

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, I

Von Konrad Funke und Eugen Müller

(Eingegangen am 11. Dezember 1935)

Das Chrysen ist bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden. Genauer wurde die Oxydation¹⁾ und der oxydative Abbau²⁾, sowie die Hydrierung³⁾ studiert, während über Substitutionsregelmäßigkeiten eingehende Studien fehlen. Die Absicht vorliegender Arbeit war nun, in dieser Hinsicht weiter in die Kenntnis des Chrysens einzudringen, um damit einen Beitrag zur Feinstruktur hochkondensierter Ringsysteme zu liefern.

Aus der großen Zahl der Möglichkeiten wurde vor allem die Friedel-Craftssche Reaktion herausgegriffen, um aus den entstandenen Ketonen durch Reduktion zu Homologen zu gelangen, die auf anderem Wege⁴⁾ nicht darstellbar waren.

Der einzige Versuch, der in dieser Richtung unternommen wurde, stammt von Liebermann und Zsuffa⁵⁾, die bei Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Chrysen eine Chrysenmonocarbonsäure erhielten. Weitzenböck und Lieb⁶⁾ haben später im Verlauf ihrer Chrysensynthese die Chrysen-1-carbonsäure erhalten, welche mit obiger Säure nicht identisch ist. Aus dem Verlauf der Oxydation des Chrysens geht hervor, daß die Stellen 1 und 2 die empfindlichsten sind.

¹⁾ Ber. 7, 782 (1874); Ber. 23, 2433 (1890).

²⁾ Ber. 26, 1745 (1893); Ann. Chem. 311, 257 (1900).

³⁾ Ber. 65, 883 (1932); Ztschr. angew. Chem. 48, 368 (1935).

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1931, II, 2461.

⁵⁾ Ber. 44, 207 (1911).

⁶⁾ Monatsh. 33, 549 (1912).

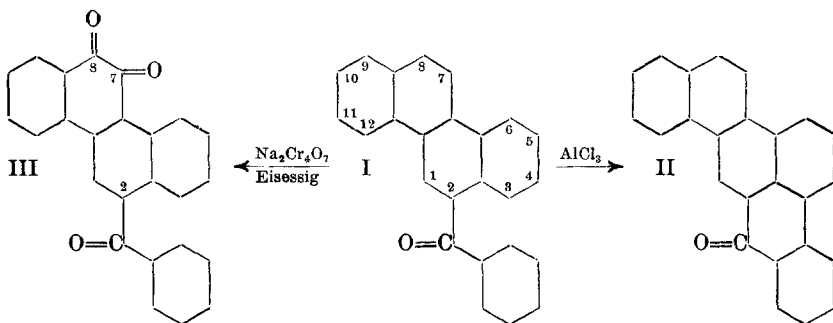
Es war daher berechtigt, der zweiten Säure die Bezeichnung einer Chrysen-2-carbonsäure zu geben.

Wir haben unsere Versuche mit der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chrysen begonnen. Dabei bildet sich, wenn man in Schwefelkohlenstoffsuspension arbeitet, in sehr guter Ausbeute ein einziges Monobenzoylchrysen vom Schmp. 190°, das sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst. Die Versuchsbedingungen können sich scheinbar in weiten Grenzen halten. Ein Isomeres konnte bisher nicht aufgefunden werden. Bei Einwirkung von Acetylchlorid unter ähnlichen Bedingungen ist es uns hingegen gelungen, zwei isomere Acetylchrysene vom Schmp. 144° und 254°, das erste in weit überwiegender Ausbeute, zu fassen, wobei die Trennung mittels der verschiedenen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff gelang.

Welche Stellen besetzen diese Acylreste? Wir konnten in erster Linie feststellen, daß im Monobenzoylchrysen und im Monoacetylchrysen vom Schmp. 144°, das in reichlicher Menge entsteht, die Säurereste an derselben Stelle haften, indem wir das Acetyl- in das Benzoylchrysen überführten. Bei der Oxydation des Acetylchrysens (Schmp. 144°) mit Hypochloritlauge bildet sich eine Chrysenmonocarbonsäure vom Schmp. 308°, die aus Nitrobenzol in fast farblosen Nadeln kristallisiert. Sie schien also mit der Säure, die Liebermann gefunden hatte, identisch zu sein, obwohl deren Schmelzpunkt mit 303° angegeben wurde. Zur Identifizierung der beiden Säuren wurde die Einwirkung von Oxalylchlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid auf Chrysen wiederholt. Nach diesem Verfahren gestaltet sich die Reinigung der Säure schwieriger, weshalb auch der Schmelzpunkt zu tief gefunden worden war. Nach oftmaligem Umkrystallisieren stieg er jedoch auch hier auf 308° an, der Mischschmelzpunkt mit der Säure aus der Friedel-Craftsschen Reaktion zeigte keine Depression. Die Säure wurde noch durch den Äthylester charakterisiert.

