

HANS-JOACHIM TEUBER und HELMUT LINDNER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XX¹⁾

Chrysen-chinon-(3.6) und Dinaphtho-anthrachinon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

Das vollsynthetisch gewonnene 3-Hydroxy-chrysen reagiert mit Kalium-nitrosodisulfonat zum *p*-chinoiden Chrysen-chinon-(3.6). Mit dieser Verbindung werden verschiedene Umsetzungen vorgenommen, u. a. wird durch Kondensation mit 1-Vinyl-naphthalin Dinaphtho-anthrachinon dargestellt.

Unter den Chinonen des Chrysens ist das *o*-Chinon mit Carbonylen in 1- und 2-Stellung²⁾ das geläufigste und bestuntersuchte. Dieses Chinon, das zugleich stabiler als das außerdem bekannte 2.8-(*amphi*)-³⁾ und 3.6-(*para*)-Chrysenchinon ist, entsteht u. a. durch Chromsäureoxydation des Grundkohlenwasserstoffs, dessen Reaktivität in 1- und 2-Stellung (besonders in der letzteren) etwa derjenigen des Phenanthrens am mittleren Ring entspricht⁴⁾.

Wir haben das Verhalten von Chrysenderivaten, die in 1-, 2- sowie 7- und 8-Stellung (Ring B und C) substituiert sind, gegenüber Kalium-nitrosodisulfonat näher untersucht, wollen hier jedoch zunächst über Reaktionen berichten, die zu den schwerer zugänglichen Chinonen mit chinoidem Ring A und D führen.

Das *p*-chinoide Chrysen-chinon-(3.6) (I) ist bisher nur einmal kurz von W. E. BACHMANN und N. C. DENO⁵⁾ beschrieben worden, die es durch Dienreaktion von 1-Vinyl-naphthalin mit *p*-Benzochinon erhalten haben.

Wir sind vom 3-Hydroxy-chrysen ausgegangen, das nach J. W. COOK und R. SCHÖNTAL⁶⁾ aus γ -Brom-crotonsäureester⁷⁾ und 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren dargestellt werden kann. Analog wie beim α -Naphthol⁸⁾ führt Kalium-nitrosodisulfonat eine neue Sauerstofffunktion in *p*-Stellung ein. Das bei 209—210° schmelzende gelbe 3.6-Chinon (I), dessen Absorptionsspektrum in der folgenden Mitteil.⁹⁾ wiedergegeben ist, ist mit dem der amerikanischen Autoren identisch. Es löst sich in konz. Schwefelsäure stahlblau¹⁰⁾ und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser

1) XIX. Mitteil.: H.-J. TEUBER und M. HASSELBACH, Chem. Ber. 92, 674 [1959].

2) Bezifferung nach dem sog. Richter-System. Bei dem bisweilen noch gebräuchlichen Patterson-System beginnt die Zählung an einem endständigen Ring.

3) E. BESCHKE, Liebigs Ann. Chem. 384, 173 [1911]; G. M. BADGER, J. chem. Soc. [London] 1948, 999.

4) R. D. BROWN, J. chem. Soc. [London] 1950, 3249.

5) J. Amer. chem. Soc. 71, 3062 [1949]. 6) J. chem. Soc. [London] 1945, 288.

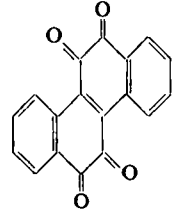
7) K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

8) H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, Chem. Ber. 87, 1236 [1954].

