

## Derivate des 5,6-Dimethyl-chrysens

Von S. HAUPTMANN, K. DIETRICH und H. BIER

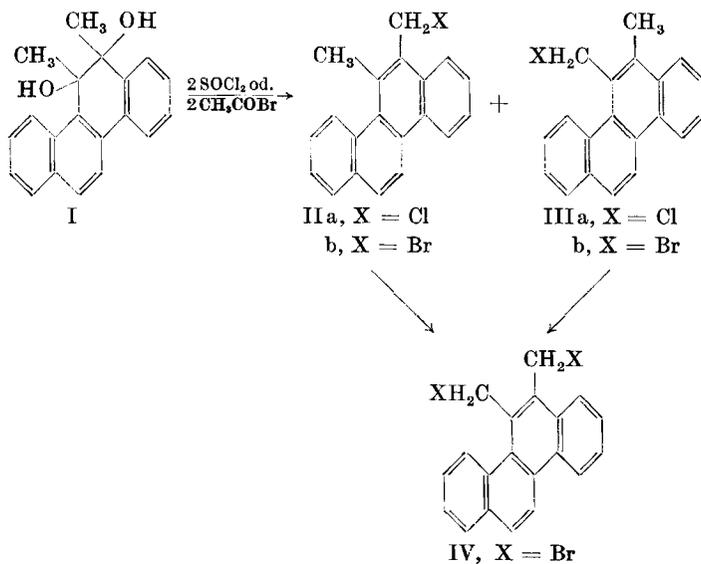
Mit 1 Abbildung

*Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Bei der Einwirkung von Säurehalogeniden auf 5,6-Dimethyl-5,6-dihydroxy-5,6-dihydrochrysen entsteht ein Gemisch der beiden möglichen Methyl-halogenmethyl-chrysene, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurde. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Es wird ein Beweis für die starke Hemmung der freien Rotation der beiden Methylgruppen im 5,6-Dimethyl-chrysen erbracht.

Polycyclische Chinone lassen sich leicht mittels Methylmagnesiumjodid grignardieren. Die Grignardierungsprodukte werden durch Säurechloride unter Wasserabspaltung zu Methyl-halogenmethyl-derivaten der zugrunde



liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffe umgelagert<sup>1)</sup>. Zum Unterschied von den Grignardierungsprodukten des Phenanthrenchinons-9,10 und des Acenaphthenchinons-1,2 besteht beim 5,6-Dimethyl-5,6-dihydroxy-5,6-dihydro-chrysen (I) die Möglichkeit zur Bildung von zwei strukturisomeren Reaktionsprodukten.

Wir haben Chrysen nach C. GRAEBE und F. HONIGSBERGER<sup>2)</sup> zum Chrysenchinon-5,6 oxydiert und daraus durch Grignardierung nach L. HEWETT<sup>3)</sup> I hergestellt. Seine Konfiguration wurde noch nicht exakt bewiesen, jedoch dürften die beiden Hydroxylgruppen in Analogie zum Grignardierungsprodukt des Phenanthrenchinons-9,10<sup>4)</sup> trans-ständig angeordnet sein.

I liefert bei der Umsetzung mit Thionylchlorid in Benzol in 83proz. Ausbeute farblose Kristalle, die sich durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton in eine Verbindung  $C_{20}H_{15}Cl$  vom Schmp. 134–136° und in eine Verbindung der gleichen Summenformel vom Schmp. 164–165° auftrennen lassen. Ihr Mengenverhältnis beträgt 7:3.

Ganz analog entsteht bei der Umsetzung von I mit Acetylbromid in Benzol in 88proz. Ausbeute ein Produkt, das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol in eine Verbindung  $C_{20}H_{15}Br$  vom Schmp. 134–136° und in eine Verbindung der gleichen Summenformel vom Schmp. 172–173° aufgetrennt wurde. Das Mengenverhältnis beträgt 3,5:6,5. Die beiden strukturisomeren Verbindungen ergeben bei der Bromierung mit N-Bromsuccinimid die gleiche Verbindung  $C_{20}H_{14}Br_2$ , der mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur des 5,6-Bis-brommethyl-chrysens (IV) zukommt.

