

Heinz A. Staab, Hermann Bräunling und Karin Schneider

Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, X<sup>1)</sup>

## Über 3.6';3'.6'';3'''.6-Triphenanthrylen und verwandte Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. September 1967)

■  
3.6';3'.6'';3'''.6-Triphenanthrylen (**2**) wurde durch Ullmann-Reaktion von 3.6-Dijod-phenanthren (**6**) sowie durch Umsetzung der aus 3.6-Dibrom-phenanthren (**7**) erhaltenen Di-Grignard-Verbindung mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid dargestellt. Trotz der Möglichkeit einer annulen-artigen Formulierung mit makrocyclischer Konjugation folgt aus den Eigenschaften von **2**, daß die  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung weitgehend auf die drei benzoiden Phenanthren-Untereinheiten beschränkt ist. Zum Vergleich mit **2** wurden analog verknüpfte Di- und Terphenanthryle synthetisiert. Als Ausgangsverbindungen benötigte 3.6-disubstituierte Phenanthrene (**4–10**) wurden dargestellt.

■  
Während beim Hexa-*m*-phenylen (**1**) und seinen Analoga<sup>1–3)</sup> eine durchlaufende makrocyclische Konjugation wegen der *m*-Verknüpfung der Phenylen-Reste nicht formuliert werden kann, läßt sich für das 3.6';3'.6'';3'''.6-Triphenanthrylen (**2**) *formal* eine Grenzstruktur mit annulen-artiger Konjugation (**2B**) angeben. Im Rahmen einer Untersuchung zur Frage der Abgrenzung von benzoider und nicht-benzoider Aromatizität sollte für **2** geprüft werden, ob für eine makrocyclische  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung im Sinne von **2B** experimentelle Anhaltspunkte — z. B. abschirmender Ringstromeffekt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die inneren sechs Wasserstoffatome — gefunden werden oder ob die Eigenschaften von **2** mit der benzoiden Formulierung **2A** in Übereinstimmung sind.

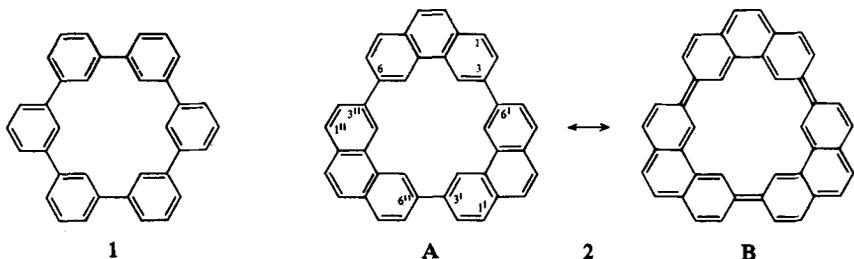
Modelle zeigen, daß **2** trotz einer gewissen Überlappung der Wirkungssphären der inneren Wasserstoffatome praktisch eben sein muß, so daß eine makrocyclische Konjugation nicht wesentlich durch Abweichungen von der Komplanarität behindert sein kann. SCF-MO-Berechnungen haben kürzlich für **2** ergeben<sup>4)</sup>, daß die  $\pi$ -Bindungsordnung für die Brückenbindungen zwischen den Phenanthren-Einheiten mit 0.336 die für offenkettige Poly-aryle berechneten Werte kaum übersteigt, was gegen eine annulen-artige Konjugation im Sinne von **2B** spricht.

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H. A. Staab und F. Binnig, Chem. Ber. **100**, 889 (1967).

<sup>2)</sup> H. A. Staab und F. Binnig, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 319; Chem. Ber. **100**, 293 (1967).

<sup>3)</sup> H. Bräunling, F. Binnig und H. A. Staab, Chem. Ber. **100**, 880 (1967).

<sup>4)</sup> G. Ege und H. Fischer, Tetrahedron [London] **23**, 149 (1967).

