

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, IV

Von **Konrad Funke** und **Jovan Ristic**

(Eingegangen am 2. Juli 1936)

Zur restlosen Sicherstellung der Konstitution der wichtigsten bisher beschriebenen Mono- und Diderivate des Chrysens ist eine Überführung von der einen Reihe in die andere dringend notwendig. Die eine Reihe¹⁾ bilden Körper, die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entstehen oder sich aus derart entstandenen Derivaten herstellen lassen. Die andere Reihe²⁾ enthält die Derivate, die sich vom Dibromchrysen ableiten. Es galt nun, die Vertreter beider Reihen auf ein gemeinsames Derivat zurückzuführen.

Wir wollten zuerst vom 2-Acetylchrysen zur Dicarbonsäure (II) gelangen, und zwar auf dem Wege: Bromierung, Cyanierung, Verseifung, Oxydation. Die Bromierung ließ sich bewerkstelligen, aber schon die Cyanierung gelang uns nicht, da die Acetylgruppe scheinbar der Siedetemperatur des Chinolins nicht standhält. Wir konnten aus der Reaktionsmasse kein krystallisiertes Produkt isolieren. Wenn man aber das Brom-2-acetylchrysen der Clemmensen'schen Reduktion unterwirft, so wird das Brom eliminiert und man erhält das bereits bekannte 2-Äthylchrysen.

Eine zweite Versuchsreihe geht von diesem 2-Äthylchrysen aus. Dieses ist nämlich wieder der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich und man erhält auf diese Weise ein Acetyl- und ein Benzoyl-2-äthylchrysen. Durch Oxydation hofften wir zur Dicarbonsäure (II) zu gelangen. Aber schon unter gelinden

¹⁾ Dies. Journ. (2) **144**, 248 (1936).

²⁾ Dies. Journ. (2) **144**, 265 (1936).

Oxydationsbedingungen entsteht ein Derivat des 7,8-Chinons, wie sich durch Phenazinbildung mit o-Phenylendiamin zeigen ließ. Dieser qualitative Hinweis brachte uns zur Überzeugung, daß wir auf diese Weise zur Dicarbonsäure nicht gelangen können, denn stärkere oxydative Einwirkung hat sogar den nachfolgenden Abbau des Chinons zur Folge. Der Eintritt der Säurereste kann also nach allen bisherigen Erfahrungen nicht in 7- oder 8-Stellung erfolgt sein. Wir haben aus diesem Acetyl-2-äthylchrysen durch Reduktion nach Clemmensen ein Diäthylchrysen hergestellt, in dem sich also die eine Äthylgruppe in 2-Stellung, die andere jedoch nicht in 7- oder 8-Stellung befindet.

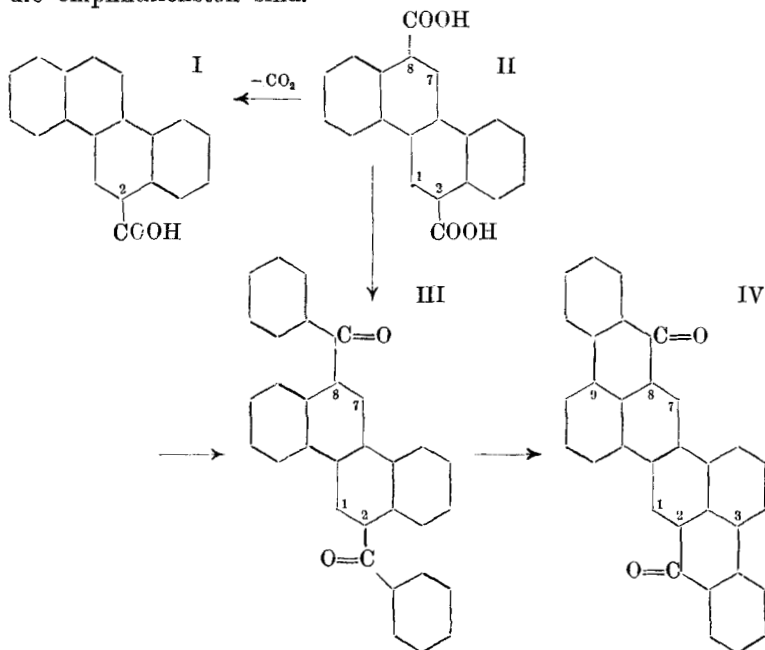
Da ja auch vom 2-Benzoylchrysen ausgehend mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion das sogenannte Dibenzoyl „C“, das nun als 2,8-Derivat (III) sicher steht, nicht darstellbar war, so ist dieser Weg, zu einem bekannten Diderivat zu gelangen, nicht gangbar.

