

ALEXANDER SCHÖNBERG, GÜNTHER SCHÜTZ und NAZIH LATIF

Dimere *o*-Methylen-chinone, I

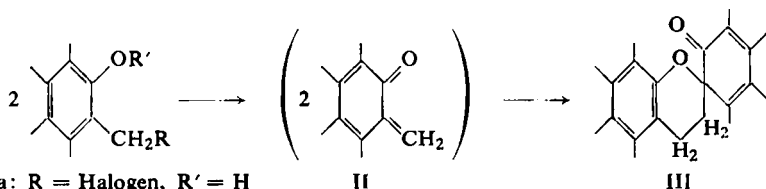
Eine neue Synthese des dimeren 10-Methylen-phenanthrons-(9)

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin und dem Chemischen Institut der Universität Kairo, VAR

(Eingegangen am 4. April 1961)

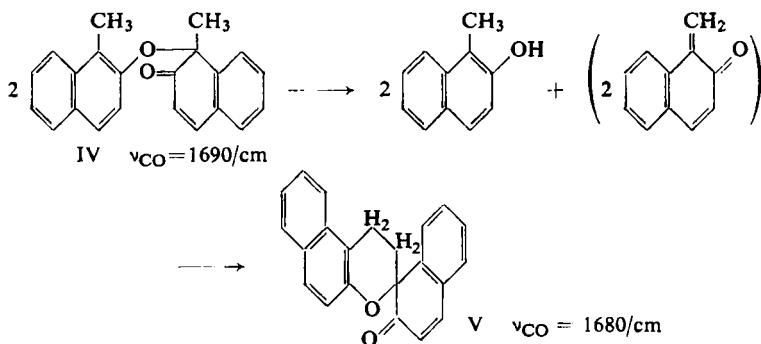
Das dimere 10-Methylen-phenanthron-(9) (VII) wurde aus 10.10¹-Oxido-10-methyl-phenanthron-(9) (VIII) durch Pyrolyse sowie durch Einwirkung von Natriumjodid in Eisessig erhalten.

Dimere *o*-Methylen-chinone (Chinon-(1.2)-methide-(1)) sind durch die Gruppe III charakterisiert, sie sind erhältlich aus Derivaten des *o*-Kresols (vgl. Ia – c, abgekürzte Formeln); es wird angenommen¹⁾, daß die Bildung der dimeren *o*-Methylen-chinone über die entsprechenden Monomeren (vgl. II) verläuft.



- Ia: R = Halogen, R' = H
 b: R = N(CH₃)₂, R' = H
 c: R = H, R' = substit. Methyl

Hinsichtlich der Synthese eines dimeren *o*-Methylen-chinons (vgl. III) aus einer Verbindung vom Typus Ia sei u. a. auf die Bildung des dimeren 3.5-Dibrom-4.6-dimethyl-chinon-(1.2)-methids-(2) aus 3.5-Dibrom-4.6-dimethyl-2-brommethyl-phenol durch Einwirkung von Natriumacetat verwiesen²⁾. Die Bildung von III aus Ib wird durch Synthese von VII aus VI



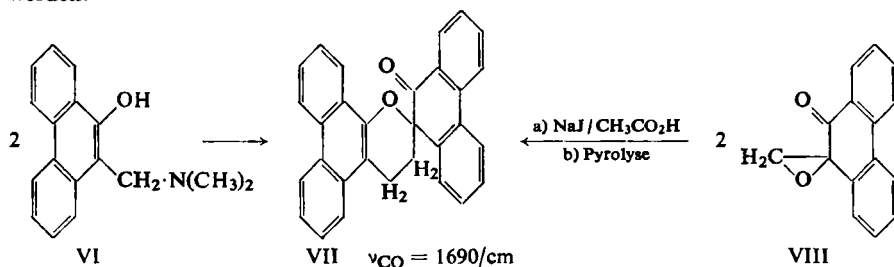
¹⁾ Vgl. u. a. K. ALDER, H. OFFERMANN und E. RÜDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 929 [1941]; R. PUMMERER und E. CHERBULIEZ, ebenda 52, 1392 [1919].

²⁾ K. FRIES und E. BRANDES, Liebigs Ann. Chem. 542, 56 [1939].

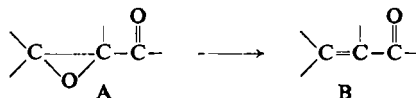
illustriert³⁾. Ein Beispiel für den Übergang Ic \rightarrow III ist IV \rightarrow V beim Erhitzen von IV in Xylol⁴⁾.

Die Synthese eines dimeren *o*-Methylen-chinons aus einem Epoxyketon scheint bisher nicht publiziert zu sein. Wir berichten über die Darstellung des dimeren 10-Methylen-phenanthrons-(9) (VII) aus 10.10¹-Oxido-10-methyl-phenanthron-(9) (VIII).

