

Bernd Eistert, Rudolf Wollheim, Gerhard Fink, Hermann Minas und Lothar Klein*)

Weitere Umsetzungen von Phenanthrenchinon mit aliphatischen Diazoverbindungen**)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 4. Juli 1967)

Aus Phenanthrenchinon (1) und ätherischer Diazomethan-Lösung entsteht in Gegenwart von Lithium-Ionen anstelle des bereits bekannten Mono-Epoxids 2 das Bis-Epoxid 10, in Gegenwart von viel Methanol dagegen das ringerweiterte Epoxyketon 16, aus dem sich weitere Derivate des 2.3;4.5-Dibenzo-tropons herstellen lassen. — Für die aus 1 und Diazoäthan bzw. Diphenyldiazomethan entstehenden Verbindungen wird die Dioxol-Struktur 5 bestätigt. Diazoessigsäure-äthylester gibt mit 1 in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter 2facher Ringerweiterung 2.3-Dihydroxy-1.4-bis-äthoxycarbonyl-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (18). Die Umsetzung von 1 mit Diazoessigestern in Methanol oder Äthanol liefert, besonders gut in Gegenwart von Kupferpulver, ohne Ringerweiterung das entsprechende 9-Hydroxy-9-[alkoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-9.10-dihydro-phenanthron-(10) (21), wobei vermutlich ein aldolartiges Addukt 20 durchlaufen wird, dessen Diazogruppe in bekannter Weise durch $H-OCH_3$ bzw. $H-OC_2H_5$ substituiert wird. — Die erhaltenen Verbindungen werden durch Derivate und weitere Umwandlungen charakterisiert.

Biltz und Pätzold¹⁾ erhielten bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon (1) mit ätherischer Diazomethanlösung ein um eine CH_2 -Gruppe reicheres viskoses, nicht kristallisierendes Öl, das sie als den Methylenäther des Phenanthrenhydrochinons, d. h. als das Dioxol 5 ($R = R' = H$) ansprachen.

Schon früher hatte Alessandri²⁾ bei dieser Umsetzung neben viel Öl ein orangegelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 166° isoliert, ohne dafür eine Konstitutionsformel aufzustellen. Spätere Bearbeiter^{3,4)} konnten die Ausbeute und die Reinheit des

*) Aus den Dissertationen von R. Wollheim, Techn. Hochschule Darmstadt 1953; G. Fink, Univ. Saarbrücken 1959; H. Minas, Univ. Saarbrücken 1963, und L. Klein, Univ. Saarbrücken 1965.

***) 9. Mittel. über Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen mit Diazoalkanen; 8. Mittel.: B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. 96, 1234 (1963).

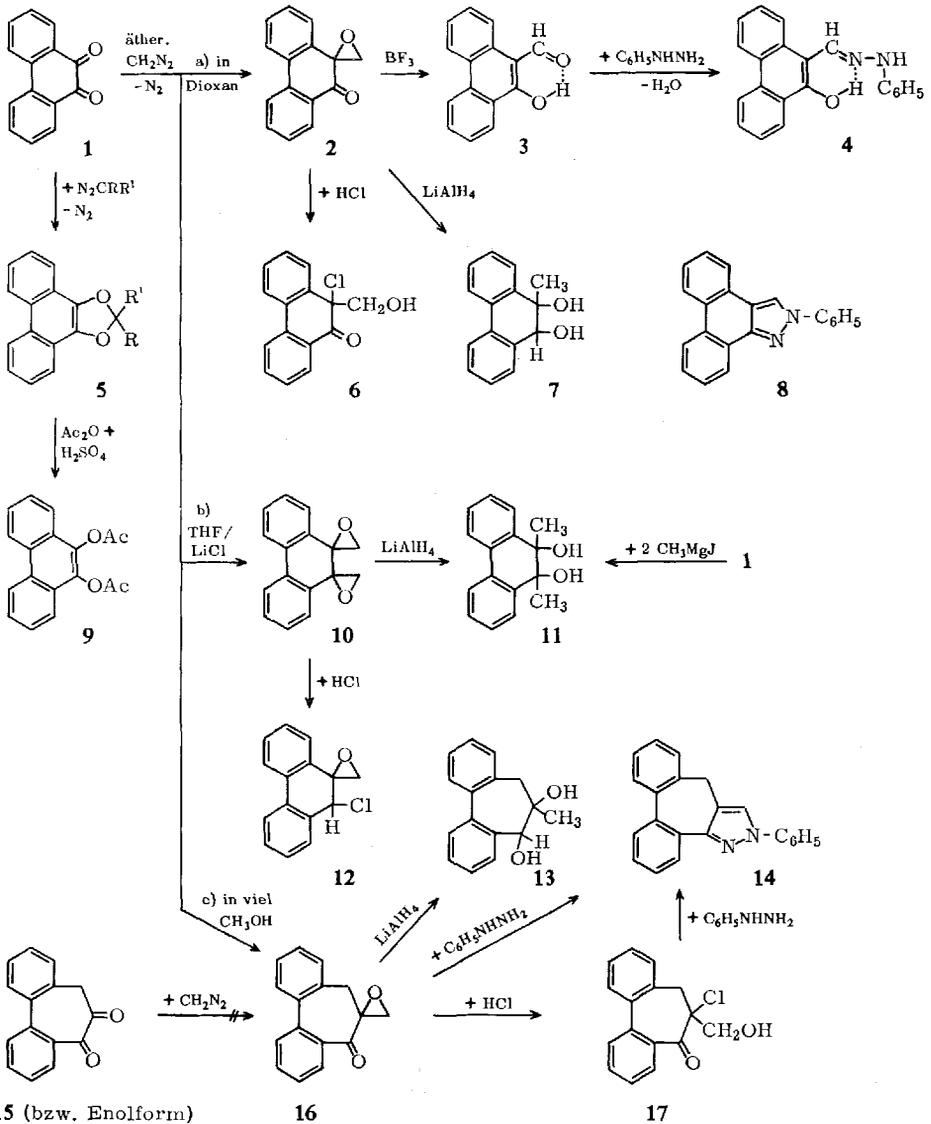
1) H. Biltz und H. Pätzold, Liebigs Ann. Chem. 433, 64 (1923), und zwar S. 71 und 83.

