

c) $(C_6H_5CN)_3Cr(CO)_3$ [3] und $(C_5H_5N)_3Cr(CO)_3$ [8] werden nach weiterem Waschen mit Cyclohexan und Äther aus Benzonitril bzw. Pyridin (oder aus Benzonitril/Pentan bzw. Pyridin/Pentan) umkristallisiert.

Bei der Darstellung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ empfiehlt es sich, zwei aufeinander gesetzte Kühler zu benutzen; der untere wird mit Wasser von $+7^\circ C$ und der obere mit einer Kühlflüssigkeit von $-15^\circ C$ beschickt. Der obere Kühler wird nach Bedarf abgetaut. Auf diese Weise werden beim intervallmässigen Absaugen des freiwerdenden CO grössere Benzolverluste vermieden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).
 [2] R. Prinz & H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); *ibid.* internat. Edit. 6, 91 (1967); H. Werner & E. Deckelmann, Angew. Chem. 80, 564 (1968); *ibid.* internat. Edit. 7, 544 (1968).
 [3] H. Werner, E. Deckelmann, K. Deckelmann & U. Schönenberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [4] a) W. Semmlinger, Dissertation, Technische Hochschule München, 1962; b) R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967; c) persönliche Mitteilungen aus verschiedenen Arbeitskreisen.
 [5] a) W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); *ibid.* internat. Edit. 3, 730 (1964); b) G. R. Dobson, I. W. Stolz & R. K. Sheline, Adv. inorg. Chemistry Radiochemistry 8, 1 (1966).
 [6] H. Werner, E. Deckelmann & R. Ruprecht, Publikation in Vorbereitung.
 [7] E. O. Fischer & H. P. Fritz, Angew. Chem. 73, 353 (1961), und dort zitierte Literatur.
 [8] W. Hieber, W. Abeck & K. S. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).

18. Höhere, kondensierte Ringsysteme

5. Mitteilung [1]

Makrocyclen mit überbrückten 9,10-Dihydrophenanthreneinheiten

von R. Paoni und W. Jenny¹⁾Institut für organische Chemie der Universität Bern und
Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung

Herrn Professor Dr. W. Feitknecht zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(16. X. 69)

Summary. Starting from 2,7-diacetyl-9,10-dihydrophenanthrene, 2,7-dichloromethyl-9,10-dihydrophenanthrene was synthesized through a serie of new compounds. By a modified Wurtz reaction the dichloromethyl compound led to hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophane and decahydro-[2⁸] (2,7) phenanthrenophane. [2⁸] (2,7) phenanthrenophane was obtained by dehydrogenation of hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophane with Pd/C. The structure of these new ring systems was confirmed by UV-, NMR.- and mass spectroscopy.

Einleitung. – Trotzdem Phenanthren und seine Hydrierungsprodukte vielfältig natürlichen und synthetischen Stoffen zugrunde liegen, sind bis heute noch keine Carbocyclen mit mehreren durch Brücken verbundenen Phenanthreneinheiten bekannt. Ein aus drei direkt miteinander verknüpften Phenanthreneinheiten aufgebautes Ringsystem, 3,6';3',6'';3'',6-Triphenanthrylen und dessen Hexahydroderivat,

¹⁾ Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA Aktiengesellschaft, 4000 Basel 7.

haben kürzlich *Staab et al.* [2] synthetisiert. Wir interessierten uns im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger, katakondensierter Ringsysteme [3] für die Reihe der [2ⁿ] (2,7) Phenanthrenophane²⁾. Im [2³] (2,7) Phenanthrenophan oder seinem Hexahydroderivat sollte ein relativ leicht zugängliches, potentiell Zwischenprodukt zur Darstellung von [12] Coronaphen [3] vorliegen³⁾. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften einiger Glieder dieser Reihe.

Synthese von [2ⁿ] (2,7) Phenanthrenophanen. – Zur Darstellung von derartigen Makrocyclen hat sich wiederholt die Umsetzung von Di-halogenmethyl-aromaten mit Natrium bewährt [5]. Wir benötigten für unsere Synthese das 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren. 9,10-Dihydrophenanthren verhält sich in bezug auf elektrophile Substitutionsreaktionen eher wie Diphenyl als wie Phenanthren. So wird zum Beispiel Phenanthren bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung bevorzugt in 3-Stellung substituiert, während aus 9,10-Dihydrophenanthren das 2-Acyl-Derivat mit 90-proz. Ausbeute entsteht. Die Chlormethylierung von 9,10-Dihydrophenanthren verläuft aber nach *Cook & Preston* [6] überraschenderweise nicht in der erwarteten Richtung: Das entstandene monosubstituierte Produkt wurde als 3-Chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren identifiziert. Zur Darstellung von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren schlugen wir deshalb einen längeren, aber sicheren Syntheseweg ein⁴⁾ (vgl. Formelschema 1).

Über eine *Ortolewa-King*-Reaktion [8] mit 2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren (I) [9] und anschließende Säurespaltung des Pyridiniumsalzes II wurde die sehr schwerlösliche 2,7-Dicarbonsäure III nahezu quantitativ erhalten. Die Veresterung dieser Säure gelang am besten über das Silbersalz mit Methyljodid. Reduktion des Esters IV mit LiAlH_4 und Überführung des Diols V in die Di-chlormethyl-Verbindung VI boten keine Schwierigkeiten. Die 2,7-Stellung der Substituenten ergibt sich eindeutig aus der Überführung von VI in das bekannte 2,7-Dimethylphenanthren (VIII) [10]. Dieselbe Verbindung vom Smp. 101–102° erhielten wir auch durch Reduktion von 2,7-Dimethylphenanthrenchinon (IX) [11] in einer $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ -Schmelze.

