

Heinz Dannenberg und Elisabeth Meyer

Zur Darstellung von 1-Amino- und 4-Amino-phenanthren

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 22. Januar 1969)

Bei der *Semmler-Wolff*-Aromatisierung der Oxime von 4-Oxo- (**2**) und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (**1**) tritt eine Sauerstoff-Funktion in *ortho*-Stellung zur gebildeten Acetaminogruppe ein. Nach Behandlung der Reaktionsprodukte mit Alkali werden erhalten: 4-Acetamino-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (**4**) bzw. 1-Acetamino-2-hydroxy-phenanthren (**5**) (neben 1-Acetamino-phenanthren). — Phenanthryl-(1)-amin kann aus **1** durch folgende Reaktionsreihe dargestellt werden: Bromierung mit Bromsuccinimid in Gegenwart von Benzoylperoxid, Umsetzung mit *p*-Nitro-phenylhydrazin, Hydrierung mit Raney-Nickel. Zwischenprodukt ist dabei das 1-[*p*-Nitro-benzolazo]-phenanthren (**6**), das auch aus dem *p*-Nitro-phenylhydrazon von **1** durch Oxydation mit Mangandioxid oder durch Dehydrierung mit 2.7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) in *p*-Xylol erhältlich ist.

Nach *Langenbeck* und *Weissenborn*¹⁾ sollen sich 1-Amino- und 4-Amino-phenanthren aus den Oximen von 1-Oxo- (**1**) und 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren²⁾ (**2**) durch *Semmler-Wolff*-Aromatisierung³⁾ bequem darstellen lassen. Wir wollten die beiden Amine im Rahmen von Untersuchungen über die Abhängigkeit der krebs-erzeugenden Wirksamkeit von der Stellung der Aminogruppe am aromatischen System⁴⁾ bereiten, fanden die Ergebnisse aber unbefriedigend, worauf im Falle des 4-Amino-phenanthrens auch bereits hingewiesen worden ist⁵⁾. Durch Variation der Versuchsbedingungen erhofften wir eine Verbesserung zu erzielen, was uns aber nicht gelungen ist⁶⁾.

Dabei fanden wir, daß aus beiden Oximen Verbindungen entstehen, die eine zusätzliche Sauerstoff-Funktion in *ortho*-Stellung zur gebildeten Acetaminogruppe enthalten.

Bei der Umsetzung des Oxims von **2** mit siedendem Acetanhydrid unter Zusatz von Acetylchlorid entsteht zu ca. 30% das 4-Diacetylamino-3-acetoxy-1.2-dihydro-

1) *W. Langenbeck* und *K. Weissenborn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 724 (1939).

2) *R. D. Haworth*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1125; **1** ist besser zugänglich aus β -[α -Naphthoyl]-propionsäure, die nach *Ch. Weizmann*, *O. Blum-Bergmann* und *F. Bergmann* (J. chem. Soc. [London] **1935**, 1370) durch Umsetzung von α -Naphthylmagnesiumbromid mit Bernsteinsäureanhydrid dargestellt wird.

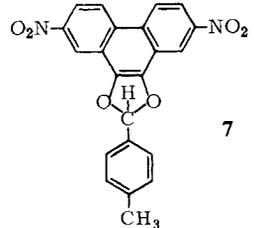
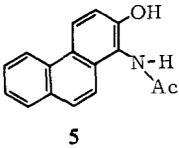
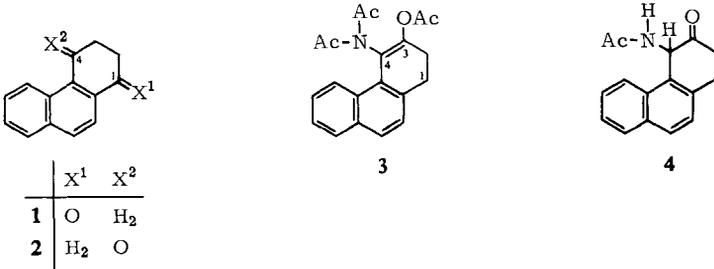
3) Zum Mechanismus dieser Reaktion s. *H. Dannenberg* und *H. J. Gross*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 513 (1965).

