

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, III

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

(Eingegangen am 23. April 1936)

In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wird die Frage nach dem Sitz eines zweiten, eintretenden Substituenten im Chrysen gestellt. Wir können nun darüber ergänzende Mitteilungen machen.

Wenn man monosubstituiertes Chrysen (z. B. 2-Benzoylchrysen oder 2-Acetylchrysen) in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert, so verläuft diese Operation in kurzer Zeit und guter Ausbeute unter Bildung eines monosubstituierten 7,8-Chrysenchinons. Die Stellen 7,8 bzw. 1,2 sind also auf jeden Fall die empfindlichsten. Die Azinbildung mit o-Phenylendiamin erbringt den Beweis der Orthostellung, wie sie schon für das 2-Benzoylchrysen-7,8-chinon angenommen worden war (I u. II)²⁾. Die Acetylgruppe wird außerdem zur Carboxylgruppe oxydiert.

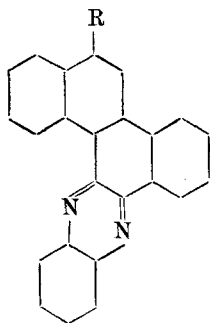
Wir haben nun als erstes disubstituiertes Chrysenderivat das Dibromchrysen der Oxydation unterworfen, nachdem eine Reihe von Umsetzungen es bereits wahrscheinlich gemacht hatte, daß es früheren Angaben widersprechend kein Orthoderivat sein kann. Bei demselben Oxydationsverfahren bildet sich nun in langsamer Reaktion ein 8-Bromchrysen-1,2-chinon. Es werden also nicht beide Bromatome unter Bildung des 2,8-Chinons von Beschke³⁾ oder des 1,2-Chinons eliminiert, sondern nach Entfernung eines Bromatoms entsteht wieder

¹⁾ Dies. Journ. (2) **144**, 265 (1936).

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

³⁾ Ann. Chem. **384**, 173 (1911).

ein monobromiertes Chrysen-1,2-chinon. Der endgültige Beweis ist auch hier die Darstellung des 8-Brom-chrysen-1,2-azins (III). Das Dibromchrysen kann demnach nur ein 2,8-Dibromchrysen sein. Das entsprechende, aus ihm darstellbare Chrysen-2,8-dinitril wird bei der Oxydation nicht angegriffen.



- I. $R = \text{COC}_6\text{H}_5$
- II. $R = \text{COOH}$
- III. $R = \text{Br}$

Wir haben die Oxydation auch mit Chromsäure in Eisessig versucht und dabei in geringer Ausbeute ein bromfreies Chinon isolieren können, das mit keinem bisher bekannten identisch ist. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett, der Schmp. 323—324°. Bei diesem Verfahren führt die Oxydation über dieses Chinon als Zwischenprodukt gleich zum Abbau, weshalb die bisher isolierte Menge nur zur Schmelzpunktsbestimmung ausreichte.

Für weitere Konstitutionsermittlungen sind diese Erkenntnisse wichtig. Sind die Stellen 1,2 bzw. 7,8 frei, so tritt bei der Oxydation glatt Bildung des Orthochinons ein. Ein Substituent behindert in keiner Weise diese Chinonbildung. Sind zwei Substituenten in 2,8-Stellung, so tritt Orthochinonbildung auf, vorausgesetzt, daß ein Substituent durch das Oxydationsverfahren eliminierbar ist.

Experimenteller Teil

2-Benzoylchrysen-7,8-phenazin (I)

0,2 g 8-Benzoyl-1,2-chinon und 0,15 g o-Phenylendiamin werden feinst zusammengemischt und in 20 ccm Eisessig 5 Min. gekocht. Das sofort sich bildende zitronengelbe Reaktionsprodukt wird nach dem Abkühlen abgesaugt und zweimal aus 30 ccm Eisessig umkrystallisiert. Die gelben Nadeln zeigen

einen scharfen Schmelzpunkt von 207° . Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violettstichig rot.

