

derung in I kommt z. B. darin zum Ausdruck, daß Methylmagnesiumbromid nicht addiert wird, was zu *o*-Diacetyl-benzol⁷⁾ hätte führen müssen.

An Stelle von *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid (I) kann auch *o*-Phthalsäure-dipiperidid (IV) mit LiAlH₄ zu *o*-Phthalaldehyd reduziert werden.

Es ist zu erwarten, daß mit Hilfe des beschriebenen Reduktionsverfahrens auch die sonst nur schwer zugänglichen substituierten *o*-Phthalaldehyde leichter zugänglich werden.

Beschreibung der Versuche

Reduktion von *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid (I)⁸⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid zu *o*-Phthalaldehyd (II) und Kondensation zu Isonaphthazarin (III): Zur Lösung von 1 g *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-*o*-phthalamid⁸⁾ in 20 cm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 20 cm Äther wurden 250 mg fein gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Im verschlossenen Gefäß blieb die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur (18–20°) stehen, wobei keine Additionsverbindung ausfiel. Nach Zugabe von Eisstückchen und verd. Schwefelsäure wurde mit Äther verdünnt, von der wäßr. Schicht getrennt und diese noch mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen hinterließen beim Verdampfen den *o*-Phthalaldehyd.

Er wurde mit 2 g Glyoxal-Natriumhydrogensulfit-Verbindung i. Ggw. von 0.2 g Natriumcyanid in 35 cm 2*n* Na₂CO₃ zu Isonaphthazarin kondensiert. Beim Schütteln bildete sich sofort eine tiefviolette Lösung, die nach 15 Min. mit konz. Salzsäure angesäuert wurde. Zur Reinigung wurde das ausgefallene Isonaphthazarin in Äther gelöst, mit Natriumhydrogencarbonat ausgezogen und mit Säure wieder abgeschieden. Ausb. 310 mg = 36% d.Th. (bez. auf I), Schmp. 285° (Lit.⁵⁾ 285°); das entspricht ungefähr einer 70-proz. Ausbeute an *o*-Phthalaldehyd.

96. Georg Wittig, Pauls Davis und Günter Koenig: Phenanthrensynthesen über intraionische Isomerisationen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 12. April 1951)

Das 9-Benzyl-phenanthren wurde auf dem Wege einer intrakationischen Isomerisation und das Phenanthren selbst über eine intraanionische Umlagerung hergestellt.

Isomerisationen vom Typus der Retropinakolin-Umlagerung erfolgen innerhalb des kationischen Molekelrumpfes:



während die Umlagerungen bei der Metallierung bzw. Anionisierung geeigneter Äther¹⁾ und quartärer Ammoniumsalze²⁾ auf eine negative Aufladung

⁷⁾ F. Nelken, Dissertat. Münster 1909; R. Riemschneider, Gazz. chim. Ital. 77, 607 [1947]; W. Winkler, B. 81, 256 [1948].

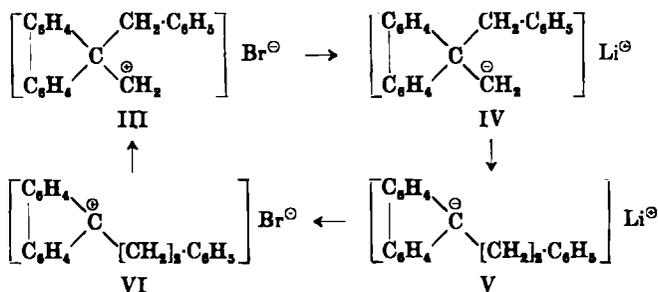
⁸⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. 55, 1305 [1922].

