

178. 3,6,9,10-Tetrahalogenphenanthrene. Eine neue Cycloarylierungsreaktion von DDT-Derivaten

von C. D. Weis

Forschungslaboratorien J. R. GEIGY AG, Basel

(4. VII. 68)

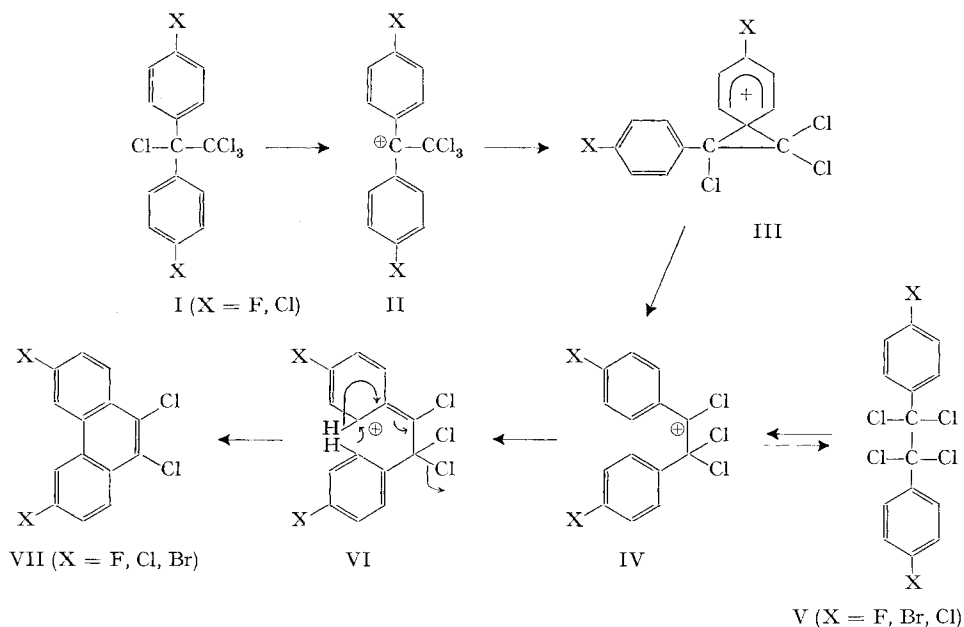
Summary. A simple synthesis of tetrachlorophenanthrene starting from DDT has been realized. 1,1,1,2-tetrachloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)-ethane (I) and its rearranged product 1,1,2,2-tetrachloro-1,2-bis-(4-chlorophenyl)-ethane (V) and other analogs substituted by halogen in the *p*-position undergo a cycliarylation yielding 3,6,9,10-tetrahalogenophenanthrenes. Partial dechlorination of this tetrachlorophenanthrene yields 3,6-dichlorophenanthrene. Oxidation gives 3,6-dichloro-9,10-phenanthrenequinone, and chlorosulfonation leads to 3,6,9,10-tetrachloro-2,7-bis-(chlorosulfonyl)-phenanthrene. The mechanism of this cyclization reaction in presence of LEWIS acids is discussed and compared with the cyclization of DDT derivatives to yield fluorenones.

In einer früheren Arbeit wurde über die Dechlorierung des 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthans (Hexachlordibenzyl) (V, X = Cl) berichtet [1]. Im folgenden wird eine neue Dehydrochlorierungsreaktion von 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (I, X = Cl) (Chlor-DDT), von Hexachlordibenzyl und homologen Derivaten beschrieben.

1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan lagert sich in der Gegenwart katalytischer Mengen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid bei 100–200° in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan um [2].

In der DDT-Reihe und verwandten Verbindungen wurde die Umlagerung des Diphenyltrichlormethylmethan-Gerüsts in das des sym. Diphenyltetrachloräthans bereits in Lösung und in der Gasphase untersucht. In saurem oder alkalischem Medium ist die Umlagerung von einer Chlorabspaltung [2] [3] und der nachfolgenden Bildung eines β -Diketons begleitet oder sie führt unter Chlorwasserstoff bzw. Natriumchlorid-Abspaltung zu Diphenylacetylenderivaten [4]. Bei der technischen Chlorierung von DDT katalysieren die aus den Reaktionsgefässen stammenden Metallchloride die Umlagerung von I in V, so dass V stets als ein Beiprodukt erhalten wird. In geeigneten Lösungsmitteln lässt sich die durch Eisensalze katalysierte Umlagerung von Chlor-DDT (I, X = Cl) in Hexachlordibenzyl (V, X = Cl) auch in technischem Maßstabe ausführen. Bei der thermischen Dehydrochlorierung des 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichloräthans erhält man ebenfalls unter Umlagerung das Bis-(4-chlorphenyl)-acetylen [5].

Die Umlagerung von I in V erfolgt leicht und unter milden Bedingungen auch in Dichloräthanlösung mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid als Katalysator. Vermutlich bildet dabei I (X = F) mit der LEWIS-Säure Eisen(III)-chlorid das Carbonium-Ion II, das sich über das Ion III in exothermer Reaktion in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-fluorphenyl)-äthan (V, X = F) umlagert [1]. Aus I (X = Cl) erhält man unter gleichen Bedingungen in analoger Reaktion V (X = Cl). Diese Umlagerung findet auch



bei der Fluorierung von I ($X = F$) in wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart von Quecksilberoxid statt, wobei gleichzeitig die aliphatisch gebundenen Chloratome durch Fluor ersetzt werden [6].