3,603 mg Subst.: 11,32 mg CO_2 , 1,41 mg H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ Ber. C 85,68 H 4,17 Gef. C 85,69 H 4,38

Chrysen-2-carbonsäure-7,8-chinon

1 g 2-Acetylchrysen und 4 g Natriumbichromat werden feinst gepulvert und in 15 ccm Eisessig 2 Stunden gekocht. Hierauf wird in Wasser eingegossen, wobei das entstandene Chinon in rotorangen Flocken ausfällt, abgenutscht und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 10–15 ccm Nitro-benzol steigt der Schmelzpunkt auf 297° . Rötliche Nadeln. Die Chinonsäure ist in Lauge mit gelber Farbe löslich und wird mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaviolett.

3,918 mg Subst.: 10,78 mg CO_2 , 1,14 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Ber. C 75,47 H 3,34 Gef. C 75,04 H 3,26

Chrysen-2-carbonsäure-7,8-phenazin (II)

0,1 g Chrysen-2-carbonsäure-7,8-chinon und 0,1 g o-Phenylendiamin werden feinst zusammengepulvert und in 20 ccm Eisessig 5 Minuten lang gekocht. Das sofort sich bildende Reaktionsprodukt wird zweimal aus 5 ccm Nitro-benzol umkrystallisiert. Bis 330° kein Schmelzpunkt. Gelbe Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotviolett.

3,991 mg Subst.: 11,69 mg CO_2 , 1,39 mg H_2O . — 4,160 mg Subst.: 0,3018 ccm N (20° , 727 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 80,32 H 3,77 N 7,50
Gef. „ 79,89 „ 3,90 „ 8,08

8-Brom-chrysen-1,2-chinon

0,3 g Dibromchrysen werden feinst pulverisiert und mit 6 g Natriumbichromat in 20 ccm Eisessig 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert, wobei eventuell nicht umgesetztes Dibromchrysen auf dem Filter bleibt, und das Filtrat in Wasser eingegossen wird. Das Oxydationsprodukt fällt in orangefarbigem Flocken aus. Es wird aus etwa 20 ccm Eisessig so oft umkrystallisiert, bis der konstante

Schmelzpunkt von 249—250° erreicht ist. Rotorange feine Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violett.

3,718 mg Subst.: 8,64 mg CO₂, 0,98 mg H₂O. — 3,699 mg Subst.: 2,12 mg AgBr.

C ₁₈ H ₉ O ₂ Br	Ber. C 64,10	H 2,69	Br 23,71
	Gef. „ 63,37	„ 2,95	„ 24,39

8-Brom-chrysen-1,2-phenazin (III)

0,15 g 8-Brom-chrysen-1,2-chinon werden in 15 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 0,1 g o-Phenylendiamin 5 Minuten gekocht. Das Azin scheidet sich sofort in Form hellgelber feiner Nadeln aus. Die abgesaugten 0,18 g betragenden Krystalle werden aus etwa 10 ccm Xylol mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt von 252° umkrystallisiert. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tief violett.

3,439 mg Subst.: 8,87 mg CO₂, 0,93 mg H₂O. — 5,277 mg Subst.: 2,41 mg AgBr.

C ₂₄ H ₁₃ N ₃ Br	Ber. C 70,41	H 3,20	Br 19,54
	Gef. „ 70,34	„ 3,03	„ 19,43

Oxydation des 2,8-Dibromchrysens mit Chromsäure-Eisessig

0,6 g 2,8-Dibromchrysen werden feinst pulverisiert und zusammen mit 0,9 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig, der sich in einem Destillationskolben befindet, eingetragen. Es wird zum Sieden erhitzt, wobei sofort Bromdämpfe auftreten. Das abgespaltene Brom wird mit wenigen Kubikzentimetern Eisessig überdestilliert, was in etwa 2 Minuten erledigt ist. Dann wird in Wasser eingegossen. Die dabei ausgefallenen gelborangen Flocken sind nur zum geringsten Teil ein bisher unbekanntes Chinon. Sie müssen durch Umkügen vom nicht verküpbaren Ausgangsmaterial getrennt werden. Aus der Küpe gewinnt man durch Ausblasen mit Luft ein Produkt, das nach Umkrystallisieren in sehr wenig Nitrobenzol rotbraune kleine Nadeln bildet, halogenfrei ist, sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst und den Schmelzpunkt von 323—324° zeigt.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

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