

# HANS-JOACHIM TEUBER und HELMUT LINDNER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XXI<sup>1)</sup>

## Chrysen-dichinon-(3.6;9.12)

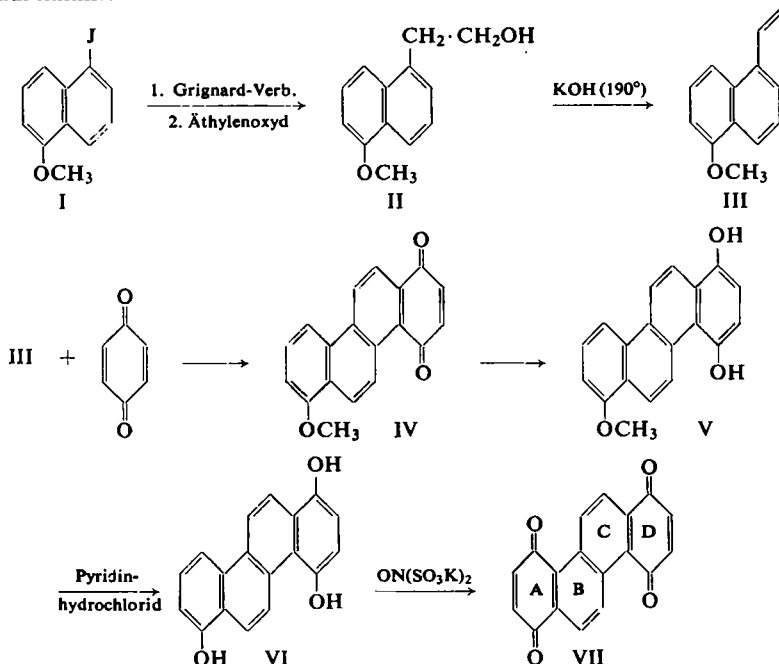
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

Das in den beiden endständigen Ringen A und D *p*-chinoide Chrysen-dichinon-(3.6; 9.12) entsteht aus 3.6.9-Trihydroxy-chrysen durch Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat. Die Synthese dieser Hydroxyverbindung wird beschrieben.

Wegen der Anwesenheit von vier kondensierten Ringen im Chrysengerüst besteht die Möglichkeit, daß zugleich mehrere Ringe chinoid sein können. Es ist uns gelungen, sowohl die beiden zentralen Ringe (B und C) als auch die beiden endständigen (A und D) gleichzeitig chinoid zu machen. Über den zweiten Fall wird hier berichtet.

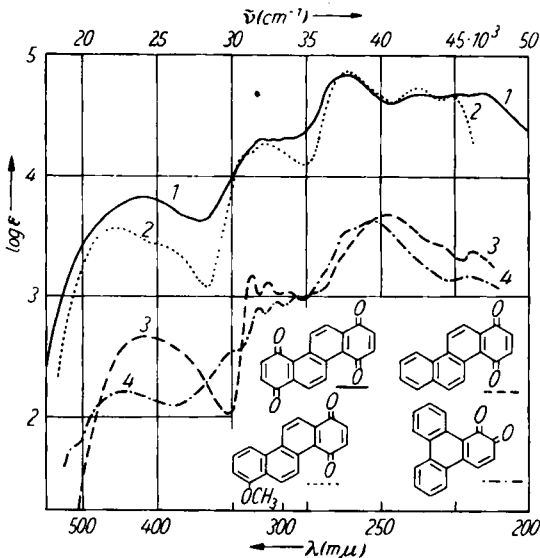
Um zu dem doppelt *p*-chinoisden Chrysen-dichinon-(3.6;9.12) (VII) zu gelangen, könnte man formal von 3-*trans*-1.3.5-Hexatrien ausgehen und dieses an 2 Moll. *p*-Benzochinon dehydrierend addieren. Als zweiter Weg bietet sich die Oxydation eines geeigneten Di- oder Trihydroxy-chrysens mit Kalium-nitrosodisulfonat an. Wir sind vom 3.6.9-Trihydroxy-chrysen (VI) ausgegangen, dessen Darstellung folgenden Verlauf nimmt:



<sup>1)</sup> XX. Mittel.: H.-J. TEUBER und H. LINDNER, Chem. Ber. 92, 921 [1959], vorstehend.

