

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CXX: J. K. MACLEOD, D. BECHER & C. DJERASSI, J. org. Chemistry, im Druck.
 [2] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry», Holden-Day, San Francisco 1964, vol. II, chap. 20.
 [3] C. DJERASSI, G. V. MUTZENBECHER, J. FAJKOS, D. H. WILLIAMS & H. BUDZIKIEWICZ, J. Amer. chem. Soc. *87*, 817 (1965).
 [4] C. DJERASSI & L. TÖKÉS, J. Amer. chem. Soc. *88*, 536 (1966).
 [5] L. TÖKÉS, Ph. D. Dissertation, Stanford 1965; R. T. LALONDE, unveröffentlichte Resultate.
 [6] C. DJERASSI, R. SHAPIRO & M. VANDERVALLE, J. Amer. chem. Soc. *87*, 4892 (1965).
 [7] H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. *84*, 1430 (1962).
 [8] R. H. SHAPIRO & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. *86*, 2825 (1964).
 [9] K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES & B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. *1946*, 39.
 [10] A. BUTENANDT, L. KARLSON-POSCHMANN, G. FAILER, U. SCHIEDT & E. BIEKERT, Liebigs Ann. Chem. *575*, 123 (1952).
 [11] S. MEYER, Acta endocrinol. *25*, 377 (1957); C. A. *51*, 16789e.
 [12] H. C. BROWN & C. P. GARG, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2951 (1961).
 [13] N. L. ALLINGER, R. B. HERMANN & C. DJERASSI, J. org. Chemistry *25*, 922 (1960).
 [14] Vgl. L. F. FIESER & M. FIESER, «Steroids», Reinhold, New York 1959, p. 158.
 [15] C. DJERASSI & M. A. KIELCZEWSKI, Steroids *2*, 125 (1963).
 [16] L. F. FIESER & M. ROMERO, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4716 (1953).
 [17] C. DJERASSI & D. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. *80*, 3986 (1958).
 [18] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds», Holden-Day, San Francisco 1964, pp. 20, 143.
 [19] J. K. MACLEOD & C. DJERASSI, Tetrahedron Letters *1966*, 2183.
 [20] H. FRITZ, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, Chem. Ber. *99*, 35 (1966).
 [21] H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, Chemistry & Ind. (London) *1965*, 1697.
 [22] A. R. VAN HORN, unveröffentlichte Resultate, Stanford University.
 [23] M. NUSSIM, Y. MAZUR & F. SONDHEIMER, J. org. Chemistry *29*, 1120 (1964).
 [24] A. STREITWIESER JR., L. VERBIT & P. STANG, J. org. Chemistry *29*, 3206 (1964).
 [25] Vgl. [2], Vol. I, p. 20.
 [26] G. BISCH & J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. *87*, 5157 (1965).
 [27] H. J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. *74*, 3318 (1952).
 [28] D. H. WILLIAMS, S. BHACCA & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. *85*, 2810 (1963).
 [29] V. PRELOG, L. RUZICKA, P. MEISTER & P. WIELAND, Helv. *28*, 618 (1945).
 [30] C. DJERASSI, J. org. Chemistry *12*, 823 (1943).

250. Höhere, kondensierte Ringsysteme

1. Mitteilung [1]

Untersuchungen in der [10]-Coronaphenreihe: Synthese von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]¹⁾

von R. Peter und W. Jenny

(2. IX. 66)

Einleitung: – In der Gruppe der polycyclischen Kohlenwasserstoffe bietet vor allem die Chemie der angular anellierten, kata-kondensierten Systeme (Phene) noch eine Fülle ungelöster Probleme. So sind bis heute noch keine Phene aufgebaut worden, welche in sich zu einem höheren Ringsystem geschlossen sind, also im Gegen-

¹⁾ Vorgetragen an der GDCh-Hauptversammlung und Kekulé-Feier in Bonn (17. Sept. 1965).
 Angew. Chem. *77*, 1027 (1965).

satz zu den Circokohlenwasserstoffen [2] einen «leeren» Innenraum enthalten. Wir haben für solche Verbindungen die Bezeichnung *Coronaphene* vorgeschlagen¹⁾, wobei durch eine Ziffer in eckigen Klammern auf die Anzahl der im System vorhandenen Benzolkerne hingewiesen wird:

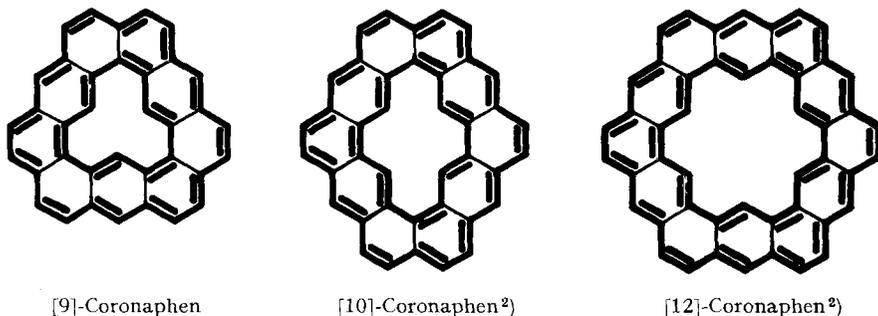


Fig. 1

Die konjugierten Doppelbindungen sind in Fig. 1 in der Weise hervorgehoben, dass die Beziehung der Coronaphene zu den Annulenen augenscheinlich wird. Alle Coronaphene enthalten formal zwei konzentrische Annulensysteme, welche miteinander durch Einfachbindungen verknüpft sind. Wie weit sich solche makrocyclische Konjugationen gegenüber der Konjugation in den einzelnen Benzoleinheiten durchzusetzen vermögen, wird durch eine genaue Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften (NMR.-Spektren, Substitutions- und Additionsreaktionen usw.) der Coronaphene abgeklärt werden können. Ausgehend von einer ähnlichen Fragestellung haben STAAB, BINNIG & BRÄUNLING [3] die cyclischen Bindungssysteme von Hexa-*m*-phenylen und 3,6'; 3',6''; 3'',6-Triphenanthylen untersucht. Für diese ringförmigen Verbindungen, welche sich vom [12]-Coronaphen nur durch das Fehlen von sechs, resp. drei Äthylenbrücken unterscheiden, muss auf Grund der NMR.-Signale eine übergeordnete Konjugation ausgeschlossen werden. Aussagen über eine mögliche π -Elektronendelokalisierung in Coronaphenen lassen sich aber aus den Arbeiten von STAAB nicht ableiten. Nach Berechnungen von PLATT [4] mit dem Potentialkastenmodell sollten Polycyclen mit einem zentralen und einem peripheren System von $(4n + 2)$ π -Elektronen aromatischen Charakter und darum eine besondere Stabilität aufweisen. [10]- und [12]-Coronaphen enthalten formal zwei konzentrische Annulensysteme, welche der HÜCKEL'schen Regel [5] gehorchen. [9]-Coronaphen ist formal aus zwei «nicht-HÜCKEL'schen» Annulenen aufgebaut.