Nachdem verschiedene Versuche, die Zuordnung der Isomerenpaare  $C_{20}H_{15}Cl$  und  $C_{20}H_{15}Br$  zu den Strukturen IIa/IIIa und IIb/IIIb auf chemischem Wege durchzuführen, fehlgeschlagen waren, wurden die NMR-Spektren der vier Verbindungen aufgenommen. Das zum Vergleich benötigte 5,6-Dimethyl-chrysen stellten wir aus der Verbindung  $C_{20}H_{15}Br$  vom Schmp. 134 bis 136° durch Reduktion mit  $LiAlH_4$  her.

5,6-Dimethyl-chrysen wurde bereits von L. HEWETT<sup>3)</sup> aus I über das 1,2-Dimethyl-chrysen-1,2-oxyd und aus 1,2-Dimethyl-naphthalin hergestellt. Eine weitere Synthese, ausgehend vom 2-Phenyl-tetralon-1, beschreibt M. S. NEWMAN<sup>5)</sup>.

Das NMR-Spektrum des 5,6-Dimethyl-chrysens zeigt deutlich zwei scharfe Signale, die auf die chemisch nicht äquivalenten Methylprotonen in 5-Stellung ( $\tau = 7,15$ ) und 6-Stellung ( $\tau = 7,40$ ) zurückzuführen sind. Auf

<sup>1)</sup> S. HAUPTMANN u. Mitarb., Z. Chem. **3**, 147 (1963).

<sup>2)</sup> C. GRAEBE u. F. HONIGSBERGER, Liebigs Ann. Chem. **311**, 257 (1900).

<sup>3)</sup> L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] **1940**, 293.

<sup>4)</sup> R. CRIGGEE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 (1956).

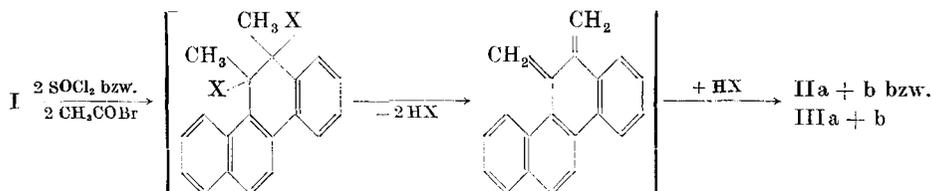
<sup>5)</sup> M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 870 (1940).

Grund der relativen  $\tau$ -Werte der Methylgruppen der beiden Isomerenpaare ergibt sich folgende Zuordnung:

$C_{20}H_{15}Cl$	vom Schmp. 164–165° = 6,90	IIa
$C_{20}H_{15}Cl$	vom Schmp. 134–136° = 7,15	IIIa
$C_{20}H_{15}Br$	vom Schmp. 172–173° = 6,90	IIb
$C_{20}H_{15}Br$	vom Schmp. 134–136° = 7,25	IIIb

Bei der Reaktion von I mit Thionylchlorid ist demnach 5-Chlormethyl-6-methyl-chrysen (IIIa) Hauptprodukt, bei der Reaktion von I mit Acetylbromid dagegen 5-Methyl-6-brommethyl-chrysen (IIb).

Untersuchungen von I. T. MILLAR und K. V. WILSON<sup>6)</sup> am 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-phenanthren haben gezeigt, daß dessen Reaktion mit Thionylchlorid wahrscheinlich über das Phenanthren-9,10-chinodimethan verläuft. Im Falle der Reaktion von I mit Thionylchlorid oder Acetylbromid käme dann die gefundene Isomerenverteilung durch die unterschiedliche Reaktion von Chrysen-5,6-chinodimethan mit HCl bzw. HBr zustande.



