Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Gießen
(Prof. Naumann).

Über eine Synthese des Chrysens;

von *Erich Beschke*.

Mitbearbeitet von *Mariam Winograd-Finkel* und *Georg Köhres*.

(Eingelaufen am 24. Juli 1911.)

Setzt man bei der Einwirkung von Zink und Bromessigester auf Benzil einen normalen Reaktionsverlauf voraus, so muß der Ester der β, β' -Dioxy- β, β' -diphenyladipinsäure entstehen; ein Körper, der zwei struktidentische Kohlenstoffatome enthält, und infolgedessen in zwei isomeren optisch inaktiven Formen möglich ist, die zueinander in demselben Verhältnis stehen wie Traubensäure und Mesoweinsäure. Das Experiment bestätigt diese Überlegungen vollkommen, denn bei der genannten Reaktion entstehen zwei isomere Körper von der verlangten analytischen Zusammensetzung, aber von ganz verschiedenem chemischen Verhalten.

Der Kürze halber soll in Zukunft der Ester vom Schmelzp. 168° als meso-Ester, der vom Schmelzp. 137° als rac. Ester bezeichnet werden. Beim Erwärmen mit Eisessig und einigen Tropfen HCl spaltet der meso-Ester augenblicklich 1 Mol. Alkohol ab und geht in den Ester einer Oxy lactonsäure über.

Alle Versuche, durch stärkere Einwirkung von Säuren die Abspaltung eines zweiten Moleküls Alkohol zu erreichen, hatten stets den Erfolg, daß nicht Alkohol, sondern 1 Mol. Wasser entfernt wurde, unter Bildung des Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäureesters.

Ganz anders verhält sich der rac. Ester vom Schmelzpunkt 137°. Wird dieser mit Säuren in Berührung gebracht oder über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert er sofort 2 Mol. Alkohol und geht in das gut krystallisierende 2,3-Diphenylpentadilacton über.

Dieses Verhalten der beiden isomeren β, β' -Diphenyldioxyadipinsäureester erinnert an die Ergebnisse der Untersuchungen von Fittig¹⁾ und Le Sueur²⁾, von denen der erstere die α, α' -Dimethyldioxyadipinsäure, der letztere die α, α' -Dioxyadipinsäure untersuchte. Beide erhielten ebenfalls je zwei isomere Säuren, von denen die meso-

¹⁾ Diese Annalen 353, 52 (1907).

²⁾ Proc. chem. Soc. 24, 70; 30. Journ. chem. Soc. 93, 716 (1908).

Säure durch Wasserabspaltung eine Lactonsäure oder ein Lactonlactid (Le Sueur) bildete, während die rac. Säure leicht in das Dilacton überging. Der Hauptunterschied zwischen den von Fittig und Le Sueur untersuchten Säuren und den hier zu behandelnden liegt darin, daß bei den α, α' -Dioxyadipinsäuren die beiden Hydroxylgruppen zu je einer Carboxylgruppe in α - und δ -Stellung sich befinden, während bei den β, β' -Dioxyadipinsäuren β - und γ -Stellung eingenommen wird.

Um das experimentelle Material übersichtlicher gestalten zu können, wird in der vorliegenden Abhandlung nur von dem meso-Ester und denjenigen seiner Umwandlungsprodukte die Rede sein, die zur Synthese des Chrysens führten, während die Umwandlungsprodukte des rac. Esters und die Beziehungen der beiden Reihen zueinander einer in Kürze folgenden Abhandlung vorbehalten bleiben müssen.

Der meso-Ester läßt sich äußerst leicht verseifen, und bei Anwendung von 10 prozentiger Natronlauge scheidet sich nach dem Erkalten das schön krystallisierende Natriumsalz der β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxyadipinsäure ab, aus dem durch Umsetzen mit Silbernitrat ein beständiges Silbersalz erhalten werden kann, das beim Erhitzen folgende interessante Spaltung erleidet.

Die freie Säure ist wohl existenzfähig, aber bei Gegenwart von Mineralsäuren spaltet sie in der Kälte langsam, in der Wärme schnell 1 Mol. Wasser ab, um in die 2,3-Diphenyl-3-oxybutyrolacton-3-essigsäure überzugehen.

Durch alkoholische Salzsäure werden die beiden Säuren schnell verestert, und man erhält in beiden Fällen den Ester der einbasischen Oxylactonsäure, der auch, wie bereits erwähnt, durch Alkoholabspaltung aus dem meso-Ester entsteht.

Wie bereits erwähnt, spaltet dieser Oxylactonsäureester leicht ein weiteres Molekül Wasser ab und liefert hierbei den gut krystallisierenden Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton(3)-essigsäureester.

Δ_1 -2,3-Diphenylcroton-
lactonessigester

Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton, stabiles
Lacton der Desylessigsäure

Dieser ungesättigte Lactonsäureester steht seiner Konstitution nach in naher Beziehung zu dem von Klingemann¹⁾ zuerst dargestellten und später von Erlenmeyer und Lux²⁾ näher untersuchten stabilen Lacton der Desylessigsäure, dessen Konstitution jedoch zuerst von Thiele³⁾ als die eines Δ_1 -Diphenylcrotonlactons richtig erkannt wurde.

Beide Verbindungen stimmen auch darin überein,

¹⁾ Diese Annalen **269**, 131 (1891).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2224 (1898).

³⁾ Diese Annalen **306**, 194 (1899); ebenda **319**, 144 (1901).

daß sie in saurer Lösung keinen Wasserstoff addieren, gegen Permanganat ziemlich unempfindlich sind und auch kein Brom an die Doppelbindung anlagern. Bei stärkerer Einwirkung von Brom wird in dem vorliegenden Falle ein H-Atom durch Brom ersetzt.

