

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, II

Von Konrad Funke, Eugen Müller und Laszlo Vadasz

(Eingegangen am 23. Dezember 1935)

In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde über Monosubstitutionsprodukte des Chrysens berichtet. Es wurde die Eintrittsstelle eines Substituenten bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit fixiert. Viel schwieriger gestaltet sich die Antwort auf die Frage, welcher Wasserstoff vom zweiten eintretenden Substituenten ersetzt wird.

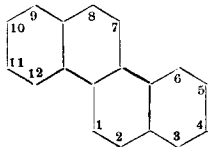
Bleiben wir vorläufig zur Vereinfachung bei der Annahme, daß wie bei der Oxydation in erster Linie nur die Stellen 1, 2, 7, 8 reagieren, so ergeben sich bereits vier Möglichkeiten: 1,2; 1,7; 1,8; 2,8.

Wir teilen nun Versuche mit, die die Aufklärung der Disubstitution in einigen Fällen bezweckte, ohne daß sie bei der großen Möglichkeit der Isomeren schon restlos gelungen wäre. Wenn man auf Chrysen Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ohne Verdünnungsmittel einwirken läßt, gelingt es, zwei isomere Dibenzoylchrysene vom Schmp. 208° („A“) und 252° („B“) zu fassen, die sich beide in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe lösen. Das erste erhält man auch, wenn man das 2-Benzoylchrysen dieser Einwirkung unterwirft. Führt man den analogen Versuch mit Acetylchlorid durch, so bekommt man ein fast unlösliches, nicht kristallisierendes Produkt, dessen Bearbeitung daher vorläufig hinten gestellt wurde.

Um über die Konstitution dieser Disubstitutionsprodukte genaueres aussagen zu können, haben wir auf zwei anderen

¹⁾ Dies. Journ. 144, 242 (1936).

Wegen versucht Dibenzoylchrysene zu synthetisieren. Wir bromierten das 2-Benzoylchrysen, tauschten das Brom gegen Cyan



aus, verseiften dieses zur 2-Benzoylchrysenmonocarbonsäure und wollten auf dem Weg: Säurechlorid und Friedel-Crafts'sche Reaktion zu einem Dibenzoylchrysen gelangen. Leider verläuft die Säurechloriddarstellung nicht glatt, so daß dieser Weg noch einer gründlichen Bearbeitung bedarf.

Der zweite Weg führte jedoch zum Ziel. Schon Ernst Schmidt¹⁾ hat das Chrysen bromiert und vor allem ein Dibromchrysen erhalten. Diese Reaktion wurde später auch von Diels²⁾ zur Charakterisierung des Chrysens benutzt. Wir haben das Verfahren rationeller gestaltet, indem wir als Lösungsmittel statt Eisessig den billigeren Tetrachlorkohlenstoff verwenden, der auch ein mehr als doppelt so großes Lösungsvermögen besitzt. Die Ausbeute ist sehr gut. Dieses Dibromchrysen soll ein 1,2-Derivat sein, denn Schmidt³⁾ gibt an, daß es bei der Oxydation mit Chromsäure in das Chrysen-1,2-chinon übergeht. Wir haben aus ihm ein Chrysendinitril hergestellt, und zwar nach dem eleganten Verfahren von Pongratz⁴⁾ durch Kochen mit Kupfercyanür in Chinolinlösung. Aus diesem erhält man bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali eine hellgelbe Dicarbonsäure, die über das Disäurechlorid durch den Äthylester charakterisiert wurde. Setzt man dieses dottergelbe Säurechlorid nach Friedel-Crafts mit Benzol um, so erhält man ein Dibenzoylchrysen vom Schmp. 232° („C“), das aus Benzol oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisiert und sich in konz. Schwefelsäure wie die beiden anderen Dibenzoylchrysene mit orangegelber Farbe löst. Identisch ist es jedoch mit keinem von beiden. Dies gibt einen Hinweis, daß die bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion entstehenden Dibenzoylchrysene die Stellen 2,7 oder

¹⁾ Dies. Journ. [2] 9, 274 (1874).

²⁾ Ber. 60, 145 (1927).

³⁾ Dies. Journ. [2] 9, 276 (1874).

⁴⁾ Monatsh. Chem. 48, 586 (1927).