4) *H. Dannenberg* und *Ch. Huggins*, Z. Krebsforsch., im Druck.

5) *M. J. S. Dewar* und *W. H. Poesche*, J. org. Chemistry **29**, 1757 (1964).

6) Erfolgreicher ist eine Variante von *J. W. Cook* und *W. H. S. Thomson*, J. chem. Soc. [London] **1945**, 395, welche 4-Amino-phenanthren in einer Ausbeute von 15% liefern soll.

phenanthren (3), das unter der Einwirkung von Alkali in 4-Acetamino-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (4) übergeht. — Wird das Oxim von 1 20 Stdn. mit Acetanhydrid zum Sieden erhitzt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Alkali behandelt, so bildet sich ein Gemisch von 1-Acetamino-phenanthren⁷⁾ und 1-Acetamino-2-hydroxy-phenanthren⁸⁾ (5) im Verhältnis von ca. 2 : 1. Letztere Verbindung ist, wenn man das Ergebnis der Reaktion des Oxims 2 berücksichtigt, möglicherweise das Dehydrierungsprodukt einer primär entstandenen 3.4-Dihydro-Verbindung.



Die Stellung der O-Funktion am Ringsystem von 3 und 4 ergibt sich durch die Überführung von 4 in Phenanthrol-(3)⁹⁾ bei der Behandlung mit Salzsäure. Daß es sich dabei um dieses Hydroxyphenanthren handelt, geht aus seinem NMR-Spektrum und aus demjenigen seines Acetates⁹⁾ hervor: das Signal des 4-ständigen Protons bei δ 8.02 bzw. 8.38 ppm zeigt lediglich eine *meta*-Kopplung mit $J = 2.5$ Hz; das Signal des 5-ständigen Protons liegt bei 8.5–8.6 ppm mit der zu erwartenden Aufspaltung (X-Teil eines ABCX-Systems). Für die Lage der Doppelbindung in 3.4-Stellung von 3 ist das UV-Spektrum im Vergleich zu demjenigen von 4 beweisend. Das Spektrum von 4 zeigt, etwa dem eines zweifach alkyl-substituierten Naphthalins entsprechend, eine β -Bande¹⁰⁾ bei 224 μ ($\log \epsilon$ 4.82). Da diese Bande im Spektrum von 3 dagegen bei 238 μ ($\log \epsilon$ 4.74) liegt und die *p*- und α -Banden entsprechende Rotverschiebungen aufweisen, muß die Doppelbindung bei 3 in Konjugation zum Naphthalin-Chromophor stehen.

⁷⁾ W. E. Bachmann und C. H. Boatner, J. Amer. chem. Soc. **58**, 857, 2097 (1936).

⁸⁾ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1896 (1929).

⁹⁾ A. Werner, B. Löwenstein, A. Wack und M. Kunz, Liebigs Ann. Chem. **321**, 282 (1902).

¹⁰⁾ Zur Bezeichnung der UV-Banden von Aromaten s. E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London and New York, und Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

Ausgehend vom Keton **1** läßt sich Phenanthryl-(1)-amin auch auf einem neuen Wege darstellen. Wird eine Lösung von **1** in Tetrahydrofuran mit Bromsuccinimid in Gegenwart von Benzoylperoxid umgesetzt, das Bromierungsprodukt anschließend in Anlehnung an die Methode von *Mattox* und *Kendall*¹¹⁾ mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig behandelt und dieses Reaktionsprodukt nach chromatographischer Reinigung mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran/Methanol hydriert, so erhält man in einer Ausbeute von ca. 30% 1-Amino-phenanthren⁷⁾. Wird nach der Behandlung mit *p*-Nitro-phenylhydrazin aufgearbeitet, so läßt sich 1-[*p*-Nitro-benzolazo]-phenanthren (**6**) isolieren, das also (zumindest zum Teil) Zwischenprodukt der Reaktion sein muß.