Beim Behandeln des Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlactons mit Alkali erhält man nicht die zu erwartende α,β -ungesättigte Oxsäure, sondern eine isomere Ketonsäure, die Desylessigsäure.

Bei der Δ_1 -Diphenylcrotonlactonessigsäure ist eine derartige Umlagerung ohne eine Wanderung der am C-Atom 3 befindlichen Phenyl- oder Acetoxygruppe nicht möglich, und es war deshalb hier die Bildung einer ungesättigten Oxsäure zu erwarten. In der Tat erhält man auch beim Erwärmen des Esters mit Bariumhydroxyd das gut krystallisierende Bariumsalz einer zweibasischen Oxsäure, aber die Säure selbst ist nicht beständig, sondern geht sofort unter Wasserspaltung in die Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlactonessigsäure über, aus der durch Verestern der Ausgangsester zurück erhalten wird.

Ganz anders ist der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf den Lactonsäureester. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man als erstes Reaktionsprodukt nach dem Ansäuern eine Ester-säure, bei der die Aufspaltung des Lactonringes aber nicht unter Aufnahme eines Moleküls Wasser stattgefunden hat, denn die neue Verbindung ist isomer mit

dem Ausgangsmaterial, und durch kurzes Aufkochen mit Essigsäure lactonisiert sich die zweifach ungesättigte Estersäure wieder zu dem Lactonsäureester.

Meistens geht jedoch mit der Aufspaltung des Lactonringes eine Verseifung Hand in Hand und man erhält das in Alkohol fast ganz unlösliche Natriumsalz der zweibasischen 2,3-Diphenylmukonsäure.

Der Übergang der einfach ungesättigten Lactonsäure in die isomere, zweifach ungesättigte zweibasische Säure erinnert an den von Fittig¹⁾ und seinen Schülern eingehend studierten Übergang der substituierten Paraconsäureester in substituierte Itaconsäuren.

Im Gegensatz zu der Muconsäure, die sich nur schwer lactonisiert, ist die freie 2,3-Diphenylmuconsäure nicht beständig, sondern geht unter Schließung des Lactonringes sofort in die isomere Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton(3)-essigsäure über.

¹⁾ Fittig, diese Annalen **220**, 254 (1883); **226**, 364 (1884); **256**, 50 (1889).

Die beständigen Salze und Ester der 2,3-Diphenylmukonsäure, die auch als solche einer β, β' -Di-zimtsäure aufgefaßt werden können, enthalten ein System konjugierter Doppelbindungen und sind infolgedessen Additionsreaktionen sehr leicht zugänglich, wenn auch die Salze gegen Permanganat in alkalischer Lösung relativ beständig sind. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes addiert leicht zwei Atome Jod und beim Ansäuern entstehen Jodlactonsäuren. J. Bougault¹⁾ hat zuerst die Bildung von Jodlactonen bei der Einwirkung von Jod auf die Alkalisalze von β, γ - oder γ, δ -ungesättigten Säuren beschrieben.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig sollten aus diesen Jodlactonen die ungesättigten Säuren regeneriert werden. Es waren also in dem vorliegenden Falle die Lactonsäure oder deren Reduktionsprodukte zu erwarten, da ja die zunächst entstehende 2,3-Diphenylmukonsäure selbst nicht beständig ist. In der Tat erhielten wir bei der genannten Reduktionsweise eine neue Säure, die sich als 1,4-Dihydro-2,3-diphenylmukonsäure erwies. Da man wohl annehmen muß, daß bei der Reduktion der Jodlactone zuerst das Jodatome durch Wasserstoff ersetzt wird, und nun, vielleicht durch das anwesende Zinkacetat eine Umlagerung in die isomere ungesättigte Säure erfolgt, so unterwarfen wir die Lactonsäure selbst der gleichen Reduktion und erhielten hierbei das nämliche Reduktionsprodukt.

Bei der Reduktion der Natriumsalze in neutraler oder alkalischer Lösung mit Natriumamalgam oder in

¹⁾ Zentralbl. 1905, I, 24; 1906, II, 1117; 1908, I, 1175; 1908, II, 315.

während die Phenylisocrotonsäuren oder deren Substitutionsprodukte nach den Untersuchungen von Fittig und Hugo Erdmann¹⁾ durch Wasserabspaltung leicht in Naphthalinderivate übergehen.

Da das Molekül der vorliegenden Säure vollkommen symmetrisch ist, so war zu erwarten, daß die Wasserabspaltung in einer der beiden hier skizzierten Richtungen zweimal erfolgen würde, und daß sich hierbei entweder symmetrische Anhydrobishydrindonderivate oder symmetrische Bisenaphthalinderivate, in diesem Falle Chrysenabkömmlinge bilden würden.

2,8-Dioxychrysen

Der Versuch hat gezeigt, daß die Wasserabspaltung ausschließlich in der letzteren Weise erfolgt, und zwar erhält man bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel die schön

¹⁾ Diese Annalen 227, 242 (1884), 255, 17 (1889).

krystallisierende Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens in quantitativer Ausbeute. Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird die Diacetylverbindung langsam, durch Verreiben mit kalter konz. Schwefelsäure augenblicklich gespalten in Essigsäure und 2,8-Dioxychrysen, das in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Wird ein Gemisch von 2,8-Dioxychrysen mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man schon bei relativ niedriger Temperatur ein fast farbloses Sublimat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als reines Chrysen erwies. Auch die Diacetylverbindung kann zur Darstellung von Chrysen der Zinkstaubdestillation mit sehr gutem Erfolge unterworfen werden.

Über die Produkte, die bei der Oxydation des 2,8-Dioxychrysens in saurer oder alkalischer Lösung entstehen, wird in der folgenden Abhandlung die Rede sein.

Experimenteller Teil.

