

GEORG WITTIG, WILLY UHLENBROCK
und PETER WEINHOLD

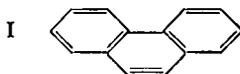
Bildung und Nachweis von 9.10-Dehydrophenanthren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. Januar 1962)

Es gelang nicht, das Bishydrazon des Phenanthrenchinons (II) zu präparieren, dessen Oxydation zum Dehydrophenanthren (I) führen sollte. Dagegen konnte das intermediäre Auftreten von I bei Eliminierungsreaktionen des metallierten 9-Phenoxy-phenanthrens (VI) und 9-Halogen-phenanthrens (z. B. X) über Diels-Alder-Additionen nahegelegt werden. Bemerkenswert ist die Bildung von Dibenzotriptycenen XVI aus I mit Anthracen.

R. HUISGEN, W. MACK und L. MÖBIUS¹⁾ haben aus reaktionskinetischen Messungen geschlossen, daß das bei Einwirkung von lithiumorganischen Agenzien auf 9-Chlor-phenanthren intermediär anzunehmende 9.10-Dehydrophenanthren stabiler als Dehydrobenzol ist, und haben dies mit einer wirksameren Überlappung der 9.10-Orbitale als Folge der Abstandsverkürzung im Phenanthrensystem gedeutet. Unabhängig davon hatten wir um 1956 damit begonnen²⁾, Dehydrophenanthren nach unserer Methodik herzustellen und nachzuweisen. Dabei gingen wir von der Vorstellung aus, daß das Intermediärprodukt I stabiler als Dehydrobenzol sein müßte, da die bekannte Fähigkeit des Phenanthrens, aufgrund seines stärker hervortretenden olefinischen Charakters 9.10-Additionen einzugehen, auch in einem exceptionellen Verhalten von I evident werden sollte:



Die Sonderstellung des Phenanthrensystems führte zu der Überlegung, Dehydrophenanthren abseits der metallorganischen Basis durch Oxydation des *Phenanthrenchinon-bishydrazons* (II) zu erzeugen. Da sich Phenanthrenchinon mit Hydrazin nicht zu II kondensieren ließ³⁾, wurde *N-Amino-phthalimid* eingesetzt, um auf folgendem Wege zu II zu gelangen.

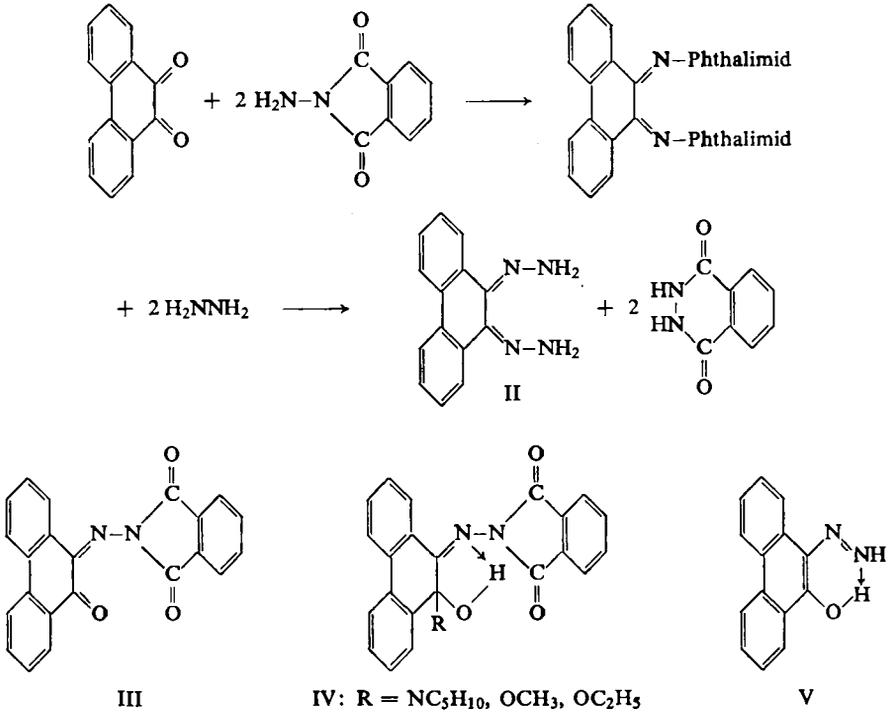
Eine Kondensation zwischen den Partnern gelang erst bei Anwesenheit von Borsäure bzw. Bortrifluorid, blieb jedoch auf der Stufe des roten Monophthalylhydrazons III stehen, während die basenkatalysierten Umsetzungen zu gelben Produkten der in ihrer Struktur gesicherten Zusammensetzung IV führten.

¹⁾ Tetrahedron [London] 9, 29 [1960].

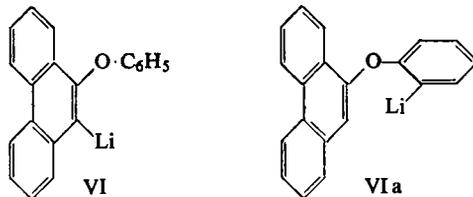
²⁾ FRIEDRICH REINHARDT, Dissertat. Univ. Tübingen 1957.

