

Tafel 2. Fraktionen des Methyl ester-Gemischs aus „Crataegussäure“ von Bersin und Müller

Fraktion	Lösungsmittel	Ausbeute
Fraktion 1-5	Benzol	—
„ 6-10	Benzol + Chloroform (9:1)	—
„ 11	„ + „ (9:1)	270 mg
„ 12	„ + „ (9:1)	472 „
„ 13	„ + „ (9:1)	374 „
„ 14	„ + „ (9:1)	Spuren
„ 15-17	„ + „ (9:1)	—
„ 18-26	„ + „ (4:1)	140 mg
„ 27-31	„ + „ (3:1)	30 „
„ 32-37	„ + „ (2:1)	—
„ 38-48	„ + „ (1:1)	—
„ 49-51	Chloroform	—
„ 52	„	50 mg
„ 53	„	26 „
„ 54-59	„	192 „
„ 60	Chloroform + 1% Methanol	—
„ 61	„ + 1% „	32 mg

Der Crataegolsäure-methylester kristallisierte aus Aceton + Wasser in Nadeln und war in den meisten organ. Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich, außer in Petroläther und Ligroin. $[\alpha]_D^{25}$: +18° (c = 0.667, in Chloroform).

$C_{31}H_{50}O_4$ (486.7) Ber. C 76.50 H 10.36 Gef. C 76.29 H 10.55

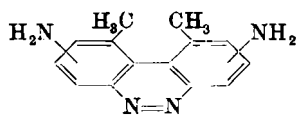
Identifizierung des Ursolsäure-methylesters: Dieser Ester wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Der erhaltene Acetylursolsäure-methylester wurde aus Aceton umkristallisiert und schmolz dann bei 237 bis 240°. Er gab mit einem authentischen Präparat von O. Jeger keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

101. Georg Wittig und Hans Zimmermann: Zur Molekülasymmetrie des 4.5-Dimethyl-phenanthrens; gleichzeitig ein Beitrag zur metallorganisch geleiteten Synthese von Phenanthren-Derivaten

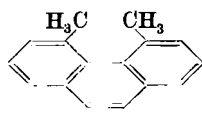
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 20. Januar 1953)

Ringschlußoperationen bei optisch aktiven Diphenyl-Derivaten führten zu optisch inaktivem 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon und 4.5-Dimethyl-phenanthren.

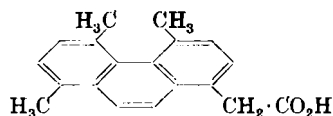
Während alle Bemühungen, 4.5-Dimethyl-phenazon in seine optischen Antipoden zu zerlegen¹⁾, scheiterten, gelang es W. Theilacker und F. Baxmann²⁾, die allerdings leicht racemisierbaren Enantiomeren des 1.8 (bzw. 3.6)-Diamino-4.5-dimethyl-phenazons (I) zu isolieren:



I



II



III

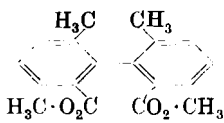
¹⁾ G. Wittig u. O. Stichnoth, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 928 [1935]; H. Zimmermann, Diplomarbeit Tübingen, 1951. ²⁾ Naturwissenschaften 38, 156 [1951].

M. S. Newman und A. S. Hussey³⁾ konnten ein optisch aktives Derivat des später synthetisierten 4.5-Dimethyl-phenanthrens (II)⁴⁾, die 4.5.8-Trimethyl-phenanthryl-(1)-essigsäure (III) gewinnen, die noch leichter als I racemisierte.

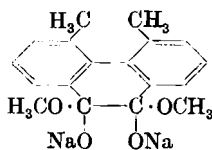
Da nach den vergeblichen Versuchen, 4.5-Dimethyl-phenazon in optisch aktiver Form zu gewinnen, kaum zu erwarten war, daß sich 4.5-Dimethyl-phenanthren (II) in seine Antipoden zerlegen ließ, gingen wir den anderen Weg, den Kohlenwasserstoff II über optisch aktive Zwischenverbindungen darzustellen. Es war dann zu prüfen, ob die Aromatisierung bei der Endstufe von einer Racemisierung begleitet war, oder ob die optische Aktivität erhalten blieb.

Ausgangsverbindung für die im folgenden zu beschreibenden Phenanthren-Synthesen war die bereits bekannte 2.2'-Dimethyl-diphenylsäure-(6.6')⁵⁾, die über ihr Morphinsalz nach F. Bell⁵⁾ in die optisch aktiven Komponenten mit den Drehwerten (in Methanol) $[\alpha]_D^{25}$: +20.4° und -14.5° zerlegt wurde. Der daraus mit Diazomethan erhältliche Dimethylester IV zeigte die Drehungen (in Benzol) $[\alpha]_D^{25}$: +52.2° und -45.1°.

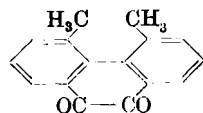
Erhitzt man den rac. Dimethylester IV mit Natriumpulver in Xylol unter Stickstoff, also unter den Bedingungen der „Acyloinkondensation“⁶⁾, dann bildet sich über das nicht faßbare Zwischenprodukt V das 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon (VI):



IV



V



VI

Das bei 162–162.6° schmelzende Diketon VI⁷⁾ wurde zu seiner Charakterisierung mit *o*-Phenylendiamin in das bereits von M. S. Newman und H. S. Whitehouse⁴⁾ dargestellte Chinoxalin-Derivat übergeführt.

Bei der Übertragung dieser Ringschlußreaktion auf den optisch aktiven Dimethylester IV wurde ebenfalls das inaktive Diketon VI erhalten. Zu dem gleichen Ergebnis gelangte man, als die Kondensation unter milden Bedingungen (mit einer Kalium-Natrium-Legierung bei Raumtemperatur) durchgeführt wurde.

Ebenfalls zu einem optisch inaktiven Phenanthren-Derivat führte der Ringschluß über das 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-brommethyl-diphenyl (VIII), das aus dem Dimethylester IV durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und durch nachfolgende Behandlung des Glykols VII mit Phosphortribromid gewonnen wurde. Der rechtsdrehende Ester lieferte dabei ein linksdrehendes

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 3023 [1947]; s. auch M. S. Newman u. W. B. Wheatley, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1913 [1948].