Darstellung der beiden isomeren β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxyadipinsäureester,

In einem am Rückflußkühler befindlichen Rundkolben werden 45 g Benzil, 100 g bromessigsäures Äthyl und 42 g geraspeltcs Zink mit 180 ccm Na-trocknem Benzol so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine deutliche Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes den Eintritt der Reaktion anzeigt, was manchmal erst nach längerem Kochen der Fall ist. Die Umsetzung verläuft von jetzt ab ohne weitere Wärmezufuhr in gleichmäßigem Tempo und wird erst gegen Schluß durch halbstündiges Erwärmen vollkommen zu Ende geführt. Die vorüber-

gehend eingetretene Dunkelfärbung ist inzwischen wieder verschwunden, und der dickflüssige Kolbeninhalt wird nun noch heiß in einen reichlich mit Eisstückchen beschickten Schütteltrichter gegossen und schnell zweimal mit eiskalter 15—20prozentiger Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Trotzdem sich hierbei der, in kaltem Benzol sehr schwer lösliche, meso-Ester schon fast vollständig in krystallinischer Form abscheidet, kann das Wasser von der Benzolschicht ohne Schwierigkeit getrennt werden. Nach ein- bis zweistündigem Stehen wird das Benzol von den reichlich ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt, und der Ester liegt in einer zur Weiterverarbeitung genügend reinen Form vor. Zur Analyse wurde derselbe noch einmal aus Benzol umkrystallisiert, wobei jedoch ein längeres Erhitzen der Lösung zu vermeiden ist, da bereits hierbei eine geringe Alkoholabspaltung eintritt. Glasklare Prismen vom Schmelzp. 168° , die bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0,3398 g gaben 0,8456 CO_2 und 0,2014 H_2O .

0,1201 g „ 0,3018 CO_2 „ 0,0743 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	Gef.	
C	68,39	67,86	68,53
H	6,73	6,58	6,87

Die benzolische Lösung wird in flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich der racemische Ester in feinen, farblosen Nadeln abscheidet, die nach dem Trennen von der zähflüssigen Mutterlauge mit wenig kaltem Benzol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel gut umkrystallisiert werden können, wobei jedoch zu beachten ist, daß der Körper in heißem Benzol sehr leicht löslich ist. Feine Nadeln vom Schmelzp. 137° .

0,1771 g gaben 0,4453 CO_2 und 0,1145 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$	Gef.	
C	68,39	68,57	
H	6,73	7,13	

Bei drei gleichzeitig in Arbeit genommenen Ansätzen wurden aus 135 g Benzil 145 g meso-Ester und 50 g

racemischer Ester erhalten. Gesamtausbeute 79 Proz. der Theorie.

Wird der *meso-Ester* in möglichst wenig siedendem Essigsäureanhydrid gelöst und kurz aufgeköcht, so krystallisiert nach dem Erkalten die *Diacetylverbindung* in langen Nadeln aus, die nochmals aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Schmelzp. 171°.

0,1812 g gaben 0,4431 CO₂ und 0,1098 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₃₀ O ₆	Gef.
C	66,38	66,65
H	6,38	6,70

2,3-Diphenylpentadilacton,

Zu einer konz. siedenden Eisessiglösung von 10 g des racemischen Esters, Schmelzp. 137°, werden 5 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Es tritt eine sehr lebhaft Reaktion ein, und sofort beginnt die krystallinische Abscheidung des in Eisessig schwer löslichen Dilactons. Nach dem Erkalten wird der meist rot gefärbte Eisessig abgesaugt und die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schön ausgebildete, sechseckige, durchsichtige Tafeln, Schmelzp. 194°.

0,1344 g gaben 0,3631 CO₂ und 0,0598 H₂O

0,1542 g „ 0,4165 CO₂ „ 0,0702 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	73,47	73,68
H	4,76	4,94

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn der racemische Ester in einem Reagensrohr über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Alkohol, und die beim Erkalten glasartig er-

starrende Masse geht beim Verreiben mit Eisessig sofort in die charakteristischen Krystalle des Dilactons über.

Verseifung des meso-Esters, Schmelzp. 168°.

Beim Kochen mit Barytwasser scheidet sich in dem Maße, wie der Ester verschwindet, das *Bariumsalz* krystallinisch ab. Nach dem Abfiltrieren wird das Salz erst mit Wasser und dann mit etwas heißem Alkohol gewaschen, um die letzten Spuren des Esters zu entfernen.

0,2241 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,1121 BaSO₄.

0,3604 g, „ 140° „ „ 0,1812 BaSO₄.

Ber. für C₁₈H₁₆O₆Ba

Gef.

Ba

29,52

29,40

29,56

5 g des Esters werden mit 25 ccm 10 prozentiger Natronlauge so lange gekocht, bis eine klare Lösung eingetreten ist. Nach dem Filtrieren setzt diese beim Erkalten das *Natriumsalz* in schön ausgebildeten, glasklaren Rhomben ab, die bereits bei längerem Stehen im Exsiccator verwittern. Zur Analyse wurde das Natriumsalz so lange mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen, bis jede alkalische Reaktion verschwunden war.

0,3052 g gaben 0,0745 Na₂SO₄.

0,3424 g „ 0,0836 Na₂SO₄.

1,3536 g verloren beim Trocknen bei 120° 0,4346 H₂O.

Ber. für C₁₈H₁₆O₆Na₂ + 10H₂O

Gef.

Na

8,30

7,90

7,90

H₂O

32,47

32,10

Die Analysen des getrockneten Salzes ergaben folgende Werte:

0,2427 g gaben 0,0914 Na₂SO₄.

0,2197 g „ 0,0820 Na₂SO₄.

Ber für C₁₈H₁₆O₆Na₂

Gef.

Na

12,29

12,17

12,23

Durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung wird ein schwer lösliches, lichtbeständiges *Silbersalz* erhalten, das sein Krystallwasser bereits bei 80° verliert.