Die Azoverbindung **6** kann auch aus dem *p*-Nitro-phenylhydrazon von **1** erhalten werden und zwar 1. durch Oxydation mit Mangandioxid¹²⁾ in siedendem Benzol (Ausbeuten hängen von der Qualität des Mangandioxids ab und können bis zu 45% betragen) und 2. durch Dehydrierung mit 2,7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) in siedendem *p*-Xylol (Ausb. ca. 30%). Die Hydrierung der Azoverbindung **6** liefert 1-Amino-phenanthren in einer Ausbeute bis zu 80%.

Bei der Dehydrierung mit 2,7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) entsteht als Nebenprodukt das cyclische Acetal von *p*-Toluyaldehyd mit 2,7-Dinitro-phenanthren-diol-(9.10) (**7**), das auch erhalten wird, wenn eine Lösung des Chinons in *p*-Xylol längere Zeit zum Sieden erhitzt wird. Die Bildung dieses Acetals ist vielleicht so zu verstehen, daß primär der 2,7-Dinitro-phenanthren-diol-(9.10)-*p*-xylyl-halbbäther entsteht¹³⁾ und dieser anschließend am Benzyl-C-Atom der *p*-Xylylgruppe weiter dehydriert wird. Die Konstitution von **7** ergibt sich außer aus seiner Zusammensetzung aus seinen spektralen Daten: sein UV-Spektrum entspricht abgesehen von einer bathochromen Verschiebung demjenigen von 2,7-Dinitrophenanthren-diol-(9.10), sein NMR-Spektrum zeigt außer den in entsprechender Intensität und Struktur zu erwartenden Signalen der „aromatischen Protonen“ noch ein Singulett der Intensität 1 bei δ 7.48 ppm, das dem einzelnen Proton am aliphatischen C-Atom des Cycloacetalringes zuzuordnen ist.

Versuche, 4-Amino-phenanthren¹⁴⁾ aus dem Keton **2**, analog wie oben für die Darstellung von 1-Amino-phenanthren aus dem Keton **1** beschrieben, darzustellen, waren bisher ohne Erfolg. Die Methode von *Dewar* und *Poesche*⁵⁾, Dehydrierung des Azins von **2** mit Pd/Kohle in siedendem 1,3,5-Triäthyl-benzol, lieferte bei uns bei Verwendung verschiedener Zubereitungen am Katalysator keine reproduzierbaren Ergebnisse. Meist wurde eine sehr schwer lösliche Verbindung der Zusammensetzung C₂₈H₁₇N erhalten, deren Konstitution noch nicht geklärt ist.

Wir danken Frau *I. Bürger*, Fräulein *E. Seifert*, Fräulein *T. Schild* und Fräulein *I. Köhler* für die Aufnahme der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren, für Diskussionen Herrn Dr. *H.-G. Neumann* (IR-Spektren), Herrn Dr. *J. Sonnenbichler* (NMR-Spektren) und Herrn Dr. *W. Schäfer* (Massenspektren) und für Mithilfe Herrn Dipl.-Chem. *A. Bodenberger* und Dr. *T. Wolff*.

¹¹⁾ *V. R. Mattox* und *E. C. Kendall*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 882 (1948); *J. biol. Chemistry* **185**, 601 (1950).

¹²⁾ *O. Mancera*, *G. Rosenkranz* und *F. Sondheimer*, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2189.

¹³⁾ Vgl. die Bildung von *p*-Xylyl-äthern des Tetrachlor-*p*-hydrochinons bei der Dehydrierung von Steroiden mit Chloranil in *p*-Xylol: *H. Dannenberg*, *H.-G. Neumann* und *D. Dannenberg-von Dresler*, *Liebigs Ann. Chem.* **674**, 152 (1964).

¹⁴⁾ *J. W. Krueger* und *E. Mosettig*, *J. org. Chemistry* **3**, 340 (1938).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden gemessen mit dem UV-Spektrometer Beckman DK 2, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 225, die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer Varian A 60 oder Varian A H-100, die Massenspektren mit dem Massenspektrometer CH 4 oder SM-1 der Friedrich Krupp MAT, Bremen (Elektronenenergie 70 eV). Alle NMR-spektroskopischen Daten (δ -Werte) beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard; Zahlen in Klammern hinter den ppm-Angaben bedeuten relative Intensitäten.

Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von *I. Beetz*, vormals *A. Schoeller*, Kronach/Oberfranken, oder *A. Bernhardt*, Mülheim/Ruhr, jetzt Elbach. — Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die angegebenen R_F -Werte beziehen sich auf die Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G (Merck) unter Zusatz von Leuchtstoff ZS Super (Fa. Riedel-de Haën); die absorbierenden Substanzen sind durch Fluoreszenzlöschung unter der UV-Lampe (254 m μ) zu erkennen.

Zur Semmler-Wolff-Aromatisierung des Oxims von 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (2)

a) Eine Mischung von 1.00 g **2-Oxim**, 5 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm *Acetylchlorid* wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 427 mg *4-Diacetylamino-3-acetoxy-1.2-dihydro-phenanthren* (**3**) (27%), Schmp. nach Umlösen aus Benzol 137–138°.

$C_{20}H_{19}NO_4$ (337.4) Ber. C 71.20 H 5.68 N 4.15 Gef. C 70.81 H 5.77 N 4.42

UV (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 216.5 (4.40), 238 (4.74), (304) (3.96), 316.5 (4.05) und 335.5 m μ (3.90).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): $\nu_{C=O}$ 1750 (5.71; *O*-Acetyl), 1720/1705 (5.82/5.87; *N,N*-Diacetyl), $\nu_{O-C=O}$ 1230 und 1220 (8.13 und 8.32), $\gamma_{aromat.}$ 825, 790 und 751 (12.13, 12.67 und 13.31).

b) Eine Mischung von 1.00 g **2-Oxim**, 5 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm *Acetylchlorid* wurde 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit 5 ccm 5proz. *methanolischer Kalilauge* 10 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit Wasser versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Rückstand der neutral gewaschenen und getrockneten Essigesterlösung ergab nach Umlösen aus Aceton 414 mg rohes *4-Acetamino-3-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren* (**4**) (34%); nach Umlösen aus Benzol Schmp. 193–194°.

$C_{16}H_{15}NO_2$ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.96 N 5.53 Gef. C 76.09 H 6.05 N 5.61

UV (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 224 (4.82), 264 (3.64), 273 (3.77), 279.5 (3.80), 282.5 (3.80), 290 (3.68), 306 (2.93), 312.5 (2.74) und 320 m μ (2.84).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): ν_{NH} 3250 (3.08), $\nu_{C=O}$ 1725 (5.79), Amid I und II 1612 und 1545 (6.20 und 6.47), $\gamma_{aromat.}$ 830, 790 und 755 (12.05, 12.68 und 13.24).

NMR (in $CDCl_3$): CH_3CO δ 2.01 ppm, 3, s; Amid-H 9.5 ppm, breit (austauschbar in D_2O); 1-H und 2-H ca. 2.9 ppm, 2, m, und ca. 3.3 ppm, 2, m; 4-H 6.07 ppm, 1 (Signal ohne erkennbare Aufspaltung); aromat. H 7.1–8.1 ppm, 6.

c) 100 mg Rohprodukt der Reaktion b) wurden mit *Eisessig/konz. Salzsäure* 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie des Reaktionsproduktes an Aluminiumoxid (Akt.-St. IV, sauer) wurden in der Benzol-Fraktion 21 mg *Phenanthrol*-(**3**) vom Schmp. 120–121° (Lit.⁹⁾: 122–123°) erhalten.

NMR (in CDCl_3): Phenol-H ca. δ 5 ppm (austauschbar in D_2O); 6 arom. H zwischen 7.5 und 8 ppm, davon 9- und 10-H 7.64 ppm (ohne sichtbare Aufspaltung) und 1-H 7.8 ppm, d, $J = 9$ Hz; außerdem 2-H 7.2 ppm, 1, X-Teil eines AMX-Systems, $J = 9$ Hz und 2.5 Hz; 4-H 8.02 ppm, 1, d, $J = 2.5$ Hz, 5-H 8.5 ppm, 1, X-Teil eines ABCX-Systems.