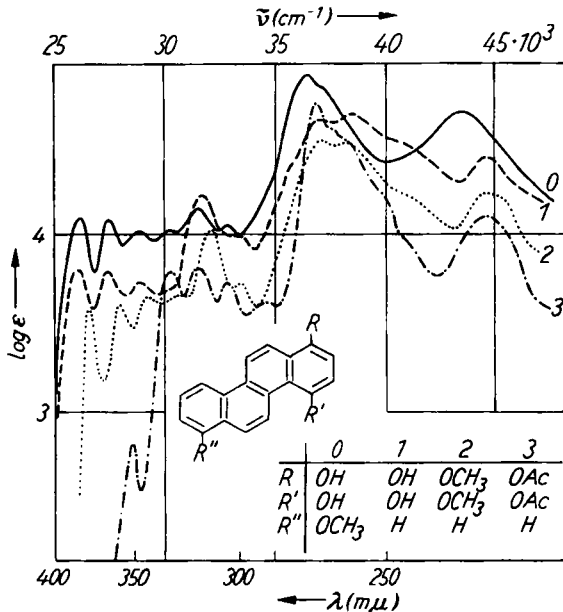
9) H.-J. TEUBER und H. LINDNER, Chem. Ber. 92, 927 [1959], nachstehend.

10) Durch den stahlblauen Farbton unterscheidet sich das Chrysen-chinon-(3.6) vom Chrysen-chinon-(1.2), das sich in konz. Schwefelsäure kornblumenblau löst.

wieder unverändert ab. Durch Reduktion mit Dithionit oder Zinn(II)-chlorid entsteht das blaßgelbe Chrysen-hydrochinon-(3.6), das auch in Form des gelblichen Dimethyläthers und farblosen Diacetylderivats isoliert werden kann. Letzteres wird durch Chromsäure (unter anschließender Verseifung der Estergruppen) zum dunkelroten 3.6-Dihydroxy-chrysen-chinon-(1.2) oder zu 3.6-Dihydroxy-chrysen-chinon-(7.8) (falls nicht zu einem Gemisch von beiden) oxydiert. Das Infrarotspektrum dieses Stoffs (in Kaliumbromid) weist außer Banden bei 754 und 830/cm, die einem *o*-disubstituierten bzw. 1.2.3.4-tetra-substituierten Benzolring entsprechen, zwei kräftige Banden bei 1639 und 1595/cm auf. Außerdem ist eine ziemlich starke, für ein Chinon jedoch ungewöhnliche Bande bei 1733/cm vorhanden, die an eine entsprechende Frequenz des von uns isolierten, gelben keton-(benzil-)artigen Chrysen-dichinons-(1.2; 7.8)¹¹⁾ (nebenstehend) bei 1764/cm erinnert. Während sich dieser Stoff jedoch auch chemisch nicht mehr wie ein Chinon verhält, besitzt das 3.6-Dihydroxy-chrysen-chinon-(1.2) bzw. -(7.8) einen deutlichen Chinoncharakter.



Für jene Carbonylabsorption bei 1733/cm haben wir daher vorerst keine ausreichende Erklärung; es sei denn, daß das untersuchte Präparat schon polymere Anteile enthält.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren (in Acetonitril) von 3.6-Dihydroxy-9-methoxy-chrysen (vgl. die folgende Mitteil.⁹⁾) — (0), 3.6-Dihydroxy-chrysen — — (1), 3.6-Dimethoxy-chrysen ···· (2) und 3.6-Diacetoxy-chrysen — · — (3)

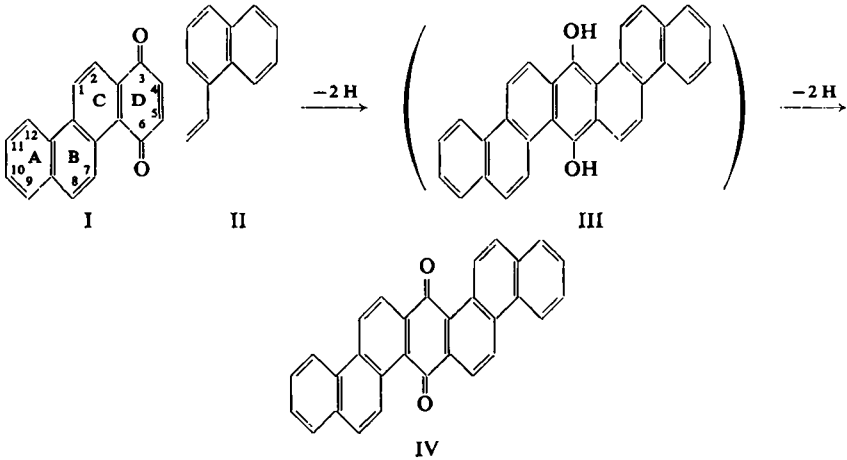
Um die tatsächlichen Extinktionen zu erhalten, sind so viele Zehntel der Einheit des log ε-Wertes hinzu zu addieren, wie die Ziffer der jeweiligen Kurve angibt. Die Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments aufgenommen

¹¹⁾ Noch unveröffentlicht.

