

Maximilian Zander und Walter H. Franke

Reaktionen und Spektren von 4.5-Imino-phenanthren

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

Die Bromierung des 4.5-Imino-phenanthrens (1) führt zum 1.3.6.8-Tetrabrom-4.5-imino-phenanthren (2) und die Hydrierung von 1 mit Natrium/Amylalkohol zum 9.10-Dihydro-4.5-imino-phenanthren (8). Die Friedel-Crafts-Reaktion von 1 mit *o*-Toluoylchlorid gibt die *o*-Toluoyl-Verbindungen 4 und 5. Beide liefern bei der Elbs-Reaktion Naphtho-[2'.3':1.2]-4.5-imino-phenanthren (6), dessen Konstitution durch Abbau zum 3.4-Benz-tetraphen (7) bewiesen wird. — Das UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von 1 wird mit den Spektren von Pyren und 1-Aza-pyren verglichen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen zeigt 4.5-Imino-phenanthren (1) keine Excimer-Fluoreszenz.

Dem 4.5-Imino-phenanthren (1)¹⁾ entspricht in der Kohlenwasserstoffreihe formal das Pyren(3). Im Zusammenhang mit vergleichenden Untersuchungen über Carbazole und aromatische Kohlenwasserstoffe²⁾ interessierte uns, ob zwischen 1 und 3 chemische und spektroskopische Analogien bestehen.

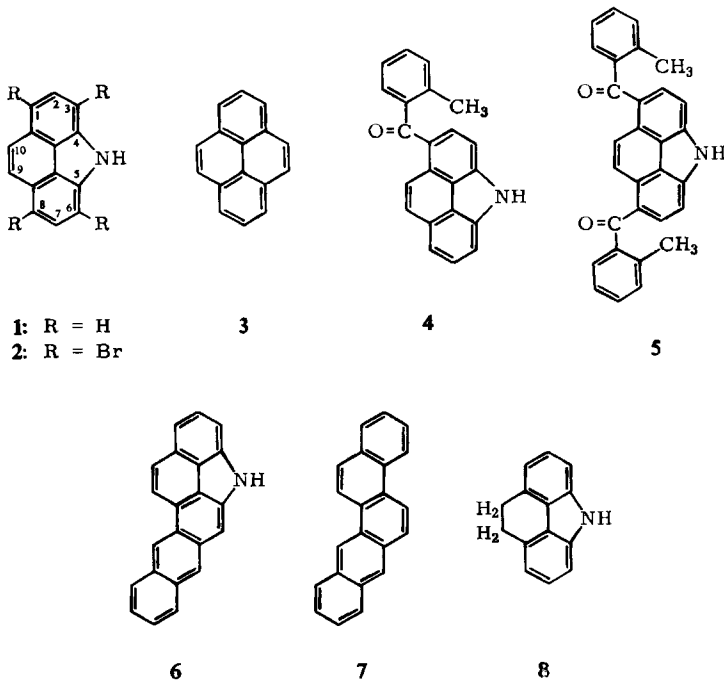
Reaktionen von 4.5-Imino-phenanthren

Die elektrophile Substitution sollte beim 4.5-Imino-phenanthren (1) bevorzugt in *o*- und *p*-Stellung zur NH-Gruppe, d. h. in den Stellungen 1, 3, 6 und 8 stattfinden. Mit 4 Moläquv. Brom in Chloroform unter Eiskühlung erhält man 58% einer Tetrabrom-Verbindung, deren IR-Spektrum (siehe Beschreibung der Versuche) γ -CH-Banden in den für Benzolringe mit isolierten aromatischen CH-Gruppen sowie für Ringe mit zwei benachbarten CH-Gruppen charakteristischen Bereichen aufweist (siehe hierzu l. c.³⁾). Die NH-Gruppe ist nicht substituiert. Damit ist die Konstitution 2 am besten vereinbar (UV-Spektrum siehe Abbild. 1). Bei zwei weiteren ebenfalls mit dem IR-Spektrum zu vereinbarenden Konstitutionen sind die 2- und 7-Stellung von 1 substituiert. Diese Formeln dürften entfallen, da Substitution in *m*-Stellung zur NH-Gruppe äußerst unwahrscheinlich ist.

1) O. Kruber und G. Grigoleit, Chem. Ber. **87**, 1895 (1954); nach Ring Index wäre 1 als 4*H*-Benzo[*d e f*]carbazol zu bezeichnen.

2) M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **96**, 699 (1963); **97**, 212 (1964); **97**, 304 (1964); M. Zander, ebenda **97**, 2695 (1964); M. Zander und W. H. Franke, ebenda **98**, 588 (1965); **98**, 2814 (1965).