VIII ist nach ARNDT⁵⁾ und EISTERT⁶⁾ aus Phenanthrenchinon und Diazomethan erhältlich. Nach unseren Beobachtungen gelangt man verhältnismäßig leicht in guten Ausbeuten zu einem reinen Produkt, wenn man eine ätherische Diazomethanlösung auf eine Lösung des Chinons in Dimethylsulfoxyd einwirken läßt. Diese Methode hat sich auch in anderen Fällen sehr bewährt, worüber wir später noch berichten werden.



Die Synthese von VII aus VIII gelang nach zwei Methoden: a) durch Einwirkung von Natriumjodid in Eisessig, b) durch thermische Zersetzung u. a. in Benzoesäure-äthylester bei 200°. Bei der erstgenannten Reaktion, die bereits in der Kälte verläuft, dürfte die Bildung von VII über das monomere 10-Methylen-phenanthron-(9) (vgl. II, abgekürzte Formel) erfolgen, da der Übergang A \rightarrow B unter solchen Bedingungen bekannt ist⁷⁾:



VII ist schon aus dem Phenanthrenderivat VI erhalten worden⁴⁾. Obwohl diese Synthese und die Eigenschaften des Produktes keinen Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution (vgl. VII) erlauben, wurde doch durch Aufnahme des kernmagnetischen Resonanzspektrums die Anwesenheit der Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (und nicht von $-\text{CH}=\text{CH}-$) sichergestellt⁸⁾. Die Carbonylbande der Verbindung VII liegt bei 1690/cm, diejenige des dimeren 1-Methylen-naphthons-(2) (V) bei 1680/cm, die Ähnlichkeit der Lage ist eine weitere Stütze für die angenommene Konstitution. Die IR-Spektren wurden in festem Zustand (KBr-Preßling) aufgenommen.

Den Chemismus der zweiten Darstellungsmethode von VII konnten wir nicht aufklären; es ist zu berücksichtigen, daß die Pyrolyse des 10.10¹-Oxido-10-methyl-

3) P. D. GARDNER und H. SARRAFIZADEH R., J. org. Chemistry 25, 641 [1960].

4) R. PUMMERER und E. CHERBULIEZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1392 [1919].

5) F. ARNDT, J. AMENDE und W. ENDER, Mh. Chem. 59, 210 [1932].

6) B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958].

7) SVEN BODFORSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2795 [1916].

8) Auskunft von Herrn Dr. A. MELERA, Varian-Akt.-Ges., Zürich.

phenanthrons-(9) (VIII) sehr komplex ist: neben VII und Gasen entsteht mindestens eine weitere, feste Verbindung, deren Konstitutionsaufklärung sich bisher nicht durchführen ließ.

Es handelt sich bei diesem Produkt um gelbe Kristalle (Schmp. $> 360^\circ$), welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich sind. Die Schwerlöslichkeit verhindert die Bestimmung des Molekulargewichtes sowie die Aufnahme des kernmagnetischen Resonanzspektrums⁸⁾. Zahlreiche gut übereinstimmende Analysen stimmen am besten auf $(C_{25}H_{16}O)_n$, doch sind andere Formeln nicht ausgeschlossen. Das IR-Spektrum zeigte die Abwesenheit von Carbonyl und Hydroxyl. Eine versuchte Konstitutionsaufklärung durch Oxydation (Chromtrioxyd in Eisessig) scheiterte.

VII ($C_{30}H_{20}O_2$) dürfte identisch sein mit einem Produkt vom Schmp. $257-258^\circ$, das B. EISTERT und G. FINK⁹⁾ aus den Produkten der thermischen Zersetzung von VIII durch Ausziehen mit Aceton erhielten und in welchem sie bereits IR-spektroskopisch eine CO-Gruppe nachweisen konnten. Sie hatten ihm jedoch die Summenformel $C_{29}H_{20}O_2$ erteilt und die Konstitution offen gelassen. Aus den in Aceton unlöslichen Anteilen isolierten sie ein Produkt vom Schmp. $> 360^\circ$, das nach ihren Befunden identisch mit dem oben genannten Produkt war, welches N. LATIF¹⁰⁾ bereits im Jahre 1954 erhalten hatte. Ihre Analysenwerte stimmen etwa auf die Summenformel $C_{25}H_{15}O$; eine Konstitutionsaufklärung gelang ebenfalls nicht.