⁴⁾ M. S. Newman u. H. S. Whitehouse, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3664 [1949]; G. M. Badger, J. E. Campbell, J. W. Cook, R. A. Raphael u. A. J. Scott, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2327. ⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1934**, 835.

⁶⁾ Vergl. H. Henecka, „Methoden d. org. Chemie“ von Houben-Weyl-Müller, Bd. VIII, S. 641 (Stuttgart 1952).

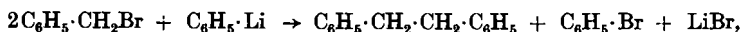
⁷⁾ M. S. Newman u. H. S. Whitehouse (s. Fußn. ⁴⁾) hatten das Diketon bei der Oxydation des 4.5-Dimethyl-phenanthrens als nicht kristallisierendes Öl erhalten.

Glykol und entsprechend der linksdrehende Ester ein rechtsdrehendes Glykol mit den folgenden spezifischen Drehungen:

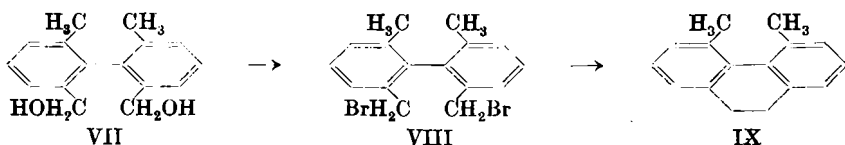
$$\begin{array}{l} \text{in Benzol } [\alpha]_{\text{D}}^{20}: -114.1^{\circ} \text{ und } +92.3^{\circ}, \\ \text{in Methanol } [\alpha]_{\text{D}}^{20}: -28.4^{\circ} \text{ und } +23.3^{\circ}. \end{array}$$

Die hier zutage tretende starke Abhängigkeit des Drehwertes vom Lösungsmittel ist darauf zurückzuführen, daß in Benzol eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Oxygruppen unter Ringschluß ausgebildet wird, während diese intramolekulare Brückenbindung in Methanol durch konkurrierende mit den Alkoholmolekeln verhindert wird. Bei der Verwandlung der beiden optisch aktiven Glykole in die zugehörigen Dibromide VIII ließ sich erneut eine Umkehrung des Drehsinns beobachten. Es wurden die folgenden spezifischen Drehungen in Benzol gemessen: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}: +52.4^{\circ}$ und -46.9° .

Ausgehend von der Beobachtung von G. Wittig und H. Wittig⁸⁾, daß Benzylbromid bei der Umsetzung mit Phenyl-lithium in einer Metall-Halogen-Austauschreaktion Dibenzyl liefert:

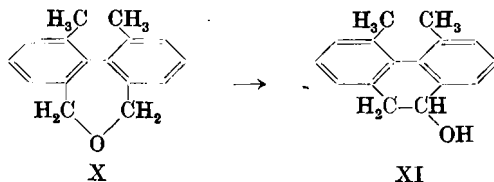


wurde das Dibromid VIII der Einwirkung von Phenyl-lithium unterworfen. Die racemische Verbindung lieferte dabei das 4.5-Dimethyl-9.10-dihydrophenanthren⁹⁾ (IX) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 38%.



Bei seiner Dehydrierung mit Schwefel entstand das 4.5-Dimethyl-phenanthren, das als Pikrat vom Schmp. 108.5–109.5^o identifiziert werden konnte. Aber auch das optisch aktive Dibromid VIII bildete unter diesen Bedingungen das inaktive Dihydrophenanthren IX¹⁰⁾.

Die weiteren Bemühungen waren nun darauf gerichtet, das 4.5-Dimethylphenanthren auf einem Wege zu gewinnen, der über eine bereits vorgebildete optisch aktive Ringverbindung führte. Hierfür boten sich zwei Möglichkeiten.



Wie G. Wittig, P. Davis und G. Koenig¹¹⁾ zeigten, wandelt sich das cyclische Oxyd X (H statt CH₃) mit Phenyl-lithium glatt in das Dihydrophenanthrol XI (H statt CH₃) um, das unter Dehydratisierung in Phenanthren übergeht.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 [1941].

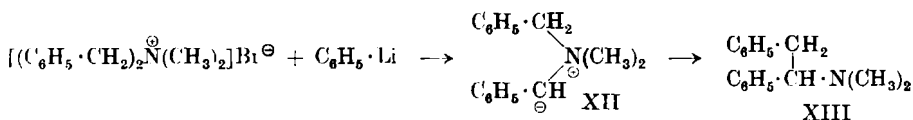
⁹⁾ Vergl. D. M. Hall u. E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1951, 3072.

¹⁰⁾ Vergl. G. Wittig u. H. Petri, Liebigs Ann. Chem. 505, 17 [1933].

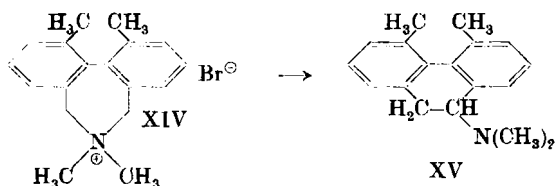
¹¹⁾ Chem. Ber. 84, 627 [1951].

Um diese intraanionische Ätherumlagerung auf das 4.5-Dimethyl-phenanthren zu übertragen, wurde das 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-oxymethyl-diphenyl (VII) mit *p*-Toluol-sulfonsäure in das zugehörige cyclische Oxyd X übergeführt. Unter den gleichen Bedingungen lieferten die beiden optisch aktiven Glykole bei Umkehrung des Drehsinns die cyclischen Äther X mit den Drehungen (in Benzol) $[\alpha]_D^{20}$: +114.3° und -92.3°. Bemerkenswert dabei ist, daß diese Drehwerten der enantiomeren Glykole in Benzol nahezu gleich sind, ein Befund, der die oben vertretene Annahme einer Wasserstoffbrücke stützt. Alle Versuche, das cyclische Oxyd X mit protonen-einfangenden Mitteln, wie Phenyl-lithium, Butyl-lithium oder Kaliumamid, zum Dihydrophenanthrol XI umzulagern, verliefen indes erfolglos. Neben der Ausgangsverbindung erhielt man undefinierbare Harze.

