

G. W. GRAY * und P. M. G. BAVIN **

Julius Schmidt's Addukt aus N_2O_5 und Phenanthren

Aus der University Hull * und der Smith Kline and French Laboratories Limited,
Welwyn Garden City **

(Eingegangen am 9. November 1962)

Für das Additionsprodukt von N_2O_5 an Phenanthren von JULIUS SCHMIDT wird die von diesem vorgeschlagene Konstitution I widerlegt und dafür IV experimentell bewiesen. Die thermische Spaltung liefert Biphenanthryl-(9.9') und nicht Diphenanthryl-(9)-äther, wie von SCHMIDT ausgesagt, die methylat-katalysierte nahezu äquimolare Mengen von Phenanthren und 9-Nitro-phenanthren.

JULIUS SCHMIDT ^{1,2)} zeigte, daß die Reaktion von Phenanthren mit nitrosen Gasen in Benzol zu zwei Produkten führt, denen — weitgehend auf Grund der Elementaranalysen — die Konstitutionen I und II zugeschrieben wurden. Die nitrosen Gase wurden erzeugt durch Pyrolyse von Bleinitrat ²⁾ oder, weniger befriedigend, durch Erhitzen von Salpetersäure mit Arsentrioxyd ¹⁾. H. WIELAND ³⁾ und möglicherweise A. MICHAEL ⁴⁾ haben die durch Formel I repräsentierte Substanz ebenfalls beschrieben; sie beansprucht Interesse, da ihre Umsetzung mit Natriummethylat einen nützlichen, aber wenig bekannten Weg zum 9-Nitro-phenanthren eröffnet ^{1,5)}.

Die Reaktionen von N_2O_5 und N_2O_4 mit ungesättigten Verbindungen wurden unlängst im einzelnen studiert, doch unterblieb eine Diskussion der Konstitutionen I und II. Für die Umsetzung von N_2O_4 mit Olefinen wurde ein homolytischer Mechanismus vorgeschlagen ⁶⁾, dagegen für sein Verhalten gegenüber Vertretern der Camphenreihe ein ionischer Chemismus mit dem Nitroniumion als aktivem Agens wahrscheinlich gemacht ^{7,8)}. Die Anwesenheit von Sauerstoff übt nachweislich ⁷⁾ einen starken Einfluß auf die Natur der Produkte aus. Bei ihren Reaktionen mit Olefinen ergeben N_2O_4 und N_2O_5 ⁹⁻¹¹⁾ ähnliche Produkte, welche Nitro-nitrite, Nitro-nitrate, Nitroolefine und Dinitroverbindungen enthalten.

Engeren Bezug zur vorliegenden Untersuchung haben bei der Umsetzung von Anthracenderivaten mit N_2O_5 erzielte Ergebnisse: 9.10-Diphenyl-anthracen ¹²⁻¹⁴⁾,

1) J. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3251 [1900].

2) J. SCHMIDT und M. STROEBEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1461 [1901].

3) H. WIELAND und F. RAHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1770 [1921].

4) A. MICHAEL und G. H. CARLSON, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1268 [1935].

5) P. M. G. BAVIN, Dissertat. Univ. London 1954.

6) H. SHECHTER, J. J. GARDIKES und A. H. PAGANO, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5420 [1959].

7) T. E. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3593 [1959].

8) T. E. STEVENS, Chem. and Ind. **1960**, 499.

9) T. E. STEVENS, J. org. Chemistry **24**, 865 [1959].

10) T. E. STEVENS, J. org. Chemistry **24**, 1137 [1959].

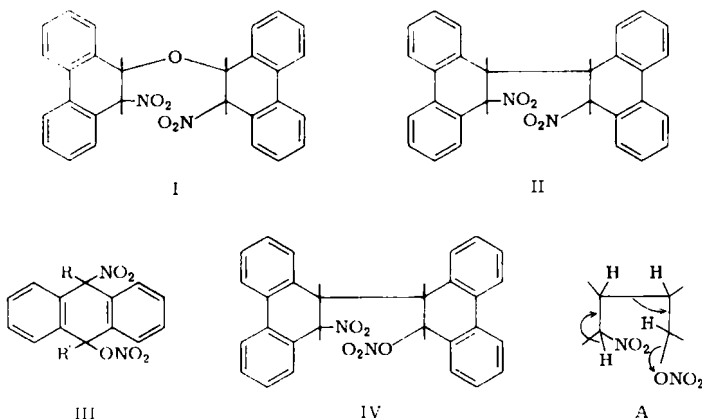
11) T. E. STEVENS und W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6008 [1957].

12) C. DUFRAISSE und J. PERRONNET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **249**, 2687 [1959].

13) J. PERRONNET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **250**, 872 [1960].

14) KHA-VANG-THANG, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 3277 [1961].