Die Umsetzung von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren mit Na, unter den sich für eine Cyclisierungsreaktion als günstig erwiesenen Versuchsbedingungen der *Wurtz*-Reaktion nach der Variante von *Mueller & Roescheisen* (Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, Tetraphenyläthylen als Katalysator, -80°) ergab ein sehr uneinheitliches Rohprodukt. Trotz Arbeiten bei sehr tiefer Temperatur waren neben den cyclischen Verbindungen auch offenkettige Produkte durch Reduktion entstanden. Auch durch Änderung der Konzentration konnte die Zusammensetzung des Rohproduktes nur unwesentlich beeinflusst werden. Das Gemisch liess sich aber durch Säure-

²⁾ Zur Nomenklatur vgl. [1].

³⁾ Mit diesem Syntheseprojekt haben sich auch *Vögtle & Staab* [4] beschäftigt. Die Isolierung eines einheitlichen Phenanthrenophans scheint diesen Autoren aber nicht gelungen zu sein.

⁴⁾ Nach Abschluss vorliegender Untersuchung (vgl. Kurzmittteilung [7]) wurde ein Verfahren zur Darstellung von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren durch direkte Chlormethylierung von 9,10-Dihydrophenanthren bekannt [4]. Es bleibt vorläufig die Frage offen, ob bei der Chlormethylierung von 9,10-Dihydrophenanthren je nach Reaktionsbedingungen vorerst das 2- oder 3-Chlormethylderivat entsteht oder ob *Cook & Preston* [6] die Struktur ihres Reaktionsproduktes falsch interpretiert haben. (Vgl. dazu auch exp. Teil.)

lenchromatographie sauber auftrennen. In Tab. 1 sind die erhaltenen Rohausbeuten an den im Formelschema 2. aufgezeigten Verbindungen und an nicht makrocyclischen Analoga angegeben.

Formelschema 1

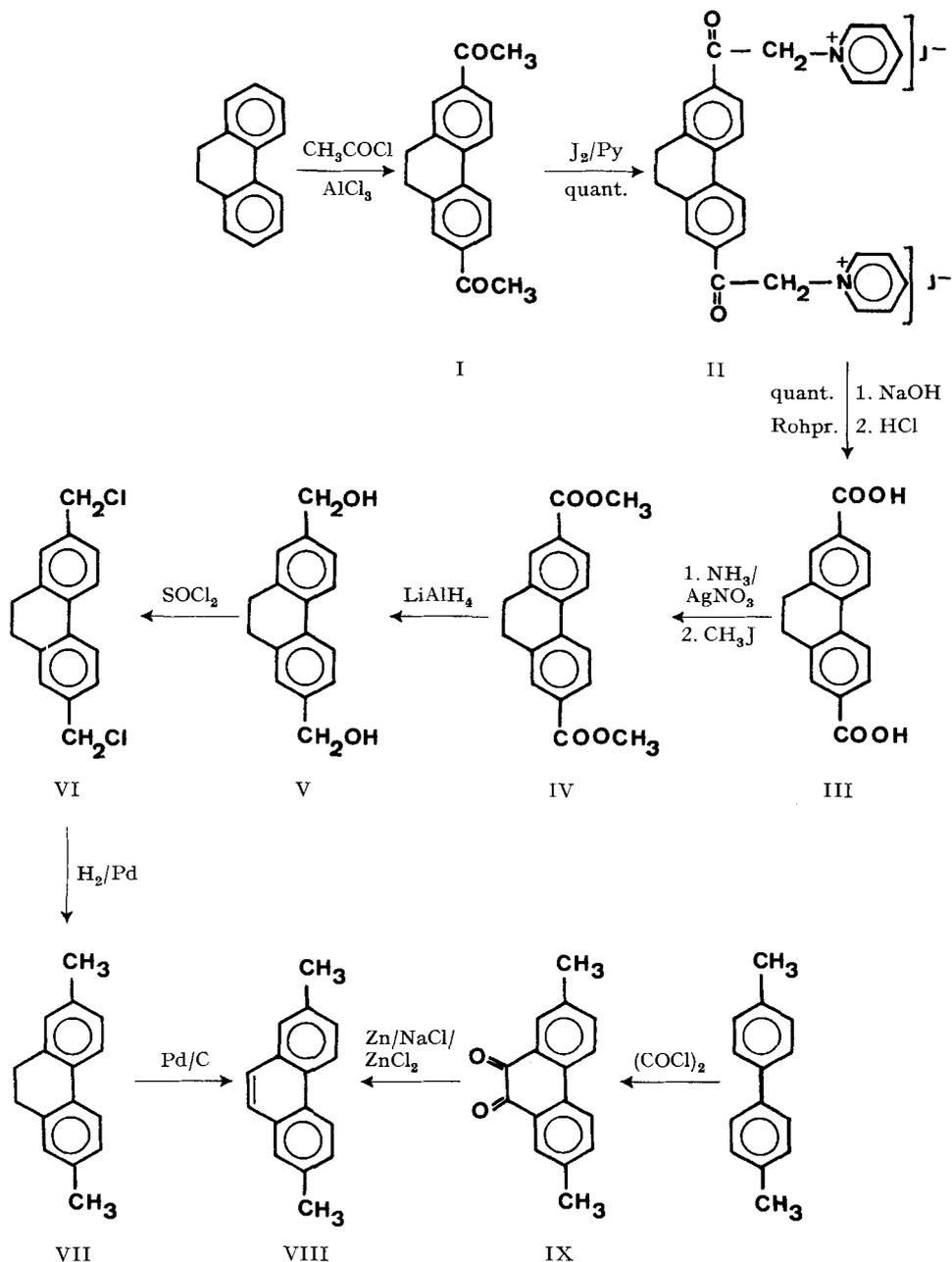
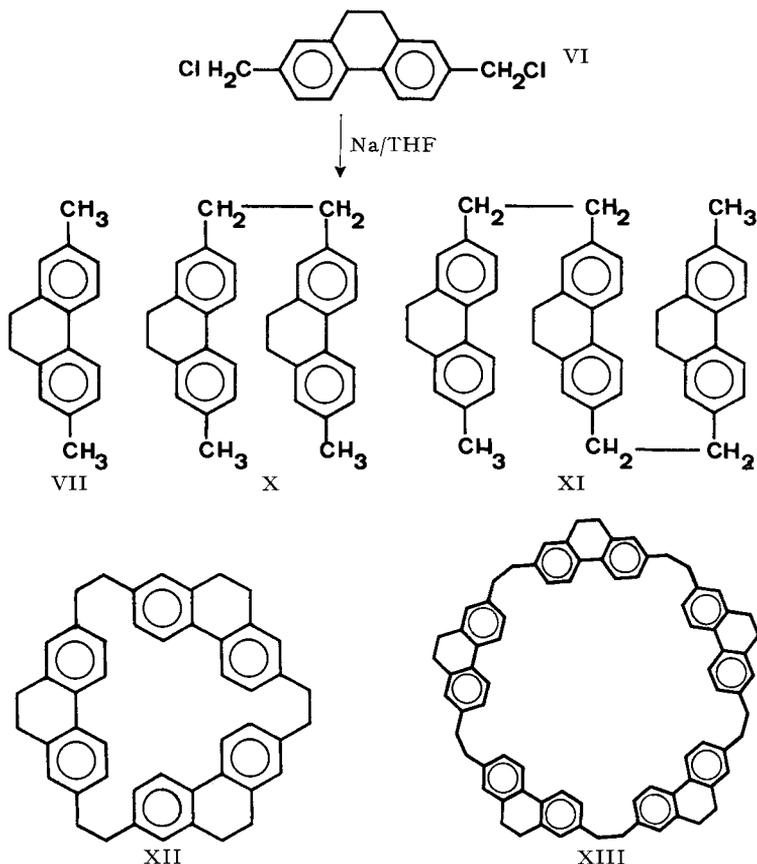