Erfolgreich dagegen waren die Versuche, auf der Basis der Stevensschen Umlagerung zum 4.5-Dimethyl-phenanthren zu gelangen. Wie G. Wittig und H. Tenhaeff¹²⁾ nachgewiesen haben, geht das Dimethyl-dibenzyl-ammonium-bromid bei der Einwirkung von Phenyl-lithium in das Ylid XII über, das sich intraanionisch zum tertiären Amin XIII isomerisiert:



Dementsprechend wurde aus rac. 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-brommethyl-diphenyl (VIII) mit Dimethylamin das Ammoniumsalz XIV hergestellt (Ausbeute 85%), das sich nun ohne Schwierigkeit mit Phenyl-lithium in das ein farbloses Öl bildende 9-Dimethylamino-4.5-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (XV) überführen ließ (Ausb. 85%).



Das durch Addition von Methyljodid an XV erhaltene Ammoniumsalz vom Zersp. 43–44° (Ausb. 95%) wurde dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Die durch Behandlung mit Silberoxyd entstandene Base, die in verd. Methanol löslich war, schied schon in der Kälte bei dreitägigem Stehenlassen das 4.5-Dimethyl-phenanthren (II) ab (Ausb. 85%).

Der farblos kristallisierende Kohlenwasserstoff schmolz bei 76.5–77.2° und zeigte in der Mischprobe mit dem von Newman hergestelltem Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung¹³⁾. Ein Vergleich der Ultraviolett-Spektren beider Präparate ergab ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 572, 1 [1951].

¹³⁾ Hrn. Prof. Newman sind wir für die freundl. Übersendung einer Probe an Dimethyl-phenanthren zu Dank verpflichtet.

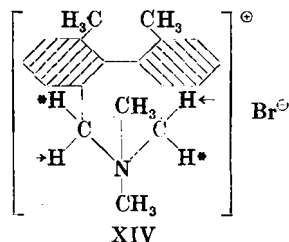
Bei der Umsetzung des cyclischen Ammoniumsalzes XIV mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (statt mit Phenyl-lithium in Äther) – entsprechend einer von C. R. Hauser und S. W. Kantor¹⁴⁾ entwickelten Methode – wurde ein öliges Amin erhalten, das mit Methyljodid ein Jodmethylat vom Schmp. 169–170° lieferte. Da beim nachfolgenden Hofmannschen Abbau ebenfalls unter milden Bedingungen das 4.5-Dimethyl-phenanthren entstand, müssen die geschilderten Operationen den gleichen Weg XIV → XV → II genommen haben.

Entsprechend der größeren Bildungstendenz des unsubstituierten Phenanthrens ließ sich dieser Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute aus dem Diphenylen-(2.2')-tetramethyl-ammonium-bromid (XIV, H statt CH₃ in 4.5-Stellung) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einem Zuge gewinnen. Demnach spaltet das zunächst entstehende 9-Dimethylamino-dihydrophenanthren (XV, H statt CH₃ in 4.5-Stellung) unter der Einwirkung des überschüssigen Kaliumamids Kalium-dimethylamid ab, wozu XV unter diesen Umständen nicht befähigt ist.

Der Befund, daß 4.5-Dimethyl-phenanthren über eine Ylid-Isomerisation schon unter milden Bedingungen und in guter Ausbeute zugänglich ist, lud dazu ein, nach dieser Methodik vom optisch aktiven 2.2'-Dimethyl-6.6'-dibrommethyl-diphenyl (VIII) ausgehend den Kohlenwasserstoff herzustellen. Die Umsetzung der Dibromide VIII mit Dimethylamin führte zu den entsprechenden Ammoniumsalzen XIV mit den spezifischen Drehwerten (in Methanol) $[\alpha]_D^{20}$: +30.3° und –30.3°. Daraus bildeten sich mit Phenyl-lithium die zugehörigen optisch aktiven Amine XV mit den Drehungen (in Benzol) $[\alpha]_D^{20}$: +14.1° und –14.3°. Bei den anschließend hergestellten Jodmethylaten vom Zersp. 41.5–43° hatte sich der Drehsinn umgekehrt; $[\alpha]_D^{20}$: –115.1° und +116.8° (in Methanol). Die optische Aktivität ging aber verloren, als sich das noch aktive Ammoniumhydroxyd ($[\alpha]_D^{20}$: –124.1° und +125.2°) in verd. Methanol unter Abspaltung von Wasser und Trimethylamin in das 4.5-Dimethyl-phenanthren umwandelte.

Bei der Einwirkung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf das rechtsdrehende Ammoniumbromid XIV wurde ein optisch aktives Amin XV mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +31.9° (in Benzol) erhalten. Das daraus bereitete Jodmethylat mit $[\alpha]_D^{20}$: –150.4° (in Methanol) lieferte beim Hofmannschen Abbau ebenfalls das optisch inaktive 4.5-Dimethyl-phenanthren.

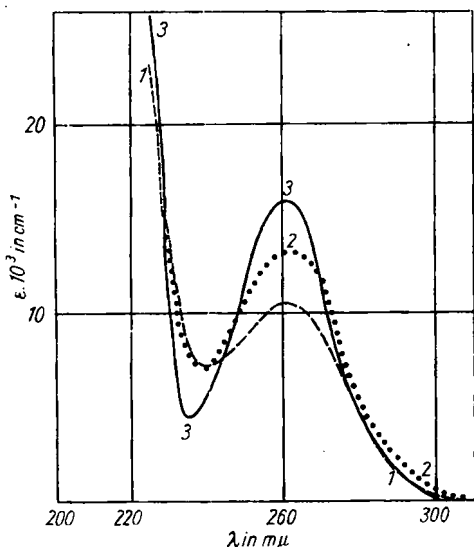
Zusammenfassend ergibt sich, daß die Bildung von 4.5-Dimethyl-phenanthren über optisch aktive Zwischenverbindungen stets von einer Inaktivierung begleitet ist. Daß bei der Entstehung der Dihydrophenanthren-Derivate VI, IX und XV nur beim letztgenannten die optische Aktivität erhalten bleibt, ist insofern verständlich, als nur dieses ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in 9-Stellung hat. Der Weg zu XV führt über das Ammoniumsalz XIV, in dessen Molekel die beiden Benzolscheiben wie beim cyclischen Oxyd X mit Sicherheit gegeneinander verdrillt sind (s. obenstehende Formel).