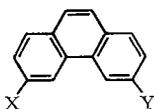


### 3.6';3'.6'';3''.6-Triphenanthrylen (2)

#### Darstellung

Zur Synthese von **2**<sup>5)</sup> wurde von 3,6-Dinitro-phenanthren (**3**)<sup>6)</sup> ausgegangen, für das der mehrstufige Weg der Darstellung aus *o*-Toluidin durch Variation der Reaktionsbedingungen (s. Versuchsteil) verbessert werden konnte; dies gilt vor allem für die Darstellung des 2-Jod-4-nitro-benzaldehyds durch Sommelet-Reaktion aus 2-Jod-4-nitro-benzylbromid und für die Ullmann-Reaktion dieser Verbindung zum 5.5'-Dinitro-diphendialdehyd. Der Versuch, den Syntheseweg durch Darstellung des 5.5'-Dinitro-diphendialdehyds aus 5.5'-Dinitro-diphensäure über das Diimidazolid<sup>7)</sup> abzukürzen, hatte keinen Erfolg.

Ausgehend von **3** wurden die 3,6-disubstituierten Phenanthrene **4**–**10** dargestellt, die im Zusammenhang mit der Synthese der makrocyclischen Verbindung **2** und ihrer offenkettigen Analoga interessierten. **3** wurde zum 3,6-Diamino-phenanthren (**4**) reduziert; Diazotieren und Umsetzung des Bis-diazonium-Salzes mit Kaliumjodid ergab 72% 3,6-Dijod-phenanthren (**6**). 3,6-Dibrom-phenanthren (**7**) ließ sich nicht aus **4** durch eine Sandmeyer-Reaktion, wohl aber aus 3,6-Dibrom-9,10-dihydro-phenanthren<sup>3)</sup> mit *N*-Brom-succinimid und aus 5,5'-Dibrom-2,2'-bis-chlormethylbiphenyl mit Kalium-*tert.*-butylat gewinnen.



**3:** X = Y = NO<sub>2</sub>

**4:** X = Y = NH<sub>2</sub>

**5:** X = Y = NH-COCH<sub>3</sub>

**6:** X = Y = J

**7:** X = Y = Br

**8:** X = NO<sub>2</sub>, Y = NH<sub>2</sub>

**9:** X = NO<sub>2</sub>, Y = NH-COCH<sub>3</sub>

**10:** X = NO<sub>2</sub>, Y = J

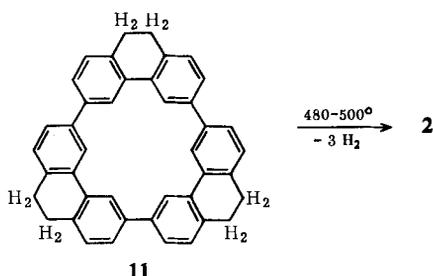
**6** wurde mit Kupferpulver bei 250° in Biphenyl in 11proz. Ausbeute zu **2** umgesetzt; Ullmann-Reaktion in Dimethylformamid ergab **2** nicht in isolierbarer Menge. **2** wurde auch erhalten, als die Di-Grignard-Verbindung von **7** in Tetrahydrofuran mit wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid umgesetzt wurde (3,5% Ausb.). Dabei entsteht in sehr geringer Menge auch das entsprechende Tetraphenanthrylen, das massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Auch durch Reaktion der Mono-Grignard-Verbindung von **6** mit wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid wurde **2**

<sup>5)</sup> Vorläuf. Mitteil.: H. A. Staab und H. Bräunling, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 45.

<sup>6)</sup> R. G. R. Bacon und W. S. Lindsay, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1375.

<sup>7)</sup> Zur Reduktion von Carbonsäuren zu Aldehyden nach der Imidazolid-Methode: H. A. Staab und H. Bräunling, Liebigs Ann. Chem. **654**, 119 (1962); H. A. Staab, Angew. Chem. **73**, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 351 (1962).

dargestellt (1,5% Ausb.). **2** entsteht schließlich noch durch spontane Dehydrierung des 9.10.9'.10'.9''.10''-Hexahydro-3.6';3'.6'';3''.6-triphenanthrylens (**11**)<sup>3)</sup> beim Erhitzen auf 480–500°.