Acetylierung von 50 mg *Phenanthrol-(3)* durch Erhitzen mit 1 ccm Pyridin und 2 ccm *Acetanhydrid* auf dem Wasserbad (30 Min.) lieferte nach Umlösen des Reaktionsproduktes aus Methanol 43 mg *Phenanthrol-(3)-acetat* (71 %) vom Schmp. 114° (Lit.⁹): $115-116^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.10 H 5.61

UV (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 212 (4.54), 245 (4.75), 250.5 (4.83), (267) (4.21), 274.5 (4.20), 281 (4.06), 293 (4.11) und schwache Banden um 318, 332 und 348 $\text{m}\mu$.

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750 (5.72), $\nu_{\text{O}-\text{C}}$ 1200 und 1168 (8.33 und 8.57), γ_{aromat} . 888, 835 und 748 (11.25, 11.97 und 13.35).

NMR (in CDCl_3): CH_3CO δ 2.41 ppm, 3, s; 7 arom. H zwischen 7.3 und 8 ppm, davon 1-H 7.9 ppm, 1, d, $J = 9$ Hz, 2-H 7.37 ppm, 1, X-Teil eines AMX-Systems, $J = 9$ Hz und 2.5 Hz, und 9- und 10-H 7.73 ppm, 2 (ohne Aufspaltung); außerdem 4-H 8.38 ppm, 1, d, $J = 2.5$ Hz, und 5-H 8.6 ppm, 1, X-Teil eines ABCX-Systems.

Zur Semmler-Wolff-Aromatisierung des Oxims von 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (1)

Eine Mischung von 11 g 1-Oxim und 100 ccm *Acetanhydrid* wurde 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit 10 ccm 5proz. *methanol. Kalilauge* 10 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wurde durch Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Essigester aufgearbeitet: in Essigester unlösliche Anteile 2.5 g (Frakt. A) vom Schmp. 240° (Zers.), lösliche Anteile 4.0 g (Frakt. B) vom Schmp. 207° .

1 g der *Frakt. A* wurde in Chloroform an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) chromatographiert, nach Chloroform und Essigester eluierte Methanol sehr langsam 400 mg 1-Acetamino-2-hydroxy-phenanthren (5), Schmp. (aus Methanol) $272-276^\circ$ (Zers.); das Präparat enthielt aber noch etwas 1-Acetamino-phenanthren. Chromatographie an Kieselgel (aufgeschlämmt in Chloroform; Auftragen einer Lösung in Methanol und Eluieren mit Chloroform) lieferte als Hauptfraktion ein Präparat vom Schmp. $292-293^\circ$ (im geschlossenen Rohr unter N_2) (Lit.⁸): Schmp. 295° ; R_F in Chloroform 0.03, in Essigester und Benzol 0.22 bzw. 0.20 (Streifenbildung).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57 Gef. C 76.31 H 5.35 N 5.84

UV, λ_{max} (log ϵ), in Äthanol: 256.5 (4.82), (267) (4.61), (291) (4.12), (324) (2.86), 340 (3.12) und 357 $\text{m}\mu$ (3.15); in 0.1 *n* NaOH (50proz. Äthanol): 267.5 (4.72), (278) (4.54), 301 (4.13), 316 (3.92), (360) (3.28) und 374 $\text{m}\mu$ (3.30).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): $\nu_{\text{OH},\text{NH}}$ 3210 (3.12), Amid I und II 1623 und 1540 (6.16 und 6.48), $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{O}}$ 1318 (7.58) und γ_{aromat} . 821 und 747 (12.18 und 13.38).

NMR (in Dimethylsulfoxid- d_6): CH_3CO δ 2.20 ppm, 3, s; Amid-H ca. 9.6 ppm, 1 (austauschbar in D_2O); 8 arom. H, davon 5 zwischen 7.5 und 8.1 ppm, 3-H bei 7.35 ppm, 1, d, mit J 8.5 Hz (Kopplung mit 4-H durch Spin-Spin-Entkopplung nachgewiesen), 4-H und 5-H ca. 8.7 ppm, 2, m.