³⁾ E. BAMBERGER und J. GROB, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 535 [1901]; St. GOLDSCHMIDT und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 445, 123 [1925]; S. DUTT, J. chem. Soc. [London] 1925, 2971; J. VAN ALPHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 525 [1933].

III lieferte mit 100-proz. Hydrazinhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Phthalhydrazid das 9-Hydroxy-10-hydrogenazo-phenanthren (V), dessen Formulierung sich IR-spektroskopisch auf die NH-Schwingung im langwelligen Bereich und auf das Fehlen einer Carbonylbande stützt.



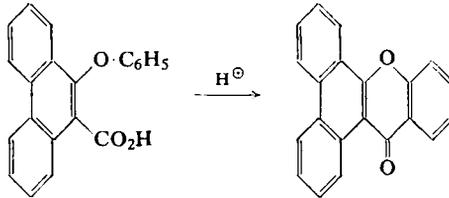
Da auch Umsetzungen des Phenanthrenchinons mit anderen Hydrazinderivaten wie Benzsulphydrazid und dem Bishydrazid der Kohlensäure nicht zum Ziele führten⁴⁾, kehrte man zur metallorganischen Basis zurück. In Anlehnung an Arbeiten von A. LÜTTRINGHAUS⁵⁾ wurde der *Phenyl-phenanthryl-(9)-äther*, der aus 9-Brom-



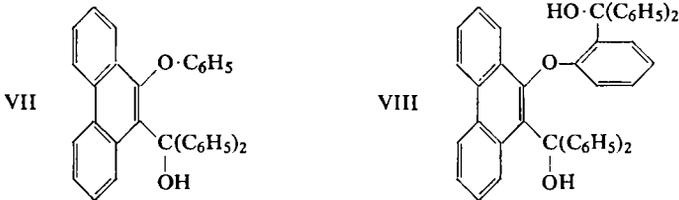
⁴⁾ Die Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Benzsulphydrazid lieferte in 81-proz. Ausbeute *Phenanthrenchinon-diazid*, das inzwischen auch von M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958], hergestellt wurde. Näheres s. W. UHLENBROCK, Dissertat. Univ. Heidelberg 1959.

⁵⁾ A. LÜTTRINGHAUS und G. v. SÄÄF, Liebigs Ann. Chem. **542**, 241 [1939]; **557**, 25 [1947]; A. LÜTTRINGHAUS und H. SCHUSTER, Angew. Chem. **70**, 438 [1958].

phenanthren und Kaliumphenolat in Gegenwart von Kupferpulver leicht erhältlich ist, Metallierungsreaktionen unterworfen. Bei der Einwirkung von ätherischem Phenyllithium entstand bevorzugt VI und nicht VIa, wie die nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid zum konstitutionell gesicherten *9-Methyl-10-phenoxy-phenanthren* bewies. Erst bei sechstägiger Behandlung mit Phenyllithium erzielte man einen 60-proz. Umsatz zu VI, wie die nachfolgende Carboxylierung und der Ringschluß zum Dibenzo-xanthon erkennen ließen:



Da ein Lithiumpiperidid-Zusatz⁶⁾ das Resultat nicht wesentlich änderte, setzte man Diphenyl-lithium-natrium ein, das dem Phenyllithium als Anionisierungsmittel überlegen ist⁷⁾. Bereits nach zweistündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur isolierte man bei nachfolgender Behandlung mit Benzophenon die Carbinole VII (36%) und VIII (29%), die zu ihrer Charakterisierung in siedendem Eisessig in die zugehörigen Xanthenderivate übergeführt wurden⁸⁾.



Der Zerfall von VI in *Dehydrophenanthren* und Lithiumphenolat erforderte längeres Erhitzen auf nahezu 100° , wonach z. B. bei 13-tägiger Reaktionsdauer neben 42% *Phenol* 15% *9-Phenyl-phenanthren* zu isolieren waren, das seine Entstehung der Addition von noch vorhandenem Phenyllithium an I verdankt. Außerdem erhielt man in geringer Menge einen gelben kristallinen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $(\text{C}_{14}\text{H}_8)_n$, der in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich und bis 550° noch nicht geschmolzen war. Seine Struktur ließ sich bislang nicht ermitteln⁹⁾.

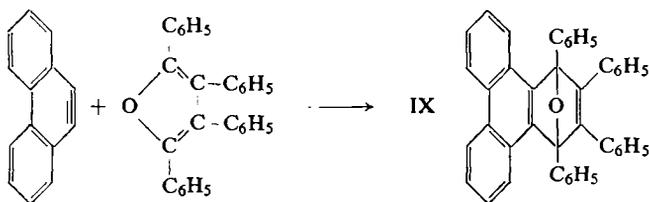
6) R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 91, 1453 [1958].

7) G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 91, 873 [1958].

8) Vgl. G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. 89, 1342 [1956].