Die Stabilität der Coronaphene wird ohne Zweifel auch durch ihren räumlichen Bau beeinflusst. Modellbetrachtungen zeigen sowohl für [9]- als auch für [10]-Coronaphen eine sehr starke Überlappung der Wirkungsradien der inneren H-Atome. Es müssen hier ähnliche räumliche Verhältnisse vorliegen wie bei Benzo(c)phenanthren. Die RÖNTGEN-Strukturanalyse dieser Verbindung [6] zeigt aber, dass die Abweichungen vom ebenen Bau viel kleiner sind, als auf Grund von Modellbetrachtungen erwartet wurde. Für die vier inneren Protonen des [10]-Coronaphens besteht die Möglich-

²⁾ Die Struktur der [10]- und [12]-Coronaphene ist durch die vorangestellte Ziffer nicht eindeutig bestimmt. Die abgebildeten Formeln stellen die symmetrischsten Formen dar.

keit der Ausbildung von Stereoisomeren, der Art, wie sie von GAONI & SONDEIMER [7] im [14]-Annulen nachgewiesen wurden. [12]-Coronaphen kann mit Kalotten nach STUART-BRIEGLER als absolut ebene Molekel aufgebaut werden. Für das innere Bindungssystem, [18]-Annulen, konnte durch RÖNTGEN-Strukturanalyse [8] und auf Grund des NMR.-Spektrums [9] ein planarer Bau sichergestellt werden.

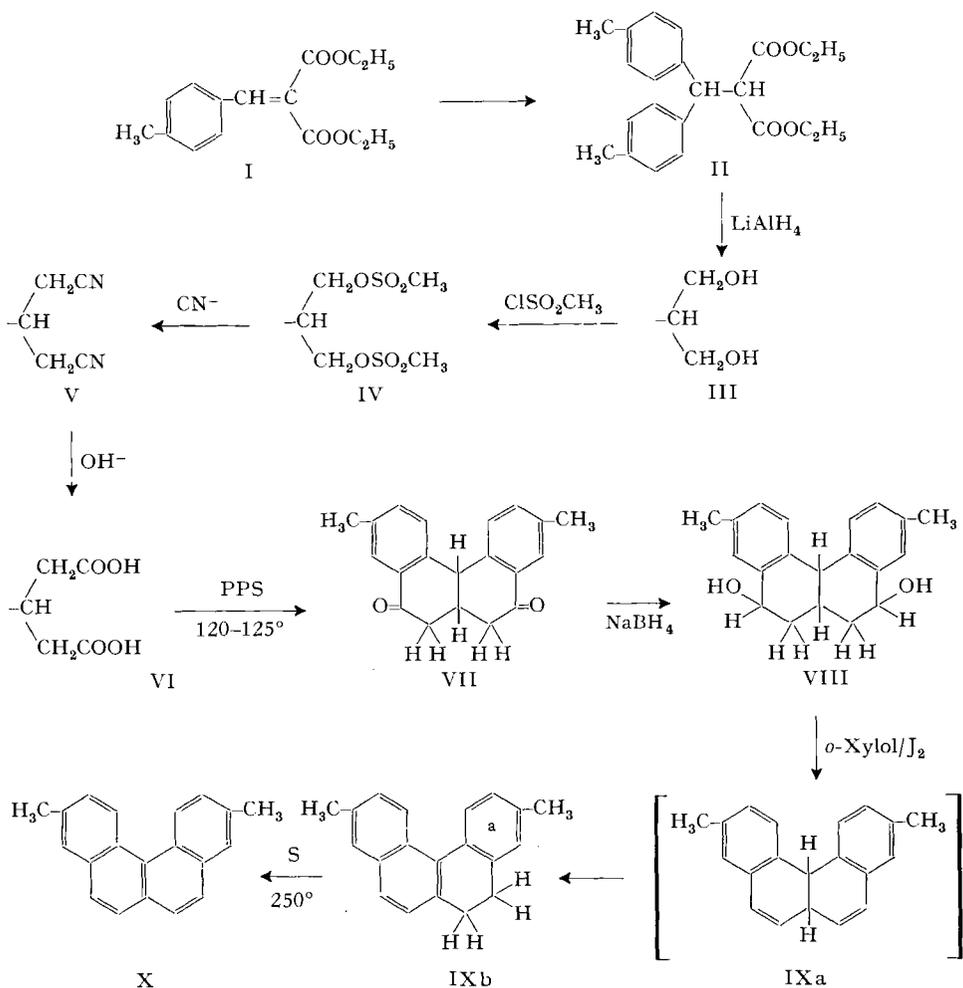
Gegen die Möglichkeit einer Synthese von [12]-Coronaphen können keine ernsthaften Gründe angeführt werden. Auch den beiden kleineren Polycyclen darf – trotz der scheinbaren sterischen Spannung im Innenraum – eine gewisse Stabilität nicht von vornherein abgesprochen werden. Wir haben darum mit der synthetischen Erschliessung der drei angeführten Coronaphensysteme begonnen. In der vorliegenden ersten Mitteilung soll über die Synthese von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen], einer wichtigen Schlüsselverbindung zur Herstellung des [10]-Coronaphengerüstes, berichtet werden.

Synthesen. – Für die Synthese von [10]-Coronaphen (vgl. Fig. 1) erscheint die Verknüpfung von zwei symmetrischen Molekelhälften aussichtsreich. Nach diesem Schema wurden von BAKER *et al.* Pyren [9] über [2,2]-*m*-Cyclophan und Coronen [10] über Di-(naphthalin-2,6-dimethylen) dargestellt. Unsere Aufgabe bestand vorerst in der Synthese einer Molekelhälfte, z. B. des 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthrens. Diese Verbindung soll durch nachträgliche Seitenkettenbromierung und Einwirkung von Phenyllithium in Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen] übergeführt werden.

a) *Synthese von 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren.* Die meisten bekannten Benzo(c)phenanthrensynthesen [11] eignen sich nicht zur Herstellung eines einheitlichen 3,10-Dimethyl-Derivates. Zu einem isomerenfreien 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren gelangten wir schliesslich durch Variation eines erstmals von NEWMAN [12] beschriebenen Syntheseweges in der Benzo(c)phenanthrenreihe.

Durch Einwirkung der GRIGNARD-Verbindung von 4-Bromtoluol auf (4-Methylbenzyliden)-malonsäure-diäthylester (I) wurde das bekannte 1,1-Di-*p*-tolyl-2,2-diäthoxycarbonyl-äthan (II) in 65% Ausbeute erhalten. Die LiAlH_4 -Reduktion in einer Äther/Benzol-Mischung führte mit vorzüglicher Ausbeute zu dem Dialkohol III, welcher bei der Einwirkung von Methansulfochlorid in Pyridin das Bis-methylsulfonat IV lieferte.