Die Zwischenstufen 1-Jod-5-methoxy-naphthalin (I) und 5-Methoxy-1-vinylnaphthalin (III) wurden in Anlehnung an bekannte, der Darstellung von Steroiden dienende Vorschriften<sup>2)</sup> gewonnen. Als Nebenprodukt der Umsetzung der Grignard-Verbindung von I mit Äthylenoxyd zum Alkohol II wurde etwas 5.5'-Dimethoxybinaphthyl-(1.1') erhalten (Fittig-Reaktion). Versuche, das Dien III analog, wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben, aus 5-Methoxy-naphthyl-(1)-essigsäure durch Reduktion mit Lithiumalanat zu gewinnen, scheiterten an der mangelhaften Zugänglichkeit dieser Säure. Die Kondensation von III mit *p*-Benzochinon entspricht dem von W. E. BACHMANN und N. C. DENO<sup>3)</sup> entwickelten Verfahren zur Darstellung des Chrysen-chinons-(3.6)<sup>1)</sup>.

Das 9-Methoxyderivat IV entsteht glatt bei der Kondensation in heißem Eisessig, wenn auch zunächst stark verunreinigt. Erst nach wiederholtem Umlösen unter Wechseln des Lösungsmittels erhält man reines IV, dessen leuchtend gelborange Farbe an der Luft bald verlorengeht (Dunkelfärbung).



Absorptionsspektren (in Acetonitril) von Chrysen-dichinon-(3.6; 9.12) (VII) — (1), 9-Methoxy-chrysen-chinon-(3.6) (IV) ····· (2), Chrysen-chinon-(3.6) — — — (3) und von Triphenylen-chinon-(1.2) - - - - (4)

Kurven 3 und 4 sind gegen Kurven 1 und 2 um den Betrag  $\log \epsilon = 1$  versetzt

Das in konz. Schwefelsäure blaugrün lösliche Chinon IV gibt bei der reduktiven Acetylierung 9-Methoxy-3.6-diacetoxy-chrysen. Mit Dithionit entsteht aus IV die entsprechende Dihydroxyverbindung V, die durch Erhitzen mit Pyridin-hydrochlorid zum grünstichig gelben 3.6.9-Trihydroxy-chrysen (VI) entmethyliert wird. VI läßt sich in das zugehörige Triacetat überführen und außerdem mit Kalium-nitrosodisulfonat in das nach Sublimation im Hochvakuum orangegelbe und verhältnismäßig gut lösliche Dichinon VII.

<sup>2)</sup> J. LOCKET, J. chem. Soc. [London] 1939, 787; G. A. R. KON und F. C. J. RUZICKA, abstr. 1936, 187.

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 3062 [1949]; vgl. auch die vorstehende Mitteilung.

Die Bildung dieses Chinons zeigt, daß die am weitesten voneinander entfernten Ringe A und D des Chrysengerüsts mehr oder weniger unabhängig voneinander reagieren. Die chinoide Struktur des einen Ringes verhindert nicht, wie meist im Falle der Nachbarschaft, die Oxydation des zweiten durch das Fremysche Radikal. Offenbar wird der Einfluß, den die Chinonsauerstoffatome als Substituenten II. Ordnung ausüben, durch das zwischengeschaltete Naphthalinsystem erheblich gedämpft.

Das Spektrum des Chrysen-dichinons-(3.6;9.12) (VII) ist zusammen mit demjenigen des Chrysen-chinons-(3.6) (vgl. die vorstehende Mitteil.<sup>1)</sup>), des 9-Methoxychrysen-chinons-(3.6) (IV) und des Triphenylen-chinons-(1.2) (vgl. die folgende Mitteil.) in der Abbild. wiedergegeben.