### Eigenschaften

**2** kristallisiert aus Chinolin in blaßgelben flachen Blättchen (Schmp. etwa 620°); es kann bei etwa 500°/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert werden, ist thermisch besonders stabil und erweist sich auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie als sehr beständig<sup>8)</sup>: Charakteristisch ist hier vor allem neben dem hohen Beitrag der Summe der Molekel-Ionen zum Gesamtionenstrom (67,4%) die ungewöhnliche Häufigkeit mehrfacher Ionisierungen; die Intensitäten des doppelt und des dreifach geladenen Molekel-Ions ( $M^{++}$ :  $I_{\text{rel}} = 48,6\%$ ;  $M^{+++}$ :  $I_{\text{rel}} = 2,4\%$ ) scheinen die höchsten Werte zu sein, die bisher bei Kohlenwasserstoffen für den Anteil mehrfach geladener Molekel-Ionen beobachtet wurden.

Die UV-Absorption von **2** ist in Tab. 1 der des entsprechend verknüpften offenkettigen Terphenanthryls **12** gegenübergestellt. Abgesehen von einer Extinktionserhöhung im langwelligen Absorptionsbereich von **2** sind die Spektren recht ähnlich und geben keine Anhaltspunkte für eine  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung im makrocyclischen System. — Das IR-Spektrum von **2**<sup>9)</sup> ist infolge der hohen Symmetrie der Molekel sehr linienarm.

Tab. 1. UV-Absorption von **2** und **12** (in Tetrahydrofuran)

$\lambda_{\text{max}}$	<b>2</b>		<b>12</b>	
	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$
374	18 500	365 (Sch)	16 000	
335	87 000	339	40 000	
305	42 000	309	46 000	
275	125 000	265	107 000	
243	91 000	250 (Sch)	89 000	

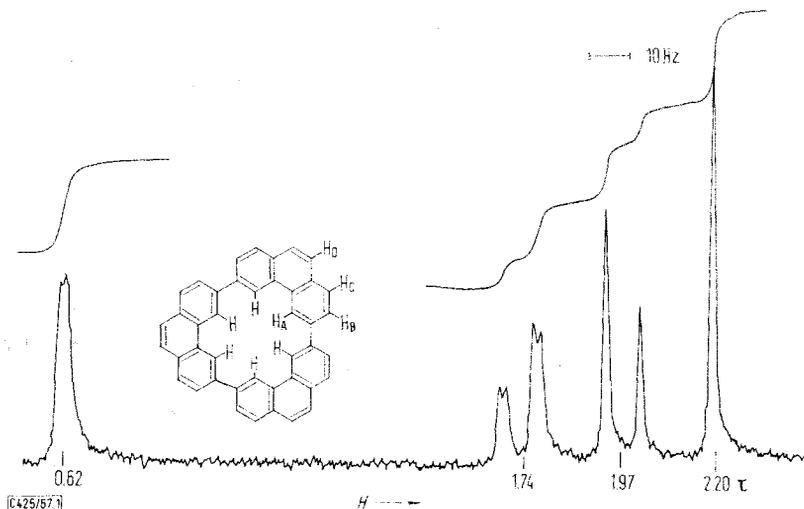
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>10)</sup> von **2** (Abbild.) enthält im Gegensatz zu den  $[4n + 2]$ -Annulenen keine Absorptionen bei höherer Feldstärke, als dem normalen Absorptionsbereich aromatischer Protonen entspricht. Wie es für die vier Gruppen von je

<sup>8)</sup> Vgl. *H. A. Staab und Ch. Wünsche, Chem. Ber.* **101**, 887 (1968), nachstehend.

<sup>9)</sup> s. Sadtler Standard Spectra No. 29876 (1967).

<sup>10)</sup> Wir verdanken dieses Spektrum Herrn Dr. *A. Melera*, Varian-Laboratorium Zürich.

sechs äquivalenten Wasserstoffatomen zu erwarten war, findet man vier Signalgruppen gleicher Intensität. Die beiden mittleren Signale sind als AB-System ( $J = 8$  Hz) aufgespalten und müssen daher den beiden benachbarten Protonen  $H_B$  und  $H_C$  zugeordnet werden. Das Dublett bei  $\tau = 1.74$  zeigt eine weitere Kopplung mit den bei