2) L. Alessandri, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 22, I, 517 (1913), C. A. 7, 3494 (1913).

3) F. Arndt, J. Amende und W. Ender, Mh. Chem. 59, 210 (1932).

4) B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim, Chem. Ber. 91, 2710 (1958) (1. Mittel. dieser Reihe).

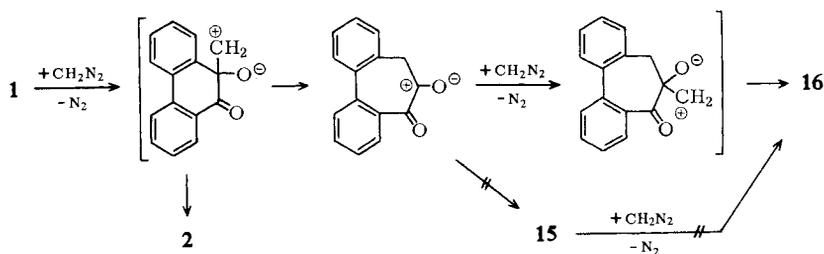
Produkts erhöhen. Man erhält es zu ca. 75% mit Schmp. 170°, wenn man zur Suspension von **1** in reinem Dioxan destillierte, ätherische Diazomethanlösung und kleine Mengen Methanol gibt⁴). Es erwies sich als das Mono-spiroepoxy-Keton **2**: Sein IR-Spektrum zeigt bei 1682/cm eine kräftige Benzoyl-CO-Bande⁴); es bildete mit HCl ein Chlorhydrin (**6**)³), ließ sich mit Lithiumalanat zum Diol **7** reduzieren und wurde durch BF₃ zum 3.4;5.6-Dibenzo-salicylaldehyd (**3**) isomerisiert⁴). **3** reagierte mit Phenylhydrazin zum Phenylhydrazon **4**; ein Pyrazolderivat **8** ließ sich bisher aus **2** oder **3** nicht erhalten.



Wenn man vor der Zugabe des Diazomethans zur Suspension von **1** in Tetrahydrofuran kleine Mengen *Lithiumchlorid* oder *-acetat*⁵⁾ und etwas Äthanol zusetzte, reagierten *beide* CO-Gruppen zum Bis-epoxid **10**. Sein IR-Spektrum enthält weder CO- noch OH-Banden; mit Lithiumalanat entstand das Diol **11**, identisch mit einem aus **1** und 2 Mol Methylmagnesiumjodid hergestellten Vergleichspräparat⁶⁾. Mit einer Lösung von HCl in absol. Äther gab **10** eine chlorhaltige Verbindung, deren Analyse jedoch nicht auf ein Bis-chlorhydrin, sondern am besten auf Formel **12** paßte, wobei also unter Abspaltung von 1 Mol. Formaldehyd das 10-Chlor-9.9¹-epoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren entstanden war.

Gab man jedoch allmählich ätherische Diazomethanlösung zur *Lösung* von **1** in *viel Methanol*, so erhielt man neben **2** mit ca. 40% Ausbeute ein mit **10** isomeres farbloses Produkt, das wir als das ringerweiterte Epoxyketon **16** ansprechen⁷⁾. Sein IR-Spektrum enthält eine starke Benzoyl-CO-Bande bei 1685/cm, aber keine OH-Bande. Es gab weder eine Farbreaktion mit FeCl₃ noch entfärbte es die Lösung von Brom in Eisessig; mit HCl in Chloroform/Äther entstand ein Chlorhydrin **17**, mit Benzoylchlorid/Pyridin dessen Benzoylderivat; Lithiumalanat reduzierte **16** zum Glykol **13**, und mit Phenylhydrazin gaben **16** und **17** das gleiche Pyrazolderivat **14**.

Das ringerweiterte Epoxyketon **16** scheint sich direkt aus dem Chinon **1** durch zweimaligen Angriff von je einem Molekül Diazomethan am gleichen C-Atom zu bilden, ohne daß die Stufe des ringerweiterten α -Diketons **15** (= Dibenzotropolon) durchlaufen wird:



Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das auf anderem Wege⁸⁾ zugängliche 4.5:6.7-Dibenzo-tropolon (**15**) erhielten wir nämlich unter den verschiedensten Bedingungen ölige Reaktionsprodukte, in denen sich dünnschichtchromatographisch kein **16**, sondern nur kleine Mengen des Enolmethyläthers von **15** nachweisen ließen⁹⁾.