Wir haben daher versucht, den umgekehrten Weg zu beschreiten und die Dicarbonsäure (II) stufenweise zu decarboxylieren. Wenn man die Dicarbonsäure im Autoklaven in 12% iger wäßriger Kalilauge 6 Stunden lang auf 210—220° erhitzt, bildet sich durch Abspaltung eines Carboxyls die bereits auf zwei anderen Wegen hergestellte Chrysenmonocarbonsäure (I), der wir die Bezeichnung Chrysen-2-carbonsäure gegeben haben. Die Trennung von unveränderter Dicarbonsäure ist leicht, da das Kaliumsalz der Dicarbonsäure zum Unterschied zum Kaliumsalz der Monocarbonsäure schon in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die Chrysen-2-carbonsäure konnte auf diese Weise in guter Ausbeute und in einem bisher nicht erreichten Reinheitsgrad dargestellt werden, so daß ihr Schmelzpunkt bis 314° stieg. Der Mischschmelzpunkt mit der aus dem 2-Acetylchrysen durch Oxydation gewonnenen Monocarbonsäure zeigte keine Depression.

Mit dieser Überführung der Dicarbonsäure in die Monocarbonsäure ist die letzte Lücke in der Beweiskette geschlossen. Die Oxydation des Dibromchrysens¹⁾, aus dem die Dicarbonsäure hergestellt wird, sagt aus, daß die Bromatome in 1,7;

¹⁾ Dies. Journ. (2) 145, 309 (1936).

1,8; 2,7; oder 2,8 sitzen müssen. Die Stellen 1- und 7-schließen sich aus, da die aus der Dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure nicht mit der durch Synthese sicher gestellten Chrysen-1-carbonsäure¹⁾ identisch ist. Es bleiben also für das Dibromchrysen einwandfrei nur die Stellen 2,8 über. Alle von ihm aus hergestellten Derivate wie die Dicarbonsäure und das mit „C“ benannte Dibenzoylchrysen sind 2,8-Derivate. Die Monocarbonsäure aber ist nun auch als eine Chrysen-2-carbonsäure sichergestellt. Bewiesen ist damit auch endgültig, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion die Stellen 2 oder 8 die empfindlichsten sind.



Dieses 2,8-Dibenzoylchrysen müßte wohl aller Voraussicht nach, wenn man es der Scholl'schen Aluminiumchlorid-Backschmelze unterwirft, ein Dibenzoylenchrysen (IV) liefern, einen Körper, der deshalb einiges Interesse beanspruchen würde, weil in ihm 6 Ringe linear angeordnet sind. Die Reaktion verläuft aber scheinbar in dieser Richtung nur spurenweise. Von

¹⁾ Monatsh. Chem. **33**, 549 (1912).

mehreren Versuchen geben wir folgenden bekannt: Wenn man das 2,8-Dibenzoylchrysen bei 150—160° 3 Stunden lang jenem Prozeß unterwirft, erhält man nach der üblichen Aufarbeitung ein rotbraunes Produkt, das mit blauer Farbe küpt. Zur Reindarstellung dieses Körpers haben wir zuerst mit Aceton leicht lösliche Verunreinigungen entfernt und dann mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung krystallisiert ein Produkt in gelben Nadeln, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol und Kochen mit Tierkohle einen scharfen Schmelzpunkt von 260° zeigt. Dieses Krystallisat ist aber nicht der küpende Anteil. Dafür, daß dies nicht der zweifach ringgeschlossene Körper ist, spricht auch die leichte Löslichkeit in Benzol und der verhältnismäßig niedere Schmelzpunkt. Auch die Analysenresultate widersprechen dem erwarteten Befund, denn der Sauerstoffgehalt ist um mehr als 3% größer als beim Ausgangsstoff. Halogen ist durch das Aluminiumchlorid nicht eingetreten. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sich in erster Reaktionsstufe ein Ring schließt (daher die gelbe Farbe). Ein lineares Sechsringsystem scheint aber unter diesen Versuchsbedingungen nicht existenzfähig zu sein. Das teilweise entstandene 9,8-Benzoylen-2-benzoylchrysen wird nun aus anderen zerstörten Molekülen mit abgespaltenen Benzoylresten (nach Fries) höher benzoyliert. Daher auch die geringe Ausbeute. Laut Analyse müssen vier Benzoylreste eintreten. Der Beweis hierfür konnte noch nicht erbracht werden.