9.10-Dichlor-anthracen und 9-Chlor-10-phenyl-anthracen¹⁵⁾ addieren N_2O_5 zu den Nitro-nitraten des Typs III, deren Struktur aus den Infrarotspektren¹⁴⁻¹⁶⁾ und durch Alkohololyse zu Nitro-äthern abgeleitet wurde¹⁵⁾. Weiterhin wurde als wahrscheinlich angesehen¹⁴⁾, daß die Addukte III über freie Radikale entstehen. Nachdem es für die vorgeschlagenen Schmidtschen Konstitutionen I und II laut Vorstehendem offensichtlich keine Parallelen gibt, sahen wir uns veranlaßt, einige von SCHMIDTS Versuchen nachzuarbeiten.



Für die von SCHMIDT als „I“ vorgeschlagene Substanz konnten wir die Summenformel $C_{28}H_{20}N_2O_5$ bestätigen, ihre Instabilität und geringe Löslichkeit schlossen jedoch Molekulargewichtsbestimmungen wie Alkohololyseversuche¹⁵⁾ aus. Pyrolyse bei 160° , am besten in siedendem Chlorbenzol, lieferte Biphenanthryl-(9.9'), identisch mit einer authentischen Probe, neben nicht identifizierten Nitroverbindungen. SCHMIDT^{1,2)} hatte ohne experimentelle Belege das Pyrolyseprodukt als Di-phenanthryl-(9)-äther bezeichnet. Durch kurzes Erhitzen mit methanolischer Natrium-

Vergleichende Übersicht der charakteristischen IR-Banden in cm^{-1}

Zuordnung	KHA-VANG-THANG ^{14, 15)}	J. F. BROWN ¹⁶⁾	Beobachtet
R—NO ₂	1540	1538—1613 ($\epsilon = 500$)	1550 (s)
(R = aliphatischer Rest)	1345	1316—1390 ($\epsilon = 100$)	1362 (m)
R—N	713	Keine folgerichtige Zuordnung ϵ kann sehr klein sein.	696 (w) (?)
C—O—NO ₂	1618	1640 (S)	1622 (S)
	1294	1282 (S) oder	1282 (S)
	1260	1299 und 1264	
		855 (breiter, schwächer)	878 (m—s, breit)
		752 (m)	770 (m)
		700 (m)	696 (w) (?)

¹⁵⁾ C. DUFRAISSE, KHA-VANG-THANG und J. PIGANDY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **252**, 1705 [1961].

¹⁶⁾ F. J. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6341 [1955].

methylatlösung erhielten wir nun aus „I“ nahezu äquimolare Mengen an Phenanthren und 9-Nitro-phenanthren neben Spuren alkalilöslicher Produkte. SCHMIDT¹⁾ hatte dagegen berichtet, daß nur Spuren von Phenanthren das 9-Nitro-phenanthren begleitet hätten. Schließlich erwies sich das Infrarotspektrum als besonders signifikant. Die in der Tabelle aufgeführten Daten lassen aliphatische Nitro- und Nitratgruppierungen erkennen, dagegen keinerlei Andeutung für eine aliphatische Ätherbindung C—O—C. Diese Tatsachen fordern eine Revision der Formel I im Sinn von IV.

Da sowohl elektrophile¹⁷⁾ als auch homolytische¹⁸⁾ Substitutionsreaktionen am Phenanthren überwiegend Phenanthryl-(9)-Derivate ergeben, erscheint eine Diskussion des Bildungsmechanismus von IV verfrüht; immerhin ist die Entstehung eines Biphenanthryl-(9)-Derivats bei der Umsetzung mit nitrosen Gasen bisher ohne Vorbild.

Die ungewöhnliche methylat-katalysierte Spaltung von IV kann man nach A formulieren. Im entscheidenden Schritt entspricht sie formal einer Retro-Michael-Reaktion. Wir haben zahlreiche Versuche unternommen, SCHMIDT's zweites Produkt (Schmp. 199—200°), dem er die Konstitution II zuschrieb, zu isolieren, erhielten dabei jedoch lediglich mit wechselnder Ausbeute das Nitro-nitrat IV neben nicht umgesetztem Phenanthren und einer unreinen gelben Substanz vom unscharfen Schmp. 100—105°. Auch vielfältige Variation der Bedingungen, unter anderem Trocknen der nitrosen Gase über Phosphorpentoxyd, änderte wenig an den Ergebnissen. Das von uns verwandte Phenanthren war frei von Anthracen und Fluoren. Da zu Anfang dieses Jahrhunderts polycyclische Aromaten kaum frei von isomeren oder isomorphen Substanzen zu erhalten waren, ist eine weitere Spekulation über die Natur des als II bezeichneten Produkts gegenwärtig nicht berechtigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-Nitro-9.10.9'.10'-tetrahydro-biphenanthryl-(10.10')-9'-nitrat (IV), dargestellt nach SCHMIDT^{1,2)} kristallisierte aus wasserfreiem Aceton in farblosen Prismen vom Schmp. 155—157° (Zers. und Entwicklung brauner Gase). Schmp. beim Einbringen in den Block 150°.

