

KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

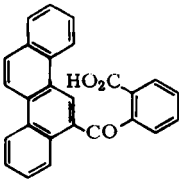
Kondensationsprodukte des Chrysens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

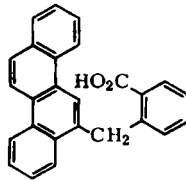
(Eingegangen am 21. Mai 1964)

Durch Reduktion des Carbonyls in der Ketosäure I kann die ursprüngliche Reaktivität des Chrysens wiederhergestellt und so in einer zweiten Kondensation mit Phthalsäureanhydrid die Säure III dargestellt werden. Nach Reduktion des Carbonyls in III läßt sich die Säure IV in einer Schmelze von Zinkchlorid und Natriumchlorid zu dem hochkondensierten Diepoxy-Derivat V kondensieren.

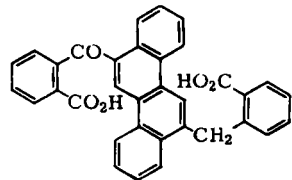
Monosubstitution tritt beim Chrysen in 2-Stellung ein. 2,8-disubstituierte Chrysen-derivate können durch direkte Halogenierung dargestellt werden. Dagegen ist es nicht möglich, durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion einheitliche 2,8-Derivate zu erhalten. So liefert die Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Chrysen mehrere isomere Dibenzoylchrysene¹⁾.



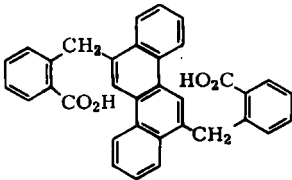
I



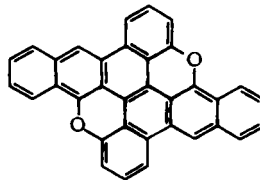
II



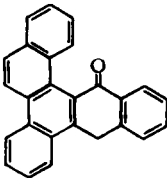
III



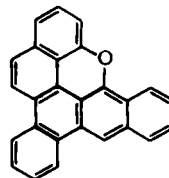
IV



V



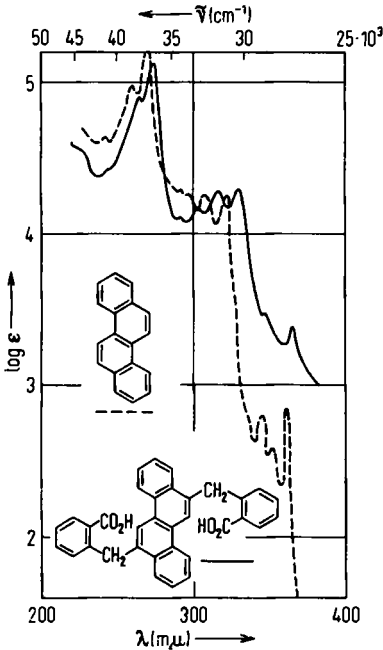
VI



VII

¹⁾ K. FUNKE und J. RISTIC, J. prakt. Chem. [N. F.] **145**, 309; **146**, 151 [1936]; K. FUNKE, E. MÜLLER und L. VADASZ, J. prakt. Chem. [N. F.] **144**, 265 [1936].

Um zu 2.8-Derivaten zu gelangen, haben wir zuerst in bekannter Weise die Keto-säure I aus Chrysen und Phthalsäureanhydrid dargestellt²⁾. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge läßt sich daraus die bisher unbekannte Säure II gewinnen. Diese kann nunmehr zu einer weiteren FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Phthalsäureanhydrid verwendet werden. Dabei wird die Ketosäure III erhalten. Wird diese mit Natriumhydroxyd und Zinkstaub im Autoklaven weiter reduziert, so erhält man die Dicarbonsäure IV. Wie aus Abbild. 1 ersichtlich, zeigt diese das Spektrum eines Alkylchrysenderivates.



Abbild. 1. Absorptionsspektren.

2.8-Bis-[*o*-carboxy-benzyl]-chrysen (IV) in 50-proz. Äthanol (als Kaliumsalz) (— — —):

(Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern).

α : 365 (3.39), 347 (3.48);

p : 330 (4.30), 316 (4.28),

303 (4.17), 292 (4.12);

β : 274 (5.12), 264 (4.90).

Chrysen in Dioxan (— — —):

α : 362 (2.85), 353 (2.58),

346 (2.80);

p : 323 (4.24), 307 (4.26),

292 (4.29);

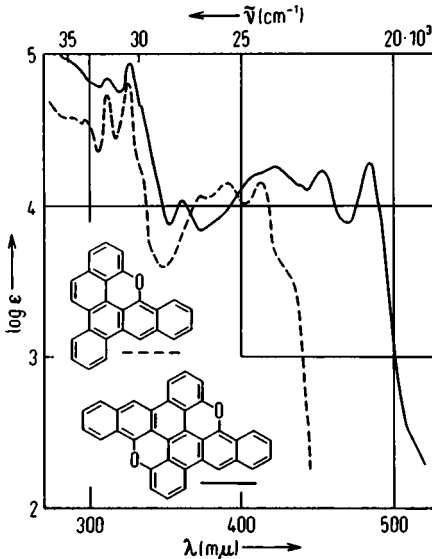
β : 270 (5.20), 260 (4.98)

Der Ringschluß der Dicarbonsäure IV wurde in einer Schmelze von Zinkchlorid und Natriumchlorid bei 300° vorgenommen. Dabei entsteht aber nicht ein doppeltes Anthron, wie aus dem Fehlen der C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum sowie aus der Alkaliunlöslichkeit der Verbindung hervorgeht, sondern durch zwei weitere Ringschlüsse das Diepoxy-Derivat V. Diese Beobachtung stimmt überein mit der Bildung des 12.1'-Epoxy-1.2;5.6-dibenzo-tetraphens (15-Oxa-tribenz[*a, e, j, k*]pyren) (VII) bei der Zinkstaubschmelze des Anthronderivates VI³⁾. V ist eine orangefarbene, sehr schwerlösliche und hochschmelzende Verbindung, deren Absorptionsspektrum in Abbild. 2 neben demjenigen von VII dargestellt ist³⁾. Obwohl die *p*-Banden der beiden Verbindungen sehr verschieden sind, stimmen die β -Banden nahezu überein. Man

²⁾ GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL, Schweiz. Pat. 179440 [1934], C. 1936 1, 2637; I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Dtsch. Reichs-Pat. 652912 [1934], C. 1938 1, 2064; H. BEYER und J. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1319 [1940].