7.2 g der *Frakt. B* (aus verschiedenen Ansätzen) wurde in Benzol an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) chromatographiert; nach Benzol eluierte Benzol/Chloroform (3 : 1 und 1 : 1) 4.1 g eines Präparates vom Schmp. 207° . Eine Probe davon (100 mg) ergab bei erneuter analoger Chromatographie 79 mg 1-Acetamino-phenanthren vom Schmp. 221° ; nach Umlösen aus Benzol Schmp. $223-224^\circ$ (Lit.⁷): $219-220.5^\circ$; R_F 0.36 (Essigester), 0.27 (Benzol) und 0.10 (Chloroform).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.41 H 5.52 N 5.96

Massenspektrum: 235 (unreine Präparate zeigen auch noch ein Signal bei 237).

UV (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 212 (4.60), 254.5 (4.71), 285 (4.01), 296.5 (4.10), 335 (2.61) und 350 m μ (2.40).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): ν_{NH} 3250 (3.08), Amid I und II 1658 und 1530 (6.03 und 6.53), γ_{aromat} . 824, 807, 758, 747 und 733 (12.14, 12.40, 13.19, 13.38 und 13.64).

1-[p-Nitro-benzolazo]-phenanthren (6) und 1-Amino-phenanthren

a) Eine Mischung von 200 mg *1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren* (1), 190 mg *N-Brom-succinimid* und 100 mg *Benzoylperoxid* in 4 ccm absol. Tetrahydrofuran wurde 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Filtrat mit einer Lösung von 153 mg *p-Nitro-phenylhydrazin* und 30 mg Natriumacetat in 50 ccm Eisessig kurz zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stdn. wurde mit Wasser versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Rückstand des getrockneten Essigester-Extraktes wurde, in Benzol gelöst, an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) chromatographiert. Mit Benzol ließ sich eine rote Zone (s. u.) eluieren.

Eine Lösung des Rückstandes dieser Fraktion (130 mg) in 10 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Methanol wurde mit 1.5 g vorhydriertem Raney-Nickel bei 45° hydriert. Nach der Hauptaufnahme des *Wasserstoffs* wurde nach Zusatz von 0.5 g Raney-Nickel noch 2 Stdn. weiterhydriert. Anschließend wurde filtriert, mit Wasser versetzt und mit Methylchlorid ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde, in wenig Benzol gelöst, an Aluminiumoxid chromatographiert. Nach Elution mit Benzol/Benzin-Gemischen wurden mit Benzol 57 mg *1-Amino-phenanthren* (29%) eluiert; aus Benzol/Benzin Schmp. 145° (Lit.⁷⁾: 145–146°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ (193.2) Ber. C 87.03 H 5.74 Gef. C 87.01 H 5.80

Massenspektrum: Massenzahl 193.

UV, λ_{\max} (log ϵ), in Äthanol: 215.5 (4.59), (226) (4.53), 242 (4.47), 248.5 (4.56), 312.5 (3.89) und 362 m μ (3.51); in 0.1 *n* HCl (50proz. Äthanol): 210.5 (4.55), 218.5 (4.33), 246 (4.71), 253 (4.80), 275 (4.10), 284.5 (4.04), 296 (4.16), 316.5 (2.52), 324.5 (2.48), 332 (2.57), 340 (2.42) und 348 m μ (2.56).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): ν_{NH} 3390, 3300 und 3210 (2.95, 3.03 und 3.11), δ_{NH} 1635 (6.12), γ_{aromat} . 800 und 742/750 (12.5 und 13.32/13.48).

NMR (CDCl_3): NH_2 breite Bande bei ca. 4 ppm, 2 (austauschbar in D_2O); 9 arom. H zwischen 6.7 und 8.8 ppm, darin 2-H bei 6.9 ppm, 1, $J = 7.5$ und ca. 1 Hz, und 5-H bei 8.75 ppm, 1, m.

b) Bei einem analogen Ansatz wurde bei der Chromatographie des Umsetzungsproduktes mit *p-Nitro-phenylhydrazin* der Rückstand der Fraktion, welche die rote Zone enthielt, zweimal aus Methanol/Benzol umkristallisiert: 28 mg *1-[p-Nitro-benzolazo]-phenanthren* (6) vom Schmp. 208°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (327.2) Ber. C 73.37 H 4.01 N 12.83 Gef. C 73.50 H 4.02 N 12.61

Massenspektrum: Massenzahl 327.