Bei der Umsetzung von **1** mit *Diphenyldiazomethan* entsteht unter den verschiedensten Bedingungen das Dioxol **5** ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)¹⁰⁾, das wir auch aus Benzophenondichlorid (Dichlor-diphenyl-methan) und Phenanthrenhydrochinon synthetisieren

5) Zur katalytischen Wirkung von Lithium-Salzen auf die Epoxid-Bildung aus Ketonen und Diazomethan s. *H. Meerwein* und *W. Burneleit*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 1840 (1928), und zwar S. 1843 und 1846.

6) *Th. Zincke* und *W. Trop*, *Liebigs Ann. Chem.* **362**, 242 (1908).

7) Ein mitunter in kleinen Mengen isoliertes gelbes „Nebenprodukt“ vom Schmp. ca. 123° (l. c.⁴⁾, und zwar S. 2714) erwies sich dünnschichtchromatographisch als Gemisch aus **2** und **16**.

8) *B. Eistert* und *H. Minas*, *Chem. Ber.* **97**, 2479 (1964).

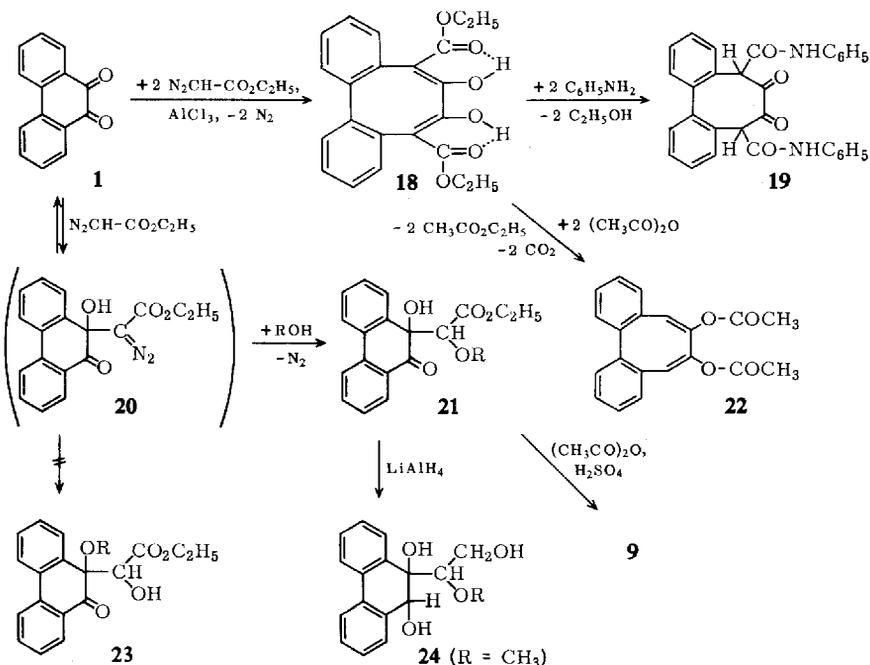
9) *H. Minas*, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1963, S. 57ff.

10) *A. Schönberg* und *A. Mustafa*, *J. chem. Soc. [London]* **1946**, 746.

konnten¹¹⁾. Aus **1** und *Phenyl diazomethan* erhält man das entsprechende Dioxol **5** ($R = H$, $R' = C_6H_5$)¹⁰⁾, das wir jedoch nicht aus ω,ω -Dichlor-toluol oder Benzaldehyd-diäthylacetal synthetisieren konnten.

Eingehender haben wir das aus **1** und *Diazoäthan* entstehende farblose Produkt untersucht, da wir es zunächst für ein Analoges des Epoxids **2** hielten; es erwies sich jedoch als das Dioxol **5** ($R = H$, $R' = CH_3$)¹²⁾. Im Gegensatz zu **2** bildete es mit HCl kein Chlorhydrin, reagierte weder mit Benzoylchlorid/Pyridin noch mit Lithiumalanat und erlitt mit BF_3 keine Umlagerung. Die im IR-Spektrum auftretende mittelstarke Bande bei 1666/cm entspricht also hier wie bei anderen Dioxolen¹³⁾ einer C=C- (und keiner C-O-)Schwingung.

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure bildete das Dioxol unter Abspaltung von Acetaldehyd das bereits bekannte¹⁴⁾ 9,10-Diacetoxy-phenanthren (**9**); der Acetaldehyd wurde mit Dimedon nachgewiesen¹⁵⁾.



Mit *Diazoessigsäure-äthylester* reagierte **1** in OH-gruppenfreien Solventien und in Abwesenheit von Katalysatoren nicht.

¹¹⁾ Vgl. L. F. Fieser und J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1479 (1935), wo auf S. 1480 die Umsetzung eines *o*-Hydrochinons mit Benzophenondichlorid zu einem „Methylenäther“ erwähnt ist.

¹²⁾ A. Schönberg, A. Mustafa, W. J. Awad und J. M. Mousso, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2273 (1954); s. a. unten im Versuchsteil.

¹³⁾ A. Schönberg und G. Schütz, Chem. Ber. **95**, 2386 (1962).

¹⁴⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **167**, 149 (1873).