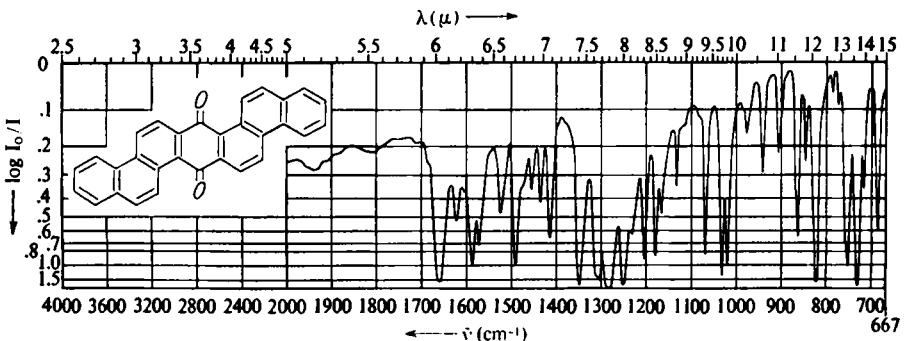
Auch *o*-Chinone der Chrysen- und Phenanthrenreihe können nach unseren Erfahrungen gelegentlich spontan durch Dienreaktion polymerisieren.

Mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (Thiele-Reaktion) geht Chrysen-chinon-(3.6) (I) in ein farbloses, in Lösung violett fluoreszierendes Triacetoxy-chrysen über, dessen Absorptionsspektrum mit demjenigen des 3.6-Diacetoxy-chrysens (Abbild. 1) nahezu identisch ist. Das erhaltene Produkt dürfte 3.4.6- oder 3.5.6-Triacetoxy-chrysen sein.

Mit 1-Vinyl-naphthalin (II) läßt sich Chrysen-chinon-(3.6) (I) zu einem Dinaphtho-anthrachinon kondensieren. Von den beiden möglichen Konstitutionen [Dinaphtho-2'.1':1.2;2''.1'':5.6-anthrachinon] (IV) bzw. [Dinaphtho-2'.1':1.2;1''.2'':7.8-anthra-



chinon] geben wir der erstgenannten den Vorzug, da u. a. 1-Vinyl-cyclohexen mit *p*-Benzochinon zu (annähernd) perhydriertem 1.2;5.6-Dibenzo-anthrachinon¹²⁾ reagiert.



Abbild. 2. Infrarotspektrum von [Dinaphtho-2'.1':1.2;2''.1'':5.6-anthrachinon] (IV) (fest, in KBr)

Das in goldgelben Nadeln kristallisierende, außerordentlich schwer lösliche Anthrachinonderivat IV (IR-Spektrum s. Abbild. 2) schmilzt unzersetzt bei 405° und gibt mit

¹²⁾ J. W. COOK und C. A. LAWRENCE, J. chem. Soc. [London] 1938, 58; vgl. auch K. ALDER in Neuere Methoden der Präparativen Organ. Chemie, Bd. 1, S. 291, Verlag Chemie, Berlin 1944.

Dithionit die für Anthrachinone charakteristische rote Küpe¹³⁾. Es löst sich in konz. Schwefelsäure ohne die für Chrysenchinone bezeichnende Blaufärbung. Die Zwischenstufe III, die von überschüssigem Chinon I dehydriert wird, konnte nicht isoliert werden.