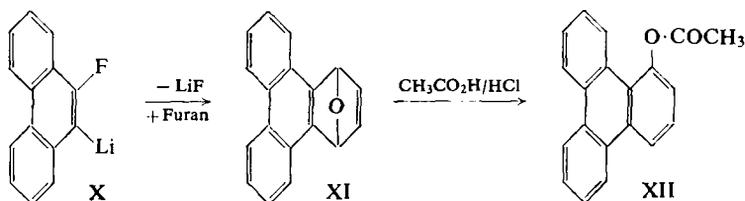
9) Eine Molekulargewichtsbestimmung in Perylen, bei der die Schmelzpunktsdepression wegen der geringen Löslichkeit des fraglichen Kohlenwasserstoffs aber nur sehr klein war, deutet auf ein tetrameres Dehydrophenanthren hin. Die Vermutung, daß es sich bei dieser Verbindung um das *Hexabenzocoronene*, ein um 6 H ärmeres Triphenanthrylen handelt, das für Vergleichszwecke freundlicherweise von E. CLAR (E. CLAR und C. T. IRONSIDE, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 150) zur Verfügung gestellt war, erwies sich als unzutreffend (IR-Spektrum).

Das bei diesen Vorgängen als Intermediärprodukt anzunehmende Dehydrophenanthren (I) ließ sich beim Erhitzen von VI in Anwesenheit von *Tetraphenylfuran* im Sinne der Dienaddition:



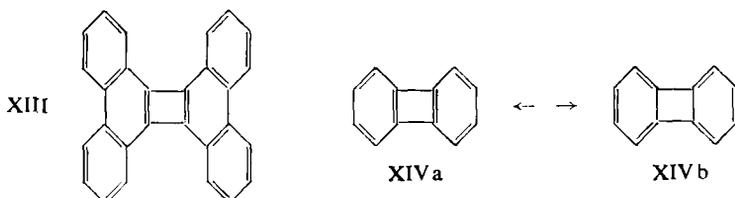
abfangen. Man erhielt neben 38% Phenol und 58% eingesetztem Tetraphenylfuran das Addukt IX in 18-proz. Ausbeute.

Die Addition von Furan an Dehydrophenanthren konnte unter den hier beschriebenen drastischen Bedingungen nicht realisiert werden, da eine Ummetallierung mit dem Furan dem Zerfall von VI zuvorkommt. Dagegen führte die Metallierung von 9-Fluor-phenanthren zum Ziel. Bei mehrstündiger Einwirkung von Butyllithium in Tetrahydrofuran um -50° bildete sich X, wie die nachfolgende Carboxylierung zur 9-Fluor-phenanthren-carbonsäure-(10) (65%) bewies.



Beim Auftauen der Lösung von X in Anwesenheit von Furan auf Raumtemperatur isolierte man das erwartete Endoxyd XI (35%), das bei Behandlung mit Salzsäure/Eisessig in den Ester XII (80%) überging. Seine Zinkstaubdestillation lieferte *Triphenylen*, das bei Einwirkung von überschüssigem Lithiumamalgam auf 9-Chlor-10-brom-phenanthren in Furan als Endprodukt der Reaktion (77%) unmittelbar anfiel²⁾.

Nachdem mit diesen Umsetzungen nahegelegt war, daß Dehydrophenanthren als Produkt der Lithiumfluorid-Eliminierung kurzlebig auftritt, war zu prüfen, ob I in Abwesenheit von Abfangmitteln Selbstadditionen — nach Art der bereits bekannten

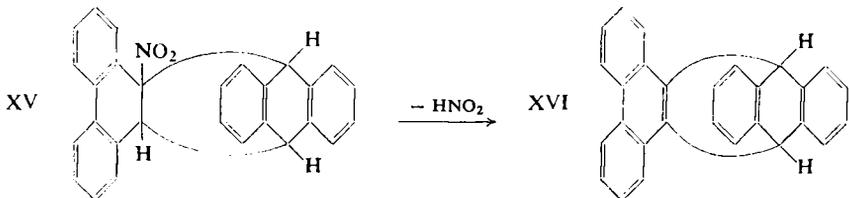


Umwandlung von Dehydrobenzol zu Biphenylen und Triphenylen⁸⁾ — eingeht. Zu diesem Zweck wurde das aus X mit Brom auf diesem Wege am besten zugängliche

9-Fluor-10-brom-phenanthren mit Lithiumamalgam in Äther behandelt. Als einziges Produkt ließ sich aber lediglich das bereits S. 1694 erwähnte gelbkristalline Polyphenanthrylen isolieren. Weder das inzwischen von J. G. CAREY und I. T. MILLAR¹⁰⁾ hergestellte Triphenanthrylen noch Biphenanthrylen XIII konnten nachgewiesen werden.

Das Cyclobutadienderivat XIII bot insofern ein besonderes Interesse, als es zu der nach G. WITTIG und W. HERWIG¹¹⁾ beim Biphenylen stabilisierenden Resonanz mit Schwerpunkt bei der orthochinoiden Grenzform XIV b weniger befähigt ist.