Diese Verbindung ergab bei der Umsetzung mit KCN in Dimethylformamid in 85% Ausbeute ein Dinitril V, welches ohne Schwierigkeiten praktisch quantitativ zu der β -(4,4'-Dimethyl-benzhydryl)-glutarsäure (VI) verseift werden konnte. In Polyphosphorsäure (PPS) bei 120–125° ging die Dicarbonsäure unter doppeltem Ringschluss in das cyclische Diketon VII über. Die anschliessende Reduktion des Diketons VII mit NaBH_4 in Methanol führte zu einem Dialkohol VIII, für welchen nie genau stimmende Analysenwerte erhalten werden konnten. Wir haben das Material, nach IR.-spektroskopischer Bestätigung der vollständigen Reduktion, direkt in Dehydratisierungs- und Dehydrierungsversuchen weiterverarbeitet. Die Abspaltung von zwei Molekeln Wasser wurde durch längeres Sieden in *o*-Xylol bei Gegenwart von katalytischen Mengen Jod bewirkt. Anfänglich konnten wir keine reine Dihydroverbindung isolieren. Das Rohprodukt der Dehydratisierungsstufe wurde darum sogleich durch Erhitzen mit Schwefel auf 250° dehydriert. Den überschüssigen Schwefel entfernten



wir durch Behandlung mit Zn-Staub bei 180–200°. Versuche, aus dem anfallenden Rohprodukt durch Kristallisation oder fraktionierte Sublimation zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen, schlugen fehl. Dagegen konnte durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid beim Eluieren mit Hexan eine gute Trennung in zwei blau fluoreszierende Zonen beobachtet werden. Die langsamer laufenden Fraktionen kristallisierten beim Eindampfen des Elutionsmittels in farblosen langen Plättchen, welche bei 110–111° schmolzen. Die Analyse ergab genaue Werte für Dimethylbenzo(c)phenanthren (X). In Fig. 2 ist das NMR.-Spektrum dieser Verbindung abgebildet.

Das relativ einfache Spektrum ist mit der Symmetrie dieser Verbindung gut vereinbar. Die sechs Methylprotonen (H_c) erscheinen bei höchstem Feld als Singlett ($\delta = 2,55$ ppm). Bei tiefstem Feld absorbieren die im Zentrum des Ringsystems befindlichen zwei H_a -Protonen ($\delta \sim 9$ ppm). Die H_d -, H_e - und H_f -Protonen geben zur Bildung eines einzigen Signals bei $\delta = 7,75$ ppm Anlass. Eine Sonderstellung neh-

men in diesem Spektrum neben den H_a -Protonen die H_b -Protonen ein, deren Signale bei $\delta \sim 7,4$ ppm liegen und mit denjenigen der H_a -Protonen ein AB -Spektrum bilden. Die Integration der Signale steht mit unserer Interpretation in voller Übereinstimmung.

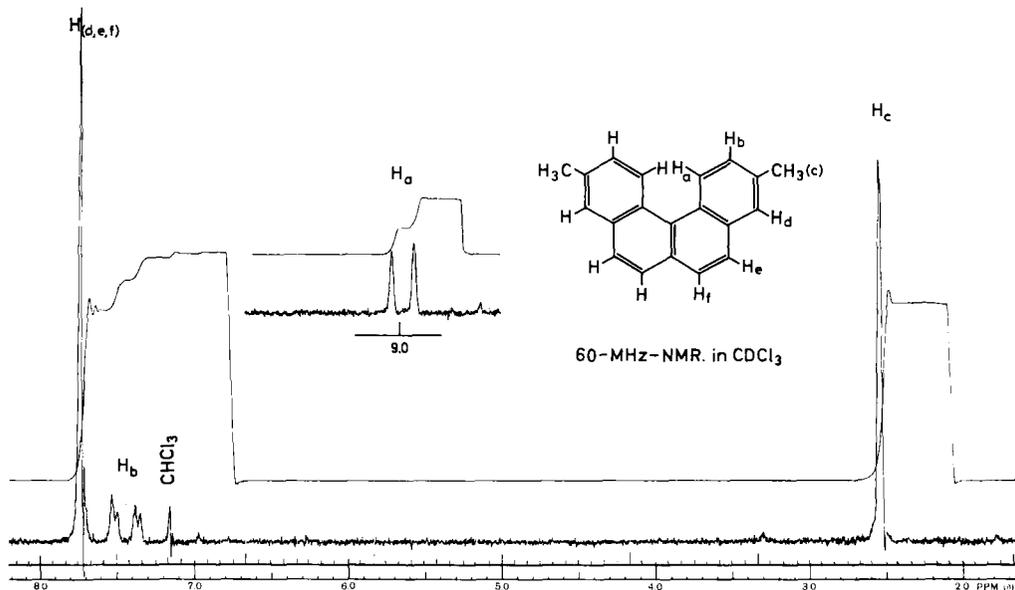


Fig. 2. NMR.-Spektrum von 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren
(Referenz: Tetramethylsilan)

Die schneller laufenden Fraktionen fielen beim Abdestillieren des Elutionsmittels als farblose Öle an. Kristallisation aus Äthanol und anschliessend aus Hexan ergab kleine, kompakte Drusen farbloser Nadelchen vom Smp. 82–84°. Die Analyse stimmt sehr gut auf ein Dihydroderivat, für welches die Strukturen IXa und IXb diskutiert werden müssen. Es musste mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass sich die Verbindung IXa unter den Versuchsbedingungen in IXb umlagert. Die Verbindung der Struktur IXb dürfte eine grössere Mesomerieenergie besitzen; zudem zeigt das Kallottenmodell, dass der sterischen Spannung der H-Atome in 1,12-Stellung durch Verdrillung des α -Benzolkernes um die 1-Phenylnaphtalin-achse ausgewichen werden kann. Diese Frage konnte mit Hilfe des NMR.-Spektrums geklärt werden. Ein Vergleich des NMR.-Spektrums des isolierten Dihydro-dimethyl-benzo(c)phenanthrens (Fig. 3) mit demjenigen des Dimethyl-benzo(c)phenanthrens (Fig. 2) zeigt, dass die Symmetrie der Verbindung weitgehend verloren gegangen ist.

Die beiden Methylgruppen sind nicht mehr äquivalent, so dass ihre Protonen (H_c , H_i) nicht mehr in einem einzigen Signal erscheinen. Die aromatisch gebundenen Protonen geben in dieser unsymmetrischen Verbindung Anlass zur Ausbildung eines komplizierten Multipletts zwischen $\delta = 7$ bzw. 8 ppm. Die Integration des Spektrums liefert einen weiteren wichtigen Hinweis für das Vorliegen der unsymmetrischen Struktur. Im Gegensatz zu der symmetrischen Struktur IXa, welche zwei äquivalente

aliphatisch gebundene Protonen enthält, besitzt die unsymmetrische Struktur IXb vier aliphatisch gebundene Protonen. Die Integration des Signals bei $\delta = 2,8$ ppm zeigt deutlich das Vorhandensein von vier Protonen an. Auch die inneren beiden H_a -Protonen dürften in der unsymmetrischen Verbindung nicht mehr gleichwertig