Das für die Dien-Addition benötigte *1-Vinyl-naphthalin* (II) wurde nicht wie bisher¹⁴⁾ aus Naphthyl-(1)-magnesiumhalogenid und Äthylenoxyd sondern durch Reduktion von Naphthyl-(1)-essigsäure mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1-[β -Hydroxy-äthyl]-naphthalin und anschließende Wasserabspaltung (mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd) dargestellt. II entsteht so zu etwa 90% in hoher Reinheit.

Die Reaktion des hypothetischen *1.5-Divinyl-naphthalins* mit äquimolaren Mengen *p*-Benzochinon ließe die Bildung eines mehr oder weniger langkettigen Polymeren (durch Polyaddition und Dehydrierung) erwarten, in dem jeweils zwei Anthrachinon-Einheiten durch einen Naphthalinkern getrennt sind; dies jedoch nicht, wie bisher bekannt, in geradliniger, sondern in angulärer Verknüpfung. Die dadurch bedingte Stabilität, wie wir sie bereits an IV glauben feststellen zu können, wäre möglicherweise von Interesse.

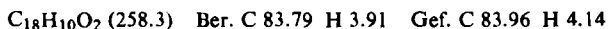
Die Bildung von I aus 3-Hydroxy-chrysen ist ein Beispiel dafür, daß selbst überaus schwer lösliche Stoffe mit dem Fremyschen Radikal umgesetzt werden können. Im vorliegenden Fall hat sich die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel der organischen Komponente bewährt. Beim Zusatz der wäßrigen Nitrosodisulfonatlösung wird der zu oxydierende Stoff sofort gefällt, bei gleichzeitigem, kräftigem Schütteln jedoch in so feiner Verteilung, daß er noch reagiert.

Herrn Dr. P. HARTMANN, FARBERWERKE HOECHST, haben wir für die Aufnahme des Infrarotspektrums zu danken, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁵⁾

Chrysen-chinon-(3.6) (I) aus 3-Hydroxy-chrysen: 244 mg (1 mMol) *3-Hydroxy-chrysen*⁶⁾, gelöst in 1 ccm Pyridin + 5 ccm Äthanol, werden in die Lösung von 600 mg *Kalium-nitrosodisulfonat* in 50 ccm Wasser + 5.5 ccm 0.1 *n* Citronensäure + 19.5 ccm 0.2 *n* Na₂HPO₄ (*p*_H 8) unter kräftigem Umschütteln eingegossen. Der nach kurzer Zeit ausgefallene bräunlichgelbe Niederschlag wird nach 24 Stdn. abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Das im Vak.-Exsikkator getrocknete Produkt wird aus wenig Chlorbenzol und Eisessig umkristallisiert, mit Äthanol und Wasser gewaschen und i. Vak. über Diphosphorpentoxyd getrocknet: 142 mg (55.1% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 209–210° (Lit.⁵⁾: 207°).

I löst sich in konz. Schwefelsäure stahlblau und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Es ist identisch mit der aus 1-Vinyl-naphthalin und *p*-Benzochinon dargestellten Verbindung.



Absorptionsspektrum (in Acetonitril):

λ_{max}	216	228	247	282	295	307	319	416 $m\mu$
$\log \epsilon$	4.38	4.45	4.70	4.05	4.05	4.12	4.18	3.66

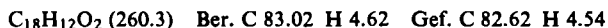
¹³⁾ Chrysenchinone liefern eine gelbe Küpe.

¹⁴⁾ L. RUZICKA und Mitarbb., *Helv. chim. Acta* **16**, 833 [1933]; J. W. COOK und C. L. HEWETT, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 1098; A. COHEN und F. L. WARREN, ebenda **1937**, 1315.

¹⁵⁾ Schmp. unkorrigiert; bis 250° in konz. Schwefelsäure, darüber in Salpeter.

3.6-Dihydroxy-chrysen aus Chrysen-chinon-(3.6) (I)

a) *Reduktion mit Dithionit*: 520 mg (2 mMol) I werden in 5 ccm heißem Dioxan gelöst, mit der heißen Lösung von 0.75 g Natriumdithionit in 2 ccm Wasser versetzt und 10 Min. im Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser und Stehenlassen (3 Stdn.) wird der ausgefallene, gelbliche Niederschlag isoliert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Benzol + Äthanol (Aktivkohle) und scharfem Trocknen 410 mg (78.8% d. Th.) gelbliche Nadeln vom Schmp. 246–247°.