¹⁵⁾ H. Roth und E. Heuser in Methoden der organ. Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. II, S. 456, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

Bei portionsweiser Zugabe von Diazoessigester zur Lösung von **1** und Aluminiumchlorid in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde in mäßiger Ausbeute ein farbloses Produkt erhalten, das um zwei Äthoxycarbonylmethylen-Gruppen reicher war als **1**. Wir nehmen an, daß sich die beiden Äthoxycarbonylmethylen-Gruppen jeweils zwischen eine der CO-Gruppen und den aromatischen Rest eingeschoben haben¹⁶⁾ und formulieren das Produkt als *2.3-Dihydroxy-1.4-bis-äthoxycarbonyl-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (18)*.

Das IR-Spektrum von **18** zeigt breite OH-Absorption mit Schwerpunkt bei ca. 3450/cm, die aliphatischen CH-Banden der Äthylgruppen bei ca. 3030 und eine starke chelatisierte Estercarbonyl-Bande bei 1662/cm. Mit methanol. FeCl₃-Lösung erfolgt sofort intensive Blauviolett-Färbung.

Versuche, **18** sauer oder alkalisch zu verseifen, führten zu keinem brauchbaren Resultat; beim Einleiten von NH₃-Gas in die äthanolische Lösung blieb **18** unverändert. Dagegen bildete es beim Erhitzen mit *Anilin* unter Äthanol-Abspaltung das Di-anilid **19**, das, wie manche andere β -Ketocarbonsäureanilide¹⁷⁾, nicht als Enolchelate vorliegt: Sein IR-Spektrum zeigt eine kräftige α -Diketon-CO-Bande bei 1718/cm, eine Amid-CO-Bande bei 1656/cm, eine scharfe Amid-NH-Bande bei 3356/cm und eine aliphatische CH-Bande bei 3058/cm. Dementsprechend gab **19** mit methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion.

Mit Diazomethan erhielt man aus **18** den Dimethyl-, mit Diazoäthan den Diäthyläther. Im Gegensatz zum Ester **18** ließen sich die Dialkyläther von **18** glatt durch 5*n* methanolische Kaliumhydroxidlösung verseifen; nach dem Ansäuern erhielt man die 2.3-Dialkoxy-1.4-dicarbonsäuren, die sich mit Diazomethan bzw. -äthan wieder in ihre Ester umwandeln ließen.

Mit *p*-Nitro-benzoylchlorid/Pyridin bildete **18** das Bis-*[p*-nitro-benzoyl]-Derivat. Beim Kochen von **18** mit Acetanhydrid unter Zusatz kleiner Mengen Natriumacetat oder konz. Schwefelsäure erfolgte nicht nur Diacetylierung, sondern zugleich Umesterung (zu Essigsäure-äthylester) und Decarboxylierung der dabei gebildeten 1.4-Dicarbonsäure; die Analysen des Reaktionsprodukts stimmten leidlich gut auf das *2.3-Diacetoxy-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (22)*.

Ganz anders verlief die Umsetzung von **1** mit Diazoessigester in siedendem Methanol. Man erhielt, besonders in Gegenwart von Kupferpulver, in hoher Ausbeute ein farbloses Produkt, das außer einer Äthoxycarbonylmethylen-Gruppe noch 1 Mol. Methanol aufgenommen hatte. Letzteres ließ sich auch bei 150° i. Vak. nicht entfernen. Ein analoges Produkt, das Äthanol statt Methanol enthielt, entstand, wenn auch in schlechterer Ausbeute, bei Verwendung von Äthanol. Höhere Alkohole gaben keine definierten Produkte.

Die (weitgehend übereinstimmenden) IR-Spektren der beiden neuen Verbindungen zeigen eine nicht-chelatisierte Ester-CO-Gruppe bei 1751/cm, eine Keto-CO-Bande bei 1706/cm und eine scharfe OH-Bande bei 3460/cm, so daß die Formeln **21** und **23**

¹⁶⁾ Vgl. die Umsetzung von Benzil mit 2 Moll. Phenyl Diazomethan zum 1.1.4.4-Tetraphenylbutandion-(2.3), *A. Schönberg* und *G. Schütz*, Chem. Ber. **95**, 2391 (1962).

¹⁷⁾ *B. Eistert, D. Greiber* und *J. Caspari*, Liebigs Ann. Chem. **659**, 64 (1962), und zwar S. 72; *B. Eistert* und *G. Heck*, ebenda **681**, 123 (1965), und zwar S. 129.

zur Wahl standen ($R = \text{CH}_3$ bzw. C_2H_5). Eine Entscheidung zugunsten von **21** gestattete das in Dimethylsulfoxid aufgenommene NMR-Spektrum¹⁸⁾.

Man sieht als getrennte Signale bei 5.78τ das Singulett eines $\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}$ -Protons und bei 3.90τ das Singulett eines OH-Protons. Für die Formel **23**, bei der die HC- und die HO-Gruppe unmittelbar miteinander verknüpft sind, wäre Spin-Spin-Koppelung zu erwarten gewesen. Da diese, auch bei Zusatz von Natriumcarbonat, nicht auftrat, kommt nur die Formel **21** in Betracht.

Verbindungen vom Typus **21** können sich über ein aus **1** und Diazoessigester entstehendes aldolartiges Additionsprodukt **20**¹⁹⁾ durch Alkoholyse der Diazo-Gruppe²⁰⁾ bilden.

Versuche, **21** unmittelbar durch Aldol-Addition von Methoxyessigsäure-äthylester an **1** herzustellen, blieben bisher ohne Erfolg.