3) M. P. Groenewege, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London 1956; M. Zander, Chem. Ber. **92**, 2744 (1959); Erdöl Kohle — Erdgas — Petrochem. **15**, 362 (1962); M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. **96**, 699 (1963); K. F. Lang und M. Zander, Chem. Ber. **97**, 218 (1964).



Auch bei Anwendung einer geringeren Brom-Menge wurde immer nur 2 rein erhalten. Unter Bedingungen, bei denen Carbazol 3,6-Dibrom-carbazol⁴⁾ liefert (2 Mol-äquiv. Brom, Lösungsmittel Eisessig/Acetanhydrid), gibt 1 ebenfalls 2. Das zu 2 analoge Tetrabrom-pyren erhält man erst bei 100–150° in Nitrobenzol oder Trichlorbenzol⁵⁾.

Die Friedel-Crafts-Reaktion von 4,5-Imino-phenanthren mit *o*-Toluoylchlorid liefert eine Mono- und eine Di-*o*-toluoyl-Verbindung. Letztere wird bevorzugt gebildet, und zwar auch unter Bedingungen, bei denen als Hauptprodukt die Mono-*o*-toluoyl-Verbindung entstehen sollte (1 Moläquiv. Säurechlorid, Zugabe des Säurechlorids zur Imino-phenanthren-AlCl₃-Phase, siehe hierzu 1. c.⁶⁾). Wie sich aus dem IR-Spektrum ergibt, ist die NH-Gruppe in diesen Toluoyl-Verbindungen nicht substituiert. — Beide Ketone geben bei der Elbs-Reaktion (420–430°) das gleiche Naphtho-imino-phenanthren, die Di-*o*-toluoyl-Verbindung unter Abspaltung eines Toluoyl-Restes. Der Abbau des Naphtho-imino-phenanthrens durch Zinkstaub-Zinkchlorid-Natriumchlorid-Schmelze und Dehydrierung des Reaktionsproduktes mit Kupferpulver führt unter Eliminierung der NH-Gruppe zum 3,4-Benz-tetraphen (7). Das Naphtho-imino-phenanthren hat demnach die Konstitution 6 (UV-Spektrum s. Beschreibung der Versuche). Damit dürfte der Mono-*o*-toluoyl-Verbindung die Formel 4, der Di-*o*-toluoyl-Verbindung die Formel 5 zukommen.

⁴⁾ G. List, Dtsch. Reichs-Pat. 275 833, 14. 8. 1912, C. 1914 II, 182.

⁵⁾ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 120, Academic Press, London-New York, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

⁶⁾ M. Zander und W. H. Franke, Chem. Ber. 96, 699 (1963).

In seinem Verhalten bei Friedel-Crafts-Reaktionen steht 4.5-Imino-phenanthren dem Carbazol nahe. Auch dieses wird in *p*-Stellung zur NH-Gruppe substituiert und liefert — wie **1** — auch bei Unterschluß an Säurechlorid bevorzugt Diketone^{6,7)}.

Die Hydrierung von 4.5-Imino-phenanthren mit Natrium/Amylalkohol führt zum 9.10-Dihydro-4.5-imino-phenanthren (**8**). Sein UV-Spektrum (s. Abbild. 1) entspricht vollkommen dem eines alkyl-substituierten Carbazols. Beim Pyren führt dagegen die Natrium/Amylalkohol-Hydrierung zu einem komplizierten Gemisch von hydrierten Pyrenen⁸⁾. Der hohe Doppelbindungscharakter der 9.10-Bindung des Phenanthrens ist im 4.5-Imino-phenanthren offenbar weitgehend erhalten geblieben.

Spektren von 4.5-Imino-phenanthren

Das UV-Spektrum des 4.5-Imino-phenanthrens gibt Abbild. 1 (s. auch l. c.¹⁾). Bei der Klassifizierung der Elektronenübergänge wurde angenommen, daß es sich bei der längstwelligen Bande um die *para*-Bande handelt und daß die α -Bande von dieser überdeckt ist. Jedoch bedarf diese Zuordnung weiterer Untersuchungen. Das Phos-