Der Extraktionsrückstand küpt jedoch, und zwar in zwei Stufen, zuerst blau, dann grün. Aus der Küpe haben wir mit einigen Tropfen verd. Wasserstoffsperoxyd rotbraune Flocken gefällt, deren Menge aber nur hinreichten, um die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure festzustellen (weinrot) und eine Anfärbung auf Baumwolle vorzunehmen (orangefarben). Dieser küpende Anteil dürfte das Dibenzoylchrysen (IV) sein.

Die bisherigen Erfahrungen bei Substitutionsreaktionen des Chrysens zeigen also, daß das Chrysen einerseits als ein Benzphenanthren, andererseits wie das Naphthalin reagieren kann. Und zwar reagiert es bei der Oxydation phenanthrenartig, bei allen übrigen Reaktionen mehr in der Art des Naphthalins.

Experimenteller Teil**Brom-2-acetylchrysen**

2,7 g 2-Acetylchrysen werden in 25 ccm Eisessig gelöst und während des Siedens 1,7 ccm Brom, gelöst in 5 ccm Eisessig, langsam zutropfen gelassen. Unter Bromwasserstoffentwicklung, die im Anfang sehr stark ist, wird der Prozeß in 2 Stunden zu Ende geführt. Da das entstandene Bromprodukt beim Erkalten nicht auskrystallisiert, wird mit Wasser gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton zeigt der in hellgelben Nadeln krystallisierte Körper einen Schmelzpunkt von 142°. In konz. Schwefelsäure hellrot.

4,018 mg Subst.: 10,14 mg CO₂, 1,38 mg HOH.

C₂₀H₁₃OBr Ber. C 68,76 H 3,75 Gef. C 68,82 H 3,84

Cyanierung des Brom-2-acetylchrysens

2 g Brom-2-acetylchrysen wurden mit 1 g Kupfercyanür fein gemischt und mit 5 ccm Chinolin 3 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ausgekocht, abgenutscht und getrocknet. Doch gelingt es nicht, es zu krystallisieren.

2-Äthylchrysen aus Brom-2-acetylchrysen

0,5 g Brom-2-acetylchrysen werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 7,5 g amalgamierten Zinkspänen und 5 ccm konz. Salzsäure 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Stündlich wird 1 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Beim Abgießen der Flüssigkeit fällt etwas Äthylchrysen aus. Weiteres Produkt wird durch Auskochen der Zinkspäne mit Eisessig gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wird das 2-Äthylchrysen in Plättchen vom Schmp. 126° erhalten. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen: blauviolett. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Acetyl-2-äthylchrysen

2 g 2-Äthylchrysen werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und dazu 10 ccm Acetylchlorid und 2 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben.

Die rote Farbe der Lösung geht nach etwa 1/2 Stunde in braun über, und etwas später wird sie grünlich. Man läßt 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nachher wird 5 Stdn.

zum Sieden erhitzt und nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser ausgekocht, abgenutscht und getrocknet. Bei der Extraktion mit Alkohol erhält man eine in Nadeln kristallisierte Masse, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 131° zeigt.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: tief gelb.

4,085 mg Subst.: 13,19 mg CO_2 , 2,21 mg HOH.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 88,55 H 6,08 Gef. C 88,04 H 6,05

Diäthylchrysen

1,15 g Acetyl-2-äthylchrysen werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 20 g amalgamierten Zinkspänen und 10 ccm konz. Salzsäure erhitzt. Stündlich wird 1 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser ausgefällt und das erhaltene Produkt mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

Farblose Plättchen vom Schmp. 145° .

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: blauviolett.