0,1922 g gaben, lufttrocken, 0,0692 Ag.

0,2098 g „ „ „ „ „ 0,0762 Ag.

0,2324 g „ „ „ „ „ 0,0837 Ag.

0,4116 g verloren bei 80° 0,0348 H₂O.

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₆ Ag ₂ + 3 H ₂ O		Gef.	
Ag	36,12	36,00	36,32 36,01
H ₂ O	9,02		8,45

Nach dem Trocknen:

0,2240 g gaben 0,0882 Ag.

Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₆ Ag ₂		Gef.	
Ag	39,70		39,37

Das getrocknete Silbersalz wird in einem kleinen Destillierkolben im Ölbade erhitzt. Hierbei destilliert ein gelblich gefärbtes Öl über, das den charakteristischen Geruch des *Acetophenons* hat. Zur Reinigung wird dasselbe der Destillation unterworfen, wobei eine vollkommen farblose Flüssigkeit vom Siedep. 201° übergeht, die bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrt und auch in Übereinstimmung mit den Literaturangaben ein Oxim vom Schmelzp. 59° liefert.

0,2982 g gaben 0,8697 CO₂ und 0,1255 H₂O.

Ber. für C ₉ H ₈ O		Gef.	
C	80,00		79,55
H	6,66		7,03

Wird eine wäßrig-alkoholische Lösung des *Acetophenons* mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, so krystallisiert nach kurzer Zeit das Semicarbazon in glänzenden Schuppen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 206° zeigen.

0,1041 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 19° und 735 mm Druck.

Ber. für C ₉ H ₁₁ ON ₃		Gef.	
N	23,79		23,52

Durch Umsetzen des soeben beschriebenen Silbersalzes mit Jodäthyl wird der meso-Ester vom Schmelzpunkt 168° zurückerhalten.

Zur Gewinnung der freien β, β' -Diphenyl- β, β' -dioxiadipinsäure wird die wäßrige Lösung des analysenreinen Natriumsalzes bei 0° mit verdünnter Essigsäure ganz

schwach angesäuert. Hierbei scheidet sich die Säure in feinen, farblosen Nadeln ab, die nach dem Trocknen direkt analysiert wurden, da sich bei allen Versuchen, die Säure umzukrystallisieren, eine Wasserabspaltung bemerkbar machte. Schmelzp. 205° .

0,2316 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,1068 H_2O .

0,1540 g „ 0,3677 CO_2 „ 0,0811 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gef.	
C	65,45	65,33	65,12
H	5,45	5,12	5,85
M	330 (zweibasisch)	322	

Bei der Neutralisation verbrauchten 0,6128 g 38 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

Wird die substituierte Adipinsäure durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas verestert und das Reaktionsprodukt in der bekannten Weise aufgearbeitet, so erhält man nicht den meso-Ester, Schmelzpunkt 168° , zurück, sondern einen neuen, um 1 Mol. Alkohol ärmeren Ester, den

2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigester,

Zur Darstellung dieses neuen Esters wird der meso-Ester in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst und die siedende Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, wobei ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt. Das Umsetzungsprodukt beginnt sofort, sich krystallinisch abzuscheiden und wird durch Zusatz von wenig heißem Wasser vollständig ausgefällt. Nach dem Absaugen wird der Ester nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und stellt jetzt lange, dünne, weiße Nadeln dar, die in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei 138° schmelzen.

0,1678 g (erhalten durch Verestern) gaben 0,4334 CO_2 und 0,0965 H_2O .

0,1711 g gaben 0,4429 CO_2 und 0,0946 H_2O .

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_5$	Gef.	
C	70,59	70,38	70,59
H	5,89	6,38	6,14

Durch Erwärmen mit Alkalien wird der Ester nicht nur verseift, sondern durch Wasseraufnahme wird auch der Lactonring gesprengt und man erhält die β,β' -Diphenyl- β,β' -dioxyadipinsäure zurück.

Zur Darstellung der 2,3-Diphenyl-2-oxybutyrolacton-3-essigsäure kann man sowohl von dem soeben beschriebenen Ester, als auch von der β,β' -Diphenyl- β,β' -dioxyadipinsäure ausgehen. Nach dem ersten Verfahren wird der Ester mit konz. Salzsäure, der einige Kubikzentimeter Eisessig hinzugefügt sind, in einem offenen Kolben so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist, wobei Essigester in reichlichen Mengen entweicht. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Öl aus, das bald zu Krystallen erstarrt, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179° schmelzen. Nach dem zweiten Verfahren werden 10 g der bei 205° schmelzenden Säure mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, wobei die Säure schnell in Lösung geht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Öl geht bald in eine feste Masse über, die, wie oben angegeben, weiter behandelt wird. Schmelzp. 179° . Das Silbersalz, das in der gewohnten Weise über das Ammonsalz dargestellt wurde, ist in Wasser merklich löslich und lichtbeständig. Zur Analyse wurde dasselbe bei 90° getrocknet.

0,1790 g freie Säure gaben 0,4527 CO_2 und 0,0913 H_2O .

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$	Gef.
C	69,23	68,97
H	5,12	5,66

0,3138 g des Silbersalzes gaben 0,0800 Ag.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_5Ag$	Gef.
Ag	25,77	25,49

Beim Verestern der Säure mit alkoholischer Salzsäure wird der Ausgangsester vom Schmelzp. 138° zurück-erhalten.

Wird die soeben beschriebene Verseifung des Esters vom Schmelzpt. 138° mit Salzsäure nicht rechtzeitig unterbrochen, so findet außer der beabsichtigten Reaktion noch die Abspaltung von einem Molekül Wasser statt, und man erhält die

2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure, Schmelzpt. 184° .

die beim Verestern mit alkoholischer Salzsäure einen bei 94° schmelzenden Ester liefert. Für die präparative Darstellung dieser Körper ist es jedoch vorteilhafter, den umgekehrten Weg zu gehen und erst den Ester und daraus durch Verseifen die Säure darzustellen.