Die Halogenide IIb und IIIa reagieren normal mit nucleophilen Reagentien. Die Verseifung mit KOH ergab 5-Methyl-6-hydroxymethyl-chrysen (IIc) und 5-Hydroxymethyl-6-methyl-chrysen (IIIc). Kochen in Methanol führt zum 5-Methyl-6-methoxymethyl-chrysen (IId) und zum 5-Methoxymethyl-6-methyl-chrysen (IIIc). Durch Erhitzen mit Silberacetat in Xylol wurden 5-Methyl-6-acetoxymethyl-chrysen (IIe) und 5-Acetoxymethyl-6-methyl-chrysen (IIIe) erhalten. Die Umsetzung mit KCN in Dimethylsulfoxid schließlich ergibt 5-Methyl-6-cyanmethyl-chrysen (IIf) und 5-Cyanmethyl-6-methyl-chrysen (IIIc). Die Überführung der beiden Nitrile in die entsprechenden Säuren gelang nicht.

Demgegenüber verlaufen die nucleophilen Substitutionsreaktionen an IV zum Teil anormal. Dies dürfte auf die besonderen sterischen Verhältnisse im 5,6-Dimethyl-chrysen zurückzuführen sein.

Wie Berechnungen ergeben haben<sup>7)</sup>, ist die sterische Behinderung der Wasserstoffatome im Molekül des Chrysens so gering, daß sie sich einem experimentellen Nachweis entzieht. Dagegen konnte spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>8)</sup>, daß sich die Methylgruppen im

<sup>6)</sup> I. T. MILLAR u. K. V. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1964, 2121.

<sup>7)</sup> C. A. COULSON u. C. W. HAIGH, Tetrahedron 19, 527 (1963).

<sup>8)</sup> R. I. T. CROMARTIE u. J. N. MURRELL, J. chem. Soc. [London] 1961, 2063.

4,5-Dimethyl-phenanthren und im 4,5-Dimethyl-chrysen sterisch so stark behindern, daß die einzelnen aromatischen Ringe gegeneinander verdreht sind und ihre Kohlenstoffatome nicht in einer Ebene liegen. In Übereinstimmung damit gelang M. S. NEWMAN<sup>9)</sup> die Aufspaltung der 4,5,8-Trimethyl-1-phenanthryl-essigsäure in optische Antipoden.

Demgegenüber fand G. WITTIG<sup>10)</sup>, daß die Bildung von 4,5-Dimethyl-phenanthren über optisch aktive Zwischenverbindungen stets von einer Inaktivierung begleitet ist.

Über das 5,6-Dimethyl-chrysen liegen bisher keine diesbezüglichen Angaben vor, doch zeigt sein Kalottenmodell (Abb. 1), daß auch bei ihm die Kohlenstoffatome nicht alle in einer Ebene liegen.

Die Einwirkung von Natriummethylat auf IV liefert 5,6-Bis-methoxymethylchrysen (V). Die Umsetzung von IV mit Kaliumacetat in Eisessig ergab in 83proz. Ausbeute 5,6-Bis-acetoxymethylchrysen (VI), das

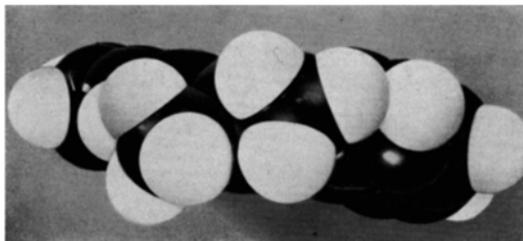


Abb. 1. Kalottenmodell des 5,6-Dimethyl-chrysens

durch fraktionierte Kristallisation aus n-Hexan in zwei Komponenten aufgetrennt wurde. Sie liegen im Verhältnis 1:1 vor. Die Differenz zwischen ihren Schmelzpunkten beträgt 33°. Wir glauben, daß es sich um Rotationsisomere von VI handelt, die sich auf Grund der starken Behinderung durch die Wasserstoffatome der benachbarten aromatischen Ringe nicht ohne weiteres ineinander umwandeln können (Atrop-Isomerie). Wie das Kalottenmodell von VI zeigt, behindert das Wasserstoffatom in 4-Stellung die freie Rotation der Acetoxymethyl-Gruppe in 5-Stellung besonders stark, es ist überhaupt nur eine Art „Lückenstellung“ möglich. Der besondere Einfluß des Wasserstoffatoms in 4-Stellung geht auch daraus hervor, daß wir beim 9,10-Bis-acetoxymethyl-phenanthren keine Anzeichen für das Vorliegen von Atrop-Isomeren fanden. Aus dem Kalottenmodell folgt weiterhin, daß die Acetoxymethyl-Gruppe in 6-Stellung auf Lücke mit der Acetoxymethyl-Gruppe in 5-Stellung stehen muß und daher nicht auf Lücke mit dem Wasserstoffatom in 7-Stellung stehen kann. Daraus ergeben sich für die beiden Atrop-Isomeren von VI Raumformeln (s. S. 210).