2,8 besetzen dürften. Wir wollten nun die Beweisführung für die 1,2-Stellung der Benzoylgruppe versuchen, indem wir das aus der Dicarbonsäure gewonnene Dibenzoylchrysen der Reduktion nach Clemmensen unterwarfen. Dabei erwarteten wir bei Austritt der Sauerstoffatome eine Verknüpfung der beiden Carbonylkohlenstoffe und Bildung eines Diphenyl-1,2-acechrysens. Dies trat jedoch nicht ein, sondern es kommt zur Bildung eines Dibenzylchrysens. Ein weiterer Versuch, die Orthostellung der beiden Substituenten zu beweisen, sollte die Kondensation des Disäurechlorids mit Hydrazinhydrat sein. Auch hier tritt keine Ringbildung ein, sondern nach den Analysenresultaten werden zwei Chrysenkerne derart verknüpft, daß ein Hydrazin mit je einem Chlor zweier Moleküle Chrysendicarbonsäurechlorid reagiert, während die beiden anderen Chloratome ihrerseits mit je einem Hydrazinmolekül reagieren.

Auch die Versuche, die Chrysendicarbonsäure zu anhydrieren, schlugen fehl; sowohl Kochen mit Essigsäureanhydrid als auch die Methode nach Lachowicz¹⁾, wobei man Blei- oder Silbernitrat auf das Disäurechlorid einwirken läßt, ergaben kein inneres Anhydrid. Diese ausgesprochene Unfähigkeit einer Orthodicarbonsäure, ein Anhydrid zu bilden, nimmt Wunder, so daß Zweifel auftauchten, ob bei der Oxydation des Dibromchrysens sich tatsächlich das 1,2-Chinon bildet. Auffallend ist ferner, daß das sogenannte 1,2-Dibromchrysen der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Benzoyl- oder Acetylchlorid unter normalen Bedingungen (suspendiert in Schwefelkohlenstoff) nicht mehr zugänglich ist, was bedeuten würde, daß bei Besetzung der 1,2-Stellen auch die 7,8-Stellen nicht mehr reaktionsfähig wären. Die Fragestellung hat sich durch diese Versuchsergebnisse kompliziert, so daß die Verhältnisse, besonders die Oxydation des Dibromchrysens, jedenfalls noch eines eingehenden Studiums bedürfen.

Das beständige, aber auch sehr reaktionsfähige Chrysendicarbonsäurechlorid wurde mit Ammoniak zum Disäureamid umgesetzt; es reagiert leicht mit allen Aminen. So wurde es auch mit Aminoanthrachinonen gekuppelt, wobei gelbe bis braune Küpenfarbstoffe erhalten wurden.

¹⁾ Ber. 17, 1281 (1884).

Experimenteller Teil

Dibenzoylchrysene A und B

5 g Chrysen werden mit 10 g Aluminiumchlorid feinst gepulvert, mit 30 g Benzoylchlorid überschichtet, 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Beim Zersetzen mit Eis und Salzsäure erhält man eine schwarze Masse, die mit Wasser und Ammoniak ausgekocht, getrocknet und gepulvert wird. Nun wird mit 350 ccm Alkohol längere Zeit gekocht; aus dem Filtrat fällt nach einigem Stehen ein weißes Produkt aus, das nochmals mit 300 ccm Alkohol gekocht wird und jetzt nur mehr teilweise löslich ist. Aus den alkoholischen Filtraten wird mit Wasser ein Produkt gefällt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 208° (unkorr.) zeigt. Fast farblose Nadeln. Dieses Dibenzoylchrysen wird vorläufig als „A“ gekennzeichnet und löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Die in Alkohol nicht mehr löslichen Rückstände werden aus wenig Eisessig und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Helle Nadeln vom Schmp. 252° (unkorr.). Kennzeichen „B“, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ebenso orangegelb.

Dibenzoylchrysen A:

3,678 mg Subst.: 11,81 mg CO_2 , 1,44 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,56 H 4,38

Dibenzoylchrysen B:

3,980 mg Subst.: 12,84 mg CO_2 , 1,66 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,98 H 4,67

Dibenzoylchrysen „A“

1 g 2-Benzoylchrysen wird in 10 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert, 10 ccm Benzoylchlorid und 2 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde ein schwarzes Harz erhalten, das mehrmals aus Toluol umkrystallisiert wurde. Schließlich wurde in sehr geringer Ausbeute ein in Nadeln krystallisierendes Produkt gewonnen, das den Schmelzpunkt 208° zeigte und in Schwefelsäure sich mit orangegelber Farbe löste.