25 g des nicht umkrystallisierten meso-Esters werden in einem trocknen Kolben mit 75 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und so lange tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu ungefähr 4—5 ccm H_2SO_4 nötig sind. Das Reaktionsgemisch nimmt hierbei gewöhnlich eine tiefgrüne Farbe an, und es ist zweckmäßig den Kolben während der Reaktion durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen, damit eine Temperatur von $40\text{--}50^{\circ}$ nicht überschritten wird. Die Lösung wird sofort in dünnem Strahl in kaltes Wasser unter gutem Umrühren einfließen gelassen, wobei die grüne Farbe verschwindet, und nach zwei- bis dreistündigem Stehen hat sich der Ester vollständig als eine feste, farblose Masse abgeschieden. Zur Reinigung wird derselbe aus Alkohol, worin er in der Wärme sehr leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert, und man erhält ihn alsdann in schön ausgebildeten, harten, glasklaren Rhomben, die bei 94° schmelzen. Aus 125 g meso-Ester, die in fünf Portionen in der angegebenen Weise verarbeitet wurden, erhielten wir 80 g des neuen Esters: 77 Proz. der Theorie.

0,1772 g gaben 0,4847 CO_2 und 0,0975 H_2O .

0,1522 g „ 0,4152 CO_2 „ 0,0772 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	74,53	74,59 74,39
H	5,59	6,11 5,63

Durch Erwärmen mit wäßrigem Alkali wird der Ester sehr leicht verseift, und beim Ansäuern der erkalteten Lösung erhält man eine schnell krystallinisch erstarrende einbasische Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 184° zeigt.

0,1652 g gaben 0,4439 CO_2 und 0,0733 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gef.
C	73,47	73,28
H	4,76	4,93

Die Säure wird in der zur Neutralisation gerade hinreichenden Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, durch Versetzen dieser Lösung mit Silbernitrat wird ein lichtbeständiges, in Wasser schwer lösliches Silbersalz erhalten, das zur Analyse bei 90° getrocknet wurde.

0,1600 g gaben 0,0425 Ag.

0,2144 g „ 0,0582 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$	Gef.
Ag	26,93	26,56 27,14

Beim Kochen mit Barytwasser geht der Diphenylcrotonlactonessigsäureester allmählich in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches *Bariumsalz* ab, das nach dem Abfiltrieren mit kaltem Wasser gewaschen und bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

0,3796 g gaben 0,2010 BaSO_4 .

0,2242 g „ 0,1182 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Ba}$	Gef.
Ba	30,71	31,10 30,94

Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht nicht die dem Salze zugrunde liegende zweibasische Oxsäure, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmere Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure, Schmelzp. 184° .

Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird von der

Säure nicht reduziert, ebensowenig ist bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali, ein vollkommen reines Material vorausgesetzt, eine Gelbfärbung zu bemerken. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von Thiele¹⁾, die gezeigt haben, daß die am C-Atom 3 disubstituierten Crotonlactone diese für die nur einfach substituierten Crotonlactone so charakteristischen Reaktionen nicht zeigen. Gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung ist die Säure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in der Kälte lange Zeit beständig. Während der Ester Wasserstoff in saurer Lösung nicht addiert, wird die freie Säure, wie weiter unten gezeigt werden soll, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig zu einer zweibasischen Säure aufgespalten. Brom wird in Chloroformlösung und bei Zimmertemperatur von der Säure nicht addiert, bei energischer Einwirkung kann jedoch ein H-Atom durch Brom ersetzt werden. 2 g der Säure werden unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst und zu der heißen Flüssigkeit 4 ccm einer Eisessig-Bromlösung, die im Kubikzentimeter 0,3 g Brom enthält, hinzugefügt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser versetzt und das überschüssige Brom mit SO_2 entfärbt. Hierbei scheidet sich ein farbloses Öl aus, das bald zu Krystallen erstarrt, die in Alkohol äußerst leicht löslich sind, aber aus Benzol gut umkrystallisiert werden können.

0,1086 g gaben 0,2304 CO_2 und 0,0354 H_2O .

0,1996 g „ 0,0950 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$	Gef.
C	57,91	57,85
H	3,48	3,62
Br	21,45	21,10

Beim Erwärmen mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali liefert die bromierte Säure reichliche Mengen

¹⁾ Diese Annalen 319, 152 (1901).

Acetophenon. Mit dem näheren Studium dieser Umsetzung sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf den Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester.

Salze und Ester der β, β' -Diphenylmukonsäure.

Zur Darstellung des gut krystallisierenden Natriumsalzes dieser Säure löst man 10 g des gereinigten, bei 94° schmelzenden Esters in der zur Lösung bequem ausreichenden Menge Alkohol und fügt zu der siedenden Lösung tropfenweise höchst konz. wäßrige Natronlauge hinzu. Jeder Tropfen führt eine lebhafte Reaktion herbei, und sobald die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert, wird noch einmal aufgeköcht, und schon beginnt die Abscheidung des Natriumsalzes, wobei der ganze Kolbeninhalt schnell zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit abgesaugt und der Niederschlag so lange mit wäßrigem Alkohol gewaschen, bis jede alkalische Reaktion verschwunden ist. Feine farblose Nadeln, die in Alkohol fast unlöslich, in Wasser dagegen leicht löslich sind. Zur Analyse wurden dieselben bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2096 g gaben 0,0860 Na_2SO_4 .

0,1701 g „ 0,0720 Na_2SO_4 .

0,2098 g „ 0,0888 Na_2SO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}_2$	Gef.
Na	13,61	13,29 13,70 13,71

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes reagiert neutral; durch Umsetzen mit Silbernitrat kann man daraus das lichtbeständige *Silbersalz* gewinnen, das bei 90° getrocknet wurde.