V ($X = Cl$) gibt mit Aluminiumchlorid in organischen Lösungsmitteln eine tiefrote Lösung, deren Farbe vermutlich dem Carbonium-Ion IV bzw. VI zukommt. In diesem Ion können sich nun die Phenylkerne in die für einen Ringschluss erforderliche *cis*-Lage drehen. Die durch VI dargestellte Resonanzstruktur bildet in einem cyclischen Mechanismus der Elektronenverschiebung in einer intramolekularen, elektrophilen Cycloarylierungsreaktion unter Abspaltung von zwei Molekeln Chlorwasserstoff eine neue Bindung zwischen den Phenylringen und formt das 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren in 88–90% Ausbeute. Da in der araliphatischen Reihe der Name Cycloalkylierung [7] gebräuchlich ist, möchten wir für diesen Reaktionstyp die Bezeichnung Cycloarylierung vorschlagen.

Da in unserem System formal eine dehydrierende Verknüpfung der beiden aromatischen Ringe zum Phenanthrensystem erfolgt, so wäre damit zunächst eine Analogie zur SCHOLL'schen Phenanthrensynthese gegeben. Die Bildung der neuen Bindung zwischen den Phenylkernen ist jedoch von einer in einem cyclischen Mechanismus verlaufenden Dehydrochlorierung begleitet. BARCLAY hat den Ausdruck Cycloalkylierung in einem erweiterten Sinne auf alle elektrophilen Ringschlüsse an aromatischen Systemen, einschliesslich der aromatischen Ringschlüsse von arylsubstituierten Verbindungen angewendet [8]. Die Reaktion darf daher als ein Beispiel einer katalytisch verlaufenden Cycloarylierung angesehen werden.

Die Umlagerung des DDT-Gerüsts in das des Phenanthrens kann katalytisch auch mit Aluminiumchlorid erreicht werden, jedoch bleibt die Reaktion nicht – wie bei der Anwendung von Eisen(III)-chlorid als Katalysator – auf der Stufe V stehen,

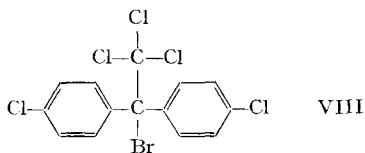
sondern das intermediäre Ion IV untergeht sofort die Phenanthrencyclisierung. Die Reaktion verläuft mit katalytischen Mengen Aluminiumchlorid exotherm. Als Lösungsmittel hat sich 1,2-Dichloräthan bewährt, da es weder mit I oder V, noch (unter den Reaktionsbedingungen) mit Aluminiumchlorid reagiert und das Reaktionsprodukt in grosser Reinheit anfällt. Andere für diese Reaktion brauchbare organische Lösungsmittel sind Tetrachloräthan oder Tetrachloräthylen, jedoch treten hierbei dunkel gefärbte Nebenprodukte auf, die die Reinigung des Endproduktes erschweren. In Phosphortrichlorid als Lösungsmittel verläuft die Phenanthrenbildung ebenfalls exotherm, jedoch ist ein ganzes Mol Aluminiumchlorid pro Mol VII erforderlich. Aluminiumbromid ist dem Chlorid katalytisch ebenbürtig, während Aluminiumfluorid wirkungslos ist. Eine Anzahl anderer LEWIS-Säuren, wie BF_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 , TiCl_3 , ZnCl_2 , CuCl , SnCl_4 , erweisen sich als Katalysator für die Cycloarylierung ungeeignet.

Analog verläuft die Cycloarylierung mit homologen Verbindungen. Bei 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-fluorphenyl)-äthan (I, $\text{X} = \text{F}$) und 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-fluorphenyl)-äthan (V, $\text{X} = \text{F}$) setzt die Reaktion bereits bei 25–30° ein und bei 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-bromphenyl)-äthan (V, $\text{X} = \text{Br}$) [9] etwa bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels. I ($\text{X} = \text{Br}$) wurde noch nicht dargestellt und RIEMSCHNEIDER hat mitgeteilt [10], dass bei dem Versuch der Chlorierung von *para*-Brom-DDT die *para*-ständigen Substituenten durch Chlor ausgetauscht werden.

Die Verbindungen VII ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und ihre Derivate sind noch nicht beschrieben mit Ausnahme des 3,6-Dibrom-9-10-phenanthrenchinons, über das kürzlich berichtet wurde [11]. Die Struktur von VII als 3,6,9,10-tetrahalogenierte Phenanthrene wird durch die Bildung eines 9,10-Phenanthrenchinons und den oxydativen Abbau zu 5,5'-Dichlor-2,2'-diphenyldicarbonsäure [12], sowie durch die für angular kondensierte Kohlenwasserstoffe charakteristischen Daten der UV.-Spektren, bewiesen. Die Verbindungen sind in Lösungsmitteln, die sich zur Aufnahme des Kernresonanzspektrums eignen, nicht genügend löslich, deshalb wurde die Phenanthrenstruktur an einem partiellen Dechlorierungsprodukt von VII, dem 3,6-Dichlorphenanthren XVIII, durch die NMR.-Aufnahme bestätigt.

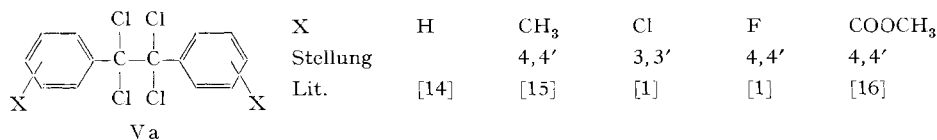
Es wurde eine Reihe weiterer bekannter Verbindungen des Typs I bzw. V auf ihre Fähigkeit zur Cycloarylierung untersucht, mit den Substituenten $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$, Binaphtyl, sowie die strukturisomeren Verbindungen mit den Chlorsubstituenten in 3,3'- und 2,4'-Stellung. Da I in V umgelagert werden kann, entschied die Leichtigkeit der Darstellungsmethode die Wahl zwischen I oder V als Ausgangsmaterial für die Cycloarylierung.