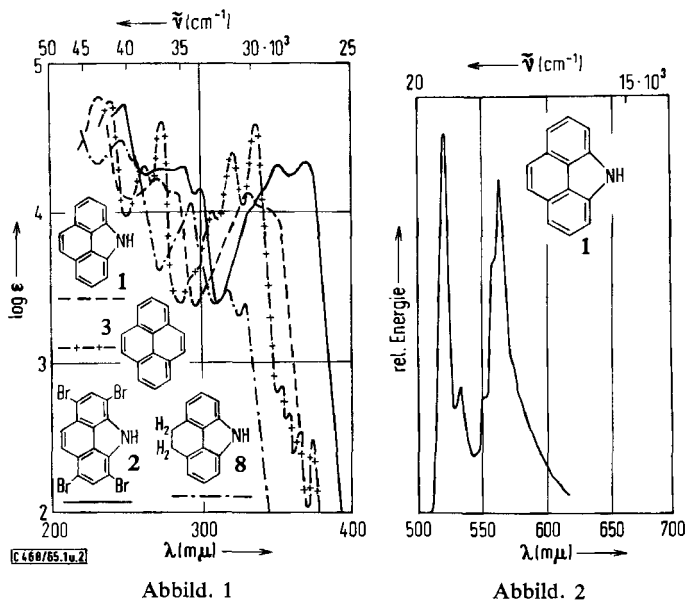


Abbildung 1. Absorptionsspektren. 4.5-Imino-phenanthren (**1**) in Äthanol (— — —): (Maxima der Banden in m μ mit $\log \epsilon$ in Klammern). *p*: 345 (4.03), 333 (4.12); β : 284 (4.14), 273 (4.24); β' : 234 (4.78). — Pyren (**3**) in Dioxan (— + — + —): α : 373 (2.50), 364 (2.56), 358 (2.66), 353 (2.85); *p*: 337 (4.61), 321 (4.40), 308 (4.02); ca. 295 (3.62); β : 274 (4.62), 263 (4.34); β' : 240 (4.76). — 1.3.6.8-Tetrabrom-4.5-imino-phenanthren (**2**) in Dioxan (— — —): *p*: 370 (4.34), 350 (4.31); β : 298 (4.14), 287 (4.30), 272 (4.30); β' : 249 (4.72). — 9.10-Dihydro-4.5-imino-phenanthren (**8**) in Äthanol (— · — · —): α : 329 (3.40), 317 (3.50); *p*: 294 (4.08); β : 256 (4.36), 246 (4.50)

Abbildung 2. Phosphoreszenzspektrum von 4.5-Imino-phenanthren (**1**) in EPA (Äthanol/Isopentan/Äther 2:5:5) bei -196°

7) S. G. P. Plant, K. M. Rogers und S. B. C. Williams, J. chem. Soc. [London] 1935, 741.

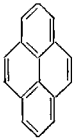
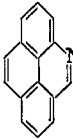
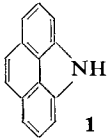
8) l. c.⁵⁾, S. 117.

phoreszenzspektrum von **1** zeigt Abbild. 2. In der Tabelle sind noch einmal die Lagen der Elektronenübergänge des 4.5-Imino-phenanthrens sowie des Pyrens und 1-Aza-pyrens zusammengestellt.

Während man erwartungsgemäß eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage der Elektronenübergänge beim Pyren und 1-Aza-pyren beobachtet, ist die Analogie zwischen Pyren (**3**) und 4.5-Imino-phenanthren (**1**) weniger ausgeprägt (siehe Abbild. 1 und Tabelle). Der Phosphoreszenzübergang von **1** liegt bei kürzeren Wellen als der von Pyren, entsprechend ist die mittlere Phosphoreszenz-Abklingdauer von **1** länger als die von **3**. Die Phosphoreszenzübergänge von Carbazolen liegen im allgemeinen kürzerwellig als die der analogen Kohlenwasserstoffe⁹⁾.

Lage der Elektronenübergänge von 4.5-Imino-phenanthren (**1**) im Vergleich zu Pyren (**3**) und 1-Aza-pyren.

Lösungsmittel: UV-Spektrum von Pyren siehe Legende zu Abbild. 1, Fluoreszenzspektrum in Benzol, Phosphoreszenzspektrum in EPA. UV-Spektrum von 1-Aza-pyren in Benzol, Fluoreszenzspektrum in Benzol, Phosphoreszenzspektrum in EPA. 4.5-Imino-phenanthren siehe Legenden zu den Abbild. 1 und 2, Fluoreszenzspektrum in Benzol

| |  |  |  |
|---------------------|---|---|---|
| | 3 | | 1 |
| α | 373 | 372 | — m μ |
| p | 337 | 348 | 345 m μ |
| β | 274 | 278 | 284 m μ |
| β' | 240 | 236 | 234 m μ |
| Fluoresz. Monomer | 372 | 372 | 360 m μ |
| Fluoresz. Dimer | 470 | 480 | — m μ |
| Phosphoresz. | 594 | 593 | 520 m μ |
| τ Phosphoresz. | 0.2 | nicht gemessen | 1.55 sec |