21 gab keine Farbreaktion mit FeCl_3 , reagierte nicht mit Benzoylchlorid/Pyridin und war gegen konz. Salzsäure bei Raumtemperatur beständig; beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr entstanden amorphe schwarze Massen. In $2n$ NaOH löste sich **21** in der Wärme allmählich; aus der braunen Lösung schied sich mit Essigsäure kein Niederschlag, mit Salzsäure ein braunes Harz aus.

Lithiumalanat reduzierte **21** zum Triol **24**, wobei also auch die Estergruppe reduziert wurde. Auch mit Natriumborant entstand unerwartet das Triol **24**. Die Umsetzung des letzteren mit Perjodsäure oder Blei(IV)-acetat lieferte Öle, die wir vorerst nicht weiter untersuchten.

Kochen von **21** mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ergab *9.10-Diacetoxy-phenanthren* (**9**).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, für Sachbeihilfen sowie den Werken der Chemischen Industrie für Chemikalien-Spenden.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 4-Gerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden teils vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, Bonn, teils in unserem Analytischen Laboratorium (Dr. W. Walisch) ausgeführt.

Das *Phenanthrenchinon* (**1**) wurde aus technischen, ca. 80proz. Produkten über die „Bisulfitverbindung“ gereinigt²¹⁾, wobei letztere jedoch mit ca. 50proz. Schwefelsäure zersetzt wurde; das gut ausgewaschene Chinon wurde schließlich aus Methanol umkristallisiert und getrocknet.

9.91;10.101-Diepoxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (**10**): 20.8 g (0.1 Mol) *Phenanthrenchinon* (**1**) wurden in der Lösung von 0.9 g (0.02 Mol) wasserfreiem *Lithiumchlorid* in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran und 5 ccm Äthanol suspendiert. Dazu tropfte man unter

¹⁸⁾ Für die Aufnahme und Diskussion des NMR-Spektrums danken wir Herrn Dr. H. Dürr. Die Messung wurde mit einem Varian A 60-Gerät ausgeführt, das uns von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

¹⁹⁾ Vgl. die Addition von Diazoessigester an 3.4.5-Triphenyl-cyclopenten-(4)-dion-(1.2), B. Eistert und E. A. Hackmann, Liebigs Ann. Chem. **657**, 120 (1962); über eine Reihe weiterer, in unserem Institut gefundener Beispiele soll gesondert berichtet werden.

²⁰⁾ P. Yates, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5376 (1952).

²¹⁾ R. P. Linstead und P. Levine, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2023 (1942).

Rühren und Eiskühlung die aus 150 g reinem Nitrosomethylharnstoff und 1500 ccm Äther in üblicher Weise bereitete *Diazomethan*-Lösung, wobei sich das Gemisch unter N_2 -Entwicklung grün färbte. Nach vollständiger Zugabe rührte man weitere 12 Stdn. bei Raumtemp., filtrierte durch ein Faltenfilter und dampfte das Filtrat bei vermindertem Druck ein. Aus dem Rückstand entfernte man das Lithiumchlorid durch mehrmaliges Schütteln mit heißem Wasser und erhitzte dann mit soviel Äthanol zum Sieden, daß beim Erkalten kein Öl mehr ausfiel. Nach 24 Stdn. hatten sich fast farblose Kristalle vom Schmp. 103° ausgeschieden. Ausb. 8.6 g (36%).

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.3 H 5.12 Gef. C 81.0 H 5.12

9.10-Dihydroxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren (11): Zur Suspension von 1.6 g (0.04 Mol) *Lithiumalanat* in 100 ccm absol. Äther gab man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 4.0 g **10**, kochte 3 Stdn. unter Rückfluß und zersetzte dann mit Eis und verd. Salzsäure. Man trennte die Schichten, ätherte die wäbr. Schicht aus, trocknete die vereinigten Ätherphasen über Natriumsulfat, dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus Benzol/Petroläther um. Ausb. ca. 80%. Große, farblose Prismen vom Schmp. 167° (Lit.⁶⁾; 164°), die mit einem nach l. c.⁶⁾ aus **1** und überschüss. Methylmagnesiumjodid hergestellten, gleichfalls bei 167° schmelzenden Präparat keine Depression gaben.

Umsetzung von 10 mit Chlorwasserstoff: In die Lösung von ca. 3.0 g trockenem *HCl*-Gas in 100 ccm absol. Äther trug man 2.0 g **10** ein und ließ in verschlossenem Gefäß 7 Tage im Kühlschrank stehen. Nach Eindampfen i. Vak. lieferte der Rückstand aus Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 209° , deren Analyse am besten auf das *10-Chlor-9.9'-epoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren (12)* stimmt. Ausb. ca. 50%.