Daß sich Dehydrophenanthren, über dessen Stabilität im Vergleich zum Dehydrobenzol aufgrund der vorliegenden Versuche keine bindenden Aussagen gemacht werden können, wie Dehydrobenzol in situ auch an Anthracen anzulagern vermag¹²⁾, lehrt die Umsetzung von 9.10-Dichlor-phenanthren mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit des Aromaten. Hierbei erhielt man *Dibenzotriptycen* (XVI) vom Schmp. 349–350° in 8-proz. Ausbeute. Zu demselben Addukt XVI (37%) gelangte man, als man gemäß C. D. HURD und L. H. JUEL¹³⁾ 9-Nitro-phenanthren mit Anthracen verschmolz:



Die in 48-proz. Ausbeute anfallende Verbindung dürfte über das Intermediärprodukt XV entstanden sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Zur Herstellung von Phenanthrenchinon-bishydrazon (II)

Mono-N.N-phthalylhydrazon des Phenanthrenchinons (III)

1. Zu einer Lösung von 12.5 mMol *Phenanthrenchinon* in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man in der Siedehitze eine Lösung von 12.5 mMol *N-Amino-phthalimid*¹⁴⁾ und 2 g *Borsäure* in 140 ccm Tetrahydrofuran in Anteilen von 5 ccm zutropfen, wobei man das Solvens gleichzeitig abdestillieren ließ. Der tiefrot gefärbte Kolbenrückstand wurde in 600 ccm Äthanol aufgenommen, aus dem beim Abkühlen III auskristallisierte. Es schmolz nach weiterer Umkristallisation aus Äthanol und später Eisessig bei 198–198.5°; Ausb. 80% d.Th.

$C_{22}H_{12}N_2O_3$ (352.4) Ber. C 74.99 H 3.43 N 7.95 Gef. C 74.69 H 3.93 N 8.25

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 3144.

¹¹⁾ Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

¹²⁾ G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. 68, 40 [1956]; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. 91, 882 [1958].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 601 [1955].

¹⁴⁾ H. D. K. DREW und H. H. HATT, J. chem. Soc. [London] 1937, 20.

2. In eine Suspension von 40 mMol *Phenanthrenchinon* in 150 ccm absol. Benzol wurde *Bortrifluorid*¹⁵⁾ bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurden 40 mMol *N-Amino-phthalimid* unter Rühren zugefügt, wobei sich die ursprünglich schwarze Reaktionslösung im Laufe von 10 Min. aufhellte und dunkelrot wurde. Nach mehrstündigem Kochen destillierte man das Solvens zum größten Teil ab und erhielt nach Methanolzusatz 90% d. Th. an rot kristallisierendem *Phthalylhydrizon III* vom Schmp. und Misch-Schmp. 193–194°.

Umsetzungen mit dem Mono-N.N-phthalylhydrizon des Phenanthrenchinsons (III)

Mit Piperidin: 0.7 mMol III wurden mit 0.7 mMol *N-Amino-phthalimid* in 35 ccm Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen *Piperidin* und Eisessig 15 Min. gekocht, wobei sich die ursprünglich rote Färbung zu Gelb aufhellte. Das entstandene schwerlösliche *9-Hydroxy-9-piperidino-phenanthron-(10)-N.N-phthalylhydrizon (IV, R = NC₅H₁₀)* zersetzte sich nach Umkristallisation aus Äthanol bei 219°; Ausb. 82% d. Th.

$C_{27}H_{23}N_3O_3$ (437.5) Ber. C 74.13 H 5.30 N 9.61 Gef. C 74.23 H 5.31 N 9.78

Aus dem Befund ergibt sich, daß das Amino-phthalimid nicht in Reaktion getreten ist.

Das Präparat zeigte keine Zerewitinow-Aktivität gegenüber äther. Äthylmagnesiumbromid, wohl aber gegenüber Methyllithium.

Mit Äthanol: 0.35 g III wurden in 20 ccm Äthanol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure kurz gekocht, bis die rote Färbung in Gelb umgeschlagen war. Das beim Erkalten auskristallisierende *9-Äthyl-haibacetal IV, R = OC₂H₅*, schmolz bei 178–179° und ohne Depression mit der nachstehend bereiteten Verbindung; Ausb. 37% d. Th.

3 mMol *Phenanthrenchinon* wurden mit 6 mMol *N-Amino-phthalimid* in 40 ccm Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 8 Stdn. gekocht, wobei die zunächst rote Lösung sich aufhellte und *IV, R = OC₂H₅*, auskristallisierte. Goldgelbe Prismen aus Äthanol, Schmp. 179–179.5°.

$C_{24}H_{18}N_2O_4$ (398.4) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.31 H 4.61 N 7.08

Dieselbe Zerewitinow-Aktivität wie bei IV, R = NC₅H₁₀.

Mit Hydrazin: 0.35 g III wurden mit ca. 3 ccm 100-proz. *Hydrazinhydrat* vereinigt, nach 15 Min. wurde der grüne Niederschlag unter Stickstoff (!) abgesaugt und mit 2 ccm *Hydrazinhydrat* nachgewaschen. Nach Trocknung über Nacht blieben nur geringe Anteile beim kurzen (!) Erhitzen in Cyclohexan ungelöst. Aus tieferer Lösung kristallisierte *9-Hydroxy-10-hydrogenazo-phenanthren (V)* in lichtempfindlichen, grünen, verfilzten Nadelchen aus, die sich bei 130° zersetzten; Ausb. 85% d. Th.

$C_{14}H_{10}N_2O$ (222.3) Ber. C 75.66 H 4.54 N 12.60 Gef. C 75.87 H 4.82 N 12.59

Aus der Hydrazin-Mutterlauge schieden sich nach Zugabe von Wasser und Ansäuern 80% d. Th. rohes *Phthalylhydrizid* ab (Mischprobe).