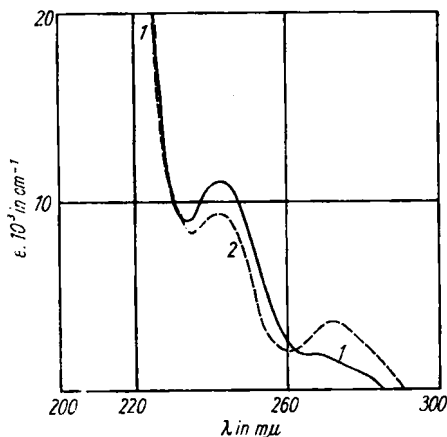
¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 1437, 4131 [1951].

Die mit einem Pfeil und Sternchen gekennzeichneten Wasserstoffatome sind innerhalb des Paares sterisch gleichwertig, aber nicht von Paar zu Paar. Daher erhält man bei der Proton-Abspaltung innerhalb des Paares das gleiche Ylid, von Paar zu Paar jedoch verschiedene. Da das eine Ylid vor dem anderen bevorzugt entsteht und deren Isomerisationsgeschwindigkeiten ungleich sein müssen, wird das Amin XV seine optische Aktivität behalten, auch wenn die durch „Verdrillingsasymmetrie“ hervorgerufene Aktivität der Ausgangsverbindung XIV bei der Ylid-Isomerisation verschwunden sein sollte.

Wenn diese aber im Amin XV und entsprechend im Jodmethylat erhalten geblieben ist, dann verfügen die Verbindungen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom 9 über zwei Elemente der Asymmetrie, die zwangsläufig zur Ausbildung zweier Antipodenpaare führen müssen. Mit dem Nachweis zweier Jodmethylate (43–44° und 169–170°) und mit der Isolierung von drei optisch aktiven Jodmethylaten¹⁵⁾, die alle beim Hofmannschen Abbau das 4.5-Dimethyl-phenanthren liefern, wird daher sehr wahrscheinlich gemacht, daß die beiden Benzolscheiben auch im Dihydrophenanthren-Skelett von XV und seinen Jodmethylaten noch gegeneinander verdrillt sind.



Abbild. 1. UV-Spektren von 9-Dimethyl-amino-4.5-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (XV) (dargestellt mit C_6H_5Li) in Äthanol ----- (1), (dargestellt mit KNH_2) in Äthanol (2) und von 4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (IX), gemessen in Äthanol ——— (3)



Abbild. 2. UV-Spektren vom Cycl. Oxyd aus 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-oxymethyl-diphenyl (X) in Äthanol ——— (1) und 2.2'-Dimethyl-diphenylen-(6.6')-tetramethyl-ammonium-bromid (XIV) ----- (2)

Für eine Diastereomerie der beiden Jodmethylate spricht fernerhin der nahezu gleichartige Verlauf der UV-Absorptions-Kurven der zugehörigen Amine

¹⁵⁾ Eine Isolierung der vierten stereoisomeren Form war wegen Substanzmangels nicht möglich.

(Abbild. 1, Verb. XV über C_6H_5Li -Abbau, Kurve 1, über KNH_2 -Abbau, Kurve 2)¹⁶⁾. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich ihrer Spektren mit dem des 4.5-Dimethyl-dihydrophenanthrens (IX) (Abbild. 1, Kurve 3). Alle drei weisen eine flache Bande mit dem Maximum bei 260 $m\mu$ auf, wohingegen die Maxima beim cyclischen Oxyd X und beim Ammoniumsalz XIV nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind (Abbild. 2).

Da sich erfahrungsgemäß die Absorptionsmaxima der Diphenyl-Derivate mit zunehmender Verdrillung ihrer beiden Benzolscheiben den kürzerwelligen der Benzol-Verbindungen nähern, kann man die aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtliche Blauverschiebung der Maxima so erklären, daß die beiden Phenylgruppen in dem cyclischen Oxyd und Ammoniumsalz stärker gegeneinander verdrillt sind als in den Dihydrophenanthren-Derivaten IX und XV.

Der Befund, daß beim Übergang zum 4.5-Dimethyl-phenanthren die optische Aktivität verlorenggeht, kann dahingehend ausgelegt werden, daß in diesem rein aromatischen System die beiden Benzolscheiben komplanar oder doch nahezu komplanar liegen, obwohl das Modell mit Stuart-Kalotten eine erhebliche sterische Behinderung der beiden Methylgruppen in 4- und 5-Stellung aufzeigt. Vielleicht wird diese Zwangssituation durch eine nicht modellmäßig berücksichtigte Verkürzung der Abstände zwischen dem Kern- und Methyl-Kohlenstoffatom infolge der Hyperkonjugation zwischen den Methylen und dem Phenanthren-System gemildert.

Ein Vergleich der Ultraviolett-Spektren des Phenanthrens und 4.5-Dimethyl-phenanthrens (Abbild. 3) einerseits und des Phenazons und 4.5-Dimethyl-phenazons (Abbild. 4) andererseits vermag darüber nichts auszusagen. Auffallenderweise sind die Kurven bei den Dimethyl-Derivaten gegenüber denen der Mutterverbindungen nach dem Rot hin verschoben; ein Befund, der auf den Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppen hinweisen könnte. Doch kann die durch den Hyperkonjugationseffekt hervorgerufene Verkürzung der C-C-Abstände nicht so bedeutend sein, daß sie einen entscheidenden Anteil an der Komplanierung der beiden Benzolscheiben nimmt. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, daß mit der durch die Aromatisierung bedingten Näherung der Kohlenstoffatome 9 und 10 die beiden Phenyle so aus ihrer Verbindungachse abgewinkelt werden, daß den Methylgruppen in 4- und 5-Stellung mehr Raum als z.B. den Methylen in der 2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6') zur Verfügung steht. Bei der Interpretation der sterischen Verhältnisse beim 4.5-Dimethyl-phenanthren gelangt man zu der Einsicht, daß die Leistungsfähigkeit der Stuart-Modelle Grenzen zieht, die Autoren wie W. Theilacker¹⁷⁾ und G. Briegleb¹⁸⁾ bereits erkannt haben.