¹⁾ G. Wittig u. Mitarbb., A. 592, 192 [1949]; A. Lüttringhaus u. G. Wagner v. Sääf, A. 557, 25 [1945]. ²⁾ G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 [1951].

des Kohlenstoffatoms am Isomerisationsort zurückzuführen sind; ein Beispiel hierfür ist die intraanionische Isomerisation des metallierten Dibenzyläthers³⁾:



Um zu prüfen, ob ein Platzwechsel von beweglichen Gruppen innerhalb des Anions auch von Kohlenstoff zu Kohlenstoff möglich ist, wurde als Modellverbindung das 9-Brommethyl-9-benzyl-fluoren (III) synthetisiert, das eine gewisse Chance bot, sich über sein lithiumorganisches Derivat IV unter Abwanderung des Benzylrestes in V umzuwandeln. Schließlich sollte untersucht werden, ob bei Ersatz des Lithiumkations durch das Bromanion, also bei einer „Umpolung“ des 9-Kohlenstoffatoms, eine rückläufige Bewegung der Benzylgruppe erzwungen werden kann⁴⁾, wobei aus VI wieder III im Sinne des folgenden Kreisprozesses entstehen sollte⁵⁾:



Zur Synthese von III wurde Fluoren mit Phenyl-lithium in 9-Lithium-fluoren und dieses durch Umsetzung mit Benzylchlorid in 9-Benzyl-fluoren verwandelt. Hieraus erhielt man durch erneuten Zusatz von Phenyl-lithium 9-Lithium-9-benzyl-fluoren, das schließlich mit Formaldehyd das [9-Benzyl-fluorenyl-(9)]-carbinol (III, OH statt Br) bildete. Da alle Umsetzungen in wenigen Minuten nahezu quantitativ verlaufen, und da das Auftreten bzw. Verschwinden der orangefarbenen Farbe der metallorganischen Verbindungen das Ende der Umsetzungen anzeigt, kann man sie förmlich titrimetrisch ohne Aufarbeitung der Zwischenprodukte in einem Ansatz durchführen, wobei das Carbinol in einer Ausbeute um 90% (bez. auf Fluoren) anfällt.

Als man das Carbinol mit Phosphortribromid in sein Bromid III zu verwandeln versuchte, erhielt man statt dessen einen bei 156° schmelzenden Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution zu klären war. Einen Hinweis auf seine Zusammensetzung lieferte die Oxydation mit Chromsäure, bei der sich Phenanthrenchinon bildete. Die Vermutung, daß es sich bei der fraglichen Verbindung um das 9-Benzyl-phenanthren (IX) handelt, konnte durch Herstellung eines Vergleichspräparates⁶⁾ und durch Misch-Schmelzpunkt bestätigt werden.

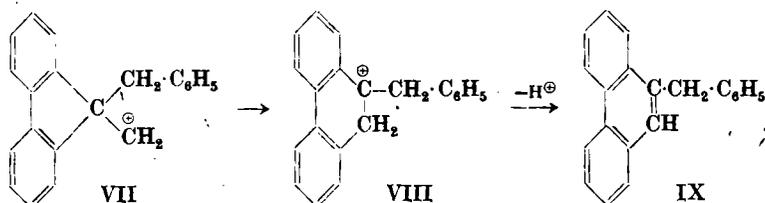
³⁾ G. Wittig u. L. Löhmann, A. 550, 260 [1942].

⁴⁾ Vergl. G. Wittig, Naturwiss. 80, 701 [1942].

⁵⁾ Weitere Beispiele s. Pauls Davis, Dissertat. Tübingen 1949.

⁶⁾ Aus Phenanthryl-(9)-magnesiumbromid und Benzylchlorid nach W. E. Bachmann (Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1366 [1934]) gewonnen.

Die Verwandlung des Fluoren-Derivates in das 9-Benzyl-phenanthren entspricht ihrem Chemismus nach einer Retropinakolin-Umlagerung. Das bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf das Carbinol entstehende Kation VII isomerisiert sich zum neuen Kation VIII, das unter Abspaltung eines Protons in den gefundenen Kohlenwasserstoff IX übergeht:

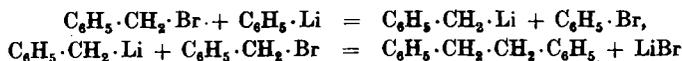


Analoge intrakationische Umlagerungen, die aus der Fluoren- in die Phenanthren-Reihe führen, sind u. a. durch Arbeiten von A. Werner u. A. Grob⁷⁾ und von H. Meerwein⁸⁾ bereits bekannt.