UV (in Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) 216 (4.57), 244 (4.56), 289.5 (4.31) und 394 m μ (4.08).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): keine ν_{NH} -Bande; ν_{NO_2} 1522 und 1335 (6.57 und 7.40).

NMR (CDCl_3): keine cycloaliphatischen H oberhalb von 1.6 ppm; 13–14 aromatische Protonen zwischen 7.5 und 9 ppm, darin A_2B_2 -System der *p-Nitro-benzolazo*-Gruppierung bei 8.2 und 8.4 ppm; 5-H 8.75 ppm, 1, m, und 4-H 7.92 ppm, 1, m.

c) Eine Lösung von 200 mg *p-Nitro-phenylhydrazon von 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren* (s. f)) in 30 ccm Benzol wurde mit 400 mg frisch dargestelltem *Mangandioxid*¹²⁾ 20 Stdn. unter ständigem Rühren unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach 12 Stdn.

eine zweite Portion von 400 mg Mangandioxid zugefügt wurde. Danach war dünnschicht-chromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen. Nach Filtration wurde der Rückstand der Reaktionslösung chromatographiert wie unter a) beschrieben: Ausb. 86 mg **6** (45%).

d) Eine Mischung von 3.00 g des *p*-Nitro-phenylhydrazons (s. f)), 6 g 2.7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) und 250 ccm *p*-Xylol wurde 32 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. unter Rotation abdestilliert. Der Rückstand wurde, in Benzol gelöst, an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) chromatographiert. Benzol eluierte als rote Zone 810 mg 1-[*p*-Nitro-benzolazo]-phenanthren (**6**); Rechromatographie der Vor- und Nachfraktionen erbrachte weitere 100 mg. Gesamtausb. 910 mg (31%).

In manchen Ansätzen ließ sich als Nebenprodukt im Anschluß an die rote Zone der Azoverbindung **6** (R_F 0.65, Benzol) noch eine weitere rote Zone (R_F 0.5, Benzol) eluieren. Rückstand nach Umlösen aus Benzol: Schmp. 228° (Zers.). — Das gleiche Produkt resultierte, wenn eine Lösung von 200 mg 2.7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) in 30 ccm *p*-Xylol 36 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wurde und der Rückstand analog chromatographiert wurde (Ausb. 22 mg = 8%, bez. auf Chinon): auf Grund der Zusammensetzung und der spektralen Daten: 2.7-Dinitro-phenanthren-diol-(9.10)-[*p*-toluylaldehyd-acetal] (**7**).

$C_{22}H_{14}N_2O_6$ (402.3) Ber. C 65.65 H 3.51 N 6.96 Gef. C 65.68 H 3.48 N 6.92

Massenspektrum: Massenzahl 402.

UV (in Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 306 (4.63), (334) (4.26) und 476 $m\mu$ (3.29)¹⁵⁾.

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): $\nu_{C=C}$ (aromat.) 1653 (6.04), 1608 (6.22), 1505 (6.64) und 1446 (6.92); ν_{NO_2} 1536 (6.52) und 1340 (7.46); ν_{C-O} 1102 (9.07) und 1053 (9.50).

