocknete Säure mit kaltem Benzol zu waschen, das die braunen Verunreinigungen leicht, die Säure aber nur schwer zu lösen vermag. (Aus dem Waschbenzol kann noch etwas Säure gewonnen werden, da sie sich bei längerem Stehen daraus in Krystallen wieder abscheidet.) Die so gewonnene gelblichweiße Säure wird in wenig Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und die heiße Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt; beim Erkalten krystallisiert die Säure in gelben Nadeln aus, die dem rhombischen System angehören. Aus Benzol oder Toluol krystallisiert sie in kleinen Körnern.

Der Schmelzpunkt liegt bei 173 bis 174°; die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

Die Säure löst sich leicht in warmem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Aceton, schwerer in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ist so gut wie unlöslich in Wasser. Auch in kalter zwölfprozentiger Natronlauge sowie in konzentriertem Ammoniak ist sie schwer löslich; beim Erhitzen tritt jedoch leicht Lösung ein.

Analyse:

0·0811 g Substanz: 3·4 cm³ N (24°, 735 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4N = 319\cdot1$
N	4·66	4·39

α -1-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure.

Die Reduktion der α -1-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure zur entsprechenden Aminoverbindung läßt sich bequem und schnell mittels der von Gabriel¹ abgeänderten Methode von Tie-
mann und Oppermann² durchführen. Man verfährt hierzu folgendermaßen: 3 g α -1-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure werden in 3 cm³ Ammoniak und 15 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst. Unterdessen versetzt man eine siedend heiße Lösung von 27 g krystallisiertem Eisenvitriol in 250 cm³ Wasser mit etwa 200 cm³ Ammoniak und gießt nun allmählich die Lösung der Nitrosäure zu dem siedenden Ferrohydroxydschlamm hinzu, dessen anfangs grünliche Farbe sofort in Braun und zum Schluß in Schwarz übergeht. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es unbedingt erforderlich, mit möglichst heißen Lösungen zu arbeiten.

Man erhitzt noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad, saugt dann ab, gießt das noch durch geringe Mengen Eisenhydroxyd getrübe Filtrat durch ein Faltenfilter und fällt nach dem Erkalten die Aminosäure mittels Essigsäure (Salzsäure

¹ B., 15, 2294 (1882).

² B., 13, 2061 (1880).

fällt das schwer lösliche Chlorhydrat). Man erhält sie so in zitronengelben Flocken, die jedoch bei längerem Stehen weiß werden; beim Reiben der getrockneten Substanz tritt öfters wieder die gelbe Farbe auf. Wir haben nicht untersucht, worauf dieses eigentümliche Verhalten zurückzuführen ist; auch Pschorr¹ beobachtete bei der α -Phenyl-*o*-aminozimtsäure ein ähnliches Verhalten, gibt aber dafür keine Erklärung.

Zur weiteren Reinigung wird die abgesaugte Rohsäure in heißem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung in der Hitze vorsichtig mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in fast weißen Nadeln aus, während die Mutterlauge gelb gefärbt ist. Schmelzpunkt 175 bis 176°; Ausbeute 85% der Theorie.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Chloroform und noch schwerer in Äther und Benzol. Schwefelkohlenstoff und Wasser vermögen nur unbedeutende Mengen zu lösen.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0.1746 g Substanz: 8.1 cm³ N (21.5°, 720 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N = 289.1
N	5.09	4.85

Chrysen-6-carbonsäure.

Infolge der geringen Löslichkeit des Sulfats der Aminosäure empfiehlt sich die Diazotierung nach folgender Vorschrift:

1 g α -1-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure wird in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst und der Lösung 1 Mol Natriumnitrit + 5% Überschuß hinzugefügt. Diese Lösung wird allmählich in 20 cm³ Schwefelsäure von der Dichte 1.19, die durch Eis gekühlt sind, eingetropfelt. Jeder

¹ B., 29, 498 (1896).

Tropfen erzeugt einen flockigen gelben Niederschlag, der sich beim Umschütteln nur zum Teil wieder löst; gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit gelb. Während des Zutropfens der Aminosäure wird mit Eiswasser verdünnt und nach dem vollständigen Eintragen noch einige Zeit geschüttelt, um den größten Teil des gelben Niederschlages in Lösung zu bringen. In die filtrierte goldgelbe Diazoniumlösung trägt man in kleinen Anteilen etwa 1·5 g Kupferpulver (Naturkupfer C) unter kräftigem Umschütteln ein. Dabei beobachtet man deutliche Gasentwicklung. Da aber die völlige Umsetzung lange dauert, schüttelt man etwa 8 Stunden auf der Maschine und läßt über Nacht stehen. Gewöhnlich ist dann die Reaktion beendet; man erkennt dies daran, daß die früher goldgelbe Farbe der Flüssigkeit nunmehr in Blaugrün umgeschlagen ist und daß eine abfiltrierte Probe mit alkoholischer 1-Naphtylaminlösung keine Rotfärbung mehr gibt.