Pyren zeigt in konzentrierten Lösungen die an dieser Verbindung zuerst aufgefundene Erscheinung der Excimer-Fluoreszenz¹⁰⁾. Bei Heterocyclen ist Excimer-Fluoreszenz bisher nur beim 2.5-Diphenyl-oxazol beobachtet worden¹¹⁾. 1-Aza-pyren ist ein weiteres Beispiel. Zu der in verdünnten Lösungen ausschließlich zu beobachtenden Fluoreszenz des monomeren 1-Aza-pyrens, die spiegelbildlich zur längstwelligen Absorptionsbande liegt, tritt in *m*/100 Lösungen eine breite Excimer-Fluoreszenzbande bei ca. 480 m μ . In einer *m*/100 Lösung (Benzol) ist die Excimer-Fluoreszenz des Pyrens erheblich stärker als seine Monomer-Fluoreszenz. Hingegen ist beim 1-Aza-pyren bei gleicher Konzentration und Lösungsmittel die Excimer-Fluoreszenz wesentlich schwächer als die Monomer-Fluoreszenz. Dieser Unterschied im Fluoreszenzverhalten von Pyren und 1-Aza-pyren läßt sich in der von Döller¹²⁾ diskutierten Weise deuten. Beim 1-Aza-pyren ist die Intensität der längstwelligen Bande (α -Bande, ¹Lb) um eine Zehnerpotenz größer als beim Pyren. Entsprechend ist die mittlere Lebensdauer des ¹Lb-Zustandes beim 1-Aza-pyren wesentlich kürzer als beim Pyren. Hier-

⁹⁾ M. Zander, Chem. Ber. **97**, 2695 (1964).

¹⁰⁾ Th. Förster und K. Kasper, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 976 (1955); K. Kasper, Z. physik. Chem. (Frankfurt a. M.) **12**, 52 (1957); Th. Förster in: Molecular Spectroscopy, S. 121, Butterworths, London 1962.

¹¹⁾ J. B. Berlmann, J. chem. Physics **34**, 1083 (1961).

¹²⁾ E. Döller, Z. physik. Chem. NF **34**, 151 (1962).

durch büßt aber der formal verbotene Übergang vom ersten Anregungszustand des Dimeren zum Grundzustand seine Konkurrenzfähigkeit mit dem entsprechenden Übergang des Monomeren weitgehend ein.

4.5-Imino-phenanthren zeigt auch in sehr konzentrierten Lösungen ($m/10$) keine Excimer-Fluoreszenz. Von den von *Birks* und *Christophorou*¹³⁾ diskutierten Gründen für das Fehlen von Excimer-Fluoreszenz dürften hier sterische Faktoren am naheliegendsten sein.

Zusammengefaßt ergibt sich sowohl aus dem chemischen wie aus dem spektroskopischen Verhalten des 4.5-Imino-phenanthrens, daß die Übereinstimmung zwischen **1** und Pyren (**3**) nicht sehr weitgehend ist. Die Analogie zwischen beiden Verbindungen bleibt weitgehend formal.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

Die Phosphoreszenzspektren wurden bei -196° mit einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter (American Instruments Co., Inc. Silver Spring, Md. (USA)), die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur mit demselben Gerät unter Verwendung des Fluoreszenzteiles gemessen.

1.3.6.8-Tetrabrom-4.5-imino-phenanthren (2): Zu 10.0 g 4.5-Imino-phenanthren (**1**) in 300 ccm Chloroform werden unter Eiskühlung allmählich 35 g Brom in 50 ccm Chloroform gegeben. Das auskristallisierte **2** wird abgesaugt und mit Chloroform und kaltem Äther gewaschen; Ausb. 15.3 g (58%). **2** kristallisiert aus Xylol in farblosen Nadeln vom Schmp. $292-293^\circ$.

IR (KBr): 863, 859, 831, 808 (γ -CH); 3400/cm (NH).

$C_{14}H_5Br_4N$ (506.8) Ber. Br 63.07 Gef. Br 62.72

Die Umsetzung von 2.0 g **1** mit 3.4 g Brom in einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid bei Raumtemperatur führt zu 2.4 g Reaktionsprodukt, aus dem durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol 0.8 g reines **2** mit den oben angegebenen Eigenschaften erhalten werden. Aus den Mutterlaugen ließen sich unscharf schmelzende Gemische isolieren, in denen IR-spektroskopisch nichtumgesetztes **1** nachgewiesen wurde.