Die zwischen 400 und 500  $m\mu$  gelegene langwellige Bande ist in allen Fällen ohne Feinstruktur. Eine solche wird jedoch im Bereich der sog. *p*-Banden<sup>4)</sup> ( $\sim 300-320 m\mu$ , entsprechend einer Anregung in 2.8-Stellung) beobachtet, und zwar andeutungsweise auch beim Chrysen-dichinon VII. Im 9-Methoxy-chinon-(3.6) (IV) ist die Feinstruktur durch den Substituenteneinfluß weitgehend aufgehoben.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 9-Methoxy-chrysen-chinon-(3.6) (IV)

a) 1-Jod-5-methoxy-naphthalin (I): 159 g (1 Mol) 5-Amino-naphthol-(1) werden unter Rühren anteilweise in 520 g (5 Mol) Acetanhydrid eingetragen. Die Mischung erwärmt sich und wird gegen Ende der Zugabe fest. Man erhitzt noch 15 Min. auf dem Wasserbad und löst dann in heißem Eisessig. Das Acetamino-naphthol kristallisiert beim Erkalten, vollständig nach Zugabe von etwas Wasser. Es kann aus Eisessig oder nach Trocknen aus Chloroform umkristallisiert werden. Fast farblose Nadeln vom Schmp.  $176^\circ$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $176-177^\circ$ .

Zur Methylierung wird das Naphthol in 3 l  $n/2$  NaOH gelöst, die Lösung filtriert und bei  $0-20^\circ$  im Verlauf von 2 Stdn. mit 190 g (1.5 Mol) Dimethylsulfat versetzt. Das Methylierungsprodukt fällt aus; es wird mit Natronlauge sowie mit Wasser gewaschen und aus Äthanol zu 135 g (62.8 % d. Th.) farblosen Blättchen umkristallisiert (Aktivkohle). Schmp.  $190^\circ$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $189-190^\circ$ .

Zur Verseifung der Acetaminogruppe löst man in 1 l Äthanol, setzt 270 ccm konz. Salzsäure hinzu und läßt 2 Stdn. sieden. Man destilliert dann den Alkohol zu  $2/3$  ab und fügt 200 ccm Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Amin-hydrochlorid wird in Methanol aufgenommen und mit der äquiv. Menge Ammoniak in die Base übergeführt, die sich krist. abscheidet. Nach Umlösen aus Methanol 89.5 g (81.5 % d. Th.) farblose Prismen vom Schmp.  $80^\circ$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $80-81^\circ$ .

88 g ( $1/2$  Mol) 5-Methoxy-naphthylamin-(1) werden in 1 l Wasser + 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 1000 g Eis versetzt und in Suspension bei  $-5$  bis  $0^\circ$  diazotiert (Zutropfen von 40 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser während 2 Stdn.).

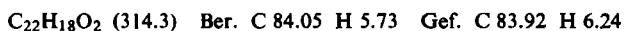
Wenn sich salpetrige Säure noch 5 Min. nach der letzten Zugabe nachweisen läßt, ist die Diazotierung beendet. Nach Beseitigung des Nitritüberschusses mit 3 g gelöster Amido-

<sup>4)</sup> Nomenklatur nach E. CLAR. Vgl. E. CLAR und L. LOMBARDI, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1411 [1932] und spätere Mitteilungen; E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1952. Vgl. auch M. PESTEMER und D. BRÜCK in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3/2, S. 680, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

sulfonsäure wird noch 15 Min. gerührt und dann schnell filtriert. Zu der noch kalten Lösung gibt man unter Rühren 85 g *Kaliumjodid* in 200 ccm Wasser (Stickstoffentwicklung). Man rührt über Nacht und erwärmt am nächsten Tag kurz auf 90–95°, läßt wieder erkalten und filtriert das ausgeschiedene *1-Jod-5-methoxy-naphthalin* (I) ab. Das dunkle Rohprodukt enthält etwas freies Jod sowie wenig Naphthol. Zur Reinigung wird es mit 500 ccm *n* NaOH + 10 g Natriumsulfit 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach Erkalten wieder abgesaugt. Es wird in heißem Benzol (Aktivkohle) gelöst, die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand bei 0.2 Torr destilliert. Nach Umlösen aus Äthanol 83.5 g (57.9 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 80° (Lit.<sup>2)</sup>: 79–80°).