Die Beobachtung, daß das Carbinol III (OH statt Br) in Acetylchlorid oder salzsäurehaltigem Eisessig nicht umgelagert wird, sondern dabei sein Acetat bildet, und der weitere Befund, daß das Acetat ohne Umlagerung in das Ausgangscarbinol zurückzuführen ist, spricht dafür, daß bei der Veresterung nicht die Oxygruppe und bei der Verseifung nicht der Acetatrest, sondern der Wasserstoff der Oxygruppe bzw. der Acetylrest abgespalten werden. Erst die Abtrennung des Sauerstoffs vom Kohlenstoffatom, die bei der Umsetzung des Carbinols mit Phosphortribromid erzwungen wird, schafft die Voraussetzung zur Retropinakolin-Umlagerung.

Das gewünschte 9-Brommethyl-9-benzyl-fluoren (III) wurde erhalten, als man 9-Lithium-9-benzyl-fluoren mit Methylbromid behandelte⁹⁾. Bei seiner Verseifung mit alkoholischer Kalilauge bildete sich wieder unter Retropinakolin-Umlagerung das 9-Benzyl-phenanthren, was ohne weiteres einzusehen ist.

Aber auch der Versuch, jetzt aus III mit Phenyl-lithium auf dem Wege einer Halogen-Metall-Austauschreaktion¹⁰⁾ das lithium-organische Derivat IV herzustellen, führte zum 9-Benzyl-phenanthren. Während bei einer Halogen-Metall-Austauschreaktion wie bei der Umsetzung von Benzylbromid mit Phenyl-lithium:



das Brom als Kation – und zwar rasch und quantitativ – seinen Platz mit dem Lithiumkation wechselt, kann das Brom aus III nur anionisch herausgenommen werden, da die beobachtete Retropinakolin-Umlagerung die positive Aufladung des als Isomerisationszentrum fungierenden Kohlenstoffatoms

⁷⁾ B. 87, 2887 [1904]. ⁸⁾ A. 306, 246 [1913].

⁹⁾ Bei der Umsetzung von 9-Lithium-9-benzyl-fluoren mit Methyljodid erhielt man das 9,9'-Dibenzyl-difluorenyl, das nur auf dem Wege einer Jod-Lithium-Austauschreaktion entstanden sein kann.

¹⁰⁾ G. Wittig u. H. Witt, B. 74, 1475 [1941].

Beschreibung der Versuche

[9-Benzyl-fluorenyl-(9)]-carbinol (III, OH statt Br): Zu einer Lösung von 4.2 g (25 mMol) Fluoren vom Schmp. 115° in 30 ccm absol. Äther ließ man 25 ccm einer 1*n* Phenyl-lithium-Lösung (25 mMol) zulaufen und fügte nach einigen Minuten unter Kühlung 3.3 g (25 mMol) Benzylchlorid vom Sdp.₁₂ 63–65° in 10 ccm Äther hinzu (ein vergleichsweise mit Wasser zersetzter Ansatz lieferte das 9-Benzyl-fluoren vom Schmp. 132°). Nach weiterer Zugabe von 25 ccm 1*n* Phenyl-lithium-Lösung (25 mMol) leitete man getrocknetes und mit Stickstoff verdünntes Formaldehyd-Gas ein, bis die orangefarbene Farbe der lithium-organischen Verbindung verschwunden war.

Nach Zersetzen mit Wasser, Abheben der äther. Schicht, Trocknen und Verjagen des Äthers verblieb ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit Cyclohexan erstarrte. Das erhaltene Carbinol wurde aus Essigester + Petroläther umkristallisiert und schmolz bei 98.5–99°; Ausb. 6.5 g = 90% d. Theorie.

$C_{21}H_{18}O$ (286.3) Ber. C 88.09 H 6.34 Gef. C 88.03 H 6.16

Essigsäureester des [9-Benzyl-fluorenyl-(9)]-carbinols: 1 g des Carbinols wurde entweder in 2 ccm Acetylchlorid aufgeköcht oder in 5 ccm Eisessig mit 2 Tropfen konz. Salzsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig gewann man 1 bzw. 0.7 g sternchenartiger Kristalle vom Schmp. 112°.