Phenanthrenchinon-diazid: Eine Mischung von 10 mMol *Phenanthrenchinon* mit 20 mMol *Benzulfhydrizid* wurde anteilweise in eine Lösung von 11 mMol Zinkchlorid in 40 ccm Eisessig unter kräftigem Schütteln gegeben. Nach zweitägigem Schütteln wurde das *Phenanthrenchinon-diazid* abgesaugt und aus Propanol umkristallisiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 110–111° unter langsamer Zersetzung; Ausb. 81% d. Th. (auch bei Umsetzung des Diketons mit Benzulfhydrizid im Molverhältnis 1:1).

$C_{14}H_8N_2O$ (220.2) Ber. C 76.35 H 3.66 N 12.72 Gef. C 76.64 H 3.90 N 12.96

¹⁵⁾ Präpariert aus Kaliumtetrafluoroborat nach „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, herausgeg. v. W. FOERST, S. 415 [1944].

B. Dehydrophenanthren aus 9-Phenoxy-phenanthren

Phenyl-phenanthryl-(9)-äther: Eine Mischung von 85 mMol 9-Brom-phenanthren¹⁶⁾ vom Schmp. 64–65° und 113 mMol Kaliumphenolat in 17 g frisch destilliertem Phenol wurde unter Zusatz von 1.7 g Naturkupfer C im Bombenrohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde einmal mit 120 ccm und dreimal mit 60 ccm siedendem Benzol ausgezogen, das Solvens und Phenol abdestilliert. Anschließende Fraktionierung bei 0.05 Torr lieferte 11% der eingesetzten Menge 9-Brom-phenanthren vom Sdp. 162–185° zurück und 74% (17.1 g) *Phenyl-phenanthryl-(9)-äther* vom Sdp. 188–200°. Dessen Schmelzpunkt (76–77°) stieg nach Umkristallisation aus Äthanol/Benzol (1:1) auf 77–78.5°.

$C_{20}H_{14}O$ (270.3) Ber. C 88.86 H 5.22 Gef. C 89.17 H 5.25

Metallierung des *Phenyl-phenanthryl-(9)-äthers*

1. Mit *Phenyllithium*: Eine Lösung von 36 mMol *Phenyl-phenanthryl-(9)-äther* in 40 ccm absol. Äther ließ man mit 33 ccm äther. 1.1 n *Phenyllithium* in einem Schenkel eines Doppelschlenkrohres 6 Tage bei Raumtemperatur stehen, dekantierte unter Stickstoff vom auskristallisierten *Lithiumderivat* VI, wusch es mit wenig kaltem Äther und löste es in 50 ccm absol. Äther. Bei Zugabe von überschüssigem *Methyljodid* entstand unter Aufsieden 9-Methyl-10-phenoxy-phenanthren, das nach Verjagen des Solvens, nach Chromatographieren in Petroläther über Silicagel und Umkristallisation aus Petroläther bei 129–130° schmolz; Reinausbeute 1.55 g.

$C_{21}H_{16}O$ (284.4) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.93 H 5.67

Das aus 9-Methyl-10-brom-phenanthren¹⁷⁾, Kaliumphenolat und Phenol bei 270–280° hergestellte Vergleichspräparat zeigte im Misch-Schmelzpunkt keine Depression.

Ein gleicher Metallierungsansatz, der 6 Tage bei 30° gestanden hatte, wurde mit der äquivalenten Menge *Benzophenon* in absol. Äther umgesetzt. Nach der Hydrolyse und Entfernung des Solvens wurde der harzige Rückstand mit siedendem Petroläther extrahiert, wobei 58.8% *Diphenyl-[9-phenoxy-phenanthryl-(10)]-carbinol* (VII) ungelöst blieben. Es schmolz nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther bei 216–217°; in konz. Schwefelsäure zeigt es dunkelgrüne Halochromie.

$C_{33}H_{24}O_2$ (452.6) Ber. C 87.59 H 5.35 Gef. C 87.59 H 5.31

Durch Chromatographie des Petrolätherauszuges gewann man 33% an *Phenanthryl-phenyläther* zurück.

Eine Lösung von 0.2 g VII in 50 ccm Eisessig wurde nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure kurz gekocht und das ausgeschiedene 9,9-Diphenyl-1,2:3,4-dibenzo-xanthen aus Butanol umkristallisiert. Ausb. 87.5% d. Th., Schmp. 277–278°.

$C_{33}H_{22}O$ (434.5) Ber. C 91.22 H 5.10 Gef. C 91.13 H 5.31

Ein weiterer Metallierungsansatz wurde mit festem *Kohlendioxyd* umgesetzt, mit Wasser ausgeschüttelt und die nach Ansäuern des Extraktes ausgeätherte 9-Phenoxy-phenanthren-carbonsäure-(10) aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 46% d. Th., Schmp. 219–220°.

$C_{21}H_{14}O_3$ (314.3) Ber. C 80.24 H 4.49 Gef. C 80.36 H 4.72

Aus der ursprünglichen Ätherphase erhielt man 40% *Phenanthryl-phenyläther* zurück.

