

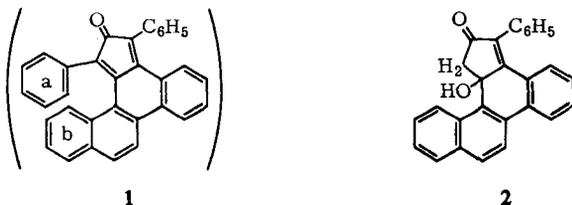
Walter Ried und Çağlayan Gürsan¹⁾

Notiz zur Reaktivität von Chrysenchinon gegenüber Alkylketonen

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

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

Versuche²⁾, Chrysenchinon **3** mit Dibenzylketon zu **1** zu kondensieren, blieben bisher ohne Erfolg. Die Blockierung der Rotation des Ringes a durch den Kern b in **1** wurde als Ursache für das Mißlingen der Kondensation angenommen. Im Einklang damit reagiert **3** mit Phenylaceton²⁾ zu **2**.



Wir haben unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Kondensationsfähigkeit verschieden aktivierter Alkylketone gegenüber **3** untersucht. Unter den gewählten Standardbedingungen erleidet **3** keine Umlagerung zur Chrysoglykolsäure.

a) **1**: 1-Addukte ohne Wasserabspaltung

Methyl-äthyl-keton reagiert mit **3** zu **4a** oder **5a**, dessen IR-Spektrum 2 Carbonylabsorptionen bei 1685 und 1715/cm und eine Hydroxylabsorption bei 3460/cm zeigt. Das NMR-Spektrum beweist eindeutig, daß von den drei reaktiven Zentren des Methyl-äthyl-ketons sich die der Carbonylgruppe benachbarte Methylgruppe aldolartig an eine der beiden Keto-funktionen von **3** addiert.

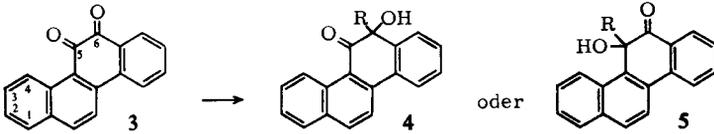
NMR (CDCl₃): arom. H δ = 8.94–8.75 und 8.12–7.23 ppm (m), OH 4.62 (s), –CH₂–AB-Spektrum δ_A = 3.16, δ_B = 2.84 (J_{AB} = 15 Hz), Äthyl-CH₂ 2.32 (q, J = 7 Hz), Äthyl-CH₃ 0.90 (t, J = 7 Hz) im Verhältnis 10:1:2:2:3.

Diäthylketon reagiert mit **3** zu schwer löslichem **4b** oder **5b**, analog zum Verhalten³⁾ gegenüber Acenaphthenchinon.

¹⁾ Teil der Diplomarb. Ç. Gürsan, Univ. Frankfurt a. M. 1967.

²⁾ W. Ried und D. Freitag, Chem. Ber. 101, 763 (1968).

³⁾ C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, J. org. Chemistry 17, 845 (1952).

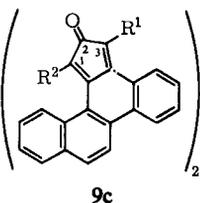
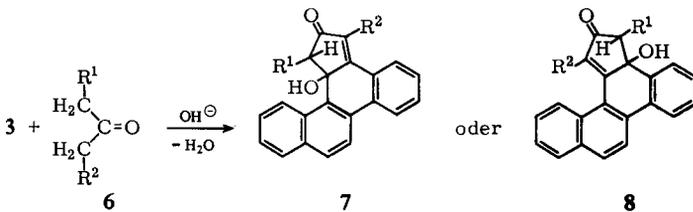


4 oder 5	R
a	CH ₂ -CO-C ₂ H ₅
	CH ₃
b	CH-CO-C ₂ H ₅

b) Bildung von Cyclopentenolen und Dehydratisierung der Substanz 7c oder 8c zum dimeren Cyclopentadienon 9c

Aceton (6a), Acetessigester (6b) und Aceton-dicarbonssäure-(1.3)-dimethylester (6c) kondensieren mit 3 unter Abspaltung von einem Mol. Wasser zu den Cyclopentenolen 7a–8c.

7c oder 8c spaltet beim Erhitzen in absol. Toluol mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ein Mol. Wasser ab. Das dabei entstehende Cyclopentadienon dimerisiert sich sofort zu 9c. Das IR-Spektrum von 9c zeigt Carbonylabsorptionen im Bereich von 1705 bis 1810/cm. Die Endocarbonylbande bei 1810/cm sowie die gelbe Farbe der Verbindung 9c (monomere aryl-aniellierte Cyclopentadienone⁴⁾ sind ausnahmslos tiefelfarbig) sichern die dimere Formulierung.