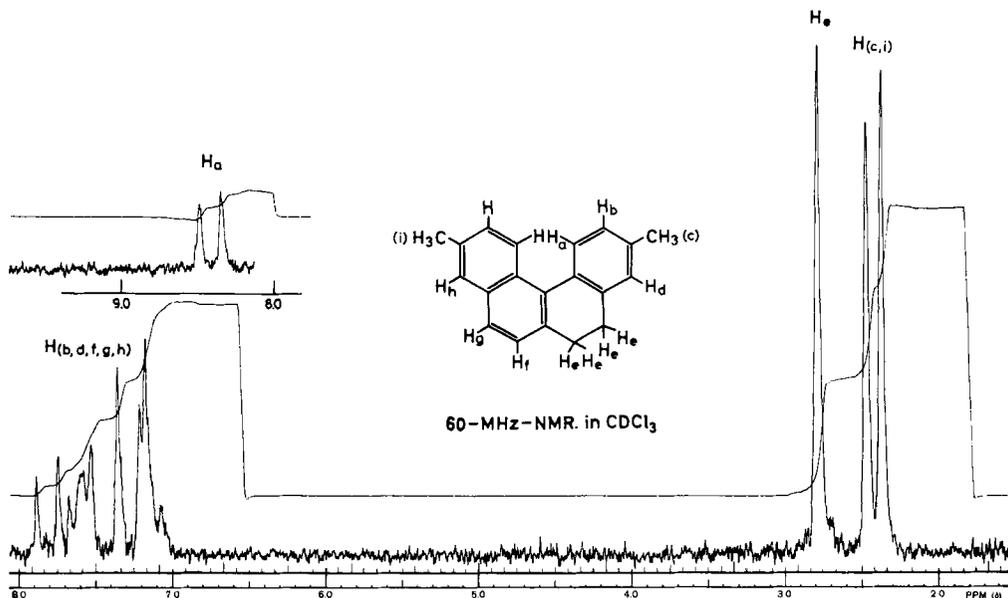


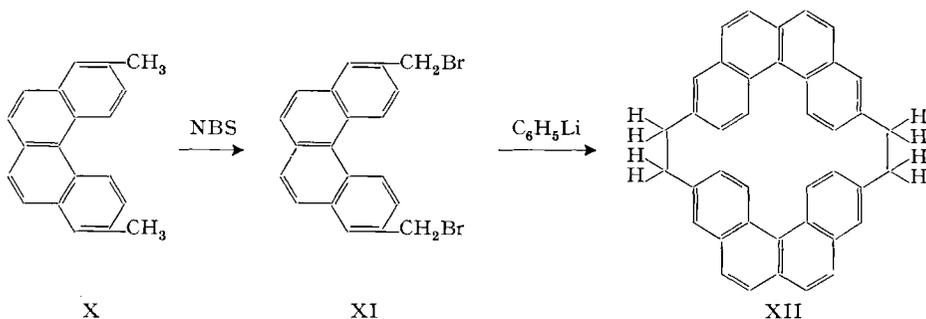
Fig. 3. NMR.-Spektrum von Dihydro-dimethyl-benzo(c)phenanthren
(Referenz: Tetramethylsilan)

sein. Tatsächlich entspricht die Integration der Signale bei $\delta = 8,4$ ppm nur einem Proton; das Signal des zweiten H_a -Protons muss sich irgendwo im Bereich zwischen $\delta 7$ und 8 ppm befinden. Das NMR.-Spektrum weist also eindeutig auf das Vorliegen von 5,6-Dihydro-3,10-dimethyl-benzo(c)phenanthren (IXb) hin.

Die Dihydroverbindung konnte durch nochmalige Behandlung mit Schwefel und Zinkstaub mit 70% Ausbeute in das vollaromatische System übergeführt werden, wodurch die Totalausbeute der Dihydratisierungs- und Dehydrierungsstufe auf 60% stieg. Zu keiner Ausbeutesteigerung führte die säulenchromatographische Abtrennung der Dihydroverbindung vor der Dehydrierungsstufe (Dehydrierung: 80%, Dehydrierung: 70%).

b) *Dibromierung von 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren*. Die Seitenkettenbromierung von 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren wurde in Tetrachlorkohlenstoff mit N-Bromsuccinimid bei Gegenwart von Dibenzoylperoxid als Radikalstarter durchgeführt. Trotz peinlicher Vorbehandlung [13] der Ausgangsmaterialien wiesen auch unsere reinsten Reaktionsprodukte einen etwa um 1% zu hohen Halogengehalt auf. Diese Tatsache hängt vielleicht mit der schon von NEWMANN & KOSAK [14] gefundenen erhöhten Reaktionsbereitschaft der C(5) Stellung des Benzo(c)phenanthrens zusammen. Die Untersuchung des NMR.-Spektrums unseres dibromierten Dimethylbenzo(c)phenanthrens zeigte aber eindeutig, dass die Halogenierungsreaktion grös-

stenteils an den Methylgruppen unter Bildung von XI eingesetzt haben musste, da die Integration der Signale nur noch vier aliphatisch gebundene Protonen ergab. Besonders die Tatsache, dass der Smp. nicht als Kriterium für die Reinheit benutzt werden konnte, gestaltete die Aufarbeitung und Reinigung der halogenierten Verbindung schwierig. Ein durch Kristallisation erhaltenes Präparat vom Smp. 169° wies einen um über 3% zu hohen Halogengehalt auf, während ein anderes nach einer verlustreichen Reinigung durch mehrfache Kristallisation und Säulenchromatographie über Kieselgel G bei $164\text{--}168^\circ$ schmolz und trotz dem tieferen Schmelzpunkt nur 1% zu viel Halogen besass. Wir haben uns bei der Auswahl von Präparaten für die nachfolgende Cyclisierungsreaktion hauptsächlich auf die Aussage des NMR.-Spektrums gestützt, und nur Produkte, welche oberhalb 160° schmolzen, weiterverarbeitet.



c) *Cyclisierung von 3,10-Di-brommethyl-benzo(c)phenanthren zu Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]*. Trotzdem die Cyclisierung von XI zu XII der Synthese eines zweiundzwanziggliedrigen Ringes durch intermolekulare Reaktion entspricht, durfte doch mit grosser Wahrscheinlichkeit erwartet werden, dass sich der Polycyclus unter gewissen, idealen Reaktionsbedingungen bilden muss. Die Natur der Kondensationsreaktion und optimale Konzentrationsverhältnisse [15] werden hier eine ausschlaggebende Rolle spielen. Im vorliegenden Fall wird bei einem Zweischnittmechanismus die Cyclisierung begünstigt, da die bei einem ersten Schritt entstehende Molekel nur in relativ wenigen Konformationen vorliegen kann (Prinzip der starren Gruppen [16]).