Führt man die durch Oxydation erhaltene Säure in das Säurechlorid über und läßt es mit Benzol und Aluminiumchlorid reagieren, so erhält man ein Benzoylchrysen (I), das in allen Eigenschaften mit dem direkt erhaltenen Produkt übereinstimmt. Aus dieser Versuchsreihe geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Stelle 2 bei der Friedel-

Craftsschen Reaktion am reaktionsfähigsten ist. Um dies zu erhärten, wurde mit dem Benzoylchrysen eine Aluminiumchlorid-Backschmelze durchgeführt, da nur dann Kondensation eintreten kann (vorausgesetzt, daß kein Stellungswechsel nach Art der Friesschen Verschiebung eintritt), wenn die Benzoylgruppe an der Stelle 2 (oder 3) sitzt. Tatsächlich bildet sich ein braunes Kondensationsprodukt, das andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial aufweist, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es dürfte ein bisher nicht bekanntes Naphth-benzanthron (II) sein.



Die Oxydation des 2-Benzoylchrysens mit Natriumbichromat in Eisessiglösung liefert ein in prächtigen Drusen kristallisierendes, zinnoberrotes Chinon, dem man wohl die Bezeichnung 2-Benzoylchrysen-7,8-chinon (III) geben darf. Die Oxydation eines Monoderivates verläuft also analog der des Chrysens selbst.

Die Untersuchung des isomeren Acetylchrysens vom Schmelzpunkt 254° , das voraussichtlich ein 1-Derivat sein wird, ist im Gange.

Zur Darstellung von Homologen, die nach der Fittigschen Methode nicht gelingt, wurden die Acylderivate der Reduktion nach Clemmensen unterworfen. Die Reduktion verläuft in allen Fällen bis zu den Kohlenwasserstoffen; es wurden auf diesem Wege das 2-Benzylchrysen und die 1- und 2-Äthylchrysene dargestellt. Im experimentellen Teil ist zur Charakterisierung des 2-Äthylchrysens noch seine Bromierung beschrieben.

Experimenteller Teil

2-Benzoylchrysen

15 g Chrysen werden feinst gepulvert in 500 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und hierauf 25 ccm Benzoylchlorid und 15 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Das Gemisch färbt sich sofort lebhaft rot, starke Chlorwasserstoffentwicklung setzt ein. Man läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und kocht dann bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (2—3 Stdn.). Man destilliert 300 ccm Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt mit Eis und Salzsäure und destilliert den restlichen Schwefelkohlenstoff ab. Das weiße, abgeschiedene Produkt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht und heiß abgesaugt. Nach dem Trocknen wird die 16 g betragende Menge aus 120 ccm Toluol umkrystallisiert: farblose Blättchen vom Schmp. 191° (unkorr.), die sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe lösen. Unter der Analysenquarzlampe schwach blaue Farbe.

3,617, 3,570 mg Subst.: 12,01, 11,84 mg CO_2 , 1,56, 1,60 mg H_2O .
 $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 90,33 H 4,86 Gef. C 90,55, 90,44 H 4,82, 5,01

1- und 2-Acetylchrysen

10 g Chrysen werden feinst pulverisiert, in 250 ccm Schwefelkohlenstoff suspensiert und 60 ccm Acetylchlorid und 10 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort lebhaft orange; Chlorwasserstoff entweicht. Man läßt 12 Stunden stehen und kocht noch 6 Stunden bis zum gänzlichen Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach dem Abdestillieren von 150 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und der restliche Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Absaugen, Trocknen, Rohausbeute: 10,8 g.

Zur Trennung der Isomeren wird das hellbraune Rohprodukt mit 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit gekocht und vom Unlöslichen abfiltriert. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung fällt beim Erkalten eventuell noch etwas schwer lösliches hochschmelzendes 1-Acetylchrysen in Nadeln aus, die die Oberfläche bedecken. Nach 1-tägigem Stehen werden die Nadeln abgesaugt und mit dem Rückstand zusammen in etwa 80 ccm Benzol gelöst. Aus dieser Lösung erhält man nach even-

tuellem Einengen 0,5–1,00 g fast farblose Nadeln, welche in 30 ccm Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert werden. Schmp. 254° (unkorr.), Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb.

Die braun gefärbte Tetrachlorkohlenstofflösung wird möglichst weit eingeeengt und stehen gelassen. Nach längerer Zeit fallen 6–7 g des niedrig schmelzenden, leicht löslichen Acetylisomeren aus. Die abgesaugten Krystalle werden in 180 ccm Alkohol gelöst; es krystallisieren gelblich braune Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde dieses Acetylchrysen mit einem Schmelzpunkt von 144° (unkorr.) analysenrein erhalten. Auch dieses löst sich in konz. Schwefelsäure gelb.