1-o-Toluoyl-4.5-imino-phenanthren (4) und **1.8-Di-o-toluoyl-4.5-imino-phenanthren (5)**: Zu 25 g **1** und 27 g Aluminiumchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man in der Siedehitze innerhalb von 30 Min. 20 g o-Toluoylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen und hält die Mischung anschließend noch weitere 30 Min. im Sieden. Man zersetzt mit Eis/verd. Salzsäure, saugt das ausgefallene **5** ab und kocht es zuerst zweimal mit verd. Salzsäure, dann zweimal mit Wasser, zuletzt mit Ammoniak aus; Ausb. 20 g (36%). Aus der Schwefelkohlenstoffmutterlauge fällt nach längerer Zeit **4** aus, das ebenso wie **5** aufgearbeitet wird; Ausb. 4.8 g (12%).

1-o-Toluoyl-4.5-imino-phenanthren (4) bildet aus Benzol gelbe Kristalle vom Schmp. 188 bis 190° und löst sich beim Erwärmen orangefarben in wäbr.-alkoholischer KOH, ist hingegen bei Abwesenheit von KOH unlöslich.

$C_{22}H_{15}NO$ (309.3) Ber. C 85.41 H 4.89 N 4.53 Gef. C 85.69 H 4.88 N 4.71

1.8-Di-o-toluoyl-4.5-imino-phenanthren (5) kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. $295-296^\circ$ und löst sich beim Erwärmen orangefarben in wäbr.-alkoholischer KOH, ist hingegen bei Abwesenheit von KOH unlöslich.

$C_{30}H_{21}NO_2$ (427.5) Ber. C 84.28 H 4.95 N 3.28 Gef. C 84.58 H 4.94 N 3.11

¹³⁾ J. B. Birks und L. G. Christophorou, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **277**, 571 (1964).

¹⁴⁾ Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

Naphtho-[2'.3':1.2]-4.5-imino-phenanthren (6): 18 g **5** werden unter CO₂ 50 Min. auf 420 bis 430° erhitzt. Anschließend sublimiert man das Rohprodukt (13 g) bis 300°/10⁻⁵ Torr, wobei 2.6 g Sublimat anfallen, die mit 50 ccm Benzol in der Siedehitze extrahiert werden. Der Rückstand (0.56 g rohes **6**) wird noch einige Male aus Xylol umkristallisiert. **6** bildet (aus Xylol) gelbe Platten vom Schmp. 379—380°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

UV-Absorptionsspektrum in Benzol: λ_{\max} (log ϵ) 445 (4.07), 418 (4.13), 400 (4.17), ca. 384 (3.92, Schulter), ca. 345 (4.20, Schulter), 334 (4.46), 320 (4.42), 298 m μ (4.94).

C₂₂H₁₃N (291.3) Ber. C 90.69 H 4.50 N 4.81 Gef. C 90.63 H 4.45 N 4.71

In der beschriebenen Weise erhält man auch aus **4** *Naphtho-[2'.3':1.2]-4.5-imino-phenanthren (6)* mit den oben angegebenen Eigenschaften. — Die Aufarbeitung der Elbs-Produkte von **4** und **5** gab keinen Hinweis auf die Bildung eines Dinaphtho-imino-phenanthrens.

Abbau des Naphtho-[2'.3':1.2]-4.5-imino-phenanthrens (6): 0.15 g **6** werden mit 7.5 g *Zinkchlorid*, 1.5 g *Natriumchlorid* und 0.75 g *Zinkpulver* 25 Min. auf 300° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wird in Eisessig aufgenommen, der Rückstand abgesaugt und mittels Salzsäure von Zink befreit. Das erhaltene Produkt erhitzt man mit *Kupferpulver* 45 Min. im CO₂-Strom auf 400°. Das dabei anfallende Sublimat wurde durch sein UV-Spektrum eindeutig als *3.4-Benz-tetraphen (7)* identifiziert.

9.10-Dihydro-4.5-imino-phenanthren (8): In eine siedende Lösung von 1.0 g **1** in 20 ccm *Amylalkohol* werden während 45 Min. *Natriumstücke* eingetragen. Danach kocht man mit verd. Salzsäure auf, trennt die organische Schicht ab, trocknet sie und destilliert i. Vak. zunächst den Amylalkohol, dann das gebildete **8** ab; Ausb. 0.73 g (73%). **8** kristallisiert aus Leichtbenzin in farnkrautartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 124—125°.

C₁₄H₁₁N (193.2) Ber. C 87.01 H 5.74 Gef. C 86.90 H 5.76

[468/65]