3,492 mg Subst.: 11,89 mg CO_2 , 2,22 mg HOH.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ Ber. C 92,91 H 7,09 Gef. C 92,87 H 7,11

Oxydation des Acetyl-2-äthylchrysens

0,5 g Acetyl-2-äthylchrysen werden mit 3 g Natriumbichromat in 30 ccm Eisessig so lange zum Sieden erhitzt, bis die braune Lösungsfarbe in Grün übergegangen ist, was $1-1\frac{1}{2}$ Stunden erfordert. Es wird mit Wasser gefällt, wobei rötlich-gelbe Flocken ausfallen, die nach Isolierung wieder in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 0,2 g Phenylendiamin 5 Minuten gekocht werden. Das entstandene Azin wird in Wasser gefällt und aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: braunrot.

Benzoyl-2-äthylchrysen

1 g 2-Äthylchrysen werden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert, 1,5 ccm Benzoylchlorid und 1 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. (Die Farbe der Lösung ist blutrot.) Nachher wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Versetzen mit Eis und Salzsäure wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das Reaktionsprodukt in Wasser ausgekocht und

genutscht. Nach dem Trocknen wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert. Das nach der Extraktion erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln mit Schmp. 130°.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: orange.

3,597 mg Subst.: 11,75 mg CO₂, 1,72 mg HOH.

C₂₇H₂₀O Ber. C 89,96 H 5,59 Gef. C 89,08 H 5,35

Chrysen-2-carbonsäure aus Chrysendicarbonensäure

2 g Chrysendicarbonensäure werden mit 3 g pulverisiertem Ätzkali gemischt und im Autoklaven mit 20 ccm Wasser 6 Stdn. auf 210—220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit Wasser herausgespült, wobei ein Teil der unveränderten Dicarbonensäure schon in der Kälte in Lösung geht. Die zurückgebliebene Monocarbonensäure wird filtriert und durch mehrmaliges Umlösen in verd. heißem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Die Säure krystallisiert aus Nitrobenzol in weißen Nadeln vom Schmp. 314°.

3,842 mg Subst.: 11,80 mg CO₂, 1,47 mg HOH.

C₁₉H₁₂O₂ Ber. C 83,79 H 4,45 Gef. C 83,89 H 4,28

2,8-Dicarbonensäurechlorid

Dieses wurde stets mit Thionylchlorid hergestellt, welche Methode sich als die beste erwies. Die Säure wird einfach 1 Stunde mit überschüssigem Thionylchlorid erhitzt und dann das Thionylchlorid abdestilliert. Die Reste von Thionylchlorid werden im Vakuum entfernt. Das Säurechlorid ist in diesem Zustand sofort verwendbar.

2,8-Dibenzoylchrysen („C“)

Zu seiner Darstellung sei bemerkt, daß die beste Ausbeute erreicht wird, wenn nur 20—25 Minuten zum Sieden erhitzt wird.

Wir erhielten so bei einem Ansatz: 10,5 g Säurechlorid, 20 g Aluminiumchlorid, 200 ccm getrocknetes Benzol 12,5 g fast weißes Rohprodukt, das aus 1 Liter Benzol umkrystallisiert 9 g krystallisiertes 2,8-Dibenzoylchrysen liefert. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist nicht orange, sondern rot.

Backschmelze des 2,8-Dibenzoylchrysen („C“)

2 g 2,8-Dibenzoylchrysen werden nach R. Scholl mit 10 g Aluminiumchlorid 3 Stunden lang auf 150—160° im Ölbad erwärmt. Die Schmelze ist weinrot. Nach dem Zersetzen mit

Eis wird das Rohprodukt so lange ausgeküßt, als Reduzierbares vorhanden ist. Die Küpe ist zuerst blau, dann grün gefärbt. Aus ihm wird mit einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd das vermutliche Dibenzoylenchrysen in rotbraunen Flocken gefällt.

Der Rückstand wird zuerst mit Aceton extrahiert, wodurch Verunreinigungen entfernt werden, dann die Extraktion mit Benzol fortgesetzt. Aus der benzolischen Lösung krystallisiert ein braunes Produkt. Dieses wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Kochen mit Tierkohle als gelber, in Nadeln krystallisierter Körper isoliert. Schmp. 260°. Ausbeute 0,1 g.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: kirschrot.

3,786 mg Subst.: 11,76 mg CO₂, 1,39 mg HOH. ¹⁾

C₆₀H₃₈O₆ Ber. C 84,48 H 4,26 Gef. C 84,72 H 4,11

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Herrn Dr. Kurt Scholtis ausgeführt.