Tabelle 1. *Gehalt des Rohproduktes an Phenanthrenophanen und nicht makrocyclischen Analoga*

Verbindung (in der Reihenfolge der Isolierung)	Molekulargewicht massenspektrometrisch m/e	Gehalt (% des Rohproduktes)
VII	208	0,1
X	414	1,1
XII	618	3,5
XI	620	1,6
XIII	1030	1,2

Identifizierung der isolierten Verbindungen. – Eine sichere und eindeutige Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen war nur durch kombinierte Kernresonanz- und Massenspektrometrie möglich. Im Gegensatz zu den früher untersuchten [2ⁿ] Metacyclophanen [1] [5_b] neigen die vorliegenden Verbindungen mit Dihydrophenanthrenuntereinheiten bei höherer Temperatur zu spontaner Dehydrierung. Diese Eigenschaft kommt bei einigen Verbindungen besonders deutlich im Massenspektrum zum Ausdruck.

Formelschema 2



a) *Cyclische Verbindungen.* Hexahydro-[2³](2,7)phenanthrenophan (XII) wird schon durch die säulenchromatographische Auftrennung des Rohproduktes analysenrein in weissen, durchsichtigen Blättchen (Smp. 110–112°) gewonnen. Der 50-gliedrige Makrocyclus Decahydro-[2⁵](2,7)phenanthrenophan (XIII) bedarf hingegen ausser der Säulenchromatographie noch präparative Dünnschichtchromatographie und Kristallisation aus Hexan, bis er in weissen Mikrokristallen vom Smp. 152–154° rein vorliegt.

Bei XII wird das Molekulargewicht von 618 im sehr linienarmen Massenspektrum durch den intensiven Molekel-Ionen-Pik bestätigt. Der M^{++} -Pik tritt deutlich bei m/e 309 mit dem zugehörigen Isotopenpik bei m/e 309,5 hervor. Bemerkenswert sind die durch thermische Dehydrierung von XII hervorgerufenen Signale. Bei einer Tiegeltemperatur von 225° erscheinen bereits die Ionen mit den Massenzahlen m/e 616 und m/e 614.

Für das Ringsystem XIII kann der Molekel-Ionen-Pik (m/e 1030) nur indirekt als M^{++} bei m/e 515 (mit Isotopenpik bei m/e 515,5) nachgewiesen werden. Weitere Spitzen deuten auf die erwartete Fragmentierung des Pentameren hin. So tritt zum Beispiel ein intensiver Pik bei m/e 836 = 1030 – 194 auf, für den ein deutlicher metastabiler Pik bei der berechneten Massenzahl m/e 658 ausgemessen wurde. Die Aufnahme der Spektren erforderte ein rasches Aufheizen der Probe auf Temperaturen von über 400°. Dabei war eine weitgehende, spontane Dehydrierung nicht zu verhindern.