0,3316 g gaben 0,1332 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gef.
Ag	42,53	42,74

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes entsteht unter allen Umständen an Stelle der zu erwartenden zweibasischen Diphenylmukonsäure die durch Lactonisierung entstandene einbasische isomere 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure vom Schmelzp. 184°.

Diphenylmukonsäuremonoäthylester,

Ist überschüssige Natronlauge bei diesem Prozeß vermieden worden, so erhält man, besonders leicht beim Verarbeiten größerer Mengen, nach dem Ansäuern der mit Wasser versetzten alkoholischen Mutterlauge ein schwach rotgefärbtes Öl, das in einigen Stunden zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Alkohol behalten die Krystalle eine schwache Rotfärbung bei. Nach den analytischen Befunden und seinem chemischen Verhalten stellt der Körper den einbasischen Ester der β, β' -Diphenylmukonsäure dar. Schmelzp. 140°.

0,1721 g gaben 0,4690 CO₂ und 0,0901 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	74,53	74,32
H	5,59	5,75
M	322	318

0,3652 g verbrauchten 11,5 cem n_{10} -NaOH.

Das Silbersalz wird in der gewohnten Weise über das Ammonsalz dargestellt.

0,2234 g gaben 0,0564 Ag.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₇ O ₄ Ag	Gef.
Ag	25,17	24,73

Schon durch kurzes Kochen mit Essigsäure lactonisiert sich die ungesättigte Estersäure zu dem bekannten, bei 94° schmelzenden isomeren Δ_1 -2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigester.

0,1370 g gaben 0,3730 CO₂ und 0,0722 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Gef.
C	74,53	74,31
H	5,59	5,85

Beim Behandeln der Estersäure mit alkoholischer Natronlauge entsteht das soeben beschriebene Natriumsalz der β, β' -Diphenylmukonsäure.

Der neutrale Diäthylester der β, β' -Diphenylmukonsäure kann sowohl aus dem Silbersalz dieser Säure, als auch aus dem Silbersalz der Estersäure durch Umsetzen mit Jodäthyl gewonnen werden. In alkoholischer Suspension geht bei Wasserbadtemperatur diese Reaktion schnell unter Abscheidung von AgJ vor sich. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Jodsilbers wird der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft, und es hinterbleibt ein durch Jod schwach gefärbter Sirup, der beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird der Ester aus Alkohol, worin er in der Wärme sehr leicht löslich ist, unter Zusatz von wenig SO_2 mehrfach umkrystallisiert. Schmelzp. 72° .

0,1793 g gaben 0,4951 CO_2 und 0,1045 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Gef.
C	75,43	75,37
H	6,28	6,47

Unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes addiert der Ester schnell 2 At. Brom. 2 g Ester werden in Chloroform gelöst und 0,9 g Brom = 2 At., in 3 ccm Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nach kurzer Zeit ist die Bromfarbe verschwunden und beim Umgießen der Flüssigkeit macht sich eine ganz schwache Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterbleibt ein in großen vierseitigen Tafeln erstarrender halogenhaltiger Körper. Derselbe wird aus Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, mehrfach umkrystallisiert und schmilzt dann bei 143° .

0,1050 g gaben 0,2286 CO_2 und — H_2O .

0,1600 g „ 0,3500 CO_2 „ 0,0560 H_2O .

0,1488 g „ 0,0720 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$	Gef.	
C	59,89	59,38	59,60
H	4,23	—	4,03
Br	19,95	20,55	

Statt des erwarteten Bromadditionsproduktes $C_{22}H_{22}O_4Br_2$ ist also eine um 1 Mol C_2H_5Br ärmere Verbindung entstanden. Der Vorgang ist wohl so zu erklären, daß zuerst Bromaddition in 1,2-Stellung erfolgt; darauf erfolgt eine Bromwasserstoffabspaltung, die eine partielle Verseifung des Esters und Lactonisierung bewirkt.

Δ₁-2,3-Diphenylcrotonlacton-3-jodessigsäure,

2 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 120 ccm einer $\frac{n}{10}$ -Jodkaliumlösung (ber. für 2 At. Jod 116 ccm) in Portionen von 10 ccm versetzt. Die ersten Anteile werden sehr schnell entfärbt, während die letzten Anteile nur sehr langsam in Reaktion treten. Nach mehrstündigem Stehen wird das überschüssige Jod mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung entfernt und die Lösung nach dem Filtrieren mit Essigsäure angesäuert. Es entsteht hierbei eine krystallinische Ausscheidung, die nach dem Abfiltrieren aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schön ausgebildete, farblose Rhomben, die in heißem Alkohol leicht, in Benzol dagegen schwer löslich sind. Schmelzpt. 217°.

0,3124 g verbrauchten zur Neutralisation 7,4 ccm n_{10} -KOH.

0,2046 g gaben 0,1146 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_4J$	Gef.
J	30,23	30,26
M	420	422

Das Jodlacton wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit überschüssigem Zinkstaub eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Absaugen wird die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt und mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt. Sofort tritt eine Abscheidung von feinen, weißen Nadeln ein, die nach dem Abfiltrieren aus Alkohol, worin sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die reine Säure schmilzt bei 297° und ist identisch mit der durch Reduktion des Natriumsalzes der β, β' -Diphenylmukonsäure gewonnenen

α, α' -Dihydro- β, β' -diphenylmukonsäure,

Dieselbe Säure wird auch erhalten, wenn an Stelle des Jodlactons die Δ_1 - β, β' -Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure selbst der Reduktion in der angegebenen Weise unterworfen wird. Bei der Darstellung von größeren Mengen der Säure ist es jedoch zweckmäßiger, den folgenden Weg einzuschlagen.