Erfolgreiche Ringschlussreaktionen konnten durch Einwirkung von Phenyllithium auf 3,10-Di-brommethyl-benzo(c)phenanthren in Äther durchgeführt werden. Eine Reinigung des Rohproduktes gelang durch Säulenchromatographie über Alumi-

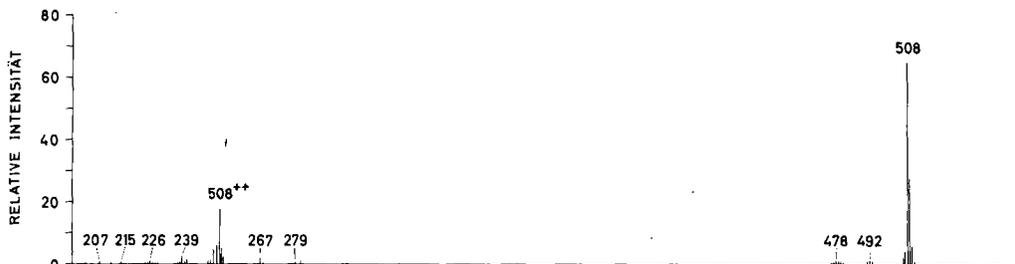


Fig. 4. Massenspektrum von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]

niumoxid. Aus den Benzolfractionen konnte ein Rohprodukt isoliert werden, welches nach der Kristallisation aus Benzol/Hexan feine weisse Nadelchen mit intensiv blauweisser Fluoreszenz lieferte. Das Massenspektrum dieser Verbindung (Figur 4) ist das typische, linienarme Spektrum einer hochkondensierten aromatischen Verbindung, welches neben dem «Parent Peak» bei m/e 508 nur das doppelt geladene Molekel-Ion mit der scheinbaren Masse 254 zeigt. Bei der isolierten Verbindung scheint es sich also tatsächlich um reines Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen] (XII) zu handeln. Nachdem wir die sehr geringe Fragmentierung der cyclisierten Verbindung kannten, war auch eine massenspektroskopische Untersuchung des Rohproduktes auf eventuelle Nebenprodukte von Interesse. Auffallende Pike entsprechen den erwarteten Massenzahlen 154 (Diphenyl) und 408 (3,10-Dibenzyl-benzo(c)phenanthren). Signale für die Massen 332 (3-Methyl-10-benzyl-benzo(c)phenanthren oder 3,10-Dimethyl-5-phenyl-benzo(c)phenanthren) und besonders 584 (5-Phenyl-Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]) deuten auf eine Phenylierung der 5-Stellung hin. Dieses Resultat stützt unsere Vermutung (vgl. unter b), dass das eingesetzte 3,10-Di-brommethyl-benzo(c)phenanthren zu einem kleinen Anteil auch das noch in 5-Stellung bromierte Derivat enthielt.

Eine weitere Bestätigung für die Struktur XII lieferte das NMR.-Spektrum (vgl. Fig. 5). Die in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung ergab mit Arsentrichlorid Lösungen genügend hoher Konzentrationen.

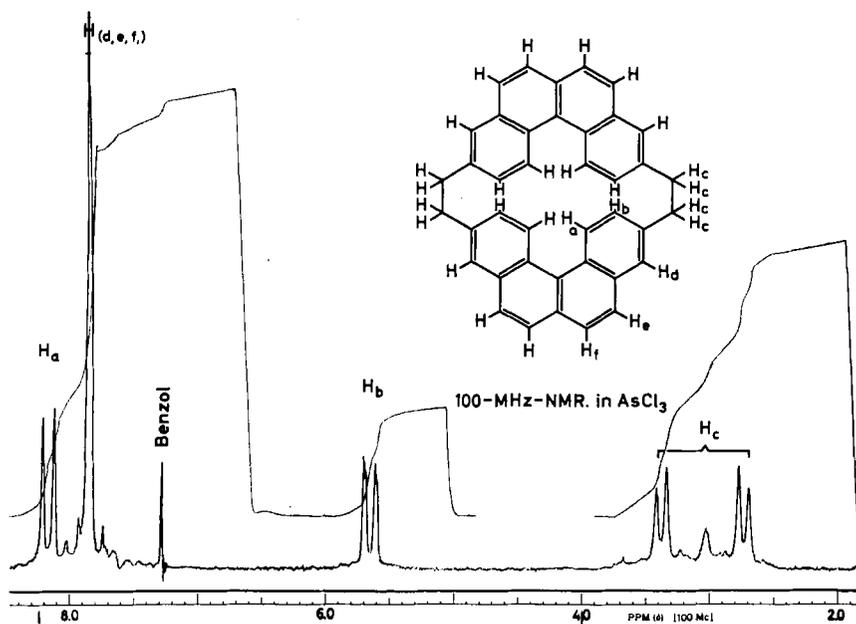


Fig. 5. NMR.-Spektrum von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen] (Referenz: Tetramethylsilan)

Wie bei 3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren, liegt wieder das Spektrum einer sehr symmetrischen Verbindung vor. Die Methylenprotonen erscheinen als A_2B_2 -Spektrum bei höchstem Feld zwischen $\delta = 2,5$ und $3,5$ ppm. Merklich nach höherem

Feld verschoben finden sich die Signale der H_a ($\delta = 8,2$ ppm) und H_b -Protonen ($\delta = 5,65$ ppm), welche wiederum ein AB -Spektrum bilden. Die restlichen zwölf aromatisch gebundenen Protonen (H_d, e, f) erscheinen als Singlett bei $\delta = 7,85$ ppm. Gut vereinbar mit dieser Interpretation ist auch die Integration der Signale. Die Verbindung zeigt eine sehr starke Tendenz, Lösungsmittelmolekeln festzuhalten. Trotz zehnstündiger Trocknung bei 140° und 0,005 Torr erscheint im NMR.-Spektrum ein Signal für Benzol.

Fig. 6 zeigt das Kalottenmodell von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]. Deutlich ist die treppenförmige Anordnung der beiden Molekelhälften sichtbar. Eine Konfiguration, in welcher sich die beiden Molekelhälften verdreht gegenüberstehen, kann mit STUART-Kalotten nicht aufgebaut werden.

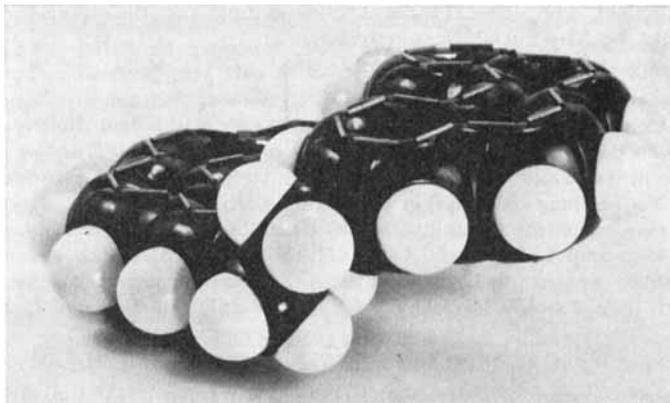


Fig. 6. STUART-BRIEGLEB-Kalottenmodell von Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen]

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden mit einem REICHERT-Smp.-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Die IR.-Spektren³⁾ wurden mit einem PERKIN-ELMER-Instrument Mod. 221 und die NMR.-Spektren³⁾ auf den Geräten VARIAN-A-60 und -HA 100 aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren³⁾ diente ein ATLAS-Massenspektrometer CH4 mit Ofen-Ionenquelle und SEV-Ionenaufänger. Die Proben wurden direkt in der Ionenquelle verdampft. Die Analysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. PADOWETZ) der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

4-Methylbenzyliden-malonsäure-diäthylester (I) wurde nach COPE [17] dargestellt. Aus 180 g *p*-Tolylaldehyd und 282 g Malonester wurde bei der Aufarbeitung durch Destillation eine Hauptfraktion (mit Sdp. bei $120\text{--}130^\circ/0,3\text{--}0,5$ Torr) von 381 g (97% d. Th.) erhalten. Kristallisation aus 600 ml Petroläther ergab 322 g reine Verbindung. Smp. $50,5\text{--}51^\circ$.