In den NMR.-Spektren der beiden Ringsysteme (Fig. 1 und 2) lassen sich die Signale im aromatischen Bereich auf Grund der Integrationswerte und Kopplungskonstanten eindeutig zuordnen. Die H_a - und H_b -Protonen geben Anlass zur Ausbildung eines AB -Systems ($J_{ab} = 8$ Hz), wobei das Dublett bei höherem Feld durch die m -

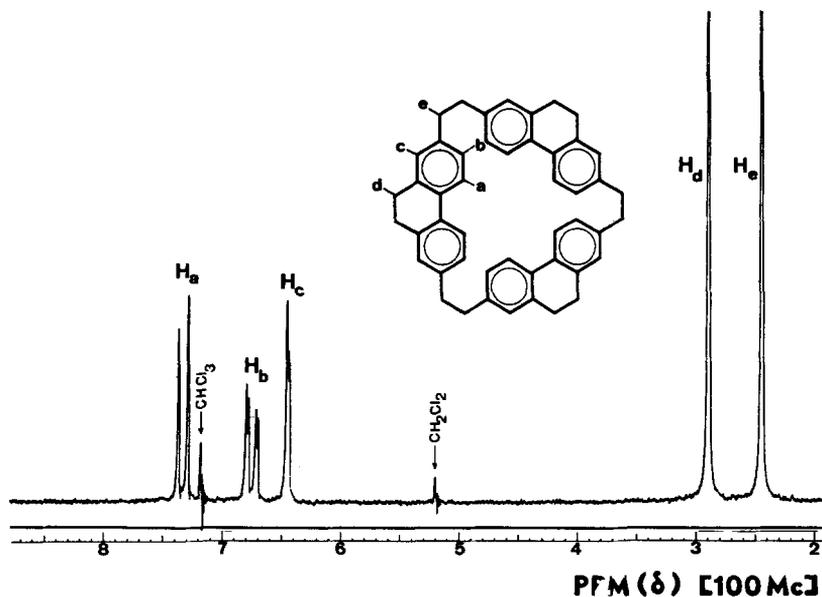


Fig. 1. NMR.-Spektrum von Hexahydro-[2³](2,7)phenanthrenophan (XII), aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

Kopplung mit dem H_c -Proton ($J_{bc} = 2$ Hz) weiter aufgespalten ist. Erwartungsgemäss absorbieren die H_a -Protonen, welche der grössten Anzahl aromatischer Ringe benachbart sind, bei niedrigster Feldstärke. Von den beiden Singulettten gleicher Intensität im aliphatischen Bereich ordnen wir das bei tieferem Feld den H_d -Protonen zu. Ausser der Lage der Signale für die H-Atome in 9,10-Stellung bei Modellverbin-

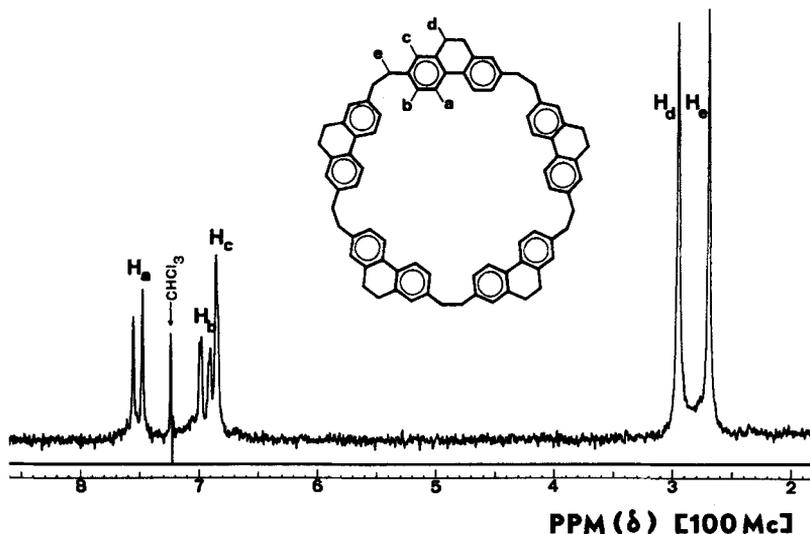


Fig. 2. NMR.-Spektrum von Decahydro-[2⁵](2,7)phenanthrenophan (XIII), aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

dungen, wie 9,10-Dihydrophenanthren und 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (2,85 bzw. 2,83 ppm), erlaubt vor allem der Vergleich mit dem analogen offenkettigen Trimeren (wo ja die Unterscheidung auf Grund der Integration sicher ist) eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale (vgl. Tabellen 2 und 4).

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Protonen in XII und XIII
Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

	H_a *)	H_b *)	H_c *)	H_d	H_e
XII (Fig. 1)	7,33	6,75	6,45	2,89	2,44
XIII (Fig. 2)	7,52	6,94	6,85	2,94	2,68

*) Schwerpunkt der Multiplette.

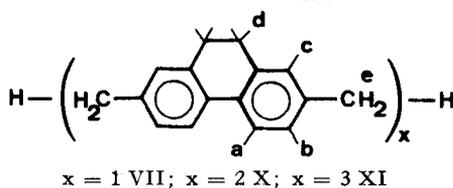
Tabelle 3. UV.-Spektren (in Hexan) von XII, XIII, Hexahydro-triphenanthrylen und 9,10-Dihydrophenanthren

	λ_{max} nm/ ϵ	Inflexionen
XII	271/ 70 000	305
XIII	282/115 000	305
Hexahydro-triphenanthrylen	263/165 000	
Dihydrophenanthren	264/ 17 800	298

Die UV.-Spektren der beiden Makrocyclen zeigen zwei unstrukturierte Absorptionsbanden, deren Lage und Intensität mit denen von 9,10-Dihydrophenanthren und von Hexahydro-triphenanthrylen [2] in Tabelle 3 verglichen sind.