Brom-2-benzoylchrysen

3,3 g 2-Benzoylchrysen werden in 45 ccm Eisessig gelöst und hierauf 2 g Brom zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen beginnt bereits Krystallausscheidung. Unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung wird der Prozeß in insgesamt 3 Stunden zu Ende geführt. Die abgesaugte Krystallmasse wird in 110 ccm Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 176° (unkorr.); Ausbeute: 3 g; Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot; rhombische, farblose Plättchen.

4,020 mg Subst.: 10,79 mg CO_2 , 1,32 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{OBr}$ Ber. C 72,99 H 3,89 Gef. C 73,21 H 3,68

2-Benzoylchrysen-nitril

8 g Brom-2-benzoylchrysen werden mit 4 g Kupfercyanür gut gemischt und in 20 ccm Chinolin während 3 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Dann wird 24 Stunden mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Cyanid wird abgesaugt und das Chinolin mit Alkohol gut gewaschen. Das Cyanid wird zur Trennung von den anorganischen Bestandteilen aus der Hülse mit Aceton extrahiert. Ausbeute etwa 4 g. Es krystallisiert aus Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff in langen, filzigen Nadeln vom Schmp. 207° (unkorr.). Für 1 g werden zum Umkrystallisieren etwa 50 g Tetrachlorkohlenstoff benötigt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot.

3,807 mg Subst.: 12,17 mg CO_2 , 1,43 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{ON}$ Ber. C 87,36 H 4,23 Gef. C 87,16 H 4,20

2-Benzoylchrysen-monocarbonsäure

8 g Cyanid werden mit 100 ccm Methylalkohol und 6 g gepulvertem Ätzkali im Autoklaven bei 200° 8 Stunden unter Druck gehalten. Das erhaltene Produkt wird in genügend Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt, wobei es als harziger Klumpen zusammenballt. Das 6 g betragende Rohprodukt wird in 220 ccm Eisessig gelöst, woraus es in Nadeln krystallisiert. Nach mehrmaligem, verlustreichen Umkrystallisieren zeigt die erhaltene Säure einen Schmelzpunkt von 286° (unkorr., vorheriges Sintern). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: grüngelb.

3,482 mg Subst.: 10,56 mg CO_2 , 1,69 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 82,95 H 4,30 Gef. C 82,69 H 5,43

Dibromchrysen

3 g feinst gepulvertes Chrysen werden in 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 5,4 g Brom 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon während des Prozesses scheidet sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung das entstehende Dibromchrysen aus. Nach gutem Kühlen beträgt die Rohausbeute 3,5 g. Beim Umkrystallisieren aus 110 ccm Xylol erhält man prachtvolle Nadeln vom Schmp. 270°. Dieser Reinheitsgrad genügt für die spätere Umsetzung. Ausbeute: 2,9 g.

Chrysendinitril

2 g fein gepulvertes Dibromchrysen werden mit 2 g Kupfercyanür innig gemischt und mit 20 ccm Chinolin 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich alles in Lösung befindet. Beim Abkühlen krystallisiert das Nitril in Nadeln aus. Nach dem Absaugen wird die hellgelbe Masse zur Entfernung der ausgeschiedenen Kupfersalze mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Rohausbeute: 1,5 g. Das Dinitril wird aus Nitrobenzol (1:15) umkrystallisiert. Nadeln, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen.

5,017 mg Subst.: 0,4596 ccm N_2 (20°, 741 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2$ Ber. N 10,08 Gef. N 10,41

Chrysen-dicarbonsäure

20 g Dinitril werden mit 30 g pulverisiertem Ätzkali gemischt und im Autoklaven mit 100 ccm Methanol 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit Wasser herausgespült, wobei sie in Lösung geht. Es wird filtriert und mit konz. Salzsäure gefällt. Es scheiden sich gelbliche Flocken aus. Ausbeute: 19,5 g. Die Säure ist äußerst schwer löslich und wird am besten aus Chinolin umkrystallisiert. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: gelbgrün. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

3,737 mg Subst.: 10,29 mg CO_2 , 1,38 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ Ber. C 75,83 H 3,93 Gef. C 75,08 H 4,13

Chrysen-dicarbonssäure-dichlorid

1. 3 g Dicarbonssäure werden mit 12 ccm Benzoylchlorid 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Dichlorid in dottergelben Nadeln aus, die aus 50 ccm Benzol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 2,5 g; bis 360° kein Schmelzpunkt.