Durch Bromierung von DDT mit N-Bromsuccinimid erhält man 1,1,1-Trichlor-2-brom-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (VIII).



1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthanol-(1) (IX, $\text{X} = \text{Cl}$) wird nach der Literatur dargestellt [13].

An Verbindungen, die dem Hexachlordibenzyl-Typus entsprechen, wurden die in Va aufgezählten Verbindungen untersucht.

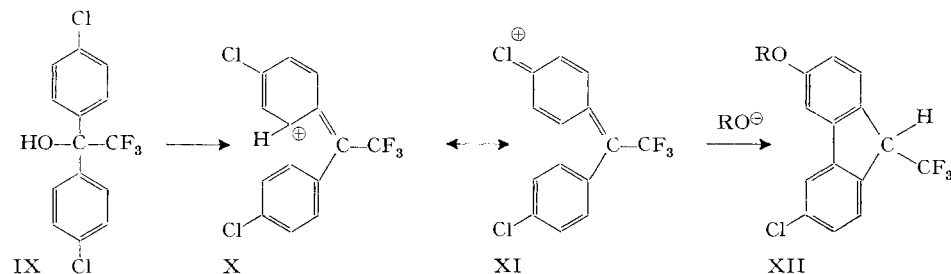


Nur die Verbindungen mit Fluor, Chlor oder Brom in Stellung 4 ergeben unter den oben beschriebenen Bedingungen glatte Phenanthrenbildung. Die übrigen Verbindungen reagieren entweder nicht oder liefern teerartige Produkte. Bemerkenswerterweise cycloaryliert sich auch das 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenyläthan nicht zum 9,10-Dichlorphenanthren, obwohl 1,2-Diphenyläthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in etwa 15% Ausbeute zum Phenanthren cyclisiert werden kann [17]. Die Strukturisomeren von I mit 3,3'- und 2,4'-ständigen Substituenten ergeben in geringer Ausbeute Verbindungen der Zusammensetzung C₁₄H₈Cl₄ (Mol.-Gew. gef. 312). UV.- und NMR.-Spektrum zeigen jedoch, dass es sich nicht um Phenantrenderivate handelt. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Auch das aus den analogen Verbindungen VIII und IX (X = Cl) mit Aluminiumchlorid gebildete Ion II lagert sich um und cyclisiert sich zum Tetrachlorphenanthren. Dabei ist für IX eine äquivalente Menge Aluminiumchlorid erforderlich, da im Anion AlCl₃L[⊖] ein vollständiger Austausch der Liganden (L = OH) stattfindet.

Auch bei der Reaktion von 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan [6] mit Aluminiumchlorid beobachtet man einen vollständigen Austausch von Fluor gegen Chlor und man erhält dabei VII (X = Cl).

Der Katalysator erfüllt offenbar bei der Cycloarylierungsreaktion zwei Funktionen: a) durch die Ionisation von I bzw. V werden die Kationen II und IV erzeugt, und gleichzeitig erfolgt b) die Bildung eines π -Komplexes zwischen Aluminiumchlorid und dem aromatischen Teil der Molekel, was den leichten Ringschluss zum Phenanthrensystem ermöglicht. Wird nämlich das Ion II aus dem entsprechenden Carbinol IX in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol gebildet, so tritt wegen des fehlenden π -Komplexes keine Umlagerung ein, sondern Cyclisierung zu einem Fluorenderivat (IX, X, XI, XII). Gleichzeitig wird ein *para*-ständiger Chlorsubstituent gegen das Anion des Lösungsmittels ausgetauscht [18].



Vermutlich darf auch die Beteiligung von Strukturen des Typs XI für das Versagen der Phenanthrencyclisierung bei Derivaten von I bzw. IX mit leicht beweglichen Elektronenpaaren in der 4,4'-Stellung verantwortlich gemacht werden.

Über eine mit der beschriebenen Phenanthrenbildung verwandte Cycloarylierungsreaktion ist in der Literatur berichtet worden. SCHMIDLIN & v. ESCHER konnten 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dichloräthan mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zum 9,10-Diphenylphenanthren cyclisieren [19] und BARCLAY hat dafür einen Mechanismus vorgeschlagen, der dem oben geschilderten ähnlich ist [8].

Im Gegensatz hierzu stehen die nach einem radikalischen Mechanismus verlaufenden photochemischen Umwandlungen der Stilbene. Bei diesen erfolgt unter dem Einfluss von UV.-Licht eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung und das *cis*-Stilben cyclisiert sich dann zu Dihydrophenanthren [20].

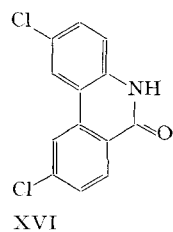
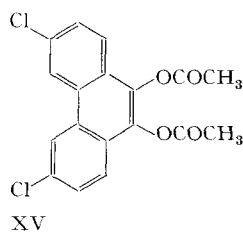
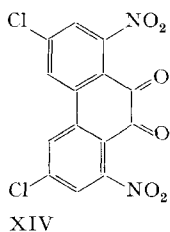
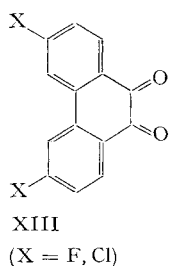
Die Ergebnisse legen auch eine neue Betrachtung der Chlorwasserstoff-Eliminationstheorie [21] bestimmter DDT-Derivate nahe, da unter den Bedingungen in der lebenden Zelle eine Hydridabstraktion denkbar ist, die dann, gefolgt von Umlagerung und Cyclisierung, zu einem Phenanthrenderivat führt.

3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren ist damit ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung substituierter Phenanthrene und Phenanthrenchinone, sowie für die in der folgenden Veröffentlichung beschriebenen Diphensäurederivate.