Zur Isolierung der Chrysen-carbonsäure wird die Flüssigkeit abgesaugt und die mit überschüssigem Kupfer vermengte Säure entweder durch mehrmaliges Übergießen mit verdünntem Ammoniak oder durch Ausziehen mit Äther in Lösung gebracht. Im ersten Falle wird sie aus dem ammoniakalischen Filtrat durch verdünnte Salzsäure in Flocken wieder ausgefällt.

Die so gewonnene rohe Säure ist noch sehr unrein und ihre Reinigung ist schwierig und mit großem Substanzverlust verbunden. Am besten löst man das bei 100° getrocknete Produkt in nicht zu viel heißem Alkohol, kocht die Lösung einige Zeit mit Tierkohle und fügt zu der filtrierten, nunmehr bedeutend helleren Lösung in der Hitze Wasser bis zur bleibenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich die Chrysen-carbonsäure zunächst als milchige Trübung ab, die sich jedoch bald in Krystalle (rötlichweiße Nadeln) verwandelt. Auch Waschen der getrockneten Rohsäure mit kaltem Benzol kann mit Vorteil zur Reinigung verwendet werden.

Nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Säure fast weiß und schmilzt bei 222 bis 223°. Sie ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt etwa 20% an roher Säure.

Analyse (Substanz bei 110° getrocknet):

0·0568 g Substanz: 0·1747 g CO₂, 0·0241 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₂ O ₂ = 272·1
C	83·88	83·79
H	4·75	4·44

Chrysen.

Für die Umwandlung der Carbonsäure in den Kohlenwasserstoff kann die ungereinigte Säure verwendet werden. Zu diesem Zwecke wird sie in einem Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Kohlendioxyd aus einem Schiffchen destilliert (Luftbad etwa 400°), wobei der Kohlenwasserstoff entsteht. Das Destillat löst man in heißem Eisessig, kocht die braunrote Lösung mit Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Chrysen in fast farblosen glänzenden Blättchen aus, die nach abermaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ganz farblos sind und bei 251° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit reinem käuflichen Chrysen lag bei derselben Temperatur. Durch Versetzen der Benzollösung des Kohlenwasserstoffs mit benzolischer Pikrinsäure entstand das in der Literatur beschriebene Chrysenpikrat (rote Nadeln).

Die uns zur Verfügung stehende Menge reinen Kohlenwasserstoffs hätte nun wohl zu einer Analyse — aber auch nur zu einer — hingereicht; Herr Prof. Dr. Fritz Pregl in Innsbruck, dem wir für sein liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen, hatte über Bitte des Herrn Prof. Dr. Roland Scholl die Freundlichkeit, die Analyse nach seiner neuen¹ eleganten Methode der Mikro-Elementaranalyse auszuführen, wodurch uns die unangenehme Notwendigkeit erspart wurde, alle Substanz auf eine Karte zu setzen.

¹ Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 5, p. 1307 (1911).

3·528 mg Substanz: 12·24 mg CO₂, 1·72 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ = 228·1
C	94·62	94·69
H	5·45	5·30

II. 2-Naphtylessigsäure.

Für die Darstellung der 2-Naphtylessigsäure haben wir uns derselben Methode bedient wie für die der 1-Verbindung. Nur ist sie noch mühsamer als diese, weil das 2-Naphtylmethylketon bei der Darstellung aus Naphtalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter allen Umständen in geringerer Menge entsteht als die das Hauptprodukt bildende 1-Verbindung. Zudem ist die völlige Abtrennung des 1-Ketons durch fraktionierte Krystallisation der Pikrinsäureverbindungen umständlich und mit Substanzverlust verbunden.

In der Hoffnung, durch etwas erhöhte Reaktionstemperatur die Ausbeute an 2-Keton zu erhöhen, haben wir wie folgt gearbeitet. In eine siedende Lösung von 128 g Naphtalin und 80 g Acetylchlorid in 750 cm³ Schwefelkohlenstoff wurden allmählich 140 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen und 5 Stunden gekocht. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in der bei der 1-Verbindung beschriebenen Weise; die Ausbeute an Rohketon betrug 50% der Theorie.