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>10)</sup> von **2** (in  $\text{AsCl}_3$ , 100 MHz, TMS als interner Standard)

niedrigster Feldstärke absorbierenden Protonen in der Größenordnung einer *m*-Kopplung ( $J = 1.6$  Hz); sie entspricht recht genau der Kopplung zwischen  $H(2)$  und  $H(4)$  des Phenanthrens. Da ferner das scharfe Singulett bei  $\tau = 2.20$  sowohl in der chemischen Verschiebung als auch in dem Fehlen einer Kopplung mit den übrigen Protonen den 9.10-Wasserstoffatomen des Phenanthrens ähnelt, ordnen wir das Signal bei *niedrigstem* Feld den sechs *inneren* Protonen zu. Es ergibt sich so die in Tab. 2 zusammengestellte Zuordnung, die beim Vergleich mit den Phenanthren-Absorptionen eine recht weitgehende Übereinstimmung zeigt. Gegenüber der Absorption der 4.5-Protonen des Phenanthrens ist aber die Resonanz der inneren Protonen von **2** um 0.4 ppm nach *niedrigerer* Feldstärke verschoben. Auch die Absorption der äußeren  $H_B$ -Protonen liegt um etwa den gleichen Betrag bei niedrigerer Feldstärke als die der entsprechenden Phenanthren-Protonen. Es wird daher angenommen, daß beide Verschiebungen durch den Ringstrom der benachbarten Phenanthren-Einheiten verursacht werden, dem diese beiden Protonen stärker ausgesetzt sind als die weiter entfernten  $H_C$ - und  $H_D$ -Protonen. Das Auftreten der Absorption der inneren Protonen bei besonders niedriger Feldstärke ( $\tau = 0.62$ ) und die gleichsinnige Verschiebung der  $H_A$ - und  $H_B$ -Signale nach niedrigen  $\tau$ -Werten spricht gegen einen makrocyclischen Ringstrom, der die inneren und äußeren Protonen in entgegengesetzter Richtung beeinflussen sollte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt also, daß sich **2** trotz der formalen Möglichkeit einer annulen-artigen Struktur in ebener Anordnung so verhält, als ob es aus drei weitgehend voneinander isolierten Phenanthren-Einheiten aufgebaut sei.

Tab. 2. Vergleich der  $\tau$ -Werte von **2** mit denen des Phenanthrens

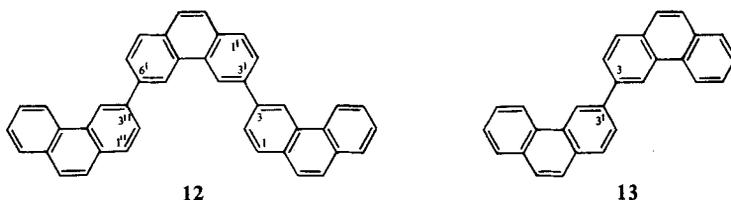
	2 <sup>a)</sup>	Phenanthren <sup>b)</sup>	
H <sub>A</sub>	0.62	H (4.5)	1.06
H <sub>B</sub>	1.74	H (2.7)	2.18
H <sub>C</sub>	1.97	H (1.8)	1.88
H <sub>D</sub>	2.20	H (9.10)	2.28

a) zur Zuordnung s. Formel in der Abbild.

b) T. J. Batterham, persönl. Mittell.; R. H. Martin, Tetrahedron [London] **20**, 897 (1964).

## Offenkettige 2-Analoga

Zum Vergleich mit der makrocyclischen Verbindung **2** wurde das 3,3';6',3''-Terphenanthryl (**12**) durch kokondensierende Ullmann-Reaktion<sup>11)</sup> von **6** mit 3-Jodphenanthren in Biphenyl dargestellt. Neben **12** (Schmp. 260°; 25%) entstand dabei 3,3'-Biphenanthryl (**13**) in 39proz. Ausbeute. Die Schmelzpunktdifferenz von 360° zwischen **2** und **12** ist bemerkenswert. Das UV-Spektrum von **12** wurde in Tab. 1 dem von **2** gegenübergestellt. Ein quantitativer Vergleich der Massenspektren von **2**, **12** und **13** wird in der nachstehenden Arbeit<sup>8)</sup> vorgenommen.