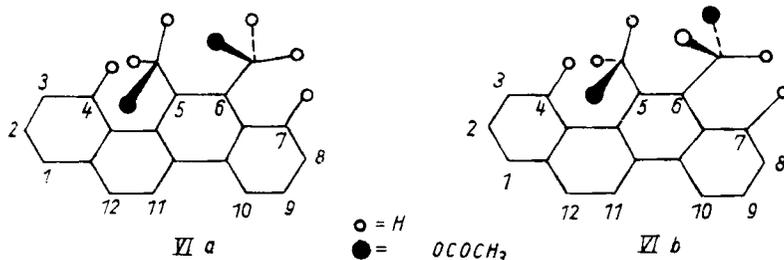
In VIa befinden sich die beiden Acetoxymethyl-Gruppen auf der gleichen Seite der Ebene des Chrysenmoleküls, in VIb auf entgegengesetzten Seiten. Die Tatsache, daß beim Isomeren vom Schmp. 140–143° die Carbonylbande der Acetoxymethyl-Gruppe aufgespalten ist, könnte darauf hinweisen, daß es sich dabei um die weniger symmetrische Verbindung VIa handelt.

<sup>9)</sup> M. S. NEWMAN u. A. S. HUSSEY, J. chem. Soc. [London] 1947, 2023.

<sup>10)</sup> G. WITTIG u. H. ZIMMERMANN, Chem. Ber. 86, 629 (1953).

Beide Isomere ergeben bei der Umesterung mit Methanol/HCl 5,6-Bis-hydroxymethyl-chrysen (VII).

Bei der Einwirkung von KCN in Dimethylsulfoxid auf IV tritt vollständige Verharzung ein, das 5,6-Bis-cyanmethyl-chrysen ist offenbar aus sterischen Gründen überhaupt nicht existenzfähig.



### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt und sind korrigiert.

#### 5-Methyl-6-chlormethyl-chrysen (IIa) und 5-Chlormethyl-6-methylechrysen (IIIa)

5,8 g I (0,02 Mole) und 2 Tropfen Pyridin wurden in 50 ml absolutem Benzol gelöst. Unter Durchleiten von trockenem Stickstoff wurden bei 70–75° innerhalb von 15 Minuten 6 g reines Thionylchlorid (0,05 Mole) zugegeben. Die Lösung färbt sich gelb, SO<sub>2</sub> und HCl entweichen. Anschließend wurde noch 45 Minuten auf 75° erwärmt. Das Benzol wurde fast vollständig abgedunstet, der kristalline Rückstand abgesaugt, mit wenig Äthanol ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 4,4 g = 83% d. Th.

Die Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton.

IIa: Schwach gelbe Nadeln, Schmp. 164–165°, leichter löslich in Aceton. Anteil am Isomerengemisch: 30%.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>Cl (290,8) ber.: C 82,61; H 5,20; Cl 12,19;  
gef.: C 82,49; H 5,47; Cl 12,56.

IIIa: Farblose Prismen, Schmp. 134–136°, schwerer löslich in Aceton. Anteil am Isomerengemisch: 70%.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>Cl (290,8) ber.: C 82,61; H 5,20; Cl 12,19;  
gef.: C 82,60; H 5,52; Cl 12,39.