Es wird in heißer alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure in das Gemenge der Pikrate verwandelt und das zuerst auskrystallisierende α -Pikrat abgesaugt. Aus den Mutterlaugen krystallisiert das 2-Pikrat beim längeren Stehen aus, ist aber noch durch etwas 1-Verbindung verunreinigt. Da deren völlige Abtrennung durch Umkrystallisieren mit sehr großem Verlust an Substanz verknüpft ist, wurde dieses Rohpikrat mit Soda zerlegt und das gewonnene Keton destilliert. Es erstarrt beim Abkühlen zum größten Teil und kann von den geringen Mengen beigemischtem 1-Keton durch Absaugen und Abpressen getrennt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin

zeigte das rein weiße Keton einen Schmelzpunkt von 56°. Stobbe und Lenzner¹ geben dafür den Schmelzpunkt 51·5° an.

Die Umwandlung des so erhaltenen 2-Naphtylmethylketons in 2-Naphtylelessigsäure geschah nach Willgerodt, genau wie bei der 1-Verbindung angegeben. Die Ausbeute ist jedoch schlechter; sie beträgt 13% der Theorie an Säureamid, daneben noch etwa 10 bis 12% an freier Säure. Die Darstellung des Natriumsalzes geschah ebenso wie bei der 1-Naphtylelessigsäure.

α-2-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure.

5 g bei 120° getrocknetes Natriumsalz der 2-Naphtylelessigsäure, 4 g *o*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol = 3·7 g) und 40 cm³ frisch destilliertes Essigsäureanhydrid werden in einem Kölbchen mit Steigrohr und Chlorcalciumverschluß 8 bis 9 Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. Der Reaktionsverlauf und die Verarbeitung des erhaltenen Produktes entspricht genau der bei der 2-Verbindung beschriebenen. Die *α*-2-Naphtyl-*o*-nitrozimtsäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln und wird durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Toluol völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 177 bis 178°. In Ammoniak ist sie leichter löslich als die 1-Verbindung, im übrigen sind die Löslichkeitsverhältnisse dieselben.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0·1250 g Substanz: 0·3270 g CO₂, 0·0474 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₃ O ₄ N = 319·1
C	71·35	71·45
H	4·24	4·11

Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

¹ A., 380, 94 (1911).

α -2-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure.

Die Reduktion der Nitrosäure geschieht genau ebenso, wie es für die 1-Verbindung angegeben worden ist. Die mit Essigsäure ausgefällte Aminosäure ist zitronengelb und behält diese Farbe auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei. Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 191 bis 192°. Die Ausbeute ist etwas geringer als bei der 1-Verbindung; sie beträgt nur 60 bis 65% der Theorie.

Analyse:

0·1230 g Substanz: 0·3545 g CO₂, 0·0555 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₂ N = 289·1
C	78·60	78·86
H	5·05	5·23

3, 4-Benzphenanthren-1-carbonsäure (?) (VI) und 3, 4-Benzphenanthren (?) (Formel VII).

1 g α -2-Naphtyl-*o*-aminozimtsäure wird unter schwachem Erwärmen in der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge (0·3 g) Natriumnitrit versetzt und diese Lösung in 20 cm³ gut gekühlte Schwefelsäure ($D = 1·19$) unter gutem Umschütteln eingetröpfelt. Dabei ist dasselbe Verhalten zu beobachten wie bei der α -Verbindung. Die filtrierte goldgelbe Diazoniumlösung wird mit 1 bis 2 g Kupferpulver versetzt und damit bis zum Eintritt des Farbumschlags in Blaugrün geschüttelt, was ebenfalls längere Zeit in Anspruch nimmt. Nach dem Absaugen wird die Säure dem Niederschlag mittels Äthers entzogen, der Ätherrückstand in verdünntem Ammoniak gelöst und aus dem Filtrat die Säure durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt.

Da die Reinigung der rohen Säure durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit großen Verlusten verbunden ist, wollten wir darauf verzichten und durch Destillation der Rohsäure zum Kohlenwasserstoff gelangen. Sublimiert man die rohe Säure

unter Atmosphärendruck (rasch erhitzen, Apparatur dieselbe wie bei der Darstellung des Chrysens), so erhält man einen in Alkalien unlöslichen, aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 158 bis 160°, der wohl für den entsprechenden Kohlenwasserstoff anzusehen sein dürfte. Zu einer Analyse reichte seine Menge leider nicht hin; wir mußten uns damit begnügen, an einer umkrystallisierten Probe seinen Schmelzpunkt festzustellen.

Nimmt man aber die Sublimation der Rohsäure im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vor, so erhält man ein gelbes Sublimat, das sich fast vollständig in Ammoniak löst und aus dieser Lösung durch Säuren in blaßgelblichen Flocken gefällt wird. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 243°. Auch hier war die Menge der erhaltenen Substanz für eine Analyse zu gering, doch wird man wohl annehmen dürfen, daß wir hier die 3,4-Benzphenanthren-1-carbonsäure in Händen hatten.