NMR ($CDCl_3$): Spektrum spricht für ein symmetrisches Molekül: Protonen des Phenanthrensystems 1-H und 8-H δ 8.93 ppm, 2, d, $J = 2$ Hz; 4-H und 5-H 8.85 ppm, 2, d, $J = 9$ Hz, 3-H und 6-H 8.4 ppm, 2, $J = 9$ Hz und $J = 2$ Hz; *p*-Tolyl-Rest, aromat. H A_2B_2 -System bei 7.65 (2) und 7.3 ppm (2), CH_3 2.45 ppm, 3, s; H am Acetal-C 7.48 ppm, 1, s.

e) 910 mg Azoverbindung **6** wurden analog a) in Tetrahydrofuran/Methanol mit Raney-Nickel hydriert. Ausb. 438 mg 1-Amino-phenanthren (81%).

f) 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-[*p*-nitro-phenylhydrazon]: Eine Lösung von 5.0 g **1** und 5 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in Methanol wurde mehrere Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 16 Stdn. wurde das *p*-Nitro-phenylhydrazon abfiltriert: Ausb. 6.4 g (75%), nach Umlösen aus Äthanol Schmp. 233° (Zers.); R_F (Benzol) 0.12.

$C_{20}H_{17}N_3O_2$ (331.4) Ber. C 72.48 H 5.17 N 12.69 Gef. C 72.38 H 5.13 N 12.45

Massenspektrum: Massenzahl 331.

UV (in Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 229 (4.55), (274) (4.12), 303.5 (4.04), 328 (4.03) und 412 $m\mu$ (4.59).

IR (fest in KBr) in cm^{-1} (μ): ν_{NH} 3295 (3.18).

NMR ($CDCl_3$): 2-H δ 2.75 ppm, 2, m; 3-H 2.20 ppm, 2, m; 4-H 3.26 ppm, 2, m; 10 aromat. H zwischen 7 und 8.5 ppm.

Dehydrierung von 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-azin

Darstellung des Azins nach l. c.⁵⁾: Schmp. nach Umlösen aus Methanol 207—208° (Lit.⁵⁾: 203.5—204.2°).

UV (in Chloroform): λ_{max} (log ϵ) (328) (4.27) und 342 $m\mu$ (4.34).

¹⁵⁾ UV-Spektrum von 2.7-Dinitro-phenanthren-diol-(9.10) in Dioxan: λ_{max} (log ϵ) 296 (4.59), (340) (4.05) und 454 $m\mu$ (3.13).

NMR (CDCl₃): 1-H und 3-H δ 2.7–3.2 ppm, 8, m; 2-H 1.95 ppm, 4, m; 12 arom. Protonen, davon 10 zwischen 7.2 und 8.0 ppm und 5-H ca. 9.5 ppm, 2, X-Teil eines ABCX-Systems.

Mol.-Gew. C₂₈H₂₄N₂ = 388.5; Massenzahl gef. 388

Eine heiße Lösung von 500 mg *Azin* in 10 ccm 1.3.5-Triäthyl-benzol wurde mit 100 mg Pd/Kohle (10proz.) versetzt, anschließend wurde 45 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Benzol verdünnt und vom Katalysator abfiltriert. Dieser enthielt hellgelbe Nadeln. Das Gemisch wurde auf den Kopf einer kurzen Aluminiumoxid-Säule gebracht. Anschließend wurde mit Essigester eluiert. Das Filtrat enthielt als Rückstand 79 mg eines *N-haltigen aromatischen Kohlenwasserstoffs* vom Schmp. 315°, nach Umlösen aus Benzol Schmp. 318–319° (sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln).

C₂₈H₁₇N (367.4) Ber. C 91.51 H 4.67 N 3.82 Gef. C 91.49 H 4.67 N 4.55

Massenspektrum: Massenzahl 367

UV (in thanol/Chloroform (7 : 3)): λ_{\max} (log ϵ) 302 (4.76), 335 (4.76), 360 (4.45) und 374 m μ (4.40).

IR (fest in KBr) in cm⁻¹ (μ): ν_{NH} 3435 (2.91), $\nu_{\text{C-N}}$ 1320 (7.57), $\gamma_{\text{aromat.}}$ 823 und 730 (12.14 und 13.69).

NMR (CDCl₃): 12 arom. H zwischen δ 7.6 und 8.2 ppm, dazu 2 H bei 8.45 ppm, 2, d ($J = 8$ Hz), 2 H bei 9.2 ppm, 2, d ($J = 8$ Hz), NH bei 10.1 ppm, 1 (austauschbar in D₂O).

[20/69]