¹⁶⁾ Das nach E. L. MAY und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 11, 16 [1946], hergestellte Präparat schmolz nach Hochvakuumdestillation nicht wie angegeben bei 61.5–63°, sondern bei 64–65°; Ausbeute 85% d. Th.

¹⁷⁾ B. M. MIKHAILOV und N. G. CHERNOVA, J. Gen. Chem. [russ.] 21, 1517 [1951]; C. A. 64, 2532 [1952].

Eine Lösung von 0.5 g *Phenoxy-phenanthren-carbonsäure* in 20 ccm konz. Schwefelsäure verdünnte man nach 2 Stdn. vorsichtig mit 200 ccm Wasser und kristallisierte das ausgeschiedene 1.2;3.4-Dibenzo-xanthon aus Essigester um; Ausb. 92% d. Th., Schmp. 212–213°.

$C_{21}H_{12}O_2$ (296.3) Ber. C 85.12 H 4.08 Gef. C 85.11 H 4.27

2. *Metallierung mit Diphenyl-lithium-natrium*: Eine nach G. WITTIG, R. LUDWIG und R. POLSTER¹⁸⁾ aus 10 mMol *Diphenyl-quecksilber*, 3.5 mMol *Phenyllithium* und 4 g *Natrium* in 40 ccm Äther bereitete Lösung von *Phenyllithium-phenylnatrium* wurde mit 10 mMol *9-Phenoxy-phenanthren* in 80 ccm absol. Äther vereinigt. Nach 2 Stdn. fügte man zu der dunkelroten Reaktionslösung 10 mMol *Benzophenon* und hydrolysierte die Mischung nach weiteren 2 Stdn. Das dabei sich abscheidende *Biscarbinol VIII* schmolz nach Umkristallisation aus Butanol bei 241–242°; Ausb. 1.1 g.

$C_{46}H_{34}O_3$ (634.8) Ber. C 87.04 H 5.40 Gef. C 87.16 H 5.43

Aus der äther. Mutterlauge ließen sich durch Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd weitere Mengen an *VIII* (Gesamtausbeute 1.5 g = 29%), ferner 1.4 g = 32% an *VII* und 21% *9-Phenoxy-phenanthren* isolieren.

Spaltung des metallierten Phenyl-phenanthryl-(9)-äthers

10 mMol *Phenyl-phenanthryl-(9)-äther* wurden mit 10 mMol *Phenyllithium* in 35 ccm Äther im verschmolzenen Schlenk-Rohr 6 Tage bei Raumtemperatur belassen und dann 14 Tage auf 95° erhitzt. Die dunkelbraune Färbung verschwand beim Umschütteln mit Wasser. Der gelbe mikrokristalline Niederschlag (155 mg) wurde abgesaugt und mit Aceton und Äther gewaschen. Der Kohlenwasserstoff war bis 550° nicht geschmolzen; er verbrannte ohne Rückstand auf dem Platinblech.

$(C_{14}H_8)_n$ (176.2)_n Ber. C 95.43 H 4.57 Gef. C 95.17 H 4.45

Das in der äther. Mutterlauge enthaltene Harz (2.3 g) lieferte beim Chromatographieren über neutralem Aluminiumoxyd und Eluieren mit Petroläther 70 mg Biphenyl vom Schmp. 65–69° (Mischprobe) und mit Ligroin (120–140°) 0.355 g (= 14.5%) *9-Phenyl-phenanthren* vom Schmp. 103–105°.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.48 H 5.54

Die wäßrig-alkalische Phase schied beim Ansäuern *Phenol* aus, das über sein 2.4.6-Tribrom-phenol vom Schmp. 93–95° charakterisiert wurde; Ausb. 42% d. Th.

In Gegenwart von Tetraphenylfuran: 10 mMol *Phenyl-phenanthryl-(9)-äther* und 10 mMol *Phenyllithium* in 30 ccm Äther ließ man 6 Tage stehen und fügte danach 8 mMol *Tetraphenylfuran* vom Schmp. 175°¹⁹⁾ in 100 ccm absol. Äther hinzu. Nachdem die Mischung 10 Tage lang auf 95° erhitzt war, schüttelte man sie mit Wasser durch, in dem in der oben beschriebenen Weise 38% d. Th. an *Phenol* nachgewiesen wurden.

Die Ätherphase hinterließ 5.5 g eines braunen Harzes, aus dem man durch Chromatographieren und Eluieren mit Petroläther 90 mg Biphenyl vom Schmp. 64–68° (Mischprobe) abtrennte. Danach eluierte man durch stufenlose Chromatographie mit Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff 57% an Tetraphenylfuran zurück und schließlich 18% des *Adduktes IX*, das nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 303–304° schmolz.

$C_{42}H_{28}O$ (548.7) Ber. C 91.94 H 5.14

Gef. C 91.77 H 5.38 Mol.-Gew. 534 (nach RAST in Campher)

¹⁸⁾ Chem. Ber. **88**, 299 [1955].

¹⁹⁾ R. E. LUTZ, C. R. BAUER, R. G. LUTZ und J. S. GILLESPIE, J. org. Chemistry **20**, 218 [1955].