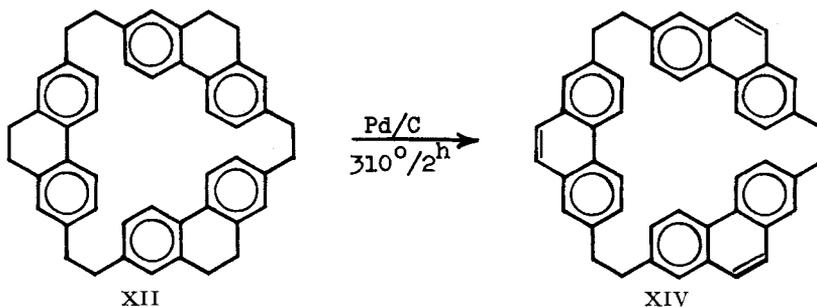
b) *Nicht-makrocyclische Verbindungen.* Besonders für spektroskopische Vergleiche mit den makrocyclischen Systemen XII und XIII wurden auch die entstandenen nicht-makrocyclischen Verbindungen VII, X und XI rein isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die Bildung von solchen Produkten mit endständigen Methylgruppen ist bei ähnlichen Cyclisierungsreaktionen schon wiederholt beobachtet worden [5b] [12]. Die physikalischen Daten, die zur Identifizierung der isolierten Verbindungen dienen, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Physikalische Daten von VII, X und XI: NMR.-Spektren in CDCl₃ (aufgenommen bei 100 MHz und mit Tetramethylsilan als internem Standard (δ in ppm)); UV.-Spektren in Hexan (λ_{max} in nm)*



	Smp. °C	M^+ m/e	NMR. H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	CH_3	UV. max
VII	98–99	208	7,59	7,05	7,01	2,78	–	2,30	
X	222–224	414	7,61	7,10	7,03	2,79	2,90	2,30	279
XI	$\cong 320$	620	7,48	6,84	6,80	2,95	2,70	2,30	273

Dehydrierung von Hexahydro-[2³](2,7)phenanthrenophan mit Pd/C. Es war zu erwarten, dass sich bei der katalytischen Dehydrierung die 9,10-Stellungen viel leichter als die C–C-Brücken in Doppelbindungen überführen lassen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie wir sie bei der Überführung von 2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren in 2,7-Dimethylphenanthren mit Erfolg anwandten, wurde aus dem Hexahydroderivat XII in guter Ausbeute [2³](2,7)Phenanthrenophan (XIV) erhalten.



Im Massenspektrum von XIV erscheint das M^+ -Signal bei der erwarteten Massenzahl m/e 612; es ist gleichzeitig Basis-Pik. Im sonst sehr linienarmen Spektrum tritt

das doppelt geladene Molekel-Ion M^{++} mit einer relativen Intensität von 12% bei m/e 306 deutlich hervor. Die ausgemessenen Ionen lassen auf eine sehr ähnliche Fragmentierung schliessen, wie wir sie schon für die $[2^n]$ Metacyclophanreihe abgeleitet haben [1]. Fig. 3 zeigt die Bildung von drei Fragment-Ionen nach der homolytischen Spaltung der ersten C-C-Bindung und H-Umlagerung.

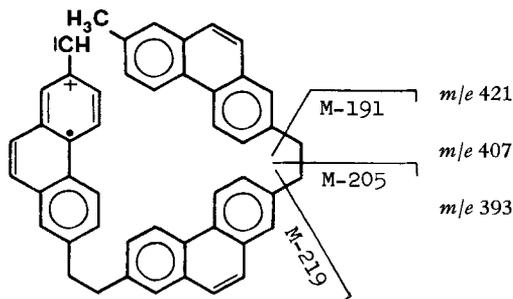


Fig. 3. Elektronenstossinduzierter Zerfall von $[2^8]$ (2,7) Phenanthrenophan

Die UV.-Absorption von XIV ist in Tabelle 5 derjenigen von Phenanthren gegenübergestellt. Sowohl die Lage der Banden wie auch die Extinktionskoeffizienten zeigen, dass XIV aus drei weitgehend isolierten Phenanthreneinheiten aufgebaut ist.

Tabelle 5. UV.-Spektren von Phenanthren und $[2^8]$ (2,7) Phenanthrenophan (XIV), aufgenommen in Hexan (10^{-5} M)

	λ_1/ϵ nm	λ_2/ϵ nm	λ_3/ϵ nm	λ_4/ϵ nm	λ_5/ϵ nm
XIV	212/74 500	250/161 500	278/30 000	286/22 500	297/16 500
Phenanthren	212/37 000	250/ 68 000	274/14 200	280/11 000	292/14 800

Besonders anschaulich wird die Struktur des neuen Ringsystems durch einen Vergleich seines NMR.-Spektrums mit demjenigen der Ausgangsverbindung demonstriert. Das Spektrum von XIV (Fig. 4) zeigt nur noch 1 Singulett im aliphatischen Bereich bei δ 3,4 ppm. Dafür erscheint bei δ 7,26 ppm ein scharfes Signal, das den 9,10-Vinylprotonen zuzuordnen ist. Die Signale, die den zwei benachbarten H_a - und H_b -Protonen entsprechen, treten wiederum als AB-System auf ($J_{ab} = 8.0$ Hz), wobei das Dublett bei 7,27 ppm (die Linie bei höherem Feld ist vom CHCl_3 -Signal überdeckt) eine weitere Aufspaltung zeigt, welche von der m -Kopplung mit den H_c -Protonen (Signal bei 7,19 ppm) herrührt ($J_{bc} = 1,7$ Hz). Bemerkenswert am NMR.-Spektrum des $[2^8]$ (2,7) Phenanthrenophans ist die mit der Dehydrierung der 9,10-Bindungen einhergehende, deutlich wahrnehmbare Verschiebung aller Signale nach tieferem Feld.