In Vorversuchen zu einem schrittweisen Aufbau von **2** wurde 6,6'-Dinitro-3,3'-biphenanthryl aus 3-Jod-6-nitro-phenanthren (**10**) dargestellt, das aus **3** über 6-Nitro-3-amino-phenanthren (**8**) in ausgezeichnetener Ausbeute zugänglich ist. Die extreme Schwerlöslichkeit des erhaltenen 6,6'-Dinitro-Derivates von **13** ließ jedoch erwarten, daß bei der Reduktion der entsprechenden Dinitro-Verbindung von **12** und der anschließenden Synthese des analogen Dijod-Derivates Schwierigkeiten auftreten würden, so daß dieser Weg zur Darstellung von **2** nicht weiter verfolgt wurde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, sehr für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines:* Zur näherungsweise Bestimmung des Schmelz- und Sublimationspunktes von **2** wurde eine unter N<sub>2</sub> abgeschmolzene Quarzkapillare benutzt, die an einem Thermoelement befestigt war und mit diesem in einem Quarzrohr erhitzt wurde. Die übrigen Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock bestimmt; sie sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss RPQ 20 A-Spektralphotometer gemessen.

### 3,6-Dinitro-phenanthren (**3**)

Die Darstellung wurde in Anlehnung an Lit.<sup>6)</sup> ausgehend von *o*-Jod-*p*-nitro-toluol über *o*-Jod-*p*-nitro-benzylbromid, *o*-Jod-*p*-nitro-benzaldehyd und 5,5'-Dinitro-diphendialdehyd vorgenommen. Abgewandelt wurden vor allem die folgenden Stufen:

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu H. O. Wirth, K. H. Gönner, R. Stück und W. Kern, Makromolekulare Chem. **63**, 30 (1963).

*o*-Jod-*p*-nitro-benzaldehyd: 30 g (62 mMol) des aus *o*-Jod-*p*-nitro-benzylbromid mit Hexamethylentetramin erhaltenen Salzes<sup>6)</sup> wurden in 300 ccm Eisessig 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 30 ccm konz. Salzsäure wurde nochmals kurz aufgeköcht, in 700 ccm Wasser eingegossen, abgesaugt und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Die eingeeengten Extrakte vereinigte man mit dem abgesaugten Produkt und kochte 5 mal mit je 100 ccm Cyclohexan auf. Aus der heiß dekantierten Lösung kristallisierte beim Abkühlen der Aldehyd aus, von dem weitere Mengen durch Einengen der Mutterlauge auf 20 ccm erhalten wurden: 10 g (57%), Schmp. 83–84° (Lit.<sup>6)</sup>: 84.5°).

3.6-Dinitro-phenanthren (3): 10.0 g (36 mMol) *o*J-*od*-*p*-nitro-benzaldehyd wurden in 50 ccm trockenem Dimethylformamid mit 7 g Kupferpulver 7 Stdn. bei kräftigem Rühren unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. extrahierte man den Rückstand 5 mal mit je 50 ccm siedendem Cyclohexan. Einengen ergab 4.5 g (83%) 5.5'-Dinitro-diphendialdehyd, der ohne weitere Reinigung in 200 ccm Eisessig gelöst und in 1 Stde. unter Sieden mit 1.35 g Hydrazinhydrat in 45 ccm Eisessig versetzt wurde. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß ließ man abkühlen und saugte den Niederschlag ab. Zur Reinigung wurde bei 230–240°/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert und dann aus 500 ccm Eisessig umkristallisiert: 2.63 g (65%) 3 vom Schmp. 282–283° (Lit.<sup>6)</sup>: 282–282.5°).

5.5'-Dinitro-diphensäure-diimidazolid: 1.75 g (5.25 mMol) 5.5'-Dinitro-diphensäure<sup>12)</sup> wurden in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 1.85 g (11.4 mMol) *N,N'*-Carbonyl-diimidazol<sup>13)</sup> in 30 ccm Tetrahydrofuran kurz zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 20 ccm kristallisierten in der Kälte 1.3 g (57%) vom Schmp. 222–223° (Zers.).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (432.3) Ber. C 55.56 H 2.80 N 19.44 Gef. C 55.73 H 2.82 N 19.40

Bei dem Versuch, das Diimidazolid mit LiAlH<sub>4</sub> nach dem früher angegebenen Verfahren zur Aldehyd-Darstellung<sup>7)</sup> zu reduzieren, konnte kein 5.5'-Dinitro-diphendialdehyd erhalten werden.