$C_{15}H_{11}ClO$ (242.7) Ber. C 74.2 H 4.57 Cl 14.6 Gef. C 74.9 H 4.46 Cl 14.7

2.2'-Epoxy-2-methyl-4.5;6.7-dibenzo-cycloheptadien-(4.6)-on-(1) (16): 3.0 g **1** löste man in 100 ccm warmem Methanol, kühlte unter Rühren auf 0° , wobei z. T. wieder etwas **1** ausfiel, und fügte 150 ccm reine äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 12 g Nitrosomethylharnstoff) zu, wobei sich unter lebhafter N_2 -Entwicklung alles löste. Nach 2 Stdn. wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Dabei fielen zunächst farblose, rechteckige Prismen von **16** aus (Schmp. $141-145^\circ$), die man isolierte. Bei weiterem Abkühlen im Eisschrank erhielt man ein Gemisch der gleichen farblosen Prismen mit gelben Nadelchen von **2** (Schmp. 170°), das mechanisch getrennt werden konnte. Die durchschnittliche Gesamtausbeute an **16** betrug 40%; IR (in KBr): $\nu_{CO} 1685/cm$, keine OH-Bande.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.3 H 5.12 Gef. C 81.4 H 5.02

Die farblosen Kristalle gaben mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung keine Farbreaktion und entfärbten verd. Bromlösung (in Eisessig) nicht. Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in Äthanol unter Zusatz von etwas Piperidin entstand ein nicht kristallisierendes Harz.

2-Chlor-2-hydroxymethyl-4.5;6.7-dibenzo-cycloheptadien-(4.6)-on-(1) (17): Zur Lösung von 0.5 g **16** in 5 ccm Chloroform gab man 30 ccm gesätt. äther. *HCl*-Lösung und ließ in verschlossenem Gefäß 2 Tage im Eisschrank stehen. Nach Eindampfen i. Vak. aus Methanol 0.37 g farblose Kristalle, Schmp. $129-130^\circ$. IR (in KBr): $\nu_{CO} 1710$ (α -Chlorketon!), $\nu_{OH} 3475/cm$.

$C_{16}H_{13}ClO_2$ (272.7) Ber. C 70.5 H 4.81 Cl 13.0 Gef. C 70.5 H 4.87 Cl 13.2

2-Chlor-2-benzoyloxymethyl-4.5;6.7-dibenzo-cycloheptadien-(4.6)-on-(1) (Benzoylderivat von 17): Man trug unter Kühlen und Rühren in 2 ccm absol. *Pyridin* 0.4 g **16** und tropfenweise 0.28 g *Benzoylchlorid* ein, erhitzte die rot gewordene Lösung 3 Min. zum Sieden, wobei die Farbe verblaßte, und befreite die abgekühlte Lösung im Exsikkator über konz.

Schwefelsäure vom Pyridin. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Äthanol. Aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 141–143°, die mit **16** eine Schmp.-Depression von ca. 20° gaben.

$C_{23}H_{17}ClO_3$ (376.8) Ber. C 73.3 H 4.55 Cl 9.4 Gef. C 73.0 H 4.22 Cl 9.7

1,2-Dihydroxy-2-methyl-4,5;6,7-dibenzo-cycloheptadien-(4,6) (**13**): Aus **16** in absol. Äther mit Lithiumalanat, wie oben bei **11** beschrieben. Längliche farblose Prismen vom Schmp. 123–124° (aus verd. Äthanol).

$C_{16}H_{16}O_2$ (240.3) Ber. C 80.0 H 6.71 Gef. C 80.0 H 6.73

Pyrazolderivat 14: Zur Lösung von 0.1 g **16** in 3 ccm Eisessig gab man 0.3 ccm *Phenylhydrazin*, erhitze kurz zum Sieden und versetzte nach Erkalten mit etwas Wasser. Die ausfallenden gelblichen Kristalle wurden aus Äthanol/Kohle umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 172°, Ausb. ca. 60%.

Aus **17** und Phenylhydrazin in Eisessig entstand das gleiche Produkt, Schmp. und Misch-Schmp. 172°.

$C_{22}H_{16}N_2$ (308.4) Ber. C 85.7 H 5.23 N 9.1 Gef. C 85.8 H 5.26 N 9.2

2,2-Diphenyl-phenanthro[9,10-d]-1,3-dioxol (**5**, R = R' = C₆H₅): 2.50 g *Phenanthrenhydrochinon*²²⁾ und 2.82 g *Dichlor-diphenyl-methan* wurden in 50 ccm trockenem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Das zunächst braun gewordene Reaktionsgemisch wurde unter HCl-Entwicklung allmählich dunkel. Man rührte über Nacht, filtrierte und entfernte HCl-Reste durch Schütteln mit Kaliumhydroxid-Plätzchen. Beim Eindampfen der gelb gewordenen benzolischen Lösung hinterblieben 2.6 g eines rotbraunen Öles, das beim Verreiben mit Äthanol zu gelben Kristallen erstarrte. Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 167°, die mit dem aus **1** und Diphenyldiazomethan erhaltenen Produkt¹⁰⁾ keine Schmp.-Depression ergaben; auch die IR-Spektren stimmten überein²³⁾.

2-Methyl-phenanthro[9,10-d]-1,3-dioxol (**5**, R = H, R' = CH₃): 10,0 g **1** wurden mit einer aus 30 g Nitrosoäthylharnstoff, 400 ccm Äther und 60 ccm 45proz. Kalilauge in üblicher Weise bereitetem, ca. 0.08 m *Diazoäthan*-Lösung unter Rühren übergossen. Nachdem sich unter N₂-Entwicklung alles gelöst hatte, ließ man noch 1 Stde. stehen, filtrierte dann und dampfte unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde 3mal aus Äthanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 7.0 g farblose Nadeln vom Schmp. 67° (Lit.¹²⁾: 65°).

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.3 H 5.12 Gef. C 81.3 H 5.25

Versuche zur Synthese des gleichen Produkts aus Phenanthrenhydrochinon und 1,1-Dibrom-äthan unter den verschiedensten Bedingungen, auch unter Zusatz von Triäthylamin, oder durch Umacetalisieren mit Acetaldehyd-diäthylacetal in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure schlugen fehl.