Tabelle 6. Vergleich der chemischen Verschiebungen von XII, XIV und Phenanthren Spektren aufgenommen in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard (δ in ppm)

	$H_{4,5}$	$H_{3,6}$	$H_{2,7}$	$H_{1,8}$	$H_{9,10}$
XII	7,33	6,75	–	6,45	2,89
XIV	8,07	7,27	–	7,19	7,26
Phenanthren	8,65	7,57	7,61	7,86	7,70

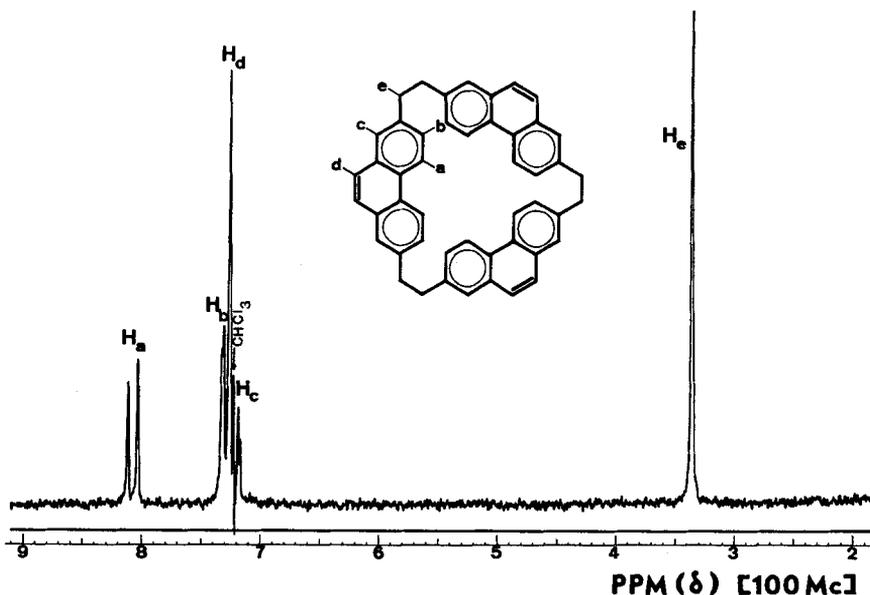
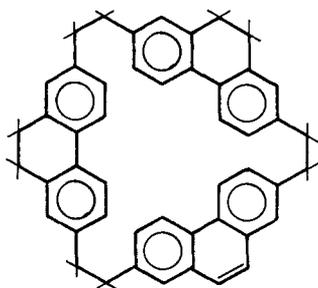


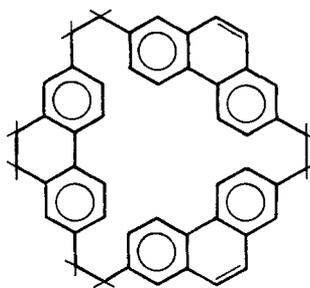
Fig. 4. NMR.-Spektrum von $[2^8]$ (2,7) Phenanthrenophan (XIV), aufgenommen in CDCl_3 bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard

In Tab. 6 wird dieser Sachverhalt durch Vergleich der Signale von XII und XIV mit denen von Phenanthren aufgezeigt.

Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Rohproduktes fielen, neben dem Hauptprodukt XIV (Smp. 271–274°), in ca. 3% Ausbeute zwei weitere Verbindungen an, die durch präparative Dünnschichtchromatographie rein erhalten wurden. Es war naheliegend, den beiden Verbindungen die Strukturen XV und XVI zuzuschreiben.



XV
Smp. 236–240°



XVI
Smp. 284–287°

Im Gegensatz zum Massenspektrum von XIV (m/e 612) erscheinen in den Spektren von XV und XVI – neben den Molekel-Ionen – Signale, die durch thermische Dehydrierung hervorgerufen werden. So finden sich im Massenspektrum von XV – neben m/e 616 (M^+) – Pike bei m/e 614 und 612. XVI ($M^+ : m/e$ 614) spaltet im Massenspektrographen noch zwei H-Atome ab (Pik bei m/e 612). In beiden Spektren ist die nach

Fig. 3 zu erwartende Dreiergruppe, mit entsprechend verschobenen Massenzahlen, deutlich wahrnehmbar:

XV:	616 – 191 = 425	XVI:	614 – 191 = 423
	616 – 205 = 411		614 – 205 = 409
	616 – 219 = 397		614 – 219 = 395

Auch hier treten die doppelt geladenen Ionen mit bemerkenswerter Intensität auf.