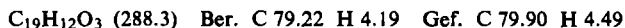
b) *5-Methoxy-1-[β-hydroxy-äthyl]-naphthalin* (II): 10 g Magnesiumspäne werden in 1500 ccm absol. Äther mit etwas Jod angeätzt. Man beginnt nach 10 Min. mit der Zugabe von 95.5 g ( $\frac{1}{3}$  Mol) *1-Jod-5-methoxy-naphthalin* (I). Wegen des schwierigen Anspringens der Reaktion methoxylhaltiger Stoffe werden 1–2 g Methyljodid zugefügt. Man sorgt dann dafür, daß der Äther gerade im Sieden bleibt. Nach 10 Stdn. ist das Magnesium fast vollständig gelöst. In die auf –5 bis –10° gekühlte Grignard-Lösung läßt man dann die Lösung von 20 g *Äthylenoxyd* (aus Äthylchlorhydrin oder einer Stahlflasche entnommen) in 200 ccm absol. Äther (–10°) einfließen. Man läßt die Temperatur im Verlauf von 2 Stdn. auf 20° ansteigen und hält noch 15 Min. im Sieden. Nach dem Abkühlen auf 0° wird langsam durch Zugabe von etwa 200 g Eis zersetzt und mit 20 ccm konz. Salzsäure das ausgefallene Metallhydroxyd gelöst. Aus der äther. Schicht gewinnt man nach dem Trocknen mit Calciumchlorid *5-Methoxy-1-[β-hydroxy-äthyl]-naphthalin* (II), das bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr destilliert wird. Es geht bei 160–170° über und wird aus Petroläther umkristallisiert: 17.6 g (26.2 % d. Th.) Nadeln vom Schmp. 55°.

Aus dem Destillationsrückstand ließ sich i. Hochvak. bei etwa 250° noch ein hellgelbes Produkt herausublimieren, das aus Benzol + Äthanol umkristallisiert wurde: 620 mg (0.65 % d. Th., bez. auf eingesetztes *1-Jod-5-methoxy-naphthalin*) Nadeln vom Schmp. 142°. *5.5'-Dimethoxy-binaphthyl-(1.1')* fluoresziert in Lösung stark gelbgrün.



c) *5-Methoxy-1-vinyl-naphthalin* (III): 15 g II werden mit 10 g Kaliumhydroxyd bei 14 Torr auf 190–200° erhitzt (Paraffinbad). Etwa ab 160° beginnt die Vinylverbindung abzudestillieren. Wenn die Temperatur des Destillats 170° überschreitet, wird die Destillation abgebrochen und das übergegangene, mit wenig Wasser vermischte Methoxyvinyl-naphthalin in 100 ccm Äther aufgenommen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. *5-Methoxy-1-vinyl-naphthalin* (III) bleibt als farbloses Öl (4.5 g = 32.8 % d. Th.) zurück, das wegen seiner Polymerisationsneigung sofort weiter verarbeitet wird.

d) *9-Methoxy-chrysen-chinon-(3.6)* (IV): 4.5 g ( $\frac{1}{40}$  Mol) III und 20 g *p-Benzochinon* werden in 100 ccm Eisessig 5 Stdn. auf etwa 95° erhitzt. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Eisessig gedeckt und 2mal aus Eisessig sowie einmal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Das so gewonnene *9-Methoxy-chrysen-chinon-(3.6)* (IV) enthält nach dem Trocknen über Paraffin i. Vak. noch Chlorbenzol und wird daher aus Dioxan umkristallisiert: 3.48 g (48.3 % d. Th.) orangefarbene, flache Nadeln vom Schmp. 237–238° (nach dem Trocknen bei 3 Torr über Calciumchlorid).