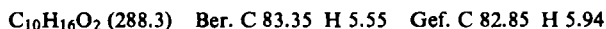


UV-Spektrum (in Acetonitril):

λ_{max}	224	260	269	315	346	364	382 m μ
log ϵ	4.50	4.80	4.78	4.35	3.85	3.90	3.92

b) *Reduktion mit Zinn(II)-chlorid*: 520 mg (2 mMol) I werden in 30 ccm siedendem Eisessig (Rückflußkühler) gelöst und während 10 Min. tropfenweise mit der Lösung von 1 g Zinn(II)-chlorid in 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man verdünnt dann mit 30 ccm Wasser und läßt erkalten. Das ausgeschiedene 3.6-Dihydroxy-chrysen wird nach 4 Stdn. abgesaugt und nach Trocknen wie oben umkristallisiert: 360 mg (69.4% d. Th.) vom Schmp. 247–248°; Misch-Schmp. 246°.

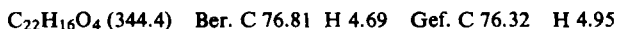
3.6-Dimethoxy-chrysen aus Chrysen-chinon-(3.6) (I): In die Lösung von 5 g Natriumdithionit in 50 ccm Wasser + 10 ccm 2 n NaOH werden 520 mg (2 mMol) I eingetragen. Unter Schütteln gibt man tropfenweise 1.5 ccm Dimethylsulfat hinzu. Nach 15 Min. ist die Methylierung beendet. Das ausgeschiedene 3.6-Dimethoxy-chrysen stellt nach Umkristallisieren aus Methanol (Aktivkohle) blaßgelbe Nadelchen dar: 325 mg (56.5% d. Th.) vom Schmp. 204.5–205.5° (nach Trocknen bei 60°/15 Torr).



UV-Spektrum (in Acetonitril):

λ_{max}	224	261	270	299	311	327	342	358	376 m μ
log ϵ	4.45	4.72	4.73	3.92	4.22	3.85	3.84	3.79	3.76

3.6-Diacetoxy-chrysen aus Chrysen-chinon-(3.6) (I): 129 mg I (0.5 mMol) werden in 2 ccm Pyridin + 1 ccm Acetanhydrid mit etwa 0.5 g Zinkstaub erwärmt, bis die Gelbfärbung annähernd verschwunden ist. Dann wird schnell vom Zinkstaub abgesaugt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Der auskristallisierte, gelbliche Stoff wird nach einigen Stdn. isoliert und mit $n/2$ HCl sowie mit Wasser gewaschen. Er wird zweimal aus Benzol + Äthanol (1 + 2) umkristallisiert und bei 70°/15 Torr über Paraffin und Natriumhydroxyd getrocknet: 135 mg (78.2% d. Th.) zarte farblose Nadeln vom Schmp. 203–204°. Die Lösungen von 3.6-Diacetoxy-chrysen zeigen eine grünlichgelbe Fluoreszenz.

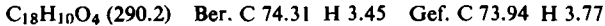


UV-Spektrum (in Acetonitril):

λ_{max}	225	271	290	304	316	330	350 m μ
log ϵ	4.40	5.05	3.90	4.04	4.12	4.10	3.12

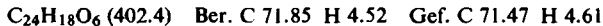
Chromsäureoxydation von 3.6-Diacetoxy-chrysen: Die Lösung von 1.72 g (5 mMol) 3.6-Diacetoxy-chrysen in 15 ccm heißem Acetanhydrid wird mit der Lösung von 0.75 g wasserfreiem Natriumchromat + 0.63 g Chromtrioxyd in 25 ccm heißem Eisessig versetzt. Man hält die Temperatur 5 Min. bei 95° und läßt dann erkalten. Der nach Eingießen in 100 ccm Wasser gebildete Niederschlag wird nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er wird dann in 500 ccm n NaOH eingetragen, wobei das gebildete Diacetoxy-chrysenchinon unter

Verseifung der Acetylgruppen in Lösung geht. Nach 10 Min. wird ein ungelöster Anteil abgesaugt und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei das Dihydroxychinon in dunkelroten Flocken ausfällt. Es wird 2mal aus Benzol + Äthanol (1 + 1) umgelöst. Die zarten, dunkelroten Kristalle schmelzen bei 189–192° (Zers.). Ihre tiefrote äthanol. Lösung wird beim Zusatz von Alkali blaugrün.