3.6-Diamino-phenanthren (4): 10 g (37.4 mMol) 3 wurden in 250 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt und in Gegenwart einer Spatelspitze Raney-Nickel im Laufe von 3 Stdn. mit 18 g (360 mMol) Hydrazinhydrat versetzt. Bei nachlassender Gasentwicklung wurde mehrmals erneut Raney-Nickel hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion trennte man den Katalysator ab und entfernte das Äthanol i. Vak. Der kristalline Rückstand wurde nach Waschen mit Wasser unmittelbar zu der unten beschriebenen Umsetzung zu 6 benutzt. Die Rohausb. an 4 war praktisch quantitativ. Analysenreines 4 mit Schmp. 188° erhielt man aus Benzol/Cyclohexan (1 : 3).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (208.2) Ber. C 80.74 H 5.81 N 13.45 Gef. C 80.47 H 5.58 N 13.38

Bei einem analogen Reduktionsansatz wurde 4 in Benzol mit überschüss. Acetanhydrid zum *N,N'*-Diacetyl-Derivat (5, Schmp. 306–307°) umgesetzt, 87% Ausb. (bez. auf eingesetztes 3).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.95 H 5.48 N 9.58 Gef. C 74.15 H 5.64 N 9.81

3.6-Dijod-phenanthren (6): Das wie oben aus 10 g 3 erhaltene 4 wurde mit 300 ccm Wasser, 500 g Eis und 200 ccm konz. Salzsäure versetzt und unter Rühren bei etwa 0° mit 5.5 g (80 mMol) Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung des Diazonium-Salzes versetzte man mit 40 g Kaliumjodid (ein wesentlich geringerer Überschuß führte zu beträchtlich verminderten Ausbeuten). Nach 1 Stde. bei Raumtemp. wurde kurz zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und bei 180°/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert. Aus Äthanol/Wasser (1 : 1) kristallisierten 11.6 g (72%) reines 6 in farblosen Nadeln vom Schmp. 224°.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub> (430.0) Ber. C 39.10 H 1.88 J 59.02 Gef. C 39.23 H 2.05 J 58.75

<sup>12)</sup> F. Pufahl, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2817 (1929).

<sup>13)</sup> H. A. Staab und K. Wendel, Chem. Ber. 96, 3374 (1963).

*5,5'-Dibrom-2,2'-bis-chlormethyl-biphenyl*: 4.00 g (10.7 mMol) *5,5'-Dibrom-2,2'-bis-hydroxymethyl-biphenyl*<sup>3)</sup> versetzte man bei Raumtemp. mit 25 ccm *Thionylchlorid* und erhitzte 10 Min. unter Rückfluß. Nach Abdampfen des Thionylchlorids i. Vak. wurde aus Benzin (60–70°) umkristallisiert: 3.75 g (85.5%), Schmp. 94–97°. Eine analysenreine Probe, aus Cyclohexan umkristallisiert, hatte Schmp. 95–98°.

$C_{14}H_{10}Br_2Cl_2$  (409.0) Ber. C 41.11 H 2.46 Gef. C 41.37 H 2.57

### 3,6-Dibrom-phenanthren (7)

a) 1.6 g (3.9 mMol) *5,5'-Dibrom-2,2'-bis-chlormethyl-biphenyl* gab man zu 960 mg (8.6 mMol) *Kalium-tert.-butylat* in 200 ccm Tetrahydrofuran und rührte 1 Stde. bei Raumtemp. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans i. Vak. wurde mit Wasser versetzt und abgesaugt. Umkristallisation aus Eisessig ergab 1.02 g (78%) **7** in farblosen Nadeln vom Schmp. 190 bis 192° (Lit.<sup>14)</sup>; 188–191°).

b) 1.02 g (3 mMol) *3,6-Dibrom-9,10-dihydro-phenanthren*<sup>3)</sup> wurden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von 1 g wasserfr. Natriumcarbonat mit 630 mg (3.55 mMol) *N-Bromsuccinimid* 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wusch man den Rückstand mit Wasser und sublimierte bei 180°/10<sup>-4</sup> Torr: 850 mg (83%) **7** vom Schmp. 188–190° (Lit.<sup>14)</sup>; 188–191°).