6, 7, 8, 9	R ¹	R ²
a	H	H
b	H	CO ₂ C ₂ H ₅
c	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien.

⁴⁾ W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer, J. prakt. Chem. **143**, 189 (1935).

Aus 3 dargestellte Verbindungen

Verbindung	Bezeichnung	Menge und Art des Alkylketons	Reaktionszeit in Sdin. (Aufarbeitung)	gelbe Kristalle aus	Fluoreszenz b. Bestrahlen mit einer UV-Lampe	Halochromie in konz. Schwefelsäure	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
4a (oder 5a)	6(5)-Hydroxy-5(6)-oxo-6(5)-[2-oxo-butyl]-5,6-dihydro-chrysen	7.2 g (100 mMol) Methyl-äthyl-keton	16 (A)	Methanol	keine	violett	178° (ab 159° erweichend) 74	C ₂₂ H ₁₈ O ₃ (330.4)	Ber. 79.98 5.49 Gef. 80.13 5.36
4b (oder 5b)	6(5)-Hydroxy-5(6)-oxo-6(5)-[2-oxo-1-methyl-butyl]-5,6-dihydro-chrysen	5.16 g (60 mMol) Diäthyl-keton	21 (A)	Acetessig-ester	keine	violett	224—228° (ab 189° erweichend) 90	C ₂₃ H ₂₀ O ₃ (344.4)	Ber. 80.21 5.85 Gef. 79.82 5.90
7a (oder 8a)	13c(3a)-Hydroxy-2-oxo-2.13c(3.3a)-dihydro-1(2)H-cyclopenta[<i>g</i>]chrysen	5.8 g (100 mMol) Aceton	46 (A)	Acetonitril	gelbgrün	violett	222—225° (nach vorherigem Sintern) 76	C ₂₁ H ₁₄ O ₂ (298.3)	Ber. 84.54 4.73 Gef. 83.93 4.48
7b (oder 8b)	13c(3a)-Hydroxy-2-oxo-2.13c(3.3a)-dihydro-1(2)H-cyclopenta[<i>g</i>]chrysen-carbonsäure-(3(1))-äthylester	6.5 g (50 mMol) Acetessigester	3 (A)	Äthanol	gelbgrün	violett	224° (ab 169° erweichend) 61	C ₂₄ H ₁₈ O ₄ (370.4)	Ber. 77.82 4.90 Gef. 77.66 4.77
7c (oder 8c)	13c(3a)-Hydroxy-2-oxo-2.13c(3.3a)-dihydro-1(2)H-cyclopenta[<i>g</i>]chrysen-dicarbon-säure-(1.3)-dimethylester	17.5 g (100 mMol) Aceton-dicarbon-säure-dimethylester	16 (B)	Methanol	gelbgrün	tiefblau	204—207° (ab 168° erweichend) 66	C ₂₅ H ₁₈ O ₆ (414.4)	Ber. 72.46 4.38 Gef. 72.17 4.27

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer, Modell 337, das NMR-Spektrum mit dem Varian A 60 aufgenommen. Die NMR-Daten sind in ppm ($\delta = 0$ für TMS als inneren Standard) angegeben.

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine Darstellung für 4 oder 5 und 7 oder 8

2.84 g (11 mMol) *Chrysenchinon-(5.6)* (3) werden mit der in der Tabelle angegebenen Menge des *Alkylketons* in 100 ccm Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 5 ccm 10proz. methanol. *Kalilauge* wird eine bestimmte Zeit gerührt und abgesaugt (Methode A) bzw. mit Wasser versetzt, ausgeäthert und das Lösungsmittel verdampft (Methode B) sowie umkristallisiert.

Dimerer 2-Oxo-cyclopenta[g]chrysen-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (9c): 2.07 g (5 mMol) 7c oder 8c werden in 50 ccm absol. Toluol mit einer Spatelspitze *p-Toluolsulfonsäure* 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Dabei fällt aus der dunkelgrünen, fluoreszierenden Lösung ein gelbes Produkt aus, das noch heiß abgesaugt und aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert wird. Ausb. 1.1 g gelbe Kristalle (60%). Schmp. $> 350^\circ$, ab 224° unter Schwarzfärbung erweichend.

$C_{50}H_{32}O_{10}$ (792.8) Ber. C 75.75 H 4.07 Gef. C 75.82 H 4.37

[46/68]