$C_{28}H_{20}N_2O_5$ (464.5)	Ber. C 72.40	H 4.34	N 6.03
$C_{28}H_{20}N_2O_4$ (448.5)	Ber. C 74.99	H 4.50	N 6.25
	Gef. C 72.6, 72.8	H 4.52, 4.55	N 5.64, 5.74

Das Nitrat löste sich in kalter konz. Schwefelsäure oder Trifluoressigsäure zu tiefgrünen Lösungen. Kochende 98-proz. Ameisensäure oder ein Gemisch von Eisessig und Bromwasserstoffsäure bewirkte Zersetzung unter Entwicklung brauner Gase. Definierte Produkte wurden bei diesen Versuchen nicht isoliert.

1.16 g des Nitrats IV und 15 ccm Chlorbenzol erhitzte man unter Rückfluß; die Entwicklung brauner Gase hörte nach 5 Min. auf. Nach Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck passierte der in 150 ccm heißem Heptan gelöste Rückstand eine Säule (2×20 cm) mit aktiviertem Aluminiumoxyd. Die ersten Fraktionen erbrachten 0.19 g farblose, glänzende Platten mit Schmp. 188.0—189.5°. Die Identität mit *Biphenanthryl*-(9.9') wird unten bewiesen.

$C_{28}H_{18}$ (354.4)	Ber. C 94.88	H 5.12	Gef. C 94.4	H 5.22
------------------------	--------------	--------	-------------	--------

¹⁷⁾ P. M. G. BAVIN und M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. [London] 1956, 164.

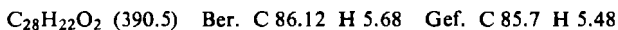
¹⁸⁾ A. L. J. BECKWITH und M. J. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 73.

Die anschließenden Fraktionen lieferten eine blaßgelbe gummiartige Masse (0.12 g), aus der durch Kristallisieren aus Hexan eine kleine Menge (0.04 g) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 113–116° erhältlich waren. Deren IR-Spektrum war zwar ähnlich, aber nicht identisch mit dem von authent. 9-Nitro-phenanthren¹⁹⁾.

Zersetzung des Nitrats IV bei 160° im Stickstoffstrom gab die gleichen Produkte in geringeren Ausbeuten.

2.2 g des *Nitrats IV* zersetzten wir mit methanol. Natriummethylatlösung, wie von SCHMIDT^{1,2)} beschrieben. 0.47 g gelbe Nadeln (Schmp. 112–114°) schieden sich ab und wurden als 9-Nitro-phenanthren erkannt (Schmp., Vergleich der IR-Spektren). Die Mutterlaugen wurden nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Methylenchlorid ausgezogen. Das extrahierte Material passierte, gelöst in Hexan, eine Säule mit aktiviertem Aluminiumoxyd. Die ersten Fraktionen ergaben 0.52 g *Phenanthren* mit Schmp. 93–96° (nach einer Umkristallisation aus Methanol 97–98°), identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Die folgenden Fraktionen enthielten 9-Nitro-phenanthren (0.14 g) vom Schmp. 112–115°, erhöht auf 114–115° nach einer Kristallisation aus Hexan. Die wäßr. Mutterlaugen erbrachten beim Ansäuern Spuren alkalilöslichen Materials und gaben eine stark positive Reaktion auf Nitrition. Der Nachweis von Nitration wurde nicht ausgeführt, weil er deshalb nichts bewiesen hätte.

Biphenanthryl-(9.9'): 1 g *Bifluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9')-dimethylester*²⁰⁾ wurde reduziert durch Extraktion aus einer Soxhlet-Hülse in siedende äther. *Lithiumaluminiumhydridlösung*. Das 9.9'-*Bis-hydroxymethyl-bifluorenyl-(9.9')* kam aus Benzol/Heptan in farblosen, glänzenden Blättchen mit Schmp. 225–226° (0.7 g).



0.4 g des *Diols* erhitzte man mit 1.5 g Phosphorpentoxyd und 25 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß. Aus Heptan 0.26 g farblose Platten mit Schmp. 186–187° (Lit.²¹⁾: 184–185°). Die Identität mit dem durch Pyrolyse von IV gewonnenen Kohlenwasserstoff erwies die Mischprobe und das IR-Spektrum.

Die *IR-Spektren* wurden mittels eines Unicam S. P. 10 Doppelstrahlspektrophotometers mit Steinsalzoptik gemessen.

Dr. ALLISON SIMKINS übersetzte uns freundlicherweise Julius Schmidt's Arbeiten. Der zweitgenannte Autor (P. M. G. B.) ist der University Hull für eine I. C. I. Fellowship (1958–1960) zu Dank verpflichtet.

¹⁹⁾ P. G. M. BAVIN und M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. [London] 1955, 4477.

²⁰⁾ P. M. G. BAVIN, Canad. J. Chem. 38, 882 [1960].

²¹⁾ W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 56, 1364 [1934].