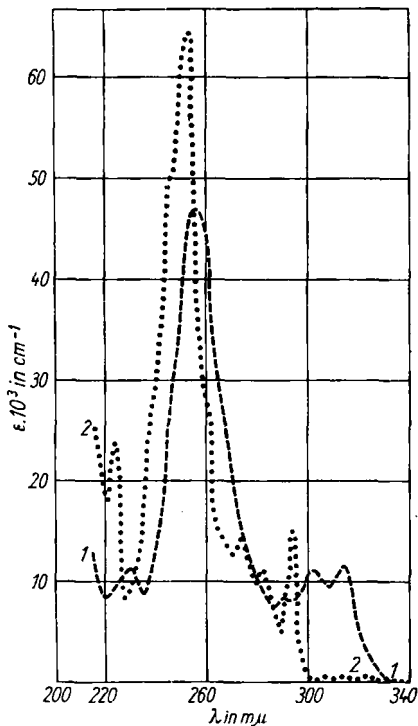
Läßt sich aus der Inaktivierung bei der Synthese des Dimethyl-phenanthrens und aus der vergleichenden Betrachtung der Spektren nichts Gesichertes für oder wider die Verdrillung der Benzolscheiben im Phenanthren-System

¹⁶⁾ Für die Aufnahme der UV-Spektren sind wir den Herren Dipl.-chem. W. Steidle u. F. Wenzel im Max-Planck-Institut für Biochemie in Tübingen zu Dank verpflichtet.

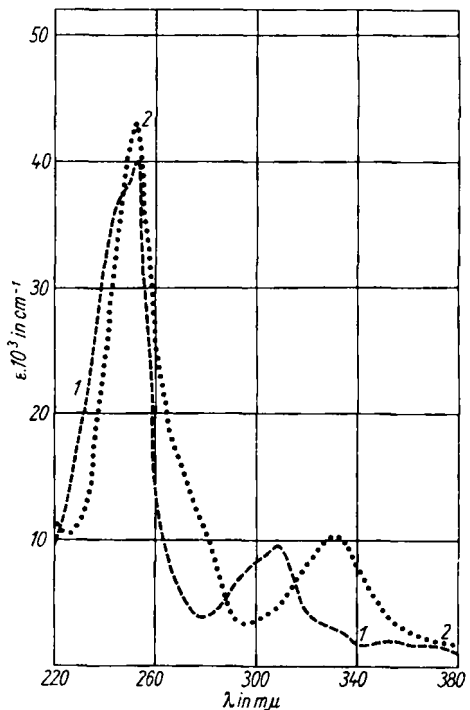
¹⁷⁾ Z. Naturforsch. 3b. 233 [1948].

¹⁸⁾ Fortschritte der Chemischen Forschung, Bd. I, 642 [1950].

entnehmen, so bleiben doch die Befunde von W. Theilacker²⁾ und M. S. Newman³⁾, daß in gewissen Derivaten des Phenazons und Phenanthrens eine



Abbild. 3. UV-Spektren von 4.5-Dimethyl-phenanthren (II) in Äthanol ---- (1) und Phenanthren in Cyclohexan (2)



Abbild. 4. UV-Spektren von 4.5-Dimethyl-phenazon (I, ohne NH_2) in Äthanol (2) und Phenazon (I, ohne NH_2 , H statt CH_3) in Äthanol ---- (1)

Molekülasymmetrie vorliegt. Nun haben R. Adams und Mitarbb.¹⁹⁾ in ausgedehnten Untersuchungen nachweisen können, daß die Racemisierungs-Geschwindigkeiten optisch aktiver Diphenyl-Verbindungen abnehmen, wenn weitere Substituenten in Nachbarstellung zu den behindernden Gruppen eingeführt werden, da die zusätzlichen Substituenten offenbar die orthoständigen Gruppen zueinander hinstoßen und damit die Drehungsbehinderung der beiden Benzolscheiben vergrößern. Die von Theilacker und Newman beobachtete optische Aktivität bei I und III einerseits und die hier nachgewiesene große Racemisierungstendenz beim Dimethyl-phenazon und -phenanthren andererseits könnten auf der gleichen Basis gedeutet werden.

Beschreibung der Versuche

2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester (IV): 34 g (0.12 Mol) 2-Jod-m-toluylsäure-methylester vom Sdp.₁₃ 156.5–157.5°⁵⁾ wurden unter Umrühren bei 260–270° mit 25 g Naturkupfer C, das i. Vak. bei 200° getrocknet war, innerhalb von

¹⁹⁾ Vergl. H. Hillemann, Angew. Chem. 50, 440 [1937].

40 Min. versetzt und 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Nach Extraktion mit Aceton wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Dimethylester fraktioniert; Sdp.₁₃ 197 bis 198°. Seine erstarrenden Kristalle schmolzen bei 52–53°; Ausb. 74% d.Theorie.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.49 H 6.08 Gef. C 72.21 H 6.11

Die aus dem Dimethylester durch Verseifen mit Natronlauge erhaltene 2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6') vom Schmp. 231–232° wurde nach F. Bell⁵⁾ mit Morphin in ihre optischen Antipoden zerlegt. Schmp. der (+)-Säure 205–207°, der (–)-Säure 203–205°. $[\alpha]_D^{20}$: +20.4° und –14.5° (c in Methanol = 1.5150)²⁰⁾.

Durch Veresterung mit äther. Diazomethan-Lösung erhielt man die optisch aktiven Dimethylester.