Eine ausserordentlich schonende Dehydrierungsmethode für 9,10-Dihydrophenanthrene wurde in der Einwirkung von N-Bromsuccinimid gefunden [13]. Über diese Reaktion, welche die Synthese von [2⁸] (2,7) Phenanthrenophan-trien ermöglichte, werden wir demnächst berichten.

Den Herren Dr. H. Fuhrer, A. Borer (NMR.) und Dr. H. Hürzeler (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Beratung bei deren Interpretation. Ferner danken wir Herrn Prof. R. Signer (Universität Bern) für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und der CIBA Aktiengesellschaft für die grosszügige Unterstützung.

Experimentelles

1. Allgemeine Bemerkungen. – Für die Aufnahme der Spektren dienten nachfolgende Geräte: MS: Doppelfokussierender CEC 21/110 B und (für Massen bis *m/e* 650) Atlas CH4. NMR.: Varian HA 100. UV.: Cary 15.

Die Smp. wurden mit einem Kofler-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die Säulen-chromatographie wurden die Rohprodukte an Alox (Camag, Aktivität I, neutral) adsorbiert und über Alox (Aktivität II, hergestellt durch 12 Std. Schütteln von Alox I mit 3% Wasser) chromatographiert. Für die präparative Dünnschichtchromatographie (PDC.) benutzten wir Kieselgel-platten (Merck PF 254, Schichtdicke 1,5 mm). Identifizierungen erfolgten auf Dünnschicht-Fertig-platten (Merck Antec-Trägerplatten SL 254).

Alle Lösungsmittel wurden nach Trocknung über eine geheizte Kolonne von 100 cm Länge destilliert. Das bei der Wurtz-Reaktion als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran wurde über CaCl₂ vorgetrocknet, über NaH destilliert und vor Gebrauch mehrmals mit frischem Na-Draht versetzt. Die Elementaranalysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. W. Padowetz) der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

2. Synthese von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (VI). – Das 9,10-Dihydrophenanthren (*Fluka, pract.*) wurde über eine Widmer-Kolonne destilliert. Sdp. 170–171°/14 Torr.

2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren (I). Eine Lösung von 200 g AlCl₃ (1,5 Mol) in 900 ml CH₂Cl₂ wird mit 117,5 g (1,5 Mol) Acetylchlorid versetzt. Dann wird unter Rühren bei 39–41° eine Lösung von 175,5 g (0,95 Mol) Dihydrophenanthren in 600 ml CH₂Cl₂ innerhalb 3 Std. zugetropft. Nach 12 Std. Rühren bei ZT wird das dunkelgrüne Gemisch unter Eiskühlung langsam mit 450 ml 10-proz. und 100 ml konz. HCl (2,5 Mol) versetzt. Die gelbbraune organische Phase wird mit Na₂CO₃-Lösung (10-proz.) und Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: 228 g Sirup, der im Vakuum (am besten auf einem Metallbad) destilliert wurde und zwei Fraktionen ergab: A, Sdp. 220–280°/18 Torr, und B, Sdp. 280–310°/18 Torr (Sdp. 290–294°/11 Torr).

Durch Behandlung der Fraktion B (dunkelgelber Sirup) mit 110 ml kaltem Aceton wurden 34,8 g gelbes Pulver erhalten, die durch Kristallisation aus 450 ml Äthanol 24,1 g 2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren in blassgelben Blättchen vom Smp. 144–144,5° (vgl. [9]) lieferten.

9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbonensäure (III). Eine Lösung von 15,8 g (0,06 Mol) Diacetyl-derivat I in 60 ml trockenem Pyridin wurde zu einer Lösung von 30,5 g (0,12 Mol) Jod in 180 ml Pyridin gegeben. Das Gemisch wurde 1,5 Std. auf kochendem Wasserbad erhitzt, dann 15 Std. bei ZT stehengelassen. Eine Probe des ausgefallenen Dipyridiniumsalzes wurde aus H₂O umkrist.: hellgelbe, glitzernde Prismen vom Smp. 253–254°.



Eine Aufschlemmung des rohen Pyridiniumsalzes (ausgefallenes und Rückstand nach Abdampfen des Pyridins) in 1650 ml H₂O und 550 ml Äthanol wurde mit 100 ml NaOH konz. 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Aus der klaren, dunkelbraunen Lösung wurden durch Fällen mit 110 ml konz. HCl 16,0 g (99% d. Th.) rohe Dicarbonsäure III als hellbraunes Pulver erhalten. Zur Analyse aus Dimethylformamid/H₂O (Tierkohle) kristallisiert: Weisse Kristalle. Smp. \approx 350°.

C₁₆H₁₂O₂ (268,26) Ber. C 71,63 H 4,51% Gef. C 71,44 H 4,81%

9,10-Dihydrophenanthren-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (IV). Eine Lösung von 16,0 g (0,06 Mol) roher Dicarbonsäure III in 11 ml NH₃ konz. (0,18 Mol) und 150 ml Wasser wurde kurz (bis zum Nachlassen des NH₃-Geruches) erhitzt und heiss unter starkem Rühren in eine siedende Lösung von 30,3 g AgNO₃ (0,18 Mol) in 200 ml Wasser rasch eingetropt. Der hellbraune Niederschlag des Silbersalzes wurde mit Äthanol und Äther gewaschen und 2 Std. im HV. getrocknet.

Das Silbersalz, in 100 ml Benzol aufgeschlemmt, wurde vorsichtig mit 50 ml CH₃J versetzt. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das überschüssige CH₃J und das Benzol abgedampft. Extraktion des entstandenen Breis mit CH₂Cl₂, Filtration des Extraktes durch eine P4-Glaskutsche, Eindampfen und Trocknen gab 12,0 g gelben Rückstand. Kristallisation aus Methanol (Tierkohle) führte zu 10,0 g (56,5%) reinem Dimethylester. Smp. 140–141°.