³⁾ E. CLAR und W. KELLY, J. chem. Soc. [London] 1957, 4163.

könnte daraus schließen, daß sich an der Lichtabsorption, die zur β -Bande führt, nicht das ganze Molekül, sondern nur ein Teilkomplex, der in den beiden Epoxy-Verbindungen der gleiche ist, beteiligt. Derartige Verhältnisse sind erst kürzlich in der Pyrenreihe beobachtet worden⁴.



Abbild. 2. Absorptionsspektren
4.11-Dioxa-5.6;12.13-dibenzo-
bisanthren (V) in Trichlorbenzol
(—): ρ : 484 (4.28),
453 (4.24), 423 (4.26), 410 (4.20);
360 (4.04; β : 326 (4.95),
312 (4.84) (ab ca. 330 m μ
in Benzol).
12.1'-Epoxy-1.2;5.6-dibenzo-
tetraphen (VII) in Benzol
(---): ρ : 414 (4.15),
391 (4.15), 372 (4.07);
 β : 326 (4.81), 311.5 (4.73),
298 (4.56), 289 (4.58)
(entnommen
E. CLAR und W. KELLY I. c.³)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁵

2-[o-Carboxy-benzyl]-chrysen (II): 20 g *2-[o-Carboxy-benzoyl]-chrysen (I)*², 60 g Zinkstaub (techn.), 8 g Natriumhydroxyd und etwas ammoniakal. Kupfersulfatlösung werden in 200 ccm Wasser im Autoklaven 6 Stdn. unter Schütteln auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, der Rückstand mit Salzsäure vom nichtumgesetzten Zink befreit und mit äthanol. Natronlauge erschöpfend ausgezogen. Aus der noch heiß filtrierten äthanol. Lösung fällt man mit verd. Salzsäure die Säure II (15 g = 78%), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol farblose Kristalle vom Schmp. 239–240° bildet; CO-Valenzschwingung (KBr) 1686/cm.

$C_{26}H_{18}O_2$ (362.4) Ber. C 86.16 H 5.01 Gef. C 86.26 H 5.35

2-[o-Carboxy-benzyl]-8-[o-carboxy-benzoyl]-chrysen (III): 10 g Säure II (Rohprodukt) und 4.5 g Phthalsäureanhydrid werden miteinander verschmolzen, in 250 ccm Benzol suspendiert und mit 12 g Aluminiumchlorid versetzt. Man hält die Mischung 5 Stdn. auf 40° und zersetzt dann mit Eis/verd. Salzsäure. Die anfallende Säure III (14 g = 99%) bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol farblose Kristalle vom Schmp. 314–315°; CO-Valenzschwingung (KBr) 1689/cm.

$C_{34}H_{22}O_5$ (510.5) Ber. C 79.98 H 4.34 Gef. C 79.46 H 4.40

⁴ E. CLAR, J. F. GUYE-VUILLÈME, S. MCCALLUM und J. A. MACPHERSON, Tetrahedron [London] 19, 2185 [1963].

⁵ Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind uncorr. und in evakuierten Kapillaren genommen.

2.8-Bis-[o-carboxy-benzyl]-chrysen (IV): 10 g rohe Säure III, 80 g Zinkstaub (techn.), 20 g Natriumhydroxyd und etwas ammoniakal. Kupfersulfatlösung werden in 200 ccm 50-proz. Äthanol im Autoklaven 6 Stdn. unter Schütteln auf 140° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei II erhält man 4 g (41%) Säure IV, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol farblose Kristalle vom Schmp. 326–328° bildet; CO-Valenzschwingung (KBr) 1689/cm.

$C_{34}H_{24}O_4$ (496.5) Ber. C 82.24 H 4.87 Gef. C 82.01 H 5.15

4.11-Dioxa-5.6;12.13-dibenzo-bisanthen (V): Eine Mischung von 5.0 g Säure IV (Rohprodukt), 40 g Zinkchlorid und 8 g Natriumchlorid wird innerhalb von 20 Min. auf 300° erhitzt und bei dieser Temperatur noch 3 Min. gehalten. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Schmelze zuerst mit verd. Essigsäure, dann mit verd. Salzsäure, schließlich mit Wasser und verd. Ammoniak aufgeköcht. Die erhaltenen 4.3 g Rohprodukt extrahiert man 2 mal mit je 50 ccm siedendem Benzol und sublimiert den Rückstand bei 400°/10⁻⁴ Torr. Nach Umkristallisieren des Sublimats aus Trichlorbenzol und Resublimation erhält man 0.45 g V, das noch einige Male aus Trichlorbenzol umkristallisiert wird; orangefarbene Nadeln vom Schmp. 474–475°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. — Das IR-Spektrum (KBr) weist in Übereinstimmung mit der Formel V keine CO-Valenzschwingung auf. γ -CH-Schwingungen: 859, 844, 796, 730/cm.

$C_{34}H_{16}O_2$ (456.5) Ber. C 89.46 H 3.53 Gef. C 89.89 H 3.68