

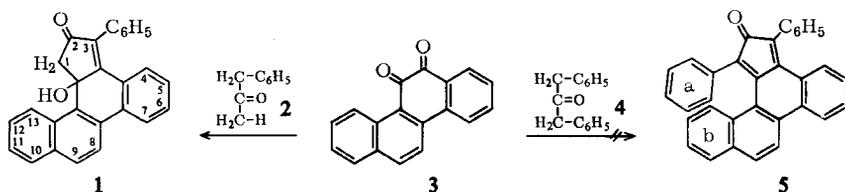
Walter Ried und Dieter Freitag¹⁾

Notiz zur Reaktivität von Chrysenchinon gegenüber Dibenzylketon und Phenylacetone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 30. August 1967)

In der Reihe der von *Dilthey*²⁾ dargestellten Cyclopentadienone fehlt dasjenige aus Chrysenchinon (3) und Dibenzylketon (4). Unsere Versuche, 3 mit 4 zu kondensieren, blieben bisher ohne Erfolg. Die Blockierung der Rotation des Ringes a durch den Kern b in 5 betrachten wir als Ursache für das Mißlingen der Kondensation.



Diese Annahme wird durch die Kondensation von Phenylacetone (2) mit 3 bestätigt, die zu 1 führt. Das IR-Spektrum von 1 zeigt eine Carbonylabsorption bei 1685 sowie eine Hydroxylabsorption bei 3355/cm. Die aktivierte Methylengruppe läßt sich mit Selendioxyd zu 7 oxydieren. Die Chlorierung von 1 mit konz. Salzsäure ergibt 6. Durch Oxydation von 6 mit Selendioxyd in feuchtem Xylol wird ebenfalls 7 erhalten.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten, der *Fritz ter Meer-Stiftung* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines IR-Gitterspektrographen.

Beschreibung der Versuche

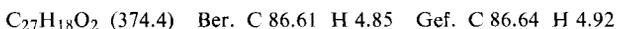
IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer, Modell 337, aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden im Cu-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

13c-Hydroxy-2-oxo-3-phenyl-2.13c-dihydro-1H-cyclopenta[g]chrysen (1): 5.16 g *Chrysenchinon-(5.6)* (3) (20 mMol) und 2.95 g *Phenylacetone* (2) (22 mMol) werden in 40 ccm Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 5 ccm 20proz. methanol. *Kalilauge* wird 3 Stdn. bei

¹⁾ Teil der Dissertat. *D. Freitag*, Univ. Frankfurt a. M. 1967.

²⁾ *W. Dilthey* und *F. Quint*, *J. prakt. Chem.* **128**, 139 (1930); *W. Dilthey*, *J. Horst* und *W. Schommer*, ebenda **143**, 189 (1935).

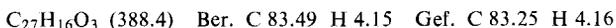
Raumtemp. gerührt. Dabei fällt aus der dunkelroten Lösung eine gelbe Substanz aus, die abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und aus Tetralin/Ligroin umkristallisiert wird: 4.2 g (56%) gelbe Nadeln. Schmp. 186–233° (Sintern).



I kristallisiert aus Benzol mit einem Mol Kristall-Benzol. In konz. Schwefelsäure zeigt I eine blaue Halochromie.

13c-Hydroxy-1.2-dioxo-3-phenyl-2.13c-dihydro-1H-cyclopenta[g]chrysen (7)

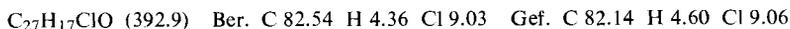
a) *Aus 1*: 1.12 g I (3 mMol) und 3.3 g *Selendioxid* (30 mMol) werden in 30 ccm Xylol 24 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Anschließend wird die heiße, orangerote Lösung filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Benzin versetzt. Nach Abkühlen wird abgesaugt und getrocknet. Aus Benzol 0.41 g (35%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 237–239° (ab 203° erweichend).



7 fluoresziert in benzol. Lösung im UV-Licht blau und zeigt eine grüne Halochromie in konz. Schwefelsäure.

b) *Aus 6*: 3.54 g 6 (9 mMol) und 5 g *Selendioxid* (45 mMol) werden in Xylol 20 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt; anschließend wird die noch heiße Lösung vom Selen abfiltriert und stehengelassen. Es kristallisieren 2.2 g (63%) Rohprodukt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter a) beschrieben.

13c-Chlor-2-oxo-3-phenyl-2.13c-dihydro-1H-cyclopenta[g]chrysen (6): 2.1 g I (5.6 mMol) werden in 35 ccm Äther suspendiert und mit 2 ccm konz. *Salzsäure* (~20 mMol) 2 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Anschließend wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mehrmals aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (95.5%) farblose Spieße, Schmp. 220–230° (ab 208° erweichend). Zur Analyse wurde bei 118°/12 Torr 6 Stdn. getrocknet.



6 zeigt in konz. Schwefelsäure eine blaue Halochromie.

[395/67]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstraße, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635 Fernschreiber 465516 vchw h d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30.— (In diesen Preisen sind 5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.