Die Oxydation von VII (X=F, Cl) mit Chromtrioxid in Essigsäure liefert 3,6-Difluor- bzw. 3,6-Dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XIII). Mit Äthylendiamin erhält man hieraus das Chinoxalinderivat.

Die Nitrierung von VII (X = Cl) mit rauchender Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung liefert 3,6-Dichlor-1,8-dinitro-9,10-phenanthrenchinon (XIV). Es entstehen keine Nebenprodukte. Die Stellung der Nitrogruppen ist im Kernresonanzspektrum durch die zwei Paare *meta*-ständiger H-Atome charakterisiert.

Mit Kaliumacetat in Essigsäure unter Stickstoffatmosphäre erhält man aus VII (X = Cl) 3,6-Dichlor-9,10-diacetoxy-phenanthren (XV).

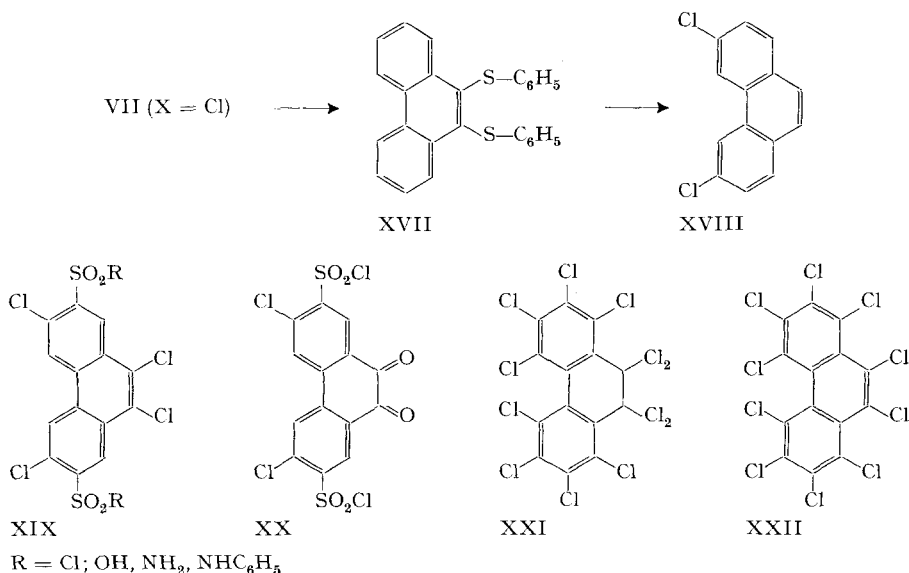


Die Umsetzung von XIII (X = Cl) mit Natriumazid in Schwefelsäure liefert in glatter Reaktion 3,6-Dichlor-9,10-dihydrophenanthridon (XVI).

Die Chloratome in der 9,10-Stellung von VII (X = Cl) sind wenig reaktionsfähig verglichen mit den Chloratomen im 9,10-Dichlorphenanthren. Versuche, sie mit Alkoholen oder Aminen umzusetzen verliefen unbefriedigend. Mit Kaliumthiophenolat in Dimethylformamidlösung erhält man 3,6-Dichlor-9,10-bis-(phenylthio)-phenanthren (XVII), das mit RANEY-Nickel zum 3,6-Dichlorphenanthren (XVIII) entschweifelt wird. Die Stellung der Chloratome und damit auch die Struktur von XVIII und dem Ausgangsmaterial VII ist durch das Kernresonanzspektrum bestätigt.

Die Sulfochlorierung ergibt in hoher Ausbeute 3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-(chlorsulfonyl)-phenanthren (XIX, R = Cl), dessen Struktur durch das Kernreso-

nanzspektrum bestätigt ist. Durch Ersatz des an die Sulfo-Gruppe gebundenen Chlors lässt sich eine Reihe von disubstituierten Sulfonylverbindungen herstellen (XIX, R = OH, NH₂, NH-C₆H₅). Oxydation von XIX, (R = Cl) mit rauchender Salpetersäure liefert 3,6-Dichlor-2,7-bis-(chlorsulfonyl)-9,10-phenanthrenchinon (XX).



Perchlorierung von VII erzielt man durch Auflösen von VII (X = Cl) in einer Mischung von Sulfurylchlorid-Aluminiumchlorid-Dischwefeldichlorid und erhält dabei Dodecachlor-dihydrophenanthren (XXI). Beim Erhitzen spaltet XXI eine Molekel Chlor ab und liefert ein Decachlorphenanthren der vermutlichen Struktur XXII.

Experimenteller Teil

Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. Die NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN, Modell A-60 bei 60 MHz (Tetramethylsilan als Standard) aufgenommen.

1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan, Chlor-DDT, (I, X = Cl) und 1,1,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan, Hexachlordibenzyl (V, X = Cl) wurden von der GEIGY PRODUCTION DIVISION, Ardsley, N.Y., USA, erhalten. Zur Reinigung wurde I aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert: Smp. 89–90° (Lit.: Smp. 87–88° [13]). V wurde aus Chlorbenzol umkristallisiert: Smp. 191–192,5° (Lit.: 193–194° [2]).

Umlagerung von 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (I, X = Cl) in Hexachlordibenzyl (V, X = Cl). 15,6 g (0,04 Mol) I, X = Cl, werden in 40 ml siedendem 1,2-Dichloräthan gelöst und mit 0,5 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid versetzt. Wenn die Reaktion nachlässt, erwärmt man noch 20 Min. zum Sieden. Die eiskalte Lösung wird filtriert und liefert 14,7 g (94%) Hexachlordibenzyl, Smp. (aus Dichloräthan) und Misch-Smp. mit einer authentischen Probe: 189–191°.