1,1-Di-p-tolyl-2,2-diäthoxycarbonyl-äthan (II) wurde ebenfalls nach COPE [17] dargestellt. Aus 350 g I erhielt man 303 g II (65%). Smp. $66\text{--}70^\circ$. Nach mehrfacher Kristallisation aus Petroläther, Smp. $68\text{--}70^\circ$.

1,1-Di-p-tolyl-2,2-di-hydroxymethyl-äthan (III). In Sulfierkolben 24 g LiAlH_4 in 900 ml trockenem Äther vorgelegt und Lösung von 115 g II in 300 ml trockenem Benzol unter Rühren zuge tropft, wobei Mischung unter Rückfluss zu kochen beginnt. Eintropfdauer: 30 Min., $T_{\text{max}} 44^\circ$. Rückfliessen anschliessend durch Heizen noch 2 Std. fortgesetzt. Überschüssiges LiAlH_4 durch

³⁾ Aufgenommen in der Physikalischen Abteilung der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel. Den Herren PD Dr. R. F. ZÜRCHER (IR. und NMR.) und Dr. H. HÜRZELER (Massensp.) danken wir für die Diskussion der Spektren.

Zutropfen von 60 ml Essigester zerstört, mit Salzsäure hydrolysiert, wobei ein weissgrauer Niederschlag vom Smp. 228–230° entstand, der abfiltriert wurde. Äther-Benzolschicht mit 1N HCl, Sodalösung (10-proz.), 1N HCl und NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit Sikkon getrocknet und eingeeengt, wobei ein farbloser Sirup zurückblieb, der zu einer weissen, kristallinen Masse erstarrte. Kristallisation aus Benzol/Petroläther ergab 77 g (88%) weisses, kristallines Produkt, Smp. 125–128°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren Smp. 129–130°. Im IR.-Spektrum waren keine $>C=O$ Gruppen, dafür aber eine starke Absorption für-OH-Gruppen erkennbar. Es war nicht möglich, eine genau stimmende Analyse zu erhalten.

1,1-Di-p-tolyl-2,2-di-hydroxymethyl-äthan-bis-methansulfonat (IV). In Sulfierkolben 100 g III in 520 ml trockenem Pyridin vorgelegt, unter Rühren 102 ml CH_3SO_2Cl bei -5° bis $+2^\circ$ zuge tropft, 4 Std. bei -15 bis -5° weitergerührt. Auf Eis ausgetragen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Mischung wurde in Äther/Benzol aufgenommen, mit 1N HCl, Sodalösung (10-proz.), 1N HCl und NaCl Lösung (gesättigt) gewaschen, mit Sikkon getrocknet und eingedampft, wobei 155 g einer gelben, kristallinen Masse zurückblieben. Kristallisation aus 300 ml Äthanol ergab 137 g (87%) weisse Nadeln, Smp. 108–111°. Zur Analyse fünfmal aus Äthanol umkristallisiert: Smp. 112–113°. 14 Std. bei $55-60^\circ/0,005$ Torr getrocknet.

$C_{20}H_{26}O_6S_2$ Ber. C 56,32 H 6,14 S 15,03% Gef. C 56,27 H 6,16 S 14,88%

β -(4,4'-Dimethylbenzhydryl)-glutarodinitril (V). In Sulfierkolben 154 g (IV) in 900 ml heissem Dimethylformamid gelöst und mit einer Lösung von 90 g KCN in 300 ml Wasser behandelt. Unter Rühren 4 Std. im Bad von $85-90^\circ$ erwärmt. Mischung wird auf 800 g Eis ausgegossen, in Benzol/Äther aufgenommen und mit NaCl-Lösung (gesättigt), 1N HCl, Sodalösung (10-proz.), 1N HCl und nochmals mit NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen bis neutral. Mit Sikkon getrocknet und eingedampft ergab eine bräunliche, kristalline Masse. Kristallisation aus Benzol/Petroläther (850 ml) lieferte 77 g V vom Smp. $153,5-154,5^\circ$. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere 10 g mit Smp. $150-153^\circ$ gewonnen werden (Ausbeute total 85%). Zur Analyse viermal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, Smp. $158-159^\circ$. Trocknung 60 Std. bei $25^\circ/0,005$ Torr und 14 Std. bei $55-60^\circ/0,005$ Torr.

$C_{20}H_{20}N_2$ Ber. C 83,29 H 6,99 N 9,71% Gef. C 83,21 H 7,08 N 9,79%

β -(4,4'-Dimethylbenzhydryl)-glutarsäure (VI). 87 g V wurden in 1100 ml Äthylenglykol mit 145 g NaOH unter Rühren 6 Std. auf $155-165^\circ$ erwärmt, wobei ein gelblicher, kristalliner Niederschlag des Dinatriumsalzes entstand. Dieser wurde abfiltriert, in 600 ml heissem Wasser gelöst und diese Lösung in eine Mischung von 100 ml HCl konz. in 900 ml Wasser getropft. Die entstandene Masse erstarrte beim Abkühlen und wurde im Mörser zerrieben, mit 1N HCl gewaschen, abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Kristallisation aus 850 ml Benzol ergab 68 g weisse Nadeln, Smp. $159-161^\circ$. Aus der Mutterlauge konnten weitere 34 g vom Smp. $159-161^\circ$ gewonnen werden (Totalausbeute 94%). Zur Analyse fünfmal aus Benzol umkristallisiert und 5 Std. bei $65-70^\circ/0,005$ Torr getrocknet. Smp. $163-164^\circ$.

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73,60 H 6,79% Gef. C 73,74 H 6,79%

3,10-Dimethyl-5,8-diketo-5,6,6a,7,8,12b-hexahydro-benzo(c)phenanthren (VII). 30,5 g VI wurden bei $120-125^\circ$ in 600 g Polyphosphorsäure eingetragen und 40 Min. bei dieser Temperatur mit einem Glasstab gut gerührt. Dunkles, tearartiges Produkt auf 2 kg Eis ausgetragen und solange gerührt, bis sich alles in einen beigefarbenen Niederschlag umgewandelt hatte. Abgenutscht, mit Sodalösung (10-proz.) behandelt, neutral gewaschen und getrocknet. Kristallisation aus 700 ml Isopropanol (Tierkohle) lieferte 18,5 g (69%) weisse Kristalle vom Smp. $182-185^\circ$. Zur Analyse dreimal aus Isopropanol umkristallisiert und 6 Std. bei $70-75^\circ/0,005$ Torr getrocknet. Smp. $185-186^\circ$.