#### 5-Methyl-6-brommethyl-chrysen (IIb) und 5-Brommethyl-6-methylechrysen (IIIb)

Zu einer siedenden Lösung von 5,8 g I (0,02 Mole) und 2 Tropfen Pyridin in 50 ml absolutem Benzol wurde unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 6,2 g Acetyl bromid (0,05 Mole) in 10 ml absolutem Benzol

getropft. Die Lösung färbt sich gelblich und HBr entweicht. Danach wird noch 30 Minuten gekocht, abgekühlt und das Benzol abgedunstet. Der kristalline Rückstand wurde mit wenig Alkohol digeriert, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 5,9 g = 88% d. Th.

Die Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol.

IIb: Farblose Nadelchen, Schmp. 172–173°, schwerer löslich in Benzol.

Anteil am Isomerengemisch: 65%.

$C_{20}H_{15}Br$  (335,2) ber.: C 71,65; H 4,51; Br 23,84;  
gef.: C 71,86; H 4,83; Br 24,21.

IIIb: Große, hellgelbe Säulen, Schmp. 134–136°, leichter löslich in Benzol. Anteil am Isomerengemisch: 35%.

$C_{20}H_{15}Br$  (335,2) ber.: C 71,65; H 4,51; Br 23,84;  
gef.: C 71,80; H 4,63; Br 24,56.

### 5,6-Dimethyl-chrysen

Eine Lösung von 3,35 g IIb (oder Gemisch IIb + IIIb) (0,01 Mol) in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur innerhalb von 15 Minuten zu einer Suspension von 2 g Lithiumalanat in 90 ml absolutem Tetrahydrofuran getropft. Danach wird noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand dreimal mit Aceton ausgekocht. Beim Einengen der Acetonlösung kristallisiert das 5,6-Dimethyl-chrysen aus.

Ausbeute: 2,05 g = 80% d. Th.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Aceton umkristallisiert. Farblose, glänzende Schuppen, Schmp. 127–128° (Lit. 128–129°<sup>5</sup>).

### 5-Methyl-6-hydroxymethyl-chrysen (IIc)

Eine Mischung von 0,34 g IIb (0,001 Mol), 10 ml Aceton und 10 ml 20proz. Kalilauge wird unter Rühren 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit 30 ml Wasser versetzt, über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 0,12 g = 45% d. Th.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose, dicht verwachsene Nadelchen, Schmp. 182°.

$C_{20}H_{16}O$  (272,3) ber.: C 88,23; H 5,88;  
gef.: C 88,73; H 6,29.

### 5-Hydroxymethyl-6-methyl-chrysen (IIIc)

wurde analog aus 0,30 g IIIa (0,001 Mol) hergestellt.

Ausbeute: Quantitativ.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose, glasklare Schuppen, Schmp. 168–170°.

$C_{20}H_{16}O$  (272,3) ber.: C 88,23; H 5,88;  
gef.: C 88,83; H 5,95.

**5-Methyl-6-methoxymethyl-chrysen (II d)**

0,34 g II b (0,001 Mol) wurden 30 Minuten in 40 ml Methanol gekocht und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen.

Ausbeute: Quantitativ.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen, Schmp. 156°.

$C_{21}H_{18}O$  (286,4) ber.: C 88,09; H 6,33;  
gef.: C 87,59; H 6,29.

**5-Methoxymethyl-6-methyl-chrysen (III d)**

wurde analog aus 0,3 g III a (0,001 Mol) hergestellt.

Ausbeute: 0,25 g = 86% d. Th.

Das Rohprodukt wurde einmal aus Methanol umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln, Schmp. 150,5°.

$C_{21}H_{18}O$  (286,4) ber.: C 88,09; H 6,33;  
gef.: C 88,34; H 6,60.

**5-Methyl-6-acetoxymethyl-chrysen (II e)**

Eine Mischung von 0,68 g II b (0,002 Mole) und 1 g Silberacetat wurde in 35 ml Xylol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach wurde heiß abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Benzol und n-Hexan versetzt, die Kristalle abgesaugt, mit n-Hexan ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,4 g = 64% d. Th.

Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, n-Hexan bis zur Trübung zugesetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 118 bis 119,5°.