1-Acetylchrysen, Schmp. 254°.

4,057 mg Subst.: 13,27 mg CO₂, 1,90 mg H₂O.

C₂₆H₁₄O Ber. C 88,86 H 5,22 Gef. C 89,19 H 5,24

2-Acetylchrysen, Schmp. 144°.

3,876 mg Subst.: 12,62 mg CO₂, 1,89 mg H₂O.

C₂₆H₁₄O Ber. C 88,86 H 5,22 Gef. C 88,80 H 5,45

Chrysen-2-carbonsäure aus 2-Acetylchrysen

3 g 2-Acetylchrysen und 70 ccm Hypochloritlauge 50-prozent. (bereitet nach Graebe, Ber. 35, 2754) werden 3 Stdn. bei gelindem Sieden erhalten. Der beim Abkühlen erhaltene Brei wird mit Wasser verdünnt, genutscht und der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate enthalten das Natriumsalz der Säure. Der Rückstand wird abermals 2 Stdn. mit 20 ccm 50-prozent. Chlorlauge erhitzt, der abermalige Rückstand so oft dieser Operation unterworfen, bis nahezu alles zur Säure oxydiert ist. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, wobei die entstandene Säure in rosagefärbten Flocken ausfällt. Zur Reinigung wird sie zweimal in verdünntem Ammoniak gelöst und zur Klarheit filtriert. Nach neuerlicher Fällung wird mit etwa 500 ccm Alkohol ausgekocht, wobei die Säure teilweise in Lösung geht und aus dem Filtrat in Nadeln krystallisiert. Der sehr reine Rückstand wird aus 70 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert: 2,5 g Ausbeute. In konz. Schwefelsäure keine Färbung, Schmp. 308° (unkorr.).

3,897 mg Subst.: 11,98 mg CO₂, 1,59 mg H₂O.

C₁₉H₁₂O₂ Ber. C 83,79 H 4,45 Gef. C 83,85 H 4,57

Chrysen-2-carbonsäure nach Liebermann-Zsuffa¹⁾

5 g Chrysen werden feinst gepulvert in 35 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und unter mechanischem Rühren und bei Eiskühlung 12 ccm Oxalylchlorid und 2,5 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach 1 Stunde rot, die HCl-Entwicklung ist schwach. Nach 12 Stunden wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das Produkt wird mehrmals mit Natronlauge ausgekocht, filtriert und mit Säure gefällt, genutscht. Nach dem Trocknen wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert und der Schmelzpunkt bei 304° gefunden. Zur weiteren Reinigung wird einmal aus Xylol umkrystallisiert und dann noch mehrmals aus Nitrobenzol bis zum richtigen Schmelzpunkt von 308°. Der Mischschmelzpunkt mit der durch Oxydation des 2-Acetylchrysens (Schmp. 144°) erhaltenen Säure zeigte keine Erniedrigung.

Chrysen-2-carbonsäure-chlorid

0,5 g Chrysen-2-carbonsäure werden mit 5 ccm Benzoylchlorid 15 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen nach einigen Stunden die gelben Nadeln des Säurechlorids aus. Nach 1-tägigem Stehen wird abgesaugt, mit trockenem Benzol das Benzoylchlorid gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in diesem Zustande bereits analysenrein und kann zu allen Umsetzungen verwendet werden. Ausbeute: 0,4 g, Schmp. 167° (unkorr.) unter Zersetzung.

3,971 mg Subst.: 11,47 mg CO₂, 1,43 mg H₂O.

C₁₉H₁₁OCl Ber. C 78,47 H 3,81 Gef. C 78,77 H 4,03

Chrysen-2-carbonsäure-äthylester

0,3 g Säurechlorid werden mit 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden gekocht. Das Säurechlorid geht rasch in Lösung, während des Kochens krystallisiert schon ein Teil des Esters aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und die 0,2 g aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert. Nach Kochen mit Tierkohle und etwas Einengen krystallisiert das Produkt in sechseckigen Plätt-

¹⁾ Ber. 44, 207 (1911).

chen aus, die bei 124° unscharf schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: grüngelb.