Absorptionsspektrum (in Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}}$	223	234	264	310	328	380	453 m $\mu$
log $\epsilon$	4.70	4.75	4.88	4.28	4.18	3.45	3.58

*9-Methoxy-3,6-diacetoxy-chrysen*: 576 mg (2 mMol) *IV* werden in 3 ccm Pyridin mit 1 g *Zinkstaub* und 1 ccm *Acetanhydrid* auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Farbe nach Hellgelb umgeschlagen ist. Dann wird vom Zink abgesaugt, das Filtrat mit 5 ccm Wasser versetzt und über Nacht stehengelassen. Der ausgefallene, gelbliche Stoff wird mit 0.1 *n* HCl sowie mit Wasser gewaschen und über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Er wird dann 2mal aus Benzol + Äthanol (1 + 2) mit wenig Aktivkohle umkristallisiert und wieder scharf getrocknet: Bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 184–185°.

$C_{23}H_{18}O_5$  (374.4) Ber. C 74.05 H 4.83 Gef. C 74.95 H 4.99

*3,6,9-Trihydroxy-chrysen (VI)*

*9-Methoxy-3,6-dihydroxy-chrysen (V)*: 1.5 g (4 mMol) *IV* werden in 15 ccm heißem Dioxan gelöst, mit der Lösung von 3 g *Natriumdithionit* in 5 ccm Wasser versetzt und 15 Min. bei etwa 100° gehalten. Dann wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und nach 2 Stdn. das ausgefallene *9-Methoxy-3,6-dihydroxy-chrysen (V)* isoliert. Nach 2maligem Umkristallisieren des getrockneten Stoffs aus Benzol + Äthanol (Aktivkohle) 0.88 g (76.0 % d. Th.) zarte, gelblichgraue Nadeln vom Schmp. 226–227° (*Zers.*).

$C_{19}H_{14}O_3$  (290.3) Ber. C 78.51 H 4.35 Gef. C 78.37 H 4.71

*3,6,9-Trihydroxy-chrysen (VI)*: 580 mg (2 mMol) *V* werden mit 5 g frisch dest. *Pyridinhydrochlorid* im Paraffinbad 3 Stdn. auf 220° erhitzt (Rückflußkühler). Nach dem Erkalten versetzt man mit 50 ccm Wasser + 5 g *Natriumhydrogensulfit*, saugt 3 Stdn. später das ausgeschiedene *3,6,9-Trihydroxy-chrysen (VI)* ab und kristallisiert aus Dioxan + Wasser mit wenig Sulfit um. Nach dem Trocknen bei 3 Torr/24 Stdn. über Calciumchlorid 150 mg (27.2 % d. Th.) grünlichgelbes Pulver, das unscharf schmilzt (*Zers.* etwa ab 210°). *VI* fluo-resziert in Lösung grün. Mit Pyridin + Acetanhydrid entsteht die *Triacetoxyverbindung* vom Schmp. 189–190°.

$C_{24}H_{18}O_6$  (402.3) Ber. C 71.85 H 4.52 Gef. C 72.54 H 4.54

*Chrysen-dichinon-(3,6; 9,12) (VII)*: 1.38 g (0.5 Mol) *VI* werden in 2 ccm Pyridin gelöst und in die mit 19.45 ccm 0.2 *n*  $Na_2HPO_4$  + 0.55 ccm 0.1 *n* Citronensäure auf  $pH$  8 gepufferte Lösung von 0.9 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 50 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln eingegossen. Nach 10 Min. wird die mit 2 *n* Essigsäure auf  $pH$  6 eingestellte Oxydationslösung 2mal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform i. Vak. abgedampft: Gelbe Nadelchen vom Schmp. 227–232° (*Zers.*). Sie werden im Vak.-Exsikkator getrocknet und dann bei 250°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert: 55 mg (38.2 % d. Th.) *Chrysen-dichinon-(3,6; 9,12) (VII)*.

$C_{18}H_8O_4$  (288.2) Ber. C 74.92 H 2.78 Gef. C 74.52 H 3.46

Absorptionsspektrum (in Acetonitril):

$\lambda_{max}$	213	220	233	265	295	304	310	414 $m\mu$
$\log \epsilon$	4.72	4.71	4.71	4.88	4.32	4.31	4.32	3.82