### 3,6';3',6'';3'',6-Triphenanthrylen (2)

a) 3.0 g (7 mMol) **6** wurden mit 10 g Biphenyl und 9 g *Kupferpulver* unter Stickstoff 3½ Stdn. bei 250° Badtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. entfernte man das Biphenyl durch Extraktion mit 100 ccm Cyclohexan und extrahierte dann 2 Wochen mit Xylol und Dioxan im Soxhlet-Apparat. Der durch Einengen der Lösung erhaltene Niederschlag wurde i. Hochvak. in einem Quarzrohr sublimiert. Umkristallisation aus Chinolin ergab 131.2 mg (10.6%) **2** in blaßgelben flachen Blättchen. Der in der oben angegebenen Weise ermittelte Schmp. betrug etwa 620°. Zur Analyse wurde nochmals bei etwa 500°/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert.

$C_{42}H_{24}$  (528.2) Ber. C 95.43 H 4.57

Gef. C 95.38 H 4.70 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 528 (M<sup>+</sup>)

b) Aus 5.0 g (14.9 mMol) **7** wurde mit 0.72 g (29.6 mg-Atom) *Mg* unter Stickstoff in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran durch 19stdg. Kochen unter Rückfluß die Di-Grignard-Verbindung hergestellt. Dann gab man 5.2 g (38.7 mMol) wasserfr. *Kupfer(II)-chlorid* hinzu, erhitzte noch 1½ Stdn. unter Rückfluß und versetzte nach dem Abkühlen mit 10 g  $NH_4Cl$  in 60 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure. Der Niederschlag wurde abfiltriert und 3 mal aus je etwa 5 ccm Chinolin umkristallisiert: 52 mg reines **2**. Weitere 40 mg **2** und sehr wenig massenspektrometrisch nachgewiesenes Tetraphenanthrylen waren zu erhalten, als die Mutterlauge der ersten Kristallisation mit ungefähr 1000 ccm Aceton/Methanol (1 : 1) versetzt wurde; der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Chinolin umkristallisiert. Gesamtausb. an reinem **2** 92 mg (3.5%).

$C_{42}H_{24}$  (528.2) Ber. C 95.43 H 4.57 Gef. C 95.27 H 4.66

c) Bei einem Versuch, **6** über die Mono-Grignard-Verbindung mit wasserfr. Kobalt(II)-chlorid zu **2** umzusetzen, ließ sich nur eine Ausb. von 1.6% erzielen.

*6-Nitro-3-amino-phenanthren* (**8**): Einer Suspension von 5.5 g (20.5 mMol) **3** in 200 ccm siedendem Äthanol wurde eine Lösung von 31 g (129 mMol) *Natriumsulfid* und 13.7 g (256 mMol) *Ammoniumchlorid* in 100 ccm Wasser im Laufe von 40 Min. zugetropft. Nach weiterem halbstdg. Kochen füllte man mit 300 ccm heißem Wasser auf und ließ in der Kälte aus-

<sup>14)</sup> H. J. Barber und C. E. Stickings, J. chem. Soc. [London] 1945, 167.

kristallisieren: nach Absaugen und Trocknen 4.05 g (83 %) roter Nadeln vom Schmp. 210°. Reines **8** wurde aus Toluol erhalten: Schmp. 211°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$  (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.34 H 4.40 N 11.84

Umsetzung mit *Acetanhydrid* in Benzol ergab das *N-Acetyl-Derivat 9* vom Schmp. 302°.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$  (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00 Gef. C 68.26 H 4.26 N 10.03