C. Dehydrophenanthren aus metalliertem 9-Halogen-phenanthren

Umsetzungen mit 9-Fluor-phenanthren

9-Fluor-phenanthren wurde nach M. A. GOLDBERG, E. P. ORDAS und G. CARSCHE²⁰⁾ präpariert, aber vorteilhafter durch Filtration des in Petroläther gelösten Rohproduktes über Aluminiumoxyd gereinigt; Schmp. 51–52°.

9-Fluor-phenanthren-carbonsäure-(10): Zu 5 mMol 9-Fluor-phenanthren in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man bei –50° unter Rühren 5 mMol *Butyllithium* in 8 ccm Tetrahydrofuran und goß die nach 7 Stdn. rot gefärbte Lösung auf ein Trockeneis/Äther-Gemisch. Durch Behandlung mit Wasser und 2*n* NaOH extrahierte man 65% d. Th. an 9-Fluor-phenanthren-carbonsäure-(10), Schmp. 230,5–231,5° (aus Eisessig).

$C_{15}H_9FO_2$ (240.2) Ber. C 75.00 H 3.78 Gef. C 75.06 H 3.97

1,4-Dihydro-triphenylen-endoxyd-(1,4) (XI): Eine wie oben hergestellte Mischung von 25 mMol 9-Fluor-phenanthren und 25 mMol *Butyllithium* in insgesamt 72 ccm Tetrahydrofuran ließ man bei –50° 7 Stdn. stehen und fügte bei –60° in 4 Min. 40 ccm absol. *Furan* hinzu. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur angenommen hatte, zersetzte man sie mit Wasser und destillierte aus der organischen Phase das Solvens ab. Beim Lösen des Rückstandes in Benzol verblieben 140 mg einer unbekanntenen Verbindung, die nach Umkristallisation aus Toluol bei 257° (Zers.) schmolz.

$C_{18}H_{14}O$ (246.3) Ber. C 87.42 H 5.71

Gef. C 87.55 H 5.80 Mol.-Gew. 352 (nach RAST in Campher)

Die Benzol-Mutterlauge wurde vom Solvens befreit, der Rückstand mit Methanol digeriert, und das darin unlösliche *Dihydro-triphenylen-endoxyd* (XI) aus Ligroin (100–140°) umkristallisiert; Ausbeute an der bei 179–180° schmelzenden Verbindung 35%, bezogen auf eingesetztes Fluorphenanthren.

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.50 H 4.95 Gef. C 88.24 H 4.89

Zur Charakterisierung wurden 0.14 g XI in 10 ccm *Eisessig* unter Zusatz von zwei Tropfen konz. Salzsäure 5 Min. gekocht. Das entstandene 1-Acetoxy-triphenylen (XII) schmolz nach Umkristallisation aus Benzol bei 185–186°; Ausb. 80% d. Th.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 83.79 H 4.95

Beim Erhitzen einer Probe von XII mit Zinkstaub resultierte *Tripheynlen*, das nach Sublimation bei 12 Torr keine Schmelzpunktsdepression mit einem Vergleichspräparat zeigte.

9-Fluor-10-brom-phenanthren: Eine wie oben aus 15 mMol 9-Fluor-phenanthren mit 15 mMol *Butyllithium* in 50 ccm Tetrahydrofuran bereitete Mischung wurde nach 7 Stdn. mit 18 mMol *Brom* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran bei –70° umgesetzt. Nach der Hydrolyse bei Raumtemperatur wurde die organische Phase vom Solvens befreit und der erstarrende Rückstand auf Ton gepreßt. Umkristallisation aus Petroläther lieferte in 42-proz. Ausbeute (1.7 g) 9-Fluor-10-brom-phenanthren vom Schmp. 97–98°, das mit dem nachstehend beschriebenen Präparat ohne Depression schmolz.

Bei der unmittelbaren Halogenierung von 4 mMol 9-Fluor-phenanthren mit 4 mMol *Brom* in 10 ccm *Eisessig* erhielt man 17% 9-Fluor-10-brom-phenanthren vom Schmp. 97–98°.

$C_{14}H_8BrF$ (275.1) Ber. C 61.12 H 2.93 Br 29.05 Gef. C 61.15 H 3.00 Br 29.04

Zur Metallierung wurden 5 mMol *Fluor-brom-phenanthren* mit *Lithiumamalgam* (bereitet aus 0.1 g Lithium und 33 g Quecksilber) in 15 ccm absol. Äther 12 Stdn. geschüttelt. Nach

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 262 [1947].

Zersetzung mit Wasser wurde der unlösliche braune Niederschlag (1.4 g) abgesaugt, in Benzol aufgenommen und filtriert. Nach Verjagen des Solvens blieben bei erneuter Aufnahme in Benzol 70 mg gelbe Kristalle ungelöst, die bis 540° keinen Schmelzpunkt zeigten und wahrscheinlich mit dem S. 1699 beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch sind.

Umsetzungen mit 9-Chlor-10-brom-phenanthren²⁾

9-Chlor-10-nitro-phenanthren: Zu 50 g *9-Chlor-phenanthren*²¹⁾ in 80 ccm Eisessig und 35 ccm Acetanhydrid ließ man bei ca. 90° 15 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.45) zutropfen und erwärmte die Mischung noch 20 Min. Das beim Kühlen auf 0° abgeschiedene *9-Chlor-10-nitro-phenanthren* wurde in Benzol über Aluminiumoxyd chromatographiert und eluiert. Es schmolz nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff bei 199–200°; Ausb. 21% d. Th.