Möglicherweise lag ein Isomeregemisch von *3.6-Dihydroxy-chrysen-chinon-(1.2)* und *3.6-Dihydroxy-chrysen-chinon-(7.8)* vor.

Thiele-Reaktion mit Chrysen-chinon-(3.6) (I): 1.4 g *I* werden bei 40–50° im Laufe von 90 Min. in 25 ccm *Acetanhydrid* + 0.5 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren eingetragen. Anschließend wird noch 30 Min. bei 40° gerührt und dann auf 25° abgekühlt. Nun wird in 200 ccm Eiswasser eingegossen, der gebildete Niederschlag nach 10 Min. abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos und neutral ist. Der Stoff wird anschließend i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet und am nächsten Tag 2mal aus Benzol (Aktivkohle) zu 550 mg (34.2% d. Th.) farblosen Nadeln vom Schmp. 203° umkristallisiert. Die Lösungen zeigen eine starke violette Fluoreszenz.

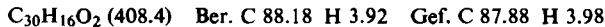


Dinaphtho-anthrachinon aus Chrysen-chinon-(3.6) (I) und 1-Vinyl-naphthalin

a) *1-Vinyl-naphthalin (II) aus Naphthyl-(1)-essigsäure*: 18.7 g (0.1 mMol) *Naphthyl-(1)-essigsäure* werden in einer Soxhlet-Apparatur in 800 ccm absol. Äther gelöst. In die Extraktionshülse füllt man 5 g *Lithiumaluminiumhydrid*, das, durch den siedenden Äther gelöst, die Naphthylessigsäure reduziert. Nach 30 Min. ist die Reaktion beendet. Die gut gekühlte Ätherlösung wird nach und nach mit 100 ccm Eiswasser und anschließend zum Lösen des Aluminiumhydroxyds tropfenweise mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die abgetrennte äther. Schicht liefert nach Trocknen mit Calciumchlorid rohes *1-[β-Hydroxy-äthyl]-naphthalin*, das bei 174–175°/13 Torr destilliert wird: 15.2 g (87.8% d. Th.).

1-Vinyl-naphthalin wird aus dem Naphthylalkohol in nahezu quantitat. Ausb. durch Auftropfenlassen auf geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 165°/15 Torr gewonnen¹⁶⁾. Es destilliert laufend ab und wird in Äther aufgenommen. Das nach Abdampfen zurückbleibende Öl wird durch Destillieren bei 135°/15 Torr gereinigt.

b) *Kondensation von Chrysen-chinon-(3.6) (I) mit 1-Vinyl-naphthalin (II)*: 2.6 g (10 mMol) *I* werden mit 1.6 g *II* in 100 ccm Eisessig 3 Stdn. gekocht. Dabei kristallisieren aus der anfangs klaren Lösung goldglänzende Schuppen. Diese werden heiß abgesaugt und nach Waschen mit Äthanol aus Dimethylformamid umkristallisiert. Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°/3 Torr über Diphosphorpentoxyd liefert 2.34 g (57.2% d. Th.) goldgelbe, metallisch glänzende Nadeln, die bei 405° (Salpeterbad) unzersetzt schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.



Durch Reduktion mit Dithionit in Dioxan + Wasser erhält man die für Anthrachinone charakteristische rote Küpe, die an der Oberfläche durch Autoxydation wieder das gelbe Chinon abscheidet.

¹⁶⁾ A. COHEN und F. L. WARREN, J. chem. Soc. [London] 1937, 1315.