3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (VII, X = Cl) aus V (X = Cl) in Dichloräthan. 78 g (0,2 Mol) Hexachlordibenzyl (V, X = Cl) werden in 375 ml siedendem Äthylenchlorid gelöst und innerhalb 2–3 Min. mit 4 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich dabei tiefgrün und Chlorwasserstoff entweicht. Langsam beginnen sich Kristalle abzuscheiden. Sobald die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch 15 Min. auf 60°. Die ausgeschiedenen Kristalle (58,1 g, 92%) werden abfiltriert und getrocknet. Weisse Nadeln (aus Toluol) Smp. 202–204°.

Bei grösseren Ansätzen erhielt man durchschnittlich 80–88% Ausbeute an VII. Zur Reinigung kann aus aromatischen Lösungsmitteln oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert oder im Vakuum destilliert werden. UV.-Spektrum (Dioxan): $\lambda_{max} = 262$ (490), 299 (425), 326 (4,72) m μ (log ϵ).

$C_{14}H_6Cl_4$ (316,0) Ber. C 53,20 H 1,91 Cl 44,87% Gef. C 53,11 H 1,89 Cl 44,80%

VII ($X = Cl$) aus Chlor-DDT (I, $X = Cl$). 15,6 g (0,04 Mol) 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan werden in 25 ml Dichloräthan gelöst und die heisse Lösung mit 0,7 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch 2 Min. im Dampfbad. Von der eiskalten Mischung werden Kristalle abfiltriert und durch Sublimation gereinigt. Ausbeute: 5,5 g (43%). Weisse Kristalle, (aus Xylol) Smp. 202–204°; Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression.

VII ($X = Cl$) in Phosphortrichlorid. 78 g (0,2 Mol) Hexachlordibenzyl werden in 320 ml Phosphortrichlorid suspendiert und auf 60–70° erwärmt. Dann gibt man nach und nach 27 g (0,21 Mol) Aluminiumchlorid hinzu. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und unter Chlorwasserstoffentwicklung beginnt sich das Produkt abzuscheiden. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nachlässt, erwärmt man 20 Min. auf dem Dampfbad und zersetzt dann die Mischung durch Eintragen in 3 kg Eis. Filtration und Auswaschen mit Wasser liefert 62,7 g (99,5%) an VII ($X = Cl$), das durch Vergleich der Infrarotspektren mit authentischem Material identifiziert wird.

VII ($X = Cl$) aus 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan. In eine auf 70° erwärmte Lösung von 6,45 g (0,02 Mol) 1,1,2,2-tetrafluor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan [6] in 20 ml Dichloräthan werden 4 g (0,03 Mol) Aluminiumchlorid eingetragen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und sublimiert: 3,3 g (52%); Misch-Smp. mit VII ($X = Cl$): 201–203°.

VII ($X = Cl$) aus 1,1,1-Trichlor-2-brom-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (VIII). 4,3 g (0,01 Mol) VIII werden in 15 ml Dichloräthan gelöst und bei 70° mit 0,3 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach dem Aufhören der heftigen Reaktion werden 2,1 g Kristalle abfiltriert und sublimiert: 1,3 g (41%), Smp.: 202°.

VII ($X = Cl$) aus 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthanol-(I) (IX, $X = Cl$). 7,4 g (0,02 Mol) IX ($X = Cl$) werden in 35 ml siedendem Dichloräthan gelöst und langsam mit 3,2 g Aluminiumchlorid versetzt. Die zunächst rote Lösung färbt sich unter Chlorwasserstoffentwicklung grün. Filtration ergibt 7,3 g Rohprodukt, aus dem man durch Sublimation 4,4 g (70%) VII erhält, Smp. 202–203° (aus Xylol); Misch-Smp. mit authentischem VII: 202°.

1,1,1-Trichlor-2-brom-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (VIII). 35,5 g (0,1 Mol) 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (DDT) werden in 250 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 18 g (0,1 Mol) N-Bromsuccinimid und 0,1 g Benzoylperoxid erhitzt bis alles Bromsuccinimid umgesetzt ist. Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels gibt ein Öl, das nach 6-wöchigem Stehen kristallisiert. Die Kristalle werden auf Ton vom Öl befreit (26,3 g, 60, (6%), Smp. 77–78° (dreimal aus Äthanol umkrist.)).

$C_{14}H_8BrCl_5$ Ber. C 38,80 H 1,86 Br 18,44 Cl 40,91%
(433,4) Gef. „ 39,28 „ 1,94 „ 18,92 „ 40,75%

3,6-Difluor-9,10-dichlorphenanthren (VII, $X = F$). 57,0 g (0,56 Mol) I ($X = F$) werden in 160 ml Dichloräthan gelöst und mit 4,8 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich rot und unter Chlorwasserstoffentwicklung scheidet sich das Produkt kristallin ab. Wenn die Reaktion nicht von selbst einsetzt, erwärmt man schwach im Wasserbad. Nach 30 Min. kühlt man den Kolben in Eis und filtriert die Kristalle ab. Sublimation bei 170°/2 Torr liefert 37,7 g (81,3%) VII ($X = F$). Weisse Nadeln (aus Toluol) Smp. 226,5–228° Toluol. UV.-Spektrum (Dioxan): $\lambda_{max} = 255$ (4,45), 268 (4,21), 272 (4,19), 278 (4,09), 289 (4,02), 301,5 (4,09) nm (log ϵ).

$C_{14}H_6Cl_2F_2$ Ber. C 59,40 H 2,14 Cl 25,05 F 13,42%
(283,1) Gef. „ 59,54 „ 2,14 „ 24,99 „ 13,13%

VII ($X = F$) aus V ($X = F$). 7,1 g (0,02 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (V, $X = F$) werden in 25 ml Dichloräthan gelöst und mit 1,0 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man von der abgekühlten Lösung 6,2 g Rohprodukt ab; nach Sublimation werden 4,9 g (87,5%) VII, ($X = F$), erhalten. Smp. und Misch-Smp. mit auf andere Weise hergestelltem Material: 226°.