$C_{23}H_{20}O_2$ (328.4) Ber. C 84.11 H 6.14 Gef. C 83.82 H 6.29

Eine Probe des Acetats lieferte nach dem Kochen in methanol. Kalilauge und nach dem Umkristallisieren aus Essigester + Petroläther das Carbinol III vom Schmp. 98.5–99° zurück (Mischprobe).

9-Benzyl-phenanthren (IX): 2 g [9-Benzyl-fluorenyl-(9)]-carbinol wurden mit 2 g Phosphortribromid im verschlossenen Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Zusatz von Eisessig wurde abgesaugt, mit Eisessig und dann mit heißem Wasser gewaschen. Es verblieben 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 153–154°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz das Benzyl-phenanthren bei 156°; es gab mit einem nach W. E. Bachmann⁹⁾ hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{21}H_{18}$ (268.3) Ber. C 94.01 H 6.01 Gef. C 94.43 H 6.20

Eine Lösung von 0.5 g Benzyl-phenanthren in Eisessig wurde mit 0.5 g Chromsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Phenanthrenchinon-(9.10) schmolz nach dem Sublimieren bei 206° (Mischprobe mit einem Vergleichspräparat).

9-Brommethyl-9-benzyl-fluoren (III): Eine aus 6.4 g (25 mMol) 9-Benzyl-fluoren vom Schmp. 131–132° in 100 ccm absol. Äther und aus 25 ccm einer 1*n* Phenyl-lithium-Lösung (25 mMol) bereitete Lösung von 9-Lithium-9-benzyl-fluoren ließ man noch warm (da sonst die lithiumorganische Verbindung auskristallisiert) zu 10 g Methylbromid (2 facher Überschuß) vom Sdp. 98–99° in 10 ccm absol. Äther unter Kühlen und Umschütteln zutropfen. Hierbei verschwand die orangefarbene Farbe langsam und schlug in eine grünliche um. Nach dem Durchschütteln mit Wasser, Trocknen und Verjagen des Äthers kristallisierte man das Bromid III aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle um. Farblose Kristalle vom Schmp. 89.5–90°; Ausb. 5.3 g = 61% d. Theorie.

$C_{21}H_{17}Br$ (349.2) Ber. C 72.23 H 4.91 Br 22.89 Gef. C 72.29 H 4.80 Br 22.50

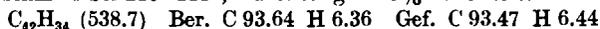
Eine Mischung von 1.2 g des Bromides und 1 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Methanol wurde im verschlossenen Rohr 7 Stdn. lang auf 140° erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurden die gebildeten Brom-Ionen nach Volhard titriert, wonach 47% bez. auf das angewandte Bromid abgespalten sind. Nach dem Ausäthern gewann man 0.25 g 9-Benzyl-phenanthren (IX) vom Schmp. 154–155° (Mischprobe).

Eine Mischung von 1 g Bromid mit 3.5 ccm 1*n* Phenyl-lithium-Lösung wurde unter Stickstoff 30 Min. im verschlossenen Rohr auf 100° erwärmt. Nach Zugabe von Wasser wurde die wäBr. Schicht mit 0.1*n* HCl titriert, wonach 80% des Bromides mit Phenyl-lithium reagiert hatten. Das in Äther aufgenommene 9-Benzyl-phenanthren (IX) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 154–155°; Ausb. 83% d. Theorie.

9.9-Dibenzyl-fluoren: Zu 3.3 g (20 mMol) Fluoren in 20 ccm Äther ließ man 20 ccm einer 1*n* Phenyl-lithium-Lösung (20 mMol) zufließen und gab nach einigen Minuten 2.5 g (20 mMol) Benzylchlorid hinzu. Zu der entfärbten Lösung fügte man erneut 20 ccm Phenyl-lithium-Lösung und dann 20 mMol Benzylchlorid. Nach dem Abklingen der Reaktion zersetzte man die Mischung mit Wasser und gewann aus der äther. Schicht das Dibenzyl-fluoren, das nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 149° schmolz (Schmp. nach J. Thiele u. F. Henle¹²⁾ 147–148°); Ausb. 4.5 g = 65% d.Theorie.