$C_{32}H_{18}O_2$  (314,4) ber.: C 84,04; H 5,77;  
gef.: C 84,61; H 6,50.

**5-Acetoxymethyl-6-methyl-chrysen (III e)**

wurde analog aus 0,58 g III a (0,002 Mole) hergestellt.

Ausbeute: 0,3 g = 48% d. Th.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol/Hexan 1:1 umkristallisiert. Hellgelbe Prismen, drusenartig verwachsen, Schmp. 134°.

$C_{32}H_{18}O_2$  (314,4) ber.: C 84,04; H 5,77;  
gef.: C 84,09; H 5,49.

**5-Methyl-6-cyanmethyl-chrysen (II f)**

0,34 g II b (0,001 Mol) wurden zusammen mit 0,8 g KCN in 10 ml Dimethylsulfoxid 90 Minuten auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 30 ml Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 0,13 g = 48% d. Th.

Das Rohprodukt wurde aus n-Hexan umkristallisiert. Gelbliche, abgeflachte Nadeln, Schmp. 121—123°.

$C_{21}H_{15}N$  (281,3) ber.: N 4,98;  
gef.: N 5,09.

### 5-Cyanmethyl-6-methyl-chrysen (III f)

wurde analog aus 0,30 g III a (0,001 Mol) hergestellt.

Ausbeute: 0,16 g = 58% d. Th.

Das Rohprodukt wurde aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln, Schmp. 141—144°.

$C_{21}H_{15}N$  (281,3) ber.: N 4,98;  
gef.: N 4,69.

### 5,6-Bis-[brommethyl]-chrysen (IV)

3,35 g IIb oder III b (0,01 Mol), 1,78 g N-Brom-succinimid und eine Spatelspitze Dibenzoyl-peroxid wurden in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde heiß abgesaugt und das Filtrat über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 3,36 g = 81% d. Th.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 181°.

$C_{20}H_{14}Br_2$  (414,1) ber.: C 58,01; H 3,41;  
gef.: C 58,56; H 3,66.

### 5,6-Bis-[methoxymethyl]-chrysen (V)

Eine Lösung von 0,1 g Natrium in 15 ml Methanol wird zusammen mit 0,21 g IV (0,0005 Mole) 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die über Nacht im Kühlschrank abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: Quantitativ.

Das Rohprodukt wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert. Lange, farblose Spieße, Schmp. 97—98°.

$C_{22}H_{20}O_2$  (316,4) ber.: C 84,50; H 6,37;  
gef.: C 83,98; H 6,02.

### 5,6-Bis-[acetoxymethyl]-chrysen (VIa und b)

Eine Mischung von 2,07 g IV (0,005 Mole) und 1,5 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat wurde in 20 ml Eisessig 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde in 150 ml Wasser eingegossen, über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 1,55 g = 83% d. Th.

Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kristallisation aus n-Hexan in 2 Komponenten zerlegt. Ihr Mengenverhältnis beträgt 1:1.

VIa: Farblose, stäbchenförmige Kristalle, Schmp. 140—143°, schwerer löslich in n-Hexan.

$C_{21}H_{20}O_4$  (372,4) ber.: C 77,40; H 5,42;  
gef.: C 77,38; H 5,41.

VIb: Feine, dicht verwachsene Nadelchen, Schmp. 106–110°, leichter löslich in n-Hexan.

$C_{24}H_{20}O_4$  (372,4) ber.: C 77,40; H 5,42;  
gef.: C 77,36; H 5,68.

### 5,6-Bis-[hydroxymethyl]-chrysen (VII)

0,37 g VIa oder VIb (0,001 Mol) wurden in 15 ml 5proz. methanolischer Salzsäure 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Danach wurde in 20 ml Wasser eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 0,15 g = 50% d. Th.

Das Rohprodukt wurde viermal aus Cyclohexan umkristallisiert. Farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 135–138°.

$C_{20}H_{16}O_2$  (290,3) ber.: C 82,75; H 5,55;  
gef.: C 82,51; H 5,65.

Herrn Dr. G. KLOSE vom Physikalischen Institut der Universität Leipzig sei für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren bestens gedankt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1964.