*3-Jod-6-nitro-phenanthren (10)*: Die geringe Basizität von **8** und die Schwerlöslichkeit seiner Salze machte für die Diazotierung ein besonderes Verfahren notwendig: 2.15 g (9 mMol) **8** wurden bei 50° in 40 ccm 89proz. Phosphorsäure eingerührt, wobei das Phosphat als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 690 mg (10 mMol) *Natriumnitrit* versetzt und sofort auf 200 g Eis gegossen. Nach Zusatz einer Lösung von 140 mg (2 mMol) *Natriumnitrit* in einer Mischung aus 100 ccm eiskalter 50proz. Schwefelsäure und 500 ccm Eiswasser tropfte man die Lösung durch ein Filter auf 30 g *Kaliumjodid*. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß wurde das ausgefallene **10** abgesaugt und getrocknet. Sublimation im Hochvak. ergab 3.0 g (95%) vom Schmp. 223°, nach Umkristallisieren aus Toluol unter Zusatz von einigen Tropfen Dimethylformamid: 2.65 g (84%), Schmp. 224°.

$C_{14}H_8JNO_2$  (349.2) Ber. C 48.16 H 2.31 J 36.36 N 4.01 Gef. C 48.29 H 2.25 J 36.63 N 3.83

*3,3';6',3''-Terphenanthryl (12)* und *3,3'-Biphenanthryl (13)*: 1.0 g (2.3 mMol) **6**, 7.0 g (23 mMol) *3-Jod-phenanthren*<sup>15)</sup> und 5 g Biphenyl wurden mit 10 g (160 mg-Atom) *Kupferpulver* unter Rühren 2 Stdn. auf 200° und anschließend noch 2 Stdn. auf 240° erhitzt. Nach dem Abkühlen mischte man den Rückstand mit der 3fachen Menge Aluminiumoxid und extrahierte 12 Stdn. mit 150 ccm Toluol im Soxhlet-Extraktor. Nach Abdestillieren des Toluols und Biphenyls i. Vak. wurde in 100 ccm heißem Toluol gelöst, aus dem nach Einengen auf 50 ccm beim Abkühlen 1.64 g einer Substanz vom Schmp. 204–211° auskristallisierten. Zur Entfernung restlichen Biphenyls extrahierte man den aus der Mutterlauge nach Abdampfen des Toluols i. Vak. erhaltenen Rückstand mit 100 ccm Aceton/Wasser (4:1). Das Eluat wurde zur Trockne eingengt und mit 100 ccm Methanol extrahiert. Das Kristallisat aus Toluol und die Rückstände der Aceton/Wasser- und der Methanol-Extraktion wurden getrennt i. Hochvak. destilliert, wobei **13** bei 230°/10<sup>-4</sup> Torr und **12** bei 320°/10<sup>-4</sup> Torr übergangen. Aus Eisessig kam **13** in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 216°. Ausb. 1.67 g (39%).

$C_{28}H_{18}$  (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.48 H 4.99

Mol.-Gew. (osmometr., Aceton) 365.2

(massenspektrometr.) 354 (M<sup>+</sup>)

**12** wurde aus Benzin (140–180°) umkristallisiert: 310 mg (25%), Schmp. 260°.

$C_{42}H_{26}$  (530.7) Ber. C 95.06 H 4.94 Gef. C 94.96 H 4.99

Mol.-Gew. (osmometr., Aceton) 556.7

(massenspektrometr.) 530 (M<sup>+</sup>)

*6,6'-Dinitro-3,3'-biphenanthryl*: 2.5 g (7.15 mMol) **10** wurden in 10 ccm Dimethylformamid mit 2 g *Kupferpulver* 48 Stdn. unter Rühren gekocht. Durch dreitägige Extraktion des Niederschlags im Soxhlet-Extraktor mit Dimethylformamid konnten wegen der extremen Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes nur 185 mg erhalten werden. Weitere 585 mg wurden nach Entfernen des Kupfers und des Kupferjodids durch Waschen mit verd. Salpetersäure und Natriumcyanid-Lösung erhalten. Das Rohprodukt (770 mg = 22%; Schmp. 367–368°) bildete aus Dimethylformamid und Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmp. 368°.

$C_{28}H_{16}N_2O_4$  (444.5) Ber. C 75.67 H 3.63 N 6.31 Gef. C 75.57 H 3.88 N 6.27

<sup>15)</sup> W. E. Bachmann und C. H. Boatner, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2194 (1936).