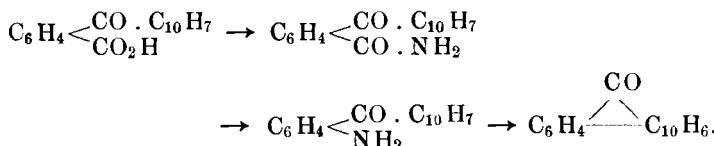


140. C. Graebe: Ueber Synthese des Chrysoketons (Naphtofluoren) und Constitution des Chrysens.

(Eingegangen am 23. März.)

Die glatte Bildung von Fluoren aus *o*-Aminobenzophenon, die von Staedel sowie von Ullmann und mir aufgefunden wurde, veranlasste mich, die Frage nach der Constitution des Chrysens wieder aufzunehmen. Auf Grund der pyrogenen Synthese des Chrysofluorens aus  $\beta$ -Benzylnaphtalin erschien es wahrscheinlich, dass dieser Kohlenwasserstoff und also auch das Chrysen selbst ein 2,3-Derivat des Naphtalins sei<sup>1)</sup>. Doch hatte ich schon damals darauf hingewiesen, dass dieses Resultat noch weiterer Bestätigung bedürfe. Die Ausbeute war eine so geringe, dass das Auftreten von Chrysofluoren beim Durchleiten von  $\beta$ -Benzylnaphtalin durch eine ziemlich stark glühende Röhre auch auf einem Zerfallen in Toluol und Naphtalin und darauf folgender Condensation dieser beiden Spaltungsproducte beruhen kann.

Die Darstellung des Chrysofluorenons aus einem Aminonaphthylphenylketon von bekannter Constitution bot mehr Aussicht, zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen. In Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. Schestakow, habe ich es nun unternommen, die Synthese des Chrysoketons, von der aus Phtalsäure und Naphtalin entstehenden Naphtoylbenzoësäure ausgehend, und zwar entsprechend folgender Formel durchzuführen:

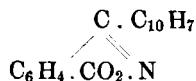


Wir sind nun so in der That zu einem Ringketon gelangt, welches mit dem Chrysoketon von Bamberger und Kranzfeld identisch ist. Es kam nun vor Allem darauf an, zu entscheiden, ob die obige Naphtoylbenzoësäure ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Derivat ist. Schon vor längerer Zeit hat in meinem Laboratorium J. Montfort sich mit dieser Frage beschäftigt. Beim Schmelzen der Naphtoylbenzoësäure hat er ein Gemenge von Benzoësäure und  $\alpha$ -Naphtoësäure, aber keine  $\beta$ -Naphtoësäure erhalten. Um auch dieses Ergebniss noch sicherer festzustellen, haben wir entsprechend den Angaben von Thorp<sup>2)</sup> über Umwandlung der *o*-Benzoylbenzoësäure in Phtalanil, die Naphtoylbenzoësäure mit Hydroxylamin behandelt. Das erhaltene und längere Zeit bei

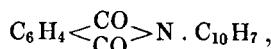
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 952.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1261.

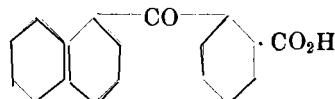
gewöhnlicher Temperatur oder rasch bei  $100^{\circ}$  getrocknete Oxim entspricht der Formel:



Es bildet farblose Nadeln, welche bei  $175-176^{\circ}$  schmelzen, sich nicht in Carbonaten, aber in Aetznatron lösen. Aus diesen Lösungen fällt Salzsäure ein Product, welches anfangs in Carbonaten löslich ist, diese Eigenschaft aber beim Trocknen verliert. Erhitzt man dieses Oxim bis zur Sublimation, so geht es in das von Vanni entdeckte und genauer von Piutti beschriebene  $\alpha$ -Naphtylphthalimid,



vom Schmp.  $181^{\circ}$  über, welches sich dadurch vom Oxim unterscheidet, dass es beim Lösen in Alkalien Naphtylphthalaminsäure liefert. Erhitzt man das Oxim mit Salzsäure auf  $130^{\circ}$ , so wird es in Phtalsäure und  $\alpha$ -Naphtylamin zerlegt. Eine Beimengung von  $\beta$ -Naphtylamin konnten wir nicht auffinden. Darnach glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass die aus Naphtalin und Phtalsäure entstehende Säure ein  $\alpha$ -Derivat ist, d. h. 1-Naphtylphenylketon-2'-carbonsäure<sup>1)</sup>:

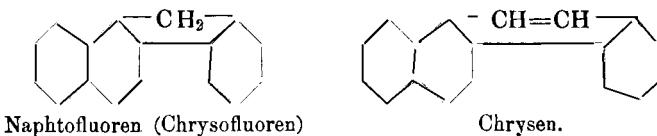


Das aus dem Amid dieser Säure erhaltene Amin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , ist also 2'-Aminonaphtylphenylketon. Es kry stallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei  $140.5^{\circ}$  schmelzen. Zum Azotiren wurde es in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich eine rothe ölige Substanz aus, welche beim Erkalten fest wird. Dieselbe ist zum grössten Theil in Natronlauge unlöslich. Aus Alkohol kry stallisiert, lieferte dieser Antheil lange rothe Nadeln, welche bei  $130^{\circ}$  schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem Chrysoketon von Bamberger und Kranzfeld übereinstimmen. Um die Identität genau festzustellen, haben wir sowohl unser synthetisches Keton wie das Chrysoketon aus Chrysen in Oxime verwandelt. In beiden Fällen wurden gelbe Kry stalle erhalten, welche bei  $190^{\circ}$  schmelzen und deren Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Hierdurch wird auch bestimmt bewiesen, dass das Naphtanthrachinon von Elbs, wie dieser Chemiker schon als wahrscheinlich annahm, ein 1,2-Derivat ist.

der Formel  $C_{10}H_6 > C : N \cdot OH$  entspricht. Ferner wurde noch das synthetische Keton durch Jodwasserstoff und Phosphor reducirt; es entstand das bei  $186^{\circ}$  schmelzende Chrysofluoren.

Aus diesen Versuchen, welche ich für beweisender wie die pyrogenen Reactionen halte, geht also hervor, dass das Chrysofluoren, welches wohl richtiger als Naphtofluoren zu bezeichnen wäre, sowie das Chrysen 1,2-Derivate des Naphthalins sind. Bamberger hatte schon diese Ansicht als die wahrscheinlichere hingestellt.



Naphtofluoren (Chrysofluoren)

Chrysen.

Die näheren Details der Versuche sowie die Analysen sollen Gegenstand einer ausführlichen Abhandlung von Schestakow und mir bilden.

Die zuerst von O. Fischer und H. Schmidt beim Aminodiphenylmethan, dann von Ullmann und mir sowie von Staedel beim Aminobenzophenon beobachtete Synthese von Biphenylderivaten aus *o*-Aminoverbindungen, welche zwei vorher nicht direct gebundene aromatische Kerne enthalten, ist ganz kürzlich auch durch die analoge Synthese der Phenanthrenencarbonsäure aus Phenylaminozimmtsäure von R. Pschorr<sup>1)</sup> bereichert worden. Wie in einer in Kürze in Liebig's Annalen erscheinenden Mittheilung von Ullmann und mir angegeben ist, lässt sich auch, doch nicht so direct, das Carbazol aus *o*-Aminodiphenylamin erhalten. Es sind daher auf diesem Wege Fluoren, Fluorenon, Carbazol, Phenanthrenencarbonsäure und Chrysoketon durch Biphenylbildung im Moleköl synthetisch erhalten worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 496.