3,6-Dibrom-9,10-dichlorphenanthren VII (X = Br). 3,4 g (0,071 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-bromphenyl)-äthan (V, X = Br) [9] werden in 15 ml siedendem Dichloräthan gelöst und mit 1 g Aluminiumchlorid versetzt. Der Kolbeninhalt erstarrt langsam unter der Abgabe von Chlorwasserstoff. Filtration ergibt 2,4 g Rohprodukt; nach Sublimation werden 1,8 g (62,7%) VII (X = Br) erhalten, Smp. 211°. UV.-Spektrum (Dioxan): $\lambda_{max} = 262$ (4,80), 270 (4,40), 280,5 (4,23), 289 (4,10), 301 (4,29), 315 (4,30) $m\mu$ (log ϵ).

$C_{14}H_6Br_2Cl_2$	Ber. C 41,53	H 1,49	Br 39,48	Cl 17,52%
(404,9)	Gef. „ 41,75	„ 1,44	„ 39,52	„ 17,59%

3,6-Difluor-9,10-phenanthrenchinon (XIII, X = F). In eine Suspension von 36,8 g (0,13 Mol) 3,6-Difluor-9,10-dichlorphenanthren (VII, X = F) in 520 ml Essigsäure werden bei 95–100° 65 g (0,65 Mol) Chromtrioxid im Verlaufe von 1 Std. eingetragen. Nach 1std. Erhitzen unter Rückfluss wird die Lösung in 2,5 l Wasser eingetragen, das Produkt abfiltriert, nacheinander mit Wasser, Sodalösung und verdünnter Essigsäure gewaschen und sublimiert; gelbe Kristalle, Smp. 265–267°.

$C_{14}H_6F_2O_2$ (244,2)	Ber. C 68,87	H 2,48	F 15,56%	Gef. C 69,00	H 2,47	F 15,42%
---------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3,6-Dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XIII, X = Cl). 79 g (0,25 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (VII, X = Cl) werden in einer Lösung von 750 ml Essigsäureanhydrid suspendiert und auf 80–90° erwärmt. Dann entfernt man die Heizquelle und gibt unter Rühren portionenweise 125 g (1,26 Mol) Chromtrioxid so hinzu, dass die Temperatur zwischen 95–100° bleibt. Die Operation dauert etwa 45 Min. Dann erhitzt man 1 Std. zum Rückfluss und giesst das abgekühlte Gemisch in 5 l Wasser. Nach 2 Std. saugt man die Kristalle ab, wäscht sie mit Wasser, bis das Wasser klar abläuft, suspendiert den Niederschlag nochmals in Wasser und saugt ab. Man zerteilt ihn dann in 500 ml 5-proz. Sodalösung, rührt 15 Min., filtriert und wäscht den Filtrückstand mit 100 ml 10-proz. Essigsäure, gefolgt von Wasser, aus. Nach der Trocknung erhält man 61,7 g (88,8%) gelbe Kristalle. Eine Probe wird aus siedender Essigsäure umkristallisiert: gelbe Kristalle, Smp. 295–300° (Zers.).

$C_{14}H_6Cl_2O_2$ (277,1)	Ber. C 60,69	H 2,18	Cl 25,59%	Gef. C 60,78	H 2,02	Cl 25,74%
----------------------------	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

Das IR.-Spektrum zeigt die Chinonabsorption bei 5,95 μ . Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, zum Umkristallisieren grösserer Mengen eignet sich Äthylcellosolve (2300 ml/100 g XIII). Das nach dem obigen Verfahren dargestellte Material ist genügend rein und kann direkt für die folgende Umsetzung gebraucht werden. Die Oxydation kann auch ohne Essigsäureanhydrid ausgeführt werden, jedoch sinkt dann die Ausbeute auf 50–53%.

7,10-Dichlor-dibenzo[f,h]chinoxalin. 2,8 g (0,01 Mol) 3,6-Dichlorphenanthren-9,10-chinon und 1,2 g (0,02 Mol) Äthylendiamin werden in 40 ml Cellosolve 4 Min. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man zu der dunkelgelben Mischung eine heisse alkoholische Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, bis die braune Farbe bestehen bleibt. Man giesst in 300 ml Wasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus (2,8 g; 94%) und kristallisiert ihn aus 600 ml Essigsäure um, Smp. 248–250°.

$C_{16}H_8Cl_2N_2$	Ber. C 64,24	H 2,70	Cl 23,70	N 9,36%
(299,2)	Gef. „ 64,00	„ 2,68	„ 23,74	„ 9,08%

1,8-Dinitro-3,6-dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XIV). 110 g (0,35 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren werden in ein Gemisch von 400 ml rauchender Salpetersäure und 500 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Temp. steigt auf etwa 60° an. Nach 40 Min. Erhitzen unter Rückfluss giesst man die erkaltete Lösung auf ca. 2 kg Eis, lässt 24 Std. stehen und filtriert 103,5 g (18%) XIV ab, die mit viel Wasser ausgewaschen und über Natriumhydroxid getrocknet werden. Hellgelbe Kristalle (aus Essigsäure), Smp.: langsame Zers. über 310°. NMR.-Spektrum: Der Substitutionstyp folgt aus der Kopplungskonstanten $J = 1,5$, die für *meta*-ständige H-Atome charakteristisch ist.