2. 3 g Dicarbonssäure werden mit 20 ccm Thionylchlorid 1 Stunde lang am Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Kühlung abgestellt und das Thionylchlorid verdampft. Die Ausbeute ist quantitativ, das Produkt aber nicht so rein wie bei der ersten Darstellungsweise. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: blau.

4,140 mg Subst.: 3,29 mg AgCl.

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. Cl 20,01 Gef. Cl 19,65

Chrysen-dicarbonssäure-diäthylester

0,3 g Säurechlorid werden mit 20 ccm absolutem Alkohol solange gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen ist, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Die Lösung wird heiß filtriert; nach dem Abkühlen fallen weiße Nadeln aus. Es wird aus 75 ccm 90-prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 169° (unkorr.).

4,056 mg Subst.: 11,50 mg CO_2 , 1,99 mg H_2O .

$C_{24}H_{20}O_4$ Ber. C 77,49 H 5,40 Gef. C 77,32 H 5,49

Dibenzoylchrysen „C“

0,5 g Chrysendicarbonssäure-dichlorid werden mit 20 ccm getrocknetem Benzol übergossen und in der Siedehitze 1 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Es treten Salzsäuredämpfe auf, nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Masse dunkelrot, es wird weiter erhitzt, bis die Salzsäuredämpfe aufhören. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wird das Benzol abdestilliert; eine gelblichweiße Masse bleibt zurück. Rohausbeute: 0,5 g. Aus Benzol (50 ccm) oder aus Eisessig (20 ccm) krystallisiert dieses Dibenzoylchrysen in farblosen Nadeln, vom Schmp. 232° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: orange-gelb.

4,014 mg Subst.: 12,94 mg CO_2 , 1,70 mg H_2O .

$C_{32}H_{20}O_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,94 H 4,74

Dibenzylchrysen „C“

1 g Dibenzoylchrysen „C“ wird in 150 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung werden 10 g amalgamierte Zinkspäne zugegeben. Es wird zum Sieden erhitzt, 10 ccm konz. Salzsäure zugegossen und nach jeder $\frac{1}{2}$ Stunde weitere 5 ccm Salzsäure zugegeben. Gesamtdauer des Prozesses 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird abgegossen, die Späne mit Eisessig ausgekocht, die Lösungen vereinigt und mit Wasser gefällt. Ausbeute: 0,8 g. Aus 10 ccm Benzol krystallisiert das neue Produkt in farblosen Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: stahlblau. Schmp. 254° (unkorr.).

4,006 mg Subst.: 14,03 mg CO_2 , 2,20 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}$ Ber. C 94,07 H 5,93 Gef. C 94,04 H 6,05

Chrysendicarbonsäure-diamid

0,5 g Dicarbonsäure-dichlorid werden zweimal mit Ammoniak eingedampft. Es hinterbleibt eine farblose Masse, die sich sehr schwer in Nitrobenzol (1:500) löst. Das Produkt krystallisiert daraus in farblosen Nadeln. Kein Schmelzpunkt.

4,008 mg Subst.: 0,3116 ccm N (23° , 736 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,86

Chrysendicarbonsäure-dianilid

0,2 g Säurechlorid werden mit 15 ccm frisch destilliertem Anilin bis zur Entfärbung des Säurechlorids gekocht (etwa 10 Minuten). Die daraus resultierende, weiße Masse wird aus 60 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

2,413 mg Subst.: 7,21 mg CO_2 , 1,11 mg H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 82,08 H 4,76 Gef. C 81,49 H 5,15

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chrysendicarbonsäure-dichlorid

0,2 g Säurechlorid werden mit 1 g Hydrazinhydrat $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht. Es resultiert eine farblose Masse, die in aromatischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Aus Eisessig (1:120) erhält man farblose Nadeln. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

3,633 mg Subst.: 0,4214 ccm N (21° , 733 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,99

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