$C_{14}H_8ClNO_2$ (257.7) Ber. C 65.26 H 3.13 Gef. C 65.41 H 3.06

9-Chlor-10-brom-phenanthren: Eine innige Mischung von 3 g *9-Chlor-10-nitro-phenanthren* mit 10 g *Ammoniumbromid* wurde im Bombenrohr 6 Stdn. auf 280–290° erhitzt²²⁾. Aufnahme des Reaktionsgutes in Tetrachlorkohlenstoff, Filtration und Umkristallisation aus dem gleichen Solvens lieferte 81% d. Th. *9-Chlor-10-brom-phenanthren* vom Schmp. 165 bis 166°.

$C_{14}H_8BrCl$ (291.6) Ber. C 57.67 H 2.77 Gef. C 57.54 H 3.06

Einwirkung von Lithiumamalgam bei Anwesenheit von Furan: 1.5 g *9-Chlor-10-brom-phenanthren* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden nach Zusatz von 5 ccm absol. *Furan* mit überschüss. *Lithiumamalgam* 12 Stdn. geschüttelt. Nach Zersetzung mit Methanol wurde der nach Verjagen der Solventien verbleibende Rückstand in Äther/Wasser aufgenommen. Aus der Ätherphase isolierte man *Triphenylen*, das nach Umkristallisation aus Chloroform bei 194–194.5° schmolz (Mischprobe); Ausb. 77% d. Th.

$C_{18}H_{12}$ (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.74 H 5.16

Umsetzungen mit 9.10-Dichlor-phenanthren

1.3 g Magnesiumspäne wurden unter Stickstoff mit einigen ccm einer Lösung von 22 mMol *9.10-Dichlor-phenanthren*¹⁰⁾ in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran bedeckt und die Grignard-Reaktion durch Zugabe von einigen Tropfen Methyljodid und durch Erwärmen in Gang gebracht. Nach Zusatz von 28 mMol *Anthracen* ließ man unter Rückflußkochen im Laufe 1 Stde. die restliche Dichlorphenanthren-Lösung zutropfen. Nachdem weitere 12 Stdn. erhitzt war, zersetzte man das Reaktionsgut mit Wasser, zog das Solvens i. Vak. ab, säuerte an und nahm den Rückstand in 50 ccm Xylol auf. Zur Entfernung des überschüss. Anthracens wurde die Lösung mit 30 mMol Maleinsäure-anhydrid 30 Min. gekocht, wonach ein Anteil des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes auskristallisierte, und die Mutterlauge mit 20 ccm 2*n* NaOH zwei weitere Stdn. erhitzt. Den braunen Xylol-Rückstand schlämmte man mit 50 g neutralem Aluminiumoxyd an und chromatographierte an 700 g Aluminiumoxyd stufenlos; mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol erhielt man 3.3 g eines Substanzgemisches, das beim Digerieren mit 15 ccm Xylol 63% d. Th. *Phenanthren* vom Schmp. 95–99° hergab (Mischprobe). Das ungelöst gebliebene *2.3;4.5-Dibenzo-triptycen* (XVI) (10% d. Th. an Rohprodukt vom Schmp. 342–347°) schmolz nach Umkristallisation aus Xylol bei 349–350°.

$C_{28}H_{18}$ (354.5) Ber. C 94.88 H 5.12

Gef. C 94.70 H 5.16 Mol.-Gew. 342 (nach RAST in Perylen)

²¹⁾ J. SCHULTZ, M. A. GOLDBERG, E. P. ORDAS und G. CARSCHE, J. org. Chemistry **11**, 320 [1946].

²²⁾ Nach dem Verfahren von J. SCHMIDT und G. LADNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4402 [1904].

Zur Herstellung des Vergleichspräparates XVI wurden 13 mMol *9-Nitro-phenanthren*²³⁾ vom Schmp. 116–117° mit 28 mMol *Anthracen* unter Stickstoff 12 Std. auf 280–290° erhitzt. Das Schmelzgut wurde in Xylol mit 33 mMol Maleinsäure-anhydrid ca. 30 Min. gekocht und das Kristallisat abgetrennt. Nach 2stdg. Kochen des Niederschlages in 100 ccm 2*n* NaOH verblieben 1.8 g rohes *Dibenzo-triptycen XVI*. Bei der stufenlosen Chromatographie des xylollöslichen Rückstandes über Aluminiumoxyd mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol isolierte man weitere 250 mg XVI; Gesamtausbeute an der aus Xylol umkristallisierten Verbindung vom Schmp. 349–350° 41 %, bezogen auf Nitrophenanthren; Mischprobe. Weiteres Eluieren mit Benzol/Methylenchlorid lieferte 15% Nitrophenanthren zurück und Eluieren mit Chloroform/Äther 80 mg *Anthrachinon* vom Schmp. 278–282° (Mischprobe).

²³⁾ J. SCHMIDT und E. HEINLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1494 [1911].