Abbau zum 9,10-Diacetoxy-phenanthren (**9**): 1.0 g *Dioxol 5* (R = H, R' = CH₃) wurden in 10 ccm *Acetanhydrid* nach Zugabe einiger Tropfen konz. *Schwefelsäure* zum Sieden erhitzt (Rot → Grün). Nach dem Abkühlen fügte man vorsichtig unter Rühren Wasser hinzu, wobei sich farblose Kristalle ausschieden. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat¹⁴⁾ 201–202°.

Die Mutterlauge, die nach *Acetaldehyd* roch, wurde mit Natriumacetat auf pH 4.6 gebracht und in der Wärme mit einer wäbr. *Dimedon*-Lösung versetzt. Nach 30 Min. Stehenlassen ohne weiteres Erwärmen hatten sich Kristalle von „*1,1-Bis-dimedonyl-äthan*“⁴⁾ ausgeschieden¹⁵⁾. Schmp. und Misch-Schmp. 140–141°.

²²⁾ St. Goldschmidt, A. Vogt und M. A. Bredig, Liebigs Ann. Chem. **445**, 123 (1925).

²³⁾ Wir danken Herrn Dr. H. Schwall für die Wiederholung des bereits in Chem. Ber. **95**, 2389 (1962), Fußnote^{8b)}, erwähnten Versuchs.

2.3-Dihydroxy-1.4-bis-äthoxycarbonyl-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (**18**): In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 5.0 g **1**, 50 ccm reines, wasserfreies Tetrahydrofuran und 2 g wasserfreies *Aluminiumchlorid* zum Sieden erhitzt. Man ließ allmählich die Lösung von 5.5 g *Diazoessigester* in 50 ccm Tetrahydrofuran zutropfen, wobei die Lösung sich dunkelbraun färbte. Nach 12 Stdn. wurde i. Vak. eingengt und der Rest mit 100 ccm 18proz. Salzsäure kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene dunkelbraune Harz abgetrennt und aus Tetrahydrofuran unter Kohlezusatz mehrmals umkristallisiert: 1.5 g (15%) farblose Kristalle vom Schmp. 226°, die mit methanol. FeCl₃-Lösung intensive blauviolette Farbreaktion gaben.

C₂₂H₂₀O₆ (380.4) Ber. C 69.5 H 5.29 Gef. C 69.9 H 5.26

Arbeitete man statt beim Siedepunkt unter Eis/NaCl-Kühlung, so erhielt man zwar von vornherein ein reineres Produkt, aber in geringerer Ausb. Auch sonstige Änderungen der Reaktionsbedingungen (Temp., Mengenverhältnis, Zeit, Reihenfolge der Zugabe der Komponenten) gaben keine höheren Ausbeuten.

Bis-[p-nitro-benzoyl]-Derivat von 18: Zur Lösung von 0.5 g **18** in 10 ccm absol. *Pyridin* gab man 0.5 g *p-Nitro-benzoylchlorid* und ließ 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Dann versetzte man mit 10 ccm Wasser, saugte ab, wusch mit verd. Natriumcarbonatlösung und mit Wasser; aus Äthanol/Kohle farblose Kristalle, Schmp. 191°, Ausb. ca. 0.7 g.

C₃₆H₂₆N₂O₁₂ (678.5) Ber. C 63.7 H 3.68 N 4.1 Gef. C 63.6 H 3.85 N 4.2

Umsetzung von 18 mit Acetanhydrid: 1.0 g **18** wurden mit 25 ccm *Acetanhydrid* und kleinen Mengen wasserfreiem *Natriumacetat* oder einigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man vorsichtig mit Wasser und kristallisierte den Niederschlag aus Äthanol/Kohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. 122°, vermutlich 2.3-Diacetoxy-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (**22**). Ausb. 0.8 g.

C₂₀H₁₆O₄ (320.4) Ber. C 75.0 H 5.03 Gef. C 76.0 H 5.03

2.3-Dioxo-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctadien-(5.7)-dicarbonsäure-(1.4)-dianilid (**19**): 0.5 g **18** wurden mit 10 ccm frisch dest. *Anilin* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten rührte man in überschüss. verd. Salzsäure, um das überschüss. *Anilin* heraus zu lösen. Aus verd. Äthanol/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 270°, die mit methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion gaben. Ausb. 0.35 g.

C₃₀H₂₂N₂O₄ (474.5) Ber. C 75.9 H 4.67 N 5.9 Gef. C 75.5 H 4.66 N 5.8

2.3-Dimethoxy-1.4-bis-äthoxycarbonyl-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (Dimethyläther von **18**): 1.0 g **18** wurden mit 100 ccm in üblicher Weise hergestellter äther. *Diazomethan*-Lösung übergossen. Unter schwacher N₂-Entwicklung ging der Bodenkörper binnen 3 Tagen in Lösung. Nach Eindampfen i. Vak. aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 110°, die mit FeCl₃ keine Farbreaktion gaben. Ausb. 0.9 g.

C₂₄H₂₄O₆ (408.5) Ber. C 70.6 H 5.92 Gef. C 70.7 H 5.94

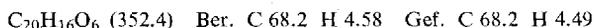
2.3-Diäthoxy-1.4-bis-äthoxycarbonyl-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen (Diäthyläther von **18**): Wie vorstehend, aber mit *Diazoäthan*. Farblose Kristalle vom Schmp. 98° (aus Äthanol).