$C_{14}H_4Cl_2N_2O_6$	Ber. C 45,80	H 1,10	Cl 19,33	N 7,63%
(367,1)	Gef. „ 45,64	„ 1,19	„ 19,23	„ 7,60%

3,6-Dichlor-9,10-diacetoxy-phenanthren (XV). 28 g (0,1 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren (VII, X = Cl) und 60 g (0,61 Mol) wasserfreies Kaliumacetat werden in eine siedende Mischung von 500 ml Essigsäure und 250 ml Essigsäureanhydrid eingetragen und unter Stickstoff 2 Std. zum Rückfluss erhitzt. Dann giesst man die Suspension in 2 l Wasser, filtriert den leicht grünlichen

Niederschlag (34,2 g; 94,2%) ab und wäscht mit Wasser aus. Weisse Kristalle (aus Acetonitril), Smp. 258° (Zers.).

$C_{18}H_{12}Cl_2O_4$ (363,2) Ber. C 59,53 H 3,33 Cl 19,52% Gef. C 59,22 H 3,27 Cl 19,30%

3,6-Dichlor-9,10-phenanthridon (XVI). 41,5 g (0,15 Mol) 3,6-Dichlor-9,10-phenanthrenchinon (XIII, X = Cl) werden in 1500 ml konz. Schwefelsäure gelöst und bei 5–10° langsam mit 33 g (0,5 Mol) Natriumazid versetzt. Man rührt 1,5 Std. bei 10–15° und eine weitere Std. bei 30–35°, steigert dann die Temp. auf 50–55° und rührt bis die Stickstoffentwicklung zu Ende ist. Man giesst auf 5 kg Eis und saugt nach 12 Std. die Kristalle (28,0 g; 70,8%) ab. Das Produkt wird in wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung suspendiert, abfiltriert und aus Essigsäure umkristallisiert: gelbliche Nadeln, Smp. 315–317° (Zers.).

$C_{13}H_8Cl_2NO$ Ber. C 59,12 H 2,67 Cl 26,85 N 5,31%
(264,1) Gef. „ 58,99 „ 2,73 „ 27,15 „ 5,36%

3,6-Dichlor-9,10-bis-(phenylthio)-phenanthren (XVII). 47,5 g (0,15 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren werden in 900 ml Dimethylformamid durch Erwärmen auf 110° gelöst und unter Rühren mit 45,5 g (0,30 Mol) gepulvertem Kaliumthiophenolat versetzt. Man hält noch 10 Min. bei 110° und giesst dann in 5 l Wasser. Nach 30 Min. wird das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 68,0 g (99,5%). Gelbe Kristalle (aus Cellosolve), Smp. 176–177,5°.

$C_{26}H_{16}Cl_2S_2$ Ber. C 67,38 H 3,48 Cl 15,30 S 13,84%
(463,4) Gef. „ 67,74 „ 3,51 „ 14,97 „ 13,87%

3,6-Dichlorphenanthren (XVIII). 4,63 g (0,01 Mol) 3,6-Dichlor-9,10-bis-(phenylthio)-phenanthren werden in 250 ml Äthanol suspendiert und mit 30 g RANEY-Nickel 1,5 Std. zum Sieden erhitzt. Der Katalysator wird von der heissen Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Rückstand: 1,9 g (77%) weisse Nadeln (aus Toluol), Smp. 167,5–169°. UV.-Spektrum (Dioxan): $\lambda_{max} = 254$ (4,795), 301 (4,25), 355 (2,87) nm ($\log \epsilon$). NMR.-Spektrum in $CDCl_3$: 1,60/d/J = 2,0, 2,27/d/J = 8,5, 2,42/s, 2,53/q/J = 2, 0,85.

$C_{14}H_8Cl_2$ (214,1) Ber. C 68,05 H 3,26 Cl 28,70% Gef. C 68,18 H 3,25 Cl 28,52%

3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-(chlorsulfonyl)-phenanthren (XIX, R = Cl). 15,8 g (0,05 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren werden in 80 ml Chlorsulfonsäure suspendiert. Die leicht rötlich gefärbte Masse geht beim Erhitzen auf dem Dampfbad in 60 Min. in Lösung. Nach 3,5 Std. lässt man abkühlen und zersetzt das Gemisch durch langsames Aufgiessen auf Eis. Nach 1 Std. saugt man ab und wäscht die Kristalle (21,2 g; 82,9%) mit Wasser aus. Fast farblose Kristalle (aus Methyläthylketon), Smp.: 252°. IR.-Spektrum (KBr): 7,23, 9,50 μ (SO_2Cl -Banden). NMR.-Spektrum in Dimethylsulfoxid: 0,95/s, 102/s.

$C_{14}H_4Cl_6S_2O_4$ Ber. C 32,78 H 7,86 Cl 41,48 S 12,50%
(513,0) Gef. „ 32,51 „ 7,78 „ 40,88 „ 12,49%

3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren-2,7-disulfonsäure (XIX, R = OH). 20,4 g (0,04 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-chlorsulfonylphenanthren werden in 400 ml Dioxan und 60 ml Wasser für 1,5 Std. zum Rückfluss erhitzt. Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum gibt 20,5 g leicht schmierigen Rückstand, der zweimal in 200 ml Aceton suspendiert und zum Sieden erhitzt wird: 26 g farblose Kristalle, Smp. 314–318°.

$C_{14}H_6Cl_4S_2O_6$ Ber. C 31,91 H 2,01 Cl 26,04 S 11,32%
(476,15) Gef. „ 31,04 „ 2,39 „ 26,52 „ 11,61%

3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-sulfamylphenanthren (XIX, R = NH₂). 20,4 g (0,04 Mol) XIX (R = Cl) werden in eine Mischung von 180 ml Dioxan und 10 ml 28-proz. Ammoniak eingetragen und 30 Min. bei 25° gerührt. Man filtriert den Niederschlag (18,4 g; 97,4%) ab und wäscht mit Wasser und Äthanol aus. Das Produkt ist zum Umkrist. in den üblichen org. Lösungsmitteln nicht genügend löslich. Dunkelfärbung bei etwa 350° ohne Schmelzen.