1.4-Dibenzyl-1.4-dibiphenylen-butan (X, C₆H₅·CH₂ statt Li): 2 g 9-Brommethyl-9-benzyl-fluoren (5.7 mMol) wurden in 25 ccm absol. Äther 2 Tage mit 1 g Lithiumschnitzeln geschüttelt, wobei eine orangerote Farbe auftrat. Hierauf fügte man so viel Benzylchlorid hinzu, daß die rote Farbe verschwand (0.7 g = 5.8 mMol). Aus der Lösung schied sich 0.45 g farblose Kristalle vom Schmp. 208–210° aus, die nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 209–210° schmolzen.

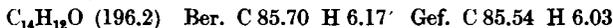
Das erhaltene 1.4-Dibenzyl-1.4-dibiphenylen-butan wurde vergleichsweise auf folgendem Wege synthetisiert: Zu 0.6 g (1.7 mMol) 1.4-Dibiphenylen-butan¹³⁾ vom Schmp. 222–224° in 25 ccm absol. Äther gab man 3.4 ccm einer 1*n* Phenyl-lithium-Lösung (3.4 mMol), wobei ein ziegelroter Niederschlag entstand. Nach 30 Min. fügte man 0.4 ccm (3.8 mMol) Benzylchlorid hinzu und zersetzte die farblos gewordene Mischung mit Wasser. Der im Äther befindliche Kohlenwasserstoff wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und schmolz bei 210–211°; Ausb. 0.6 g = 65% d.Theorie.



Die Mischprobe mit dem bei 209–210° schmelzenden Kohlenwasserstoff ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

2.2'-Bis-[oxymethyl]-diphenyl: Eine Mischung von 85 g (0.32 Mol) Diphensäure-dimethylester in 800 ccm absol. Äther mit 350 ccm 1.1*n* äther. Lithiumborhydrid (0.39 Mol) kochte man 24 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich eine zähe Masse abschied. Nach dem Zersetzen mit 2*n* H₂SO₄ trennte man die äther. Schicht ab, wusch sie mit Natronlauge und dann mit Wasser und engte sie nach dem Trocknen auf 30 ccm ein, wobei sich das Glykol kristallin abschied. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz es bei 111–112°; Ausb. 63 g = 93% d.Theorie. Eine Mischprobe mit dem nach Hall, Lesslie und Turner¹⁴⁾ hergestellten Präparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Cyclisches Oxyd des 2.2'-Bis-[oxymethyl]-diphenyls (XI): Eine Suspension von 2 g Bis-[oxymethyl]-diphenyl in 50 ccm 24-proz. Bromwasserstoffsäure wurde 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Der cyclische Äther XI schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) bei 72.5–73°. Farblose Tafeln; Ausb. 1.3 g = 72% d.Theorie.



9.10-Dihydro-phenanthrol-(9) (XIII, H statt Li): Zu einer Lösung von 0.4 g (2 mMol) des cyclischen Oxydes XI vom Schmp. 72.5–73° in 15 ccm absol. Äther gab man 2 ccm einer 1.3*n* Phenyl-lithium-Lösung (2.6 mMol) und ließ die Mischung eine Woche stehen. Die allmählich auftretende hellrote Farbe war hiernach verblaßt, und es hatten sich farblose Kristalle abgeschieden. Nach Zugabe von Wasser und nach dem Abdampfen des äther. Lösungsmittels verblieben die farblosen Kristalle des Dihydrophenanthrols, das nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan Nadeln vom Schmp. 105–105.5° bildete; Ausb. 0.3 g = 77% d.Theorie.



Phenanthren: Zu einer Lösung von 0.2 g Dihydrophenanthrol in 10 ccm Eisessig fügte man 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und kochte sie auf. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Phenanthren wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. auf dem siedenden Wasserbad sublimiert. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 99.5–100° und gaben mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

¹²⁾ A. 347, 294 [1906].

¹³⁾ W. Wislicenus, B. 48, 623 [1915].