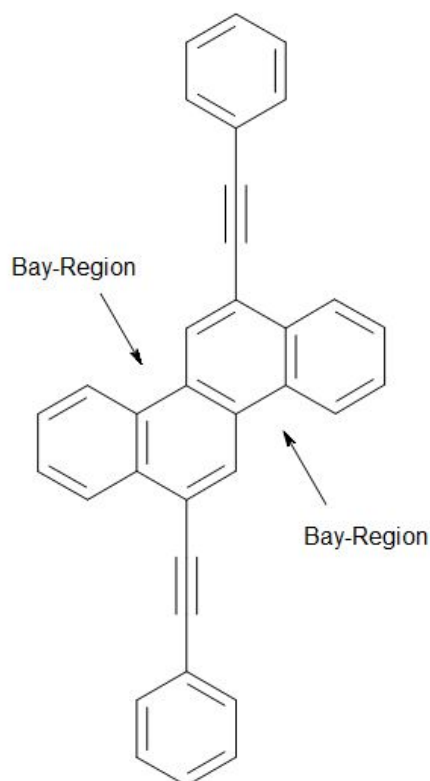


Synthese von 6,12-Bis(phenylethynyl)chrysen

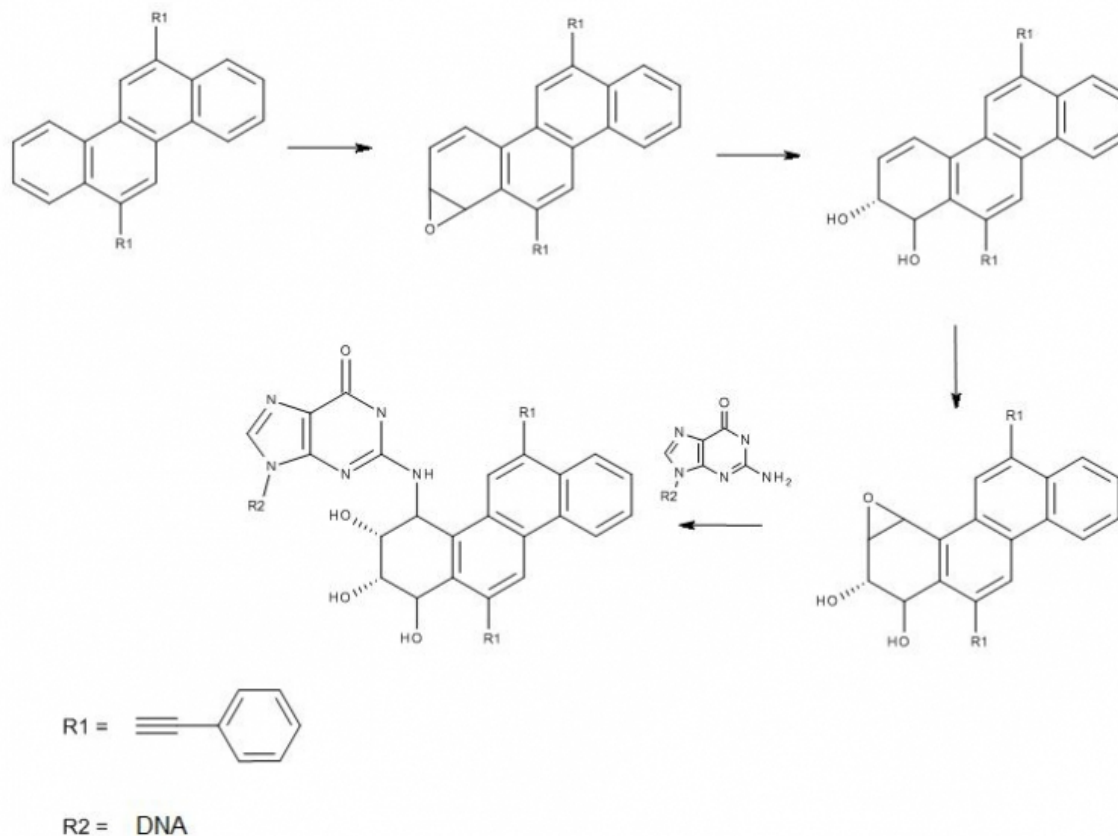
(6,12-Bis(2-phenylethynyl)chrysen, 6,12-Bis(2-phenylethynyl)chrysene, BPEC)