$C_{14}H_8Cl_4N_2S_2O_4$ Ber. C 35,46 H 1,70 Cl 29,91 N 5,91 S 13,29%
(474,2) Gef. „ 35,62 „ 1,95 „ 29,62 „ 6,10 „ 13,29%

3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-(N-phenylsulfamyl)-phenanthren (XIX, R = NH-C₆H₅). 5,1 g (0,01 Mol) XIX (R = Cl) werden in 80 ml siedender Essigsäure gelöst und mit 5,0 g (0,054 Mol)

Anilin erhitzt bis ein voluminöser Niederschlag entsteht. Filtration liefert 4,2 g (66,8%) Kristalle (aus Essigsäure), Smp. 296–298°.

$C_{26}H_{16}Cl_4N_2O_4S_2$ Ber. C 49,84 H 2,57 Cl 22,64 N 4,47 S 10,30%
(626,4) Gef. „ 49,60 „ 2,73 „ 22,33 „ 4,50 „ 10,11%

3,6-Dichlor-2,7-bis-(chlorsulfonyl)-9,10-phenanthrenchinon (XX). 5,1 g (0,01 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlor-2,7-bis-(chlorsulfonyl)-phenanthren (XIX, R = Cl) werden in 50 ml rauchender Salpetersäure suspendiert und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Man giesst in 200 ml Eiswasser, filtriert das Produkt (4,1 g; 86,5%) ab und wäscht mit Wasser aus. Hellgelbe Kristalle (aus Dioxan), Smp. 278–280° (Zers.).

$C_{14}H_4Cl_4O_6S_2$ Ber. C 35,46 H 0,85 Cl 29,91 S 13,53%
(474,1) Gef. „ 35,78 „ 0,85 „ 29,45 „ 13,35%

Dodecachlor-9,10-dihydrophenanthren (XXI). 15,8 g (0,05 Mol) 3,6,9,10-Tetrachlorphenanthren werden mit 2 g Aluminiumchlorid gemischt und zu 30 g (0,22 Mol) Sulfurylchlorid und 2 g Dischwefeldichlorid gegeben. Man erhitzt 10 Min. auf dem Dampfbad, zersetzt mit Eis und filtriert die Kristalle (28 g; 94%) ab. Weisse Kristalle (aus Benzol), Smp. 289–291° (Zers.).

$C_{14}Cl_{12}$ (593,6) Ber. C 28,33 Cl 71,68% Gef. C 28,90 Cl 71,46%

Decachlorphenanthren (XXII). 5 g (0,0084 Mol) Dodecachlordihydrophenanthren werden in einem kleinen Kolben in einem Ölbad 30 Min. auf 290–310° erhitzt. Dann wird bei 140–170°/2 Torr ein zähes Öl überdestilliert, das sofort kristallisiert: 3,9 g schwach gelbe Nadeln (aus *n*-Butanol), Smp. 229–231°.

$C_{14}Cl_{10}$ (522,7) Ber. C 32,17 Cl 67,83% Gef. C 32,51 Cl 67,42% Mol.-Gew. 540, 548

Wir danken den Herren K. O. ALT und Dr. H. FRITZ für die Aufnahme und die Diskussion der Spektren, sowie Herrn Dr. H. WAGNER und Mitarbeitern für die Ausführung der Analysen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. D. WEIS, *Helv.* 49, 234 (1966).
- [2] W. L. WALTON, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1544 (1947); E. E. FLECK, *J. org. Chemistry* 12, 708 (1947).
- [3] G. T. BARR & R. BOYER, *Canad. J. Research* 26B, 518 (1948); R. DELABY & R. BARONNET, *Bull. Soc. chim. France* 1951, 148.
- [4] W. TADROS, A. B. SAKLA, M. S. ISHAK & E. R. ARMANIOUS, *J. chem. Soc.* 1963, 4218; E. HARRIS & G. B. FRANKFORTER, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 3144 (1926).
- [5] H. JONAS, *Z. Naturforsch.*, 7b, 132 (1952).
- [6] S. COHEN, A. KALUSZYNER & R. MECHOULAM, *J. org. Chemistry* 22, 5979 (1957).
- [7] H. A. BRUSON & J. W. KROEGER, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 36 (1940).
- [8] L. R. C. BARCLAY in G. OLAH, «Friedel-Crafts and related reactions», Vol. II, Teil 2, S. 791, Interscience Publishers, New York 1964.
- [9] B. F. MALICENKO & L. M. YAGUPOL'SKIJ, *Ž. Obšč. Khim.* 34, 1235 (1964).
- [10] R. RIEMENSCHNEIDER, *Chem. Ber.* 91, 2605 (1958).
- [11] M. V. BHATT, *Tetrahedron* 20, 803 (1964).
- [12] C. D. WEIS, *Helv.* 51, 1582 (1968).
- [13] E. D. BERGMANN & A. KALUSZYNER, *J. org. Chemistry* 23, 1306 (1958).
- [14] L. V. JOHNSON, F. SMITH, M. STACEY & J. C. TATLOW, *J. chem. Soc.* 1952, 4710.
- [15] O. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 1191 (1874).
- [16] L. M. YAGUPOL'SKIJ & B. F. MALICENKO, *Ž. Obšč. Khim.* 32, 3035 (1962).
- [17] L. RUSZICKA & H. HÖSLI, *Helv.* 17, 470 (1934); *Schweiz. Pat.* 175 342 (1935).
- [18] S. COHEN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1499 (1957).
- [19] J. SCHMIDLIN & R. V. ESCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 43, 1153 (1910).
- [20] F. B. MALLORY, C. S. WOOD & J. T. GORDON, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3094 (1964); M. V. SARGENT & C. S. TIMMONS, *ibid.* 85, 2185 (1963).
- [21] W. VOEGTLI & P. LÄUGER, *Helv.* 38, 46 (1955).