$[\alpha]_D^{20}$: +44.0° (c = 2.0550) und –31.4° (c = 1.6050) (in Methanol),

$[\alpha]_D^{20}$: +52.2° (c = 2.0000) und –45.1° (c = 1.2966) (in Benzol).

2.2'-Dimethyl-6.6'-di-oxymethyl-diphenyl (VII): Eine Lösung von 11.2 g (37.5 mMol) 2.2'-Dimethyl-diphensäure-dimethylester (IV) in 50 ccm absol. Äther ließ man langsam in 45 ccm einer *n* Lithium-aluminiumhydrid-Lösung in Äther (45 mMol) eintropfen, wobei das Lösungsmittel ins Sieden geriet. Nachdem die Mischung noch 30 Min. gekocht war, zersetzte man sie unter Eiskühlung mit 2*n* H₂SO₄, schüttelte die äther. Schicht mit Natronlauge und Wasser durch und destillierte den Äther nach dem Trocknen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmolz das Glykol VII bei 120.5–121.3°; Ausb. 91.2% d.Theorie.

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.29 H 7.54

Die aus dem (+)- und (–)-Dimethylester auf gleiche Weise hergestellten Glykole schmolzen bei 120–121°.

$[\alpha]_D^{20}$: –28.4° (c = 1.1233) und +23.3° (c = 1.550) (in Methanol),

$[\alpha]_D^{20}$: –114.1° (c = 1.100) und +92.3° (c = 0.8233) (in Benzol).

Cyclisches Oxyd aus 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-oxymethyl-diphenyl (X): 3 mMol des Glykols VII wurden zusammen mit 0.5 mMol *p*-Toluol-sulfonsäure-monohydrat in 15 ccm warmem Benzol gelöst. Diese Lösung kochte man 24 Stdn., wobei man 120 ccm Benzol zusammen mit dem gebildeten Wasser langsam abdestillieren und gleichzeitig frisches Benzol zutropfen ließ. Nach dem Durchschütteln mit Natronlauge und Wasser, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das cyclische Oxyd X aus Petroläther umkristallisiert. Die sargdeckelförmigen Kristalle schmolzen bei 103.5 bis 104.2°; Ausb. 94.3% d.Theorie.

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.67 H 7.19 Gef. C 85.37 H 7.22 Mol.-Gew. 219 (Rast).

Die aus dem (–)- und (+)-Glykol auf gleiche Weise hergestellten cyclischen Oxyde schmolzen nach dem Chromatographieren über Aluminiumoxyd und Umkristallisieren aus Petroläther bei 130–131°.

$[\alpha]_D^{20}$: +100.2° (c = 0.7280) und –77.8° (c = 1.0330) (in Methanol),

$[\alpha]_D^{20}$: +114.3° (c = 1.4166) und –92.3° (c = 0.5900) (in Benzol).

2.2'-Dimethyl-6.6'-di-brommethyl-diphenyl (VIII): In eine warme Lösung von 5 g (20.6 mMol) 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-oxymethyl-diphenyl (VII) in 40 ccm absol. Benzol ließ man eine Lösung von 7 g (25.8 mMol) Phosphortribromid in 5 ccm Benzol eintropfen, wobei die Lösung ins Sieden geriet. Man hielt sie noch 45 Min. im Kochen und zersetzte sie dann mit Wasser. Nach dem Waschen, Trocknen und Verjagen des Benzols wurde das Dibromid VIII aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 66.5–67.2°; Ausb. 80.7% d.Theorie.

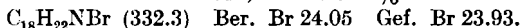
$C_{16}H_{16}Br_2$ (368.1) Ber. C 52.20 H 4.38 Br 43.42 Gef. C 52.41 H 4.67 Br 43.34

Die aus dem (–)- und (+)-Glykol hergestellten optisch akt. Dibromide schmolzen nach dem Chromatographieren über Aluminiumoxyd und Umkristallisieren aus Petroläther bei 52–53°.

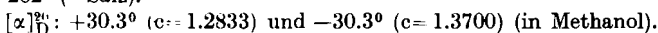
$[\alpha]_D^{20}$: +52.4° (c = 0.7533) und –46.9° (c = 0.3300) (in Benzol).

²⁰⁾ Alle Drehwerte wurden in dem Polarisationsapparat von Schmidt & Haensch (Berlin) gemessen. Die Ablesegenauigkeit betrug ±0.01°; das Polarisationsrohr war 2 dm lang.

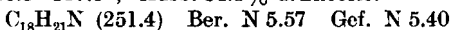
2.2'-Dimethyl-diphenyl-(6.6')-tetramethyl-ammonium-bromid (XIV): Eine Lösung von 1.84 g (5 mMol) 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-brommethyl-diphenyl (VIII) in wenig absol. Äther wurde mit 10 ccm einer 1.77 *n* Dimethylamin-Lösung in Äther (18 mMol) vereinigt. Nach 24 Stdn. saugte man das Kristallgemisch ab, löste es in wenig Wasser und zersetzte das beigemengte Dimethyl-ammonium-bromid mit konz. Kalilauge. Die ausfallenden Kristalle des Ammoniumsalses XIV schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 259–261°; Ausb. 85.2% d.Theorie.



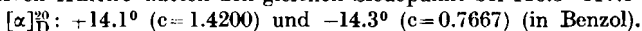
Die aus dem (+)- und (–)-Dibromid auf dieselbe Weise hergestellten Ammonium-salze schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 278–280° (+ Salz) und 280 bis 282° (– Salz).



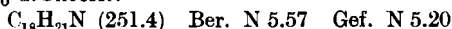
9-Dimethylamino-4.5-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (XV): a) Zu einer Suspension von 1.35 mMol Ammoniumbromid XIV in 5 ccm absol. Äther gab man unter Stickstoff 1.5 ccm einer 1.3 *n* Phenyl-lithium-Lösung in Äther (1.95 mMol). Nach 8-tägigem Schütteln war das Ausgangssalz fast völlig in Lösung gegangen, während die Lösung dunkelrot geworden war. Nach dem Zersetzen mit Wasser, Trocknen der äther. Schicht und Verjagen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende, ölige Amin XV destilliert; Sdp._{0.01} 116.5–117.5°; Ausb. 84.8% d.Theorie.