6,12-Bis(phenylethynyl)chrysen gehört in die Klasse der bis(phenylethynyl)-substituierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und wird analog zum BPEA und BPEB synthetisiert. Interessant ist hierbei das Chrysen als zentrales Fluorophor, da es selbst eine blauviolette Fluoreszenz aufweist, die durch die Phenylethynylsubstitution ins Blaue verschoben wird und die Lösungen schon bei normalem Licht blau fluoreszieren. Der reine Feststoff jedoch fluoresziert gelbgrün. Verdünnte Lösungen sind gelblich und werden mit zunehmender Konzentration durch Überlagerung und Absorption und Fluoreszenz grün bis dunkelbraun. Da die Bromierung in 6- und 12-Position erfolgt liegen die beiden Substituenten nicht genau gegenüber sondern versetzt, wodurch das Molekül im Gegensatz zum BPEA und BPEB punkt- statt achsensymmetrisch wird.

Wichtig zu erwähnen ist, dass Chrysen selbst bereits im Verdacht steht für den Menschen carcinogen zu sein und das Indiz - die Bay-Region im PAK - auch beim BPEC erhalten bleibt, weshalb beim Produkt ebenfalls eine Carcinogenität angenommen werden sollte, obwohl durch die sterische Hinderung der Phenylethynylgruppen eine erschwerte Interkalation wahrscheinlich ist.



Das Vorhandensein einer Bay-Region ist - mit Ausnahme des Phenanthrens - ein Zeichen für Mutagenität und Carcinogenität. Die Ursache liegt darin, dass durch die Metabolisierung im Körper am Ring neben der Bay-Region zuerst ein Epoxid und anschließend das Diolepidoxid gebildet wird, was durch Reaktion mit dem Guanin irreversibel in die DNA interkaliert und die Replikation und Transkription der DNA stört.



Genauere Informationen zum BPEC sind nicht verfügbar.

Geräte:

250 mL-2-Halskolben, Septum, Spritze mit Kanüle, Rückflusskühler, Magnetheizrührer mit Ölbad, 50 mL-Schlenkkolben, Y-Stück, Trockenrohr, Schutzgasanlage, Rotationverdampfer, Scheidetrichter

Chemikalien:

Chrysen (N, T)
 Brom (C, N, T+)
 Tetrachlormethan (N, T)
 n-Heptan (F, N, Xn)
 Xylen (N)
 Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid (Xn)
 Kupfer(I)-iodid (N, Xn)
 Phenylacetylen (Xn)
 Triethylamin (C, F)
 Salzsäure (C)
 Natriumsulfat wasserfrei
 Dichlormethan (Xn)
 n-Pentanol (F, Xi)

6,12-Dibromchrysen (?)

6,12-Bis(phenylethynyl)chrysen (?)

Artikel im Web: <http://illumina-chemie.de/612-bis%28phenylethynyl%29chrysen-%28bpec%29-t3365.html>

Copyright illumina-chemie.de, Autor: NI2, Geschrieben am 24.10.2012

Hinweis: Die toxikologischen Eigenschaften des Produktes ist nicht geklärt, aber aufgrund der Struktur sollte es als carcinogen gesehen und als Giftstoff gehandhabt werden.

Durchführung:

6,12-Dibromchrysen:

2,5 g (10,95 mmol) Chrysen werden in 100 mL Tetrachlormethan vorgelegt und unter Rühren mit einer Spritze langsam 5,28 g (32,85 mmol, ca. 1,7 mL) Brom zugetropft. Die Mischung wird anschließend 5 h refluxiert und über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit ein wenig n-Heptan nachgewaschen und nach anschließendem Trocknen (Ausbeute Rohprodukt: 2,87 g, 68%) aus 140 mL Xylen umkristallisiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,34 g (55,5% d.Th.)

6,12-Bis(phenylethynyl)chrysen:

Es ist notwendig alle Lösungsmittel und Chemikalien speziell zu trocknen. Das Triethylamin wird erst mit KOH refluxiert, anschließend destilliert (Vorlauf verwerfen) und über frisch regeneriertem Molsieb in einer Braunglasflasche unter Schutzgas gefüllt. Beim Phenylacetylen reicht das Lagern über frisch regeneriertem Molsieb und desoxygenieren mit Argon. Die Feststoffe werden im Vakuum getrocknet. Die Apparatur wird zuvor securiert und die Synthese unter Schutzgas durchgeführt.