Das Natriumsalz der Diphenylmukonsäure wird in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zu der Lösung 3prozentiges Natriumamalgam im Überschuß hinzugefügt. In der ersten Zeit ist eine Wasserstoffentwicklung überhaupt nicht zu bemerken, und erst, wenn der größte Teil des Amalgams verbraucht ist, setzt dieselbe langsam ein, um allmählich ziemlich lebhaft zu werden. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das Gefäß in 40 — 50° heißes Wasser gestellt und die Reduktion noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit filtriert, und beim Ansäuern erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Brei feiner, farbloser Krystallnadeln. Das Produkt ist jedoch nicht einheitlich, sondern besteht aus zwei verschiedenen Körpern, die durch ihre Löslichkeit in Alkohol deutlich zu unterscheiden und dadurch leicht voneinander zu

trennen sind. Zu diesem Zwecke wird die gesamte Menge in heißem Alkohol gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierbei scheidet sich bereits der größte Teil der schwer löslichen, bei 297° schmelzenden Säure ab. Der in Alkohol gelöst gebliebene Anteil wird durch starkes Verdünnen mit Wasser gefällt und die Krystallisation in der angegebenen Weise noch zweimal wiederholt. Die leicht lösliche Säure wird nun nach dem Trocknen aus Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiert; hierbei bleiben die etwa noch vorhandenen Spuren der hochschmelzenden Säure ungelöst auf dem Filter zurück. Schmelzp. 195°. An der Gesamtausbeute ist die Säure vom Schmelzp. 297° mit 85—90 Proz. beteiligt, die bei 195° schmelzende Säure mit 10—15 Proz.

Die Analysen der bei 297° schmelzenden Säure gaben folgende Werte.

0,2444 g verbrauchten 16,4 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,1878 g gaben 0,5015 CO₂ und 0,0971 H₂O.

0,1726 g „ 0,4595 CO₂ „ 0,0895 H₂O.

	Ber für C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Gef.	
C	72,97	72,82	72,60
H	5,40	5,74	5,76
M	296 (zweibasisch)	296	

Das *Silbersalz* wurde in der bekannten Weise dargestellt und bei 90° getrocknet.

0,1798 g gaben 0,0752 Ag.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Ag ₂	Gef.
Ag	42,35	42,05

Durch Sättigen ihrer äthylalkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure und 24 stündiges Stehenlassen wird die Säure verestert. Nach dem Ausfällen mit Eiswasser wird der sich fest ausscheidende *Ester* aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 86°.

0,1667 g gaben 0,4607 CO₂ und 0,1057 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₄ O ₄	Gef.
C	75,00	75,37
H	6,81	7,04

Die Analysen der Säure vom Schmelzp. 195° ergaben folgende Werte:

0,2824 g verbrauchten zur Neutralisation 19,2 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.

0,1229 g gaben 0,3306 CO_2 und 0,0637 H_2O .

0,1745 g „ 0,4667 CO_2 „ 0,0921 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gef.	
C	72,97	73,36	72,94
H	5,40	5,75	5,86
M	296 (zweibasisch)	294	

Das Silbersalz wurde in der bekannten Weise dargestellt und bei 90° getrocknet.

0,1506 g gaben 0,0636 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gef.
Ag	42,35	42,23

Der *Ester*, der durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung der Säure gewonnen wird, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 56° .

0,1183 g gaben 0,3269 CO_2 und 0,0761 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Gef.
C	75,00	75,36
H	6,81	7,16

Die beiden Säuren sind mithin isomer.

Versuche, durch Abänderung der Reduktionsbedingungen (Abkühlen, Erwärmen oder Einleiten von CO_2) die Bildung der niedrig schmelzenden Säure zu verhindern, blieben erfolglos. Die beiden Isomeren bildeten sich stets in dem angegebenen Verhältnis. Brom oder Bromwasserstoff wird von beiden Säuren nicht addiert, auch wird Kaliumpermanganat von den sodaalkalischen Lösungen nur langsam entfärbt. Bei 10 stündigem Kochen mit verdünntem oder konz. Alkali wurden die Säuren nicht verändert; ebenso blieben alle Versuche, die beiden Isomeren ineinander überzuführen, bis jetzt erfolglos.

2,8-Dioxychrysen,

10 g der bei 297° schmelzenden Dihydrodiphenylmukonsäure werden in einem trocknen Kolben mit 40 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und mit 5 ccm konz. H_2SO_4 aus einer Pipette tropfenweise versetzt, wobei man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser eine allzu hohe Temperatursteigerung vermeidet. Die Säure geht vorübergehend mit rötlicher Farbe in Lösung, und unmittelbar darauf beginnt auch schon die Diacetylverbindung des 2,8-Dioxychrysens sich in feinen, farblosen Nadeln abzuscheiden. Nach dem Erkalten ist der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Krystallbreier erstarrt, der durch Absaugen auf einem gehärteten Filter von der Flüssigkeit getrennt wird. Die *Diacetylverbindung* wird auf dem Filter erst mit Essigsäure und dann mit Alkohol gewaschen und ist nach dem Trocknen zu allen weiteren Versuchen genügend rein. Aus der Mutterlauge fallen auf Wasserzusatz noch geringe Mengen verunreinigter Substanz aus, deren Weiterverarbeitung jedoch nicht lohnt. Aus 10 g Säure wurden regelmäßig 10 g der Diacetylverbindung erhalten: 86 Proz. der Theorie. In heißem Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich, aus Eisessig krystallisiert sie in schön ausgebildeten, seiden-glänzenden Nadeln, die bei 246° schmelzen.