Die aus dem (+)- und (–)-Ammoniumsals auf analogem Wege gewonnenen optisch aktiven Amine hatten den gleichen Siedepunkt bei 116.5–117.5°/0.01 Torr.

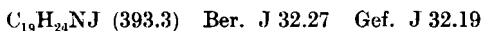


b) Zu einer Suspension von 5 mMol Kaliumamid in 30 ccm trockenem, flüssigem Ammoniak (aus metall. Kalium i. Ggw. von Eisen(III)-acetat bereitet) fügte man 0.67 mMol gut gepulvertes Ammoniumbromid XIV unter Stickstoff und unter Kühlung mit Aceton-Kohlendioxyd hinzu. Die zunächst dunkelviolette Lösung war nach längerem Umschütteln hellgelb geworden. Nach Verdunsten des Ammoniaks und Zersetzen des Rückstandes mit feuchtem Äther und Wasser wurde die äther. Schicht getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Amin XV destillierte als farbloses Öl bei 118–119°/0.05 Torr; Ausb. 76.8% d.Theorie.



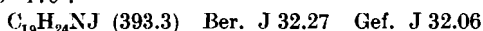
Das aus dem (+)-Ammoniumsals auf demselben Wege hergestellte rechtsdrehende Amin XV hatte den Siedepunkt 117–118°/0.05 Torr und $[\alpha]_D^{20}: +31.9^{\circ} (c=0.6567)$ (in Benzol).

[4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-trimethyl-ammonium-jodid: a) Eine Lösung von 0.3 mMol des oben unter a) bereiteten 9-Dimethylamino-4.5-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthrens (XV) in 5 ccm absol. Äther versetzte man mit 1 ccm Methyljodid und ließ die Mischung 12 Stdn. stehen. Das ausgefallene Jodmethylat bildete nach dem Umlösen aus Aceton + Petroläther farblose Nadeln, die sich bei 43–44° unter Gas-Entwicklung zersetzten (Geruch nach Trimethylamin); Ausb. 95% d.Theorie.



Die aus den oben unter a) beschriebenen (+)- und (–)-Aminen in derselben Weise dargestellten Jodmethylate schmolzen bei 41.5–43° (Zers.). Bei Umkehrung des Drehsinns zeigten sie folgende spezif. Drehungen in Methanol: $[\alpha]_D^{20}: -115.1^{\circ} (c=2.0100)$ und $+116.8^{\circ} (c=1.0100)$.

b) Das aus einer äther. Lösung des oben unter b) hergestellten Amins XV bei Zugabe von Methyljodid ausfallende Jodmethylat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 169–170°.



Das unter b) oben aufgeführte rechtsdrehende Amin lieferte mit Methyljodid ein Jodmethylat, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton + Petroläther bei 161–163° schmolz. Bei Umkehrung des Drehsinns hatte es die folgende spezif. Drehung (in Methanol): $[\alpha]_D^{20}: -150.4^{\circ} (c=0.4120)$ (hier, wie bei allen aufgeführten, optisch aktiven Verbindungen,

waren die Abhängigkeiten der Drehwerte von den Wellenlängen 5600, 5893 und 6200 Å gemessen worden, ohne daß eine Anomalie festzustellen war²¹⁾).

4.5-Dimethyl-phenanthren (II): Eine Lösung von 0.74 mMol rac. [4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-trimethyl-ammonium-jodid vom Zersp. 43–44° in einer Mischung von je 10 ccm Methanol und Wasser wurde mit 2.0 mMol Silberoxyd 1 Stde. geschüttelt. Nach der Filtration (die Lösung war halogenfrei) ließ man die Lösung der quartären Base drei Tage stehen. Der in farblosen Kristallen ausgefallene Kohlenwasserstoff wurde abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft, wobei das entweichende Trimethylamin in Salzsäure aufgefangen wurde (Charakterisierung über sein Pikrat vom Schmp. 214–216°). Das verbliebene 4.5-Dimethyl-phenanthren (II) wurde zusammen mit dem vorher abgesaugten einmal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 76–77.2°; Ausb. 85% d. Theorie. Nach weiterem Umkristallisieren aus Methanol und nach Sublimation i. Hochvak. schmolz es bei 76.5–77.2°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem von M. S. Newman und H. S. Whitehouse¹³⁾ dargestellten Präparat gab keine Erniedrigung.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.96 H 6.68

Das Pikrat vom 4.5-Dimethyl-phenanthren bildete nach dem Umkristallisieren aus Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 108.5–109.5°.

Die entsprechend aus den unter a) beschriebenen (–) und (+)-Jodmethylaten mit Silberoxyd hergestellten Lösungen der optisch aktiven Ammoniumhydroxyde zeigten $[\alpha]_D^{20}$: –124.1° ($c=0.4430$) und +125.2° ($c=0.9021$). Aus der wäbr.-methanol. Lösung der rechtsdrehenden Base wurde das nach 3 Tagen ausgeschiedene 4.5-Dimethyl-phenanthren isoliert. Es schmolz bei 76–77°; Ausb. 77% d. Theorie. Die Mischprobe mit dem oben erhaltenen Kohlenwasserstoff erniedrigte den Schmelzpunkt nicht; das Präparat war optisch inaktiv.

40 mg des unter b) beschriebenen linksdrehenden Jodmethylates wurden mit 0.1 g Silberoxyd in verd. Methanol 1 Stde. geschüttelt. Beim Eindampfen des Filtrates verblieb ein Sirup, der unter Abspaltung von Trimethylamin in das 4.5-Dimethyl-phenanthren vom Schmp. 74–76° überging. Nach der Sublimation i. Hochvak. schmolz es bei 76.3–76.9° (Mischprobe).