Herrn Dr. A. MELERA, Varian-Akt.-Ges., Zürich, danken wir herzlich für seine kernmagnetischen Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung einer ätherischen Diazomethan-Lösung mit Phenanthrenchinon in Dimethylsulfoxyd: 5 g reines Phenanthrenchinon wurden in der Wärme in 100 ccm Dimethylsulfoxyd¹¹⁾ gelöst; zu der erkalteten Lösung gab man ca. 2 Moll. Diazomethan (aus Nitrosomethylharnstoff) in 100 ccm Äther. Es trat lebhaft Gasentwicklung ein, man ließ über Nacht stehen, entfernte den Äther i. Vak. und versetzte mit Wasser. Es bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der nach einigem Stehenlassen abfiltriert und dann mit 10 ccm Äthanol ausgekocht wurde. Es blieben 3,5 g 10.10¹-Oxido-10-methyl-phenanthron-(9) (VIII) zurück, welches durch einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol in gelblichen Kristallen (Schmp. $168-170^\circ$) erhalten wurde. Das Produkt ist identisch mit dem Präparat von EISTERT⁶⁾ (IR-Spektrum).

Dimeres 10-Methylen-phenanthron-(9) (VII)

a) *Durch Einwirkung von Natriumjodid auf VIII in Eisessig.* α) In der Wärme: 0,5 g VIII wurden mit 1 g Natriumjodid in 2 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, die Lösung färbte sich schnell durch Bildung von Jod dunkel. Aus der erkalteten Lösung fielen allmählich 120 mg dunkelbrauner Kristalle (Schmp. 240°) aus. Aus Xylol wurde das dimere 10-Methylen-phenanthron-(9) in gelben Kristallen erhalten (Schmp. $252-253^\circ$), das Produkt gab keine Depression mit der authentischen Substanz⁴⁾, beide lieferten identische IR-Spektren.

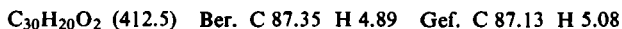
β) In der Kälte: Zu einer Suspension von 0,25 g VIII in 1 ccm Eisessig wurde eine Lösung von 0,25 g Natriumjodid in 1,5 ccm Eisessig gegeben und bei Raumtemperatur stehenge-

⁹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, Saarbrücken, für Überlassung der einschlägigen Seiten der Dissertat. GERHARD FINK (Univ. Saarbrücken 1959).

¹⁰⁾ Unveröffentlicht.

¹¹⁾ Dr. THEODOR SCHUCHARDT, München.

lassen. Schon nach wenigen Minuten färbte sich die Lösung durch gebildetes Jod dunkel. Man ließ über Nacht stehen, filtrierte den Niederschlag ab und wusch mit Äthanol. Man erhielt 85 mg hellbrauner Kristalle (Schmp. 235–240°). Nach Umkristallisieren aus Xylol gelbe Kristalle des Dimeren, welche mit dem nach α) erhaltenen Produkt keine Depression gaben.



b) *Durch thermische Zersetzung von VIII:* 0.25 g VIII wurden in 2 ccm Benzoessäure-äthylester 90 Min. auf 200° (Badtemperatur) erhitzt. Nach etwa 1/2 Sde. hatten sich aus der Lösung einige gelbe Kristalle abgeschieden, deren Menge sich allmählich vermehrte. Nach Erkalten der Lösung und Stehenlassen wurde abfiltriert und die Kristalle (70 mg) isoliert, Schmp. > 360° nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol; identisch mit dem weiter unten beschriebenen Produkt.

Die Benzoessäure-äthylester-Lösung lieferte nach Zugabe von Äthanol nach einiger Zeit VII (20 mg), aus Xylol gelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material⁴⁾ 252–253°. Die Bildung von VII aus VIII durch thermische Zersetzung erfolgt auch bei Abwesenheit von Benzoessäure-äthylester.

Bildung der gelben Verbindung (Schmp. > 360°) durch thermische Zersetzung von VIII ohne Lösungsmittel: Man erhitzte 1 g VIII über seinen Schmelzpunkt im CO₂-Strom (30 Min.), die Zersetzung war von einer starken Gasentwicklung begleitet. Man ließ im CO₂-Strom erkalten und zog das Reaktionsprodukt mit siedendem Aceton aus. Der Rückstand wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und die erhaltenen Kristalle mit Aceton gewaschen. Gelbe Kristalle (Schmp. > 360°), keine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Unlöslich in heißem wäbrigem Alkali, wäbrigem Ammoniak und heißer konz. Salzsäure, sowie sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, aber etwas löslich in heißem Pyridin.

Die folgenden Analysen wurden jeweils mit Substanzen verschiedener Experimente durchgeführt. Ausb. etwa 150 bis 160 mg.

(C ₂₅ H ₁₆ O) _n	Ber. C 90.33	H 4.85
(C ₂₈ H ₁₈ O) _n	Ber. C 90.78	H 4.90
	Gef. C 90.0, 90.1, 90.18, 90.20	H 4.9, 4.9, 4.92, 4.57