0,1320 g gaben 0,3725 CO_2 und 0,0605 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$	Gef.
C	76,74	76,96
H	4,65	5,09

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn die Säure vom Schmelzp. 297° in einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge von gleichen Teilen Eisessig und

Acetylchlorid am Rückflußkühler erwärmt wird. Unter Salzsäureentwicklung geht die Substanz allmählich in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich die Diacetylverbindung in sehr reiner Form aus.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali wird die Verbindung natürlich sehr schnell in 2,8-Dioxychrysen und Essigsäure gespalten; aber zur Darstellung des 2,8-Dioxychrysens ist dieser Weg nicht gangbar, da dasselbe durch den Luftsauerstoff sofort in Oxydationsprodukte übergeführt wird, von denen in der folgenden Abhandlung die Rede ist.

Das 2,8-Dioxychrysen kann in farblosen Krystallen erhalten werden, wenn eine Suspension von 1 g der Diacetylverbindung in 40 ccm Alkohol und 5 ccm konz. H_2SO_4 am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt werden, hierbei gehen die langen Nadeln langsam in Lösung und es scheidet sich ein neuer Körper in kleinen, farblosen Krystallen ab. Nach 2 stündigem Erhitzen wird der Versuch abgebrochen und nach dem Erkalten die prächtig blau fluorescierende Flüssigkeit abgesaugt. Zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Acetylverbindung werden die Krystalle auf dem Filter mehrmals mit siedendem Eisessig ausgewaschen und dann bei 120° getrocknet. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich, auch konnte beim Erhitzen bis auf 360° ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

0,1628 g gaben 0,4940 CO_2 und 0,0716 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	83,07	82,75
H	4,61	4,88

In verdünnten Alkalien löst sich das Dioxychrysen mit goldgelber Farbe, es tritt jedoch eine sofortige Oxydation durch den Luftsauerstoff ein, die sich durch eine intensive Blaufärbung kundgibt. Die Oxydation kann vermieden werden, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit etwas Natriumhydrosulfit hinzufügt. Zur Darstellung

des *Diäthyläthers* des 2,8-Dioxychrysens wird eine derartig vorbereitete Lösung am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt und Diäthylsulfat in kleinen Portionen versetzt, unter lebhafter Reaktion tritt eine schnelle Entfärbung der Lösung und die Abscheidung eines farblosen krystallinischen Körpers ein. Der *Diäthyläther* ist in heißem Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich und erteilt beiden Lösungsmitteln eine stark blaue Fluorescenz. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, die bei 207° schmelzen.

0,1802 g gaben 0,5480 CO₂ und 0,1075 H₂O.

	Ber. für C ₂₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	83,54	82,94
H	6,33	6,62

Auch die Krystalle selbst zeigen in dünnen Schichten eine deutlich blaue Fluorescenz.

Zur Darstellung der entsprechenden *Dibenzoylverbindung* wird eine mit wenig Natriumhydrosulfit versetzte alkalische Lösung des 2,8-Dioxychrysens mit Benzoylchlorid geschüttelt. Der hierbei sich ausscheidende farblose Körper kann aus Eisessig, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert werden. Schmelzp. 280°.

0,1332 g gaben 0,4000 CO₂ und 0,0535 H₂O.

	Ber. für C ₃₂ H ₂₀ O ₄	Gef.
C	82,05	81,90
H	4,27	4,46

Beim Kochen des 2,8-Dioxychrysens mit Essigsäureanhydrid wird die als Ausgangsmaterial dienende, bei 246° schmelzende Diacetylverbindung zurückgebildet. Handelt es sich darum, das 2,8-Dioxychrysen in größeren Mengen aus der Diacetylverbindung darzustellen, so ist die Spaltung mit alkoholischer Schwefelsäure zeitraubend und unbequem, und man wendet besser den folgenden Weg an, der die Verbindung schneller und in einer zur weiteren Verarbeitung immerhin genügend reinen Form liefert.

5 g der Diacetylverbindung werden in einer kleinen Krystallisierschale, die in kaltes Wasser eingestellt ist, mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und energisch

verrieben. Hierbei tritt zuerst eine schöne dunkelrote Färbung auf, die sich schnell zu schwarz vertieft, und plötzlich erstarrt die dicke Flüssigkeit zu einer dunkelbraunen, festen Masse. Auf Zusatz von Wasser fällt das 2,8-Dioxychrysen in amorpher Form und schwach gelbgrün gefärbt aus. Die anhaftenden geringen Verunreinigungen können nach dem Absaugen der wäßrigen Flüssigkeit durch Waschen mit heißem Alkohol leicht entfernt werden.

Chrysen.

Das trockne 2,8-Dioxychrysen oder dessen Diacetylverbindung werden mit Zinkstaub gut vermischt in ein Reagenrohr oder bei größeren Mengen in einen kleinen Rundkolben eingefüllt, und nun mit freier Flamme nicht zu stark erhitzt. Die Reduktion beginnt schon bei relativ niedriger Temperatur, und an den kalten Teilen des Gefäßes setzt sich ein farbloses, manchmal schwachgelb gefärbtes Sublimat in kleinen Krystallen ab. In heißem Eisessig löst sich der Körper schwer mit schön violetter Fluoreszenz auf und scheidet sich beim Erkalten in vollkommen farblosen Schuppen ab, die bei 250° schmelzen.

0,1329 g gaben 0,4615 CO_2 und 0,0670 H_2O .

0,1338 g „ 0,4660 CO_2 „ 0,0679 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ Gef.

C	94,73	94,70	94,98
H	5,26	5,60	5,63

Zur genauen Charakterisierung dieses Kohlenwasserstoffes als Chrysen wurde noch die in roten Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung dargestellt. Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand das bekannte, in roten Nadeln krystallisierende Chrysenchinon vom Schmelzp. 235° , das sich in konz. Schwefelsäure mit der charakteristischen tiefblauen Farbe auflöste.

0,1454 g gaben 0,4441 CO_2 und 0,0512 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ Gef.

C	83,72	83,30
H	3,87	3,91