Nach dem Desoxygenieren des Triethylamins werden in 20 mL Triethylamin, 80 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 45 mg Kupfer(I)-iodid suspendiert. Dazu werden 0,75 g des getrockneten 6,12-Dibromchrysen gegeben und unter Rühren 0,5 g Phenylacetylen durch ein Septum zugegeben (Bei der Zugabe aller Feststoffe darauf achten, dass ein sanfter Argon-Gegenstrom vorhanden ist). Es wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur und anschließend 14 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 60 mL kalte verdünnte Salzsäure gegeben und mit Dichlormethan extrahiert (BPEC löst sich nur nicht vollständig in Dichlormethan, jedoch bildet sich eine gut abtrennbare Suspension. Dennoch werden hierzu in etwa 500-600 mL Dichlormethan benötigt.), mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand aus n-Pentanol (große Lösungsmittelmengen erforderlich, aber dafür schöne grüngelbe Nadeln) und Xylen (sehr geringe Lösungsmittelmenge und goldgelbe Kristalle) umkristallisiert. Bei kleineren Ansätzen empfiehlt sich eine chromatografische Reinigung um ein reineres Produkt zu erhalten.

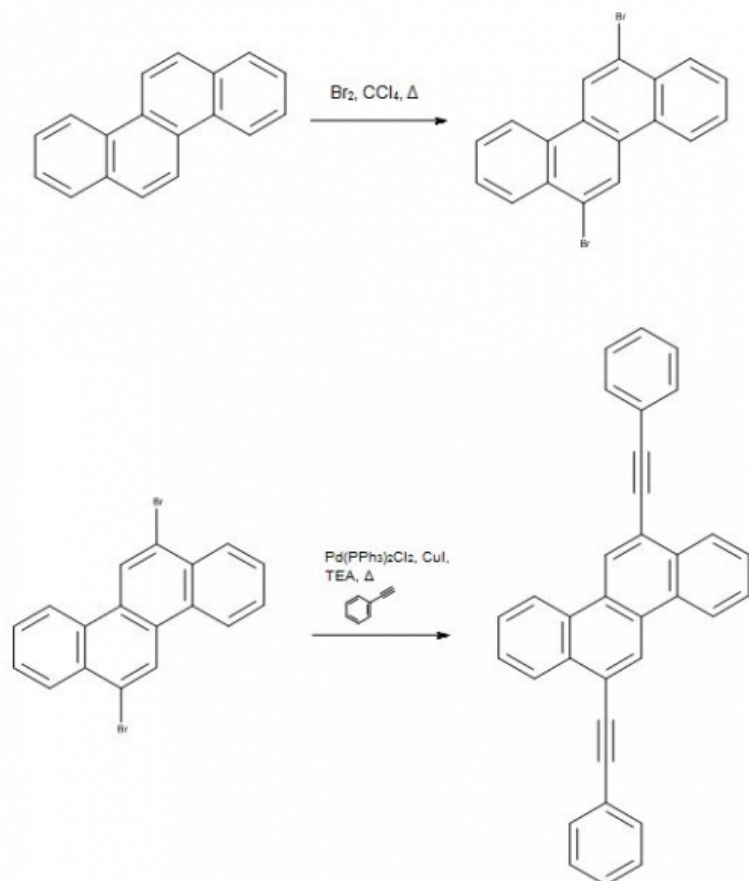
Ausbeute: 1. Fraktion 260 mg, 2. Fraktion: 130 mg (46 % d. Th.)

Entsorgung:

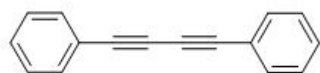
Die Lösungsmittel werden recycelt oder dem halogenfreien/halogenhaltigen Lösungsmittelabfällen zugeführt. Das 6,12-Dibromchrysen wird dem halogenhaltigen Feststoffabfall zugeführt. Eine Aufarbeiten der wässrigen Phase lohnt erst bei Up-Scales über 500 mg Palladium.

Erklärung:

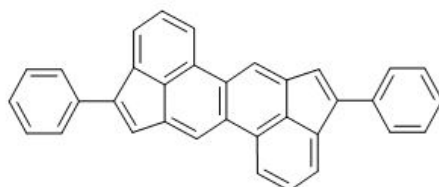
Im ersten Schritt wird das Chrysen mit elementarem Brom bromiert, was zu einer Substitution in 6- und 12-Position führt. Anschließend folgt eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung zum Einführen der Phenylethynylgruppen.



Neben dem Diphenyldiacetylen (Glaser-Produkt) sind die schwer abzutrennenden Sonogashira-Isomere noch im Produkt enthalten, die aber bei Fluoreszenz- und Chemolumineszenzversuchen nicht weiter stören.



Diphenyldiacetylen



Sonogashira-Isomer