4,201 mg Subst.: 11,92 mg CO_2 , 2,07 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 83,97 H 5,37 Gef. C 83,89 H 5,51

2-Benzoylchrysen aus Chrysen-2-carbonsäurechlorid

0,2 g Säurechlorid feinst gepulvert werden in 10 ccm getrocknetem Benzol gelöst und nun 0,5 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Nach 15-minutigem Erwärmen am Wasserbade wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das gelbbraune Rohprodukt wird in Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach eintägigem Stehen fielen etwas harzige Verunreinigungen aus. Von diesen wird abfiltriert und das 2-Benzoyl-chrysen mit Wasser ausgefällt. Das Produkt muß nun neuerlich mit Äther gekocht werden, um eine gelb gefärbte Verunreinigung zu entfernen. Nach dem neuerlichen Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt es bei 189° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem 2-Benzoylchrysen, das bei der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Chrysen und Benzoylchlorid erhalten wurde, zeigt keine Erniedrigung. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: tiefrot.

Aluminiumchlorid-Backschmelze des 2-Benzoylchrysens

1 g 2-Benzoylchrysen werden mit 5 g Aluminiumchlorid feinst verrieben und in einem Kölbchen im Ölbad bei etwa 130° 2 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis und Salzsäure zersetzt, gut mit Wasser ausgekocht und getrocknet. Ausbeute: 0,9 g. Es gelang nicht, trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen, das braune Produkt zur Krystallisation zu bringen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: weinrot mit brauner Fluoreszenz.

2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon

5 g 2-Benzoylchrysen und 20 g Natriumbichromat werden in 75 ccm Eisessig 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon während der ersten Stunden scheiden sich die zinnoberroten Krystalle

des sich bildenden Chinons aus. Es wird in Wasser gegossen, wobei die gelösten Anteile des Chinons in gelben Flocken gefällt werden. Es wird aus 350 ccm Eisessig umkrystallisiert, woraus das Chinon in zinnoberroten Drusen krystallisiert. Nach öfterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 249° bis 250° (unkorr.) an. Auch Toluol eignet sich zur Krystallisation. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rotviolett.

3,822 mg Subst.: 11,64 mg CO₂, 1,44 mg H₂O.

C₂₅H₁₄O₃ Ber. C 82,85 H 3,90 Gef. C 83,07 H 4,21

2-Benzyl-chrysen

1 g 2-Benzoylchrysen wird in 40 ccm Eisessig gelöst und nach Clemmensen mit 15 g amalgamierten Zinkspänen und 10 ccm konz. Salzsäure der Reduktion unterworfen, indem 3 Stunden zum Sieden erhitzt wird. Alle 30 Minuten werden 5 ccm Salzsäure nachgegeben. Das Benzylchrysen scheidet sich in grünlich weißen Krusten am Zink ab. Das über Nacht ausgefallene teilweise nadelförmige Produkt wird abgesaugt. Rohausbeute: 0,75 g. Es wird in 70 ccm Aceton gelöst und nach mehrmaligem Umkrystallisieren in fast farblosen Nadeln erhalten. Schmp.: 200° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen: stahlblau.

4,270 mg Subst.: 14,80 mg CO₂, 2,21 mg H₂O.

C₂₅H₁₈ Ber. C 94,30 H 5,70 Gef. C 94,54 H 5,79

1-Äthyl-chrysen

0,1 g 1-Acetylchrysen (Schmp. 254°) werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g amalgamierten Zinkspänen und 5 ccm konz. Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Stündlich wird 1 ccm Salzsäure, nach 3 Stunden 5 ccm Eisessig nachgegeben. Nach längerem Stehen fällt etwas Äthylchrysen aus. Weiteres Produkt wird durch Auskochen der Zinkspäne mit Eisessig und Fällen der Eisessiglösungen mit Wasser gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man das 1-Äthylchrysen in Blättchen vom Schmp. 236° (unkorr.).

3,945 mg Subst.: 13,57 mg CO₂, 2,22 mg H₂O.

C₂₆H₁₈ Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,83 H 6,30

2-Äthyl-chrysen

1 g 2-Acetyl-chrysen (Schmp. 144°) wird in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 15 g amalgamierten Zinkspänen und 10 ccm konz. Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Die Gewinnung des Rohproduktes verläuft analog wie beim 1-Äthylchrysen. So gewonnene 0,5 g werden in 30 ccm Alkohol gelöst, filtriert. Bei Zusatz weniger Tropfen Wasser krystallisiert das 2-Äthylchrysen in Nadeln aus. Schmp. 126° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen: blauviolett.

3,708 mg Subst.: 12,74 mg CO_2 , 2,07 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,71 H 6,25

Brom-2-äthylchrysen

1 g 2-Äthylchrysen werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0,7 g Brom 2 Stunden erhitzt. Nach 12-stündigem Stehen werden die ausgefallenen Krystalle abgesaugt und 2-mal aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 122° (unkorr.).

4,042 mg Subst.: 10,49 mg CO_2 , 1,64 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}$ Ber. C 71,64 H 4,51 Gef. C 70,76 H 4,54

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Herrn cand. phil. Kurt Scholtis ausgeführt.