$C_{20}H_{18}O_2$ Ber. C 82,73 H 6,25% Gef. C 82,92 H 6,36%

3,10-Dimethyl-5,8-dihydroxy-5,6,6a,7,8,12b-hexahydro-benzo(c)phenanthren (VIII). Im Sulfierkolben wurde eine Suspension von 18,5 g VII in 250 ml Methanol vorgelegt. Unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2,2 g $NaBH_4$ und 0,25 g NaOH in 65 ml Methanol innerhalb 45 Min. zuge tropft. 2 Std. bei Zimmertemperatur und 2 Std. bei 50° weitergerührt, wobei langsam eine grünliche Lösung entstand. Anschliessend wurden 50 ml Aceton, dann 100 ml Wasser zuge tropft, die Mischung etwas eingeeengt und mit 1N HCl angesäuert, wobei ein weisser Niederschlag entstand. Das Ganze zur Trockne eingedampft, in Äther/Benzol aufgenommen, mit 1N HCl, Sodalösung (10-proz.), 1N HCl und NaCl-Lösung (gesättigt) gewaschen, mit Sikkon getrocknet und ein-

gedampft. Es blieben 17 g (92%) eines gelb-weißen Niederschlages zurück. Nach Kristallisation aus Isopropanol Smp. 194–195°. Im IR.-Spektrum war keine Carbonylbande mehr feststellbar.

3,10-Dimethyl-benzo(c)phenanthren (X) und 3,10-Dimethyl-5,6-dihydro-benzo(c)phenanthren (IXb). 5,6 g VIII wurden in 45 ml *o*-Xylol während 160 Std. unter Rückfluss im Bad von 180–190° in einer Wasserabscheidungsapparatur geheizt, wobei täglich katalytische Mengen Jod zugegeben wurden (total 300 mg). Die entstandene dunkle Lösung wurde in Äther/Benzol aufgenommen, mit Sodalösung (10-proz.), 1N NaOH, 1N HCl und schliesslich mit NaCl-Lösung (gesättigt) bis neutral gewaschen. Mit CaCl₂ getrocknet und eingedampft. Das teerartige Produkt erhitzte man mit 0,415 g Schwefel 30 Min. auf 240–250° und anschliessend mit 0,118 g Zink 10 Min. auf 180°. In Benzol aufgenommen und auf einer 210 g Alox-I-Säule (CAMAG AG) filtriert. Mit Benzol eluiert, wobei 50-ml-Fractionen abgetrennt wurden. Die Front konnte auf der Säule im UV. beobachtet werden (blaue Fluoreszenz bei 350 nm). Alle Fractionen waren ölig. 1. Fraction 0,0195 g, farblos; 2. Fraction 1,8500 g, gelb; 3. Fraction 2,2635 g, gelb; 4. Fraction 0,7803 g, gelb; 5. Fraction 0,0453 g, gelb.

Kristallisations- und Sublimationsversuche lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Fraction 3 wurde mit 0,5 g Zn in Äther gut vermischt, Äther abgedampft und Rückstand nochmals 15 Min. auf 200° erhitzt, chromatographiert über 60 g Alox-Säule, wobei 50 ml Fractionen genommen wurden: Fraction 1a 86 mg farbloses Öl; Fraction 2a 2,07 g gelbes Öl; Fraction 3a Spuren.

Dünnschichtchromatographie zeigte, dass mit Hexan eine weitere Trennung in zwei Komponenten gelingen sollte. Fraction 2a wurde deshalb über einer 100 g Alox-Säule mit Hexan chromatographiert:

Fraction 1b (50 ml)	48 mg	} farbloses Öl
Fraction 2b (50 ml)	293 mg	
Fraction 3b (50 ml)	234 mg	
Fraction 4b (50 ml)	255 mg	
Fraction 5b (150 ml)	160 mg weisse Nadeln, Smp. 106–109°	
Fraction 6b (150 ml)	190 mg weisse Nadeln, Smp. 110–111°	
Fraction 7b (250 ml)	50 mg weisse Nadeln, Smp. 110–111°	

Fraction 3b dreimal aus Äthanol und einmal aus Hexan umkristallisiert: 65 mg IX als weisse, kristalline Substanz, Smp. 82–84°. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 40–45°/0,005 Torr getrocknet. NMR.-Spektrum vgl. Fig. 3.

C₂₀H₁₈ (IX) Ber. C 92,98 H 7,02% Gef. C 93,28 H 7,15%

Fraction 6b ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan X in grossen, farblosen Plättchen vom Smp. 110–111°. Zur Analyse wurde 14 Std. bei 40–45°/0,005 Torr getrocknet. NMR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

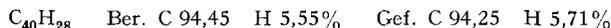
C₂₀H₁₆ (X) Ber. C 93,71 H 6,29% Gef. C 93,65 H 6,32%

3,10-Di-brommethyl-benzo(c)phenanthren (XI). 3,83 g X, 5,55 g N-Bromsuccinimid, 100 mg Benzoylperoxid (alle Substanzen über Nacht bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet) in 38,3 ml CCl₄ (MERCK, *p. a.*, dest.) 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach wenigen Min. wurde die Lösung bräunlich, wobei sich unter heftiger Reaktion weisses Succinimid abschied. Die bräunliche Farbe wechselte innerhalb von 2 Min. nach gelb. Succinimid wurde abgesaugt, gewaschen, mit 20 ml CCl₄ nochmals kurz ausgekocht und abgesaugt. Eindampfen der vereinigten Filtrate ergab 6,3 g gelbes Pulver, welches zwischen 140 und 155° schmolz. Kristallisation aus 50 ml CCl₄/5 ml Benzol lieferte 3,2 g braunstichige Nadeln vom Smp. 152–157°. Nach nochmaliger Kristallisation aus 15 ml Benzol/10 ml Hexan blieben 2,9 g (48%) schwach bräunliche Nadeln (Drusen) vom Smp. 162–165° zurück. Analyse ergab um ca. 1% zu hohe Br-Werte. Zum NMR.-Spektrum vgl. Abschnitt b).

Di-[benzo(c)phenanthren-3,10-dimethylen](XII). – a) Ansatz mit Lithiumdraht: Im Sulfierkolben wurden unter N₂-Atmosphäre 70 mg Lithiumdraht in 15 ml trockenem Äther vorgelegt und langsam eine Lösung von 780 mg Brombenzol in 8 ml Äther zugetropft, wobei Gasentwicklung und Trübung der Lösung, jedoch kein Sieden beobachtet wurde. Während einer Stunde vorsichtig erwärmt (Lithium nicht vollständig umgesetzt). Lösung von 827 mg XI in 70 ml Benzol langsam zum entstandenen Gemisch getropft, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Nach 30 Min. Erwärmen auf 60–70° mit 50 ml Wasser hydrolysiert, Niederschlag abgesaugt und gut mit heissem Benzol

gewaschen. Benzolschicht der Filtrate zeigt im UV. (350 nm) blaue Fluoreszenz. Nach üblicher Aufarbeitung und Trocknung im Hochvakuum (0,05 Torr) wurden aus den Filtraten 395 mg eines gelben Materials erhalten. An 1 g Aluminiumoxid adsorbiert und über einer 20 g Säule (Alox 1, CAMAG) mit Benzol chromatographiert. Die ersten 5 Fraktionen (total 212 ml) enthielten keine Substanz. Die nächsten 7 Fraktionen lieferten ein weisses Pulver mit blauer Fluoreszenz (350 nm), und zwar Fr. 6 (12 ml Benzol) 22 mg, Fr. 7 (12 ml Benzol) 42 mg, Fr. 8 (12 ml Benzol) 18 mg, Fr. 9 (25 ml Benzol) 23 mg, Fr. 10 (50 ml Benzol) 17 mg, Fr. 11 (50 ml Benzol) 7 mg, Fr. 12 (150 ml Benzol) 2 mg; insgesamt 131 mg.