C₂₆H₂₈O₆ (436.5) Ber. C 71.5 H 6.47 Gef. C 71.4 H 6.48

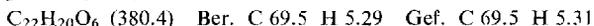
2.3-Dimethoxy-5.6;7.8-dibenzo-cyclooctatetraen-dicarbonsäure-(1.4): 1.0 g des obigen *Dimethyläthers von 18* wurden mit 5n methanolischer *KOH*-Lösung 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Ausfällen mit verd. Salzsäure aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 254° (Zers.), die auch nach Trocknen über Calciumchlorid im Exsikkator noch 1 Mol. Kristallmethanol enthielten (Ausb. 0.5 g).

C₂₀H₁₆O₆·CH₃OH (384.4) Ber. C 65.6 H 5.34 Gef. C 65.4 H 5.23

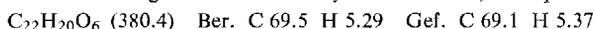
Erst in der Vakuum-Pistole bei 150° entwich das Kristall-Methanol:



In analoger Weise wurde aus dem Diäthyläther von **18** die 2,3-Diäthoxy-5,6;7,8-dibenzo-cyclooctatetraen-dicarbonsäure-(1,4) erhalten, die keinen Kristallalkohol enthielt. Farblose Kristalle, Schmp. 254° (Zers.).

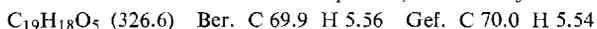


Durch Umsetzen der 2,3-Dimethoxy-5,6;7,8-dibenzo-cyclooctatetraen-dicarbonsäure-(1,4) mit äther. Diazomethan-Lösung wurde ihr Dimethylester erhalten, Schmp. 205°.

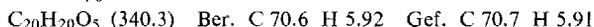


Mit äther. Diazoäthan-Lösung entstand ihr bereits oben beschriebener Diäthylester; Schmp. und Misch-Schmp. 110°. Ferner erhielt man aus der 2,3-Diäthoxy-5,6;7,8-dibenzo-cyclooctatetraen-dicarbonsäure-(1,4) mit Diazoäthan den bereits oben beschriebenen Diäthylester, Schmp. und Misch-Schmp. 98°.

9-Hydroxy-9-[methoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-9,10-dihydro-phenanthron-(10) (**21**, R = CH₃): In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben gab man 10 g **1**, 130 ccm Methanol und 0.5 g Kupferpulver, erhitze zum Sieden und ließ allmählich die Lösung von 12 g Diazoessigester in 70 ccm Methanol zutropfen. Als die sofort einsetzende N₂-Entwicklung beendet war, erhitze man noch 1 Stde. und filtrierte dann heiß. Die beim Abkühlen ausfallenden braunen Massen (11 g) wurden aus Methanol/Kohle umkristallisiert. Fast farblose Kristalle vom Schmp. 151°, ohne FeCl₃-Farbreaktion.

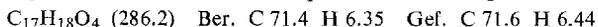


In analoger Weise erhielt man bei Verwendung von Äthanol statt Methanol eine langsam kristallisierende Masse, die aus Äthanol/Kohle harte, glasklare Kristalle von 9-Hydroxy-9-[äthoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-9,10-dihydro-phenanthron-(10) (**21**, R = C₂H₅) vom Schmp. 103° gab. Ausb. ca. 25%.



Umsetzung von **21** (R = CH₃ oder C₂H₅) mit Acetanhydrid: 2.0 g **21** (R = CH₃ oder C₂H₅) wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann goß man auf Eiswasser und neutralisierte durch Einrühren von festem Natriumhydrogencarbonat. Der Niederschlag von 9,10-Diacetoxy-phenanthren (**9**) wurde aus Äthanol/Kohle umkristallisiert. Schmp. 202–203°. Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat¹⁴⁾ ohne Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

9,10-Dihydroxy-9-[2-hydroxy-1-methoxy-äthyl]-9,10-dihydro-phenanthren (**24**): Zur Suspension von 5.0 g (13 mMol) **21** (R = CH₃) in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man unter Rühren und Kühlen allmählich 0.8 g (20 mMol) Lithiumalanat, wobei sich unter Wärmeentwicklung alles löste. Man erhitze die gelbgrüne Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß, goß dann auf eisverd. Schwefelsäure, dampfte i. Vak. ein, nahm das hinterbleibende braune Öl mit Äther auf, trocknete die Ätherschicht mit Natriumsulfat und vertrieb den Äther. Aus Benzol/Kohle glasklare, gut ausgebildete Kristalle vom Schmp. 184°. Ausb. 4.1 g.



24 wurde auch erhalten, als man 2.0 g **21** (R = CH₃) in 50 ccm wasserhaltigem Tetrahydrofuran nach Zugabe von 2.0 g Borsäure allmählich mit 2.0 g Natriumborant versetzte und 12 Stdn. bei Raumtemp. rührte; Aufarbeitung wie vorstehend. Ausb. 1.5 g. Schmp. und Misch-Schmp. 184°.

Die „Glykol-Spaltung“ des Triols **24** mit Perjodsäure oder Blei(IV)-acetat gab nicht-kristallisierende Öle.