Phenanthren: Zu einer Suspension von 7.6 mMol Kaliumamid in flüssigem Ammoniak fügte man unter Stickstoff und äußerer Kühlung in Aceton-Kohlendioxyd 3.2 mMol Diphenylen-(2.2')-tetramethyl-ammonium-bromid vom Schmp. 280–282°²²⁾ hinzu. Die zunächst tiefviolette Farbe der Lösung verschwand nach einigen Minuten. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks und nach der Zersetzung mit feuchtem Äther und Wasser wurde die äther. Schicht getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Phenanthren schmolz nach dem Chromatographieren über Aluminiumoxyd und nach der Hochvak.-Sublimation bei 97.5–98.5° (Mischprobe mit Vergleichspräparat); Ausb. 85% d. Theorie.

4.5-Dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (IX): Zu einer Lösung von 1.1 g (3 mMol) 2.2'-Dimethyl-6.6'-di-brommethyl-diphenyl (VIII) in 40 ccm absol. Äther ließ man 4 ccm einer 1.02 n Phenyl-lithium-Lösung in Äther (4 mMol) unter Stickstoff tropfen. Nach 12 Stdn. zersetzte man die Mischung mit Wasser, verjagte nach dem Zutropfen den Äther und fraktionierte den öligen Rückstand. Das zuerst übergehende Brombenzol siedete bei 58–58.5° (14 Torr); Ausb. 65% d. Theorie. Bei der nachfolgenden Destillation bei 0.01 Torr ging zunächst eine Spur Diphenyl (Mischprobe) über, das der Phenyl-lithium-Lösung entstammte, und dann bei 97.5–98.5° als farbloses Öl das Dimethyl-dihydrophenanthren IX; Ausb. 38.6% d. Theorie. Im Kolben verblieb ein harziges Produkt.

$C_{16}H_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.29 H 7.54

Eine Probe des 4.5-Dimethyl-dihydrophenanthrens wurde mit wenig Schwefel einige Stdn. auf 210° erhitzt. Aus seinem äthanol. Extrakt schieden sich nach Zugabe von äther. Pikrinsäure nach mehreren Stunden orangefarbene Nadeln aus, die bei 107 bis 108.5° schmolzen und mit dem Pikrat des 4.5-Dimethyl-phenanthrens keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

²¹⁾ Einzelheiten s. H. Zimmermann, Dissertat. Tübingen, 1953.

²²⁾ Über seine Darstellung s. G. Koenig, Dissertat. Tübingen, 1952.

Ein analoger Ansatz mit 1.8 Mol des linksdrehenden Dibromides VIII lieferte das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-dihydrophenanthren vom Sdp._{0.01} 97.5–98.5°; Ausb. 30.4% d. Theorie. Der harzige Rückstand war rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{25}$: +33.7° ($c=0.7700$).

4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon-(9:10) (VI): In 70 ccm reines Xylol, das auf 130–135° erhitzt wurde, trug man 0.6 g (26 mAtom) Natrium ein und verwandelte es durch plötzliches, heftiges Rühren in eine feine Suspension. Bei der gleichen Temperatur ließ man darauf innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 1 g (3.3 mMol) 2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester in 5 ccm reinem Xylol unter Stickstoff eintropfen. Nach 2stdg. Erhitzen auf 130–135° wurde die rote Reaktionsmischung mit Methanol zersetzt und mit 2 *n* H₂SO₄ angesäuert. Die xylolische Schicht hinterließ nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels das orangegelbe Diketon VI, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 162–162.6° schmolz; Ausb. 35.7% d. Theorie.

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 81.10 H 5.22

Das Diketon bildete in Natronlauge b. Ggw. von Zinkstaub eine weinrote Lösung, die sich nach dem Abdekantieren vom Metall an der Luft wieder entfärbte.

Eine Probe des Diketons in Eisessig wurde mit einer heißen äthanol. Lösung von *o*-Phenylendiamin versetzt. Die ursprünglich orangefarbene Lösung nahm eine gelbe Farbe an und schied das Chinoxalin-Derivat ab. Seine nach dem Umkristallisieren aus Benzol filzigen Nadeln schmolzen bei 171–171.8°⁴⁾.

3.4 mMol (+)-2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester lieferten nach dem gleichen Verfahren, wie beim rac. Dimethylester beschrieben, das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon vom Schmp. 162–162.7°; Ausb. 33.2% d. Theorie.

Eine Lösung von 3.4 mMol (–)-2.2'-Dimethyl-diphensäure-(6.6')-dimethylester in 12 ccm Benzol wurde mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung unter Stickstoff 100 Stdn. lang geschüttelt. Nach vorsichtigem Zersetzen mit Methanol und anschließendem Ansäuern isolierte man in einer Ausbeute von 29.4% d. Th. das optisch inakt. 4.5-Dimethyl-phenanthrenchinon vom Schmp. 162–162.5° (Mischprobe).

102. Ernst Battenberg und Alex Berg*): Beiträge zur Konstitution von oxydierten Cellulosen

[Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof]

(Eingegangen am 11. Februar 1953)

Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Cellulose werden nicht nur Polyuronsäuren gebildet, sondern es entstehen daneben auch Carbonylgruppen. Durch vorsichtige Hydrolyse der oxydierten Cellulose konnte eine Triketo-Verbindung isoliert werden, die ein 3.5-Dioxo-tetrahydro- γ -pyron darstellt. Es ist dadurch experimentell bewiesen, daß durch NO₂ eine gleichzeitige Oxydation der Cellulose-Moleküle an den Kohlenstoffatomen 6 zu Carboxyl- und an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 zu Carbonyl-Gruppen eintreten kann.

Es ist bekannt, daß die Cellulose in verschiedener Weise oxydativ verändert werden kann. Die Reaktionsprodukte aus den meist in heterogener Phase verlaufenden Oxydationen sind sehr komplexer Art und werden mit dem Sammelbegriff Oxycellulosen bezeichnet. Es gibt lediglich zwei Oxydationsmittel, die das Cellulose-Molekül an bestimmten Stellen bevorzugt angreifen, so daß Oxycellulosen entstehen, die einen bestimmten Typus darstellen. Dies sind die Überjodsäure und das Stickstoffdioxyd. Erstere führt

*) Teil der Dissertat. Universität Mainz, 1952.