Nach dreimaligem Umkristallisieren der 131 mg aus Benzol erhielt man 16 mg (3%) feine weisse Nadelchen vom Smp. 320°. Zur Analyse 28 Std. bei 130°/0,002 Torr getrocknet. Massenspektrum s. Fig. 4.



b) *Ansatz mit Lithiumuspension* (30–40-proz., FLUKA): Unter N_2 wurde zu 1,4 g Li-Suspension in 30 ml trockenem Äther unter Rühren eine Lösung von 2,9 ml Brombenzol in 15 ml Äther langsam so getropft, dass der Äther ständig leicht unter Rückfluss siedet. Danach 30 Min. vorsichtig erwärmt und innerhalb 2 Std. eine Lösung von 4,8 g XI in 400 ml Benzol zugetropft, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Anschliessend 30 Min. auf 60° erwärmt und dann mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Niederschlag abfiltriert und mit heissem Benzol gut gewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung der Filtrate blieben 3 g eines gelben Rückstandes, welcher an 5 g Alox adsorbiert und über 50 g Alox chromatographiert wurde:

Fraktion 1	500 ml Hexan	
	200 ml Hexan/Benzol (9:1)	1,2025 g (Alkane aus Li-Susp.)
Fraktion 2	100 ml Hexan/Benzol (17:3)	
	500 ml Hexan/Benzol (9:1)	0,0040 g
Fraktion 3	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0315 g
Fraktion 4	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0485 g
Fraktion 5	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0450 g
Fraktion 6	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0455 g
Fraktion 7	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0595 g
Fraktion 8	500 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,0552 g
Fraktion 9	5000 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,3790 g
Fraktion 10	5000 ml Hexan/Benzol (3:1)	0,1290 g
Fraktion 11	5000 ml Hexan/Benzol (3:1)	Spuren

weisses Pulver

Fraktionen 3 bis 5 gemeinsam zweimal aus Benzol/Hexan umkristallisiert: feine weisse Nadelchen. Nach 10 Std. Trocknung bei 130°/0,001 Torr bleiben 35 mg. NMR.-Spektrum s. Fig. 5.

Die Fraktionen 6 bis 10 ergaben nach der Kristallisation aus Benzol/Hexan 400 mg der gleichen Verbindung. Totalausbeute: 15% d. Th.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER für das stete Interesse an dieser Arbeit und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT für die grosszügige Unterstützung.

SUMMARY

A new class of polycyclic hydrocarbons is described. For these new compounds, which are single phenes forming closed ring systems, the name coronaphenes is proposed.

Starting from 1,1-di-*p*-tolyl-2,2-diethoxycarbonyl-ethane, 3,10-dimethylbenzo(c)-phenanthrene was obtained in eight steps. The action of phenyllithium on the dibromomethyl derivative of benzo(c)phenanthrene produced di-[benzo(c)phenanthrene-3,10-dimethylene], the structure of which was confirmed by NMR. and mass spectra.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Farbstoff-Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vorläufige Mitteilung: R. PETER & W. JENNY, *Chimia* 19, 45 (1965). Teil der Dissertation R. PETER, Universität Basel 1965.
- [2] E. CLAR, «Polycyclic Hydrocarbons», Vol. I, S. 9/10 (1964).
- [3] H. STAAB & H. BRÄUNLING, *Tetrahedron Letters* 1965, 45; H. STAAB & F. BINNIG, *ibid.* 1964, 319.
- [4] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* 22, 1448 (1954).
- [5] E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70, 204 (1931); *Z. Elektrochem.* 43, 752 (1937); 61, 866 (1957).
- [6] F. L. HIRSHFELD, *J. chem. Soc.* 1963, 2126; F. H. HERBSTEIN & G. M. J. SCHMIDT, *ibid.* 1954, 3302.
- [7] Y. GAONI & F. SONDEHEIMER, *Proc. chem. Soc.* 1964, 299; J. BREGMAN, *Nature* 194, 679 (1962).
- [8] L. M. JACKMAN, F. SONDEHEIMER, Y. AMIEL, D. A. BEN-EFRAIM, Y. GAONI, R. WOLOVSKY & A. A. BOTHNER-BY, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4307 (1962).
- [9] W. BAKER, J. F. W. MC OMIE & J. M. NORMAN, *Chemistry & Ind. (Rev.)* 1950, 77; *J. chem. Soc.* 1951, 1114.
- [10] W. BAKER, F. GOCKLING & J. F. W. MC OMIE, *J. chem. Soc.* 1951, 1118.
- [11] J. W. COOK, *J. chem. Soc.* 1931, 2524; C. L. HEWETT, *ibid.* 1938, 1286; W. E. BACHMANN & R. O. EDGERTON, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2970 (1940); J. SZMUSZKOWICZ & E. J. MODEST, *ibid.* 70, 2542 (1948); E. J. MORICONI *et al.*, *J. org. Chemistry* 29, 3297 (1964).
- [12] M. S. NEWMAN & J. BLUM, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 503 (1964); 86, 1835 (1964).
- [13] N. B. CHAPMAN & J. F. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* 1952, 5044.
- [14] M. S. NEWMAN & A. I. KOSAK, *J. org. Chemistry* 14, 375 (1949).
- [15] M. STOLL & A. ROUVÉ, *Helv.* 19, 1079 (1936).
- [16] W. BAKER, *Ind. chim. belge* 17, 633 (1952).
- [17] COPE, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 721 (1934).

**251. Zum Bildungsmechanismus bicyclischer Äther
aus 1,6- und 1,7-Allyldiolen durch protonenkatalytische Dehydratation
in der Allylstellung**

**Darstellung von 2,9- und 3,9-Epoxi-*p*-menthenen aus (+)- Δ^1 -*p*-
Menthen-9-ol und Stereochemie der 8 Tetrahydromenthofurane**

von G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte und B. Willhalm

(2. IX. 66)

Acyclische Allyldiole mit ihren funktionellen Gruppen in 1,6- bzw. 1,7-Stellung können durch Protonen zur Dehydratation in der Allylstellung unter Bildung entsprechender monocyclischer Äther angeregt werden [1]. Die Synthese des Rosenoxids aus 2,6-Dimethylocten-3-diol-2,8 [2] stellt das bekannteste Beispiel für diesen Reaktionstyp dar. Die dabei leicht und praktisch quantitativ erfolgende Tetrahydropyranbildung führte zu der Vermutung, dass die Cyclisationsreaktion nach Addition eines Protons an die austretende Hydroxylgruppe einen synchronen Verlauf nimmt. An der verschiedenen Reaktionsweise von 6-*cis*- und 6-*trans*-2,8-Dihydroxy-2,6-dimethyl-octadien-(3,6) wurde darüberhinaus gezeigt [1], dass die Ätherbildung eine geeignete Stereochemie des Allyldiols voraussetzt. Aussagen über die Geometrie des Übergangszustandes konnte man jedoch bisher nicht machen.