C₁₈H₁₆O₄ (296,31) Ber. C 72,96 H 5,41% Gef. C 72,9 H 5,6%

Veresterung von 7,0 g roher Säure mit H₂SO₄ konz. in überschüssigem Methanol durch 60 Std. Kochen gefolgt von üblicher Aufarbeitung und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol (Tierkohle) lieferte nur 3,1 g reinen Dimethylester.

2,7-Di-hydroxymethyl-9,10-dihydrophenanthren (V). Eine Aufschlemmung von 11,5 g LiAlH₄ in 600 ml Äther wurde mit der Lösung von 15,8 g Dimethylester IV in 2800 ml Äther innerhalb 2 Std. versetzt (Temperatur hält sich bei 30–31°). Nach 12 Std. Kochen unter Rückfluss wurde überschüssiges LiAlH₄ und der gebildete Komplex mit 25 ml Essigester (bzw. 45 ml 10-proz. HCl/100 ml H₂O) zerstört. Waschen der klaren Ätherphase mit Na₂CO₃- und NaCl-Lösung. Trocknen über CaCl₂ und Eindampfen ergab 10,4 g (80,6%) V als weissen, kristallinen Rückstand (DS.-rein und identisch mit analysenreiner Verbindung). Zur Analyse aus Benzol/Petroläther umkristallisiert: feine, weisse Nadeln. Smp. 144–144,5°.

C₁₆H₁₆O₂ (240,29) Ber. C 79,97 H 6,71% Gef. C 79,8 H 6,7%

2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (VI). Zur Aufschlemmung von 3,75 g V in 30 ml Benzol wurden langsam 25 ml SOCl₂ in Benzol (1:1) getropft. Unter heftiger Gasentwicklung ging der Alkohol in Lösung. Nach 5 Std. Kochen unter Rückfluss wurde eingedampft, in Aceton aufgenommen (Tierkohle), filtriert und wieder eingedampft. Der hellgelbe Rückstand (4,25 g) lieferte bei Kristallisation aus Äthanol 2,80 g (64%) VI in weissen, die Schleimhäute reizenden Blättchen. Smp. 140–142°.

C₁₆H₁₄Cl₂ (277,19) Ber. C 69,33 H 5,09 Cl 25,58% Gef. C 69,2 H 5,3 Cl 25,5%

Das NMR.-Spektrum bestätigt die Struktur VI: Zwei scharfe Singulette bei 2,83 ppm (9,10-Brücke) und 4,58 ppm (CH₂-Gruppen), ABX-System im aromatischen Bereich (H₍₄₎,₍₅₎ 7,79; H₍₃₎,₍₆₎ 7,28 und H₍₁₎,₍₈₎ 7,25 ppm). Die Aufspaltung der H_{4,5}-Signale in ein Dublett mit $J = 12$ Hz (*ortho*-Kopplung) spricht deutlich für freie 3,6-Stellungen, also für 2,7-Stellung der Substituenten.

Kürzlich haben Voegtle & Staab [4] gezeigt, dass entgegen den Literaturangaben [6] die Chlor-methylierung von 9,10-Dihydrophenanthren in Petroläther selektiv 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydro-phenanthren ergibt. Nach dieser Methode hergestellte Präparate erwiesen sich als identisch (Analyse, Misch-Smp., NMR.) mit der aus 2,7-Diacetyl-9,10-dihydrophenanthren gewonnenen Verbindung.

2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren (VII) wurde durch katalytische Hydrierung von 27 mg Dichlorverbindung VI in 25 ml Essigester bei ZT und Normaldruck in Gegenwart von 10 mg 10-proz. Pd-Kohle nahezu quantitativ erhalten. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Smp. 97–99°.

2,7-Dimethylphenanthren (VIII). – a) 15 mg 2,7-Dimethyl-9,10-dihydro-phenanthren VII mit 30-proz. Pd/Kohle 2 Std. auf 300° erhitzt gaben nach Extraktion mit Benzol und Eindampfen des Lösungsmittels 10 mg VIII in weissen Blättchen. Nach Hochvakuumsublimation Smp. 101–102° (Lit. [10] 101–102°); Misch-Smp. mit Ausgangsverbindung 79–82°.

b) 115 mg 2,7-Dimethylphenanthrenchinon (hergestellt durch Ullmann-Reaktion aus *p*-Jodtoluol und Cu-Pulver [14] und Umsetzung des entstehenden *p*-Ditolyls (farblose Nadeln, Smp.

121°) mit Oxalylchlorid [11]) wurden mit 115 mg NaCl, 115 mg Zn-Staub und 600 mg $ZnCl_2$ auf einem Metallbad bei 210° geschmolzen und ca. 10 Min. auf 300° erhitzt. Das Gemisch wurde mit 80 ml 10-proz. HCl versetzt, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (97 mg) wurde im Hochvakuum sublimiert: weisse, feine Nadeln. Smp. 101–102°. Misch-Smp. mit Präparat a): 101–102°.

3. Wurtz-Reaktion mit 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren. – Eine Lösung von 48,1 g Dichlorid in 450 ml Tetrahydrofuran wurde innerhalb 66,5 Std. in eine Lösung von 3 g Tetraphenyläthylen und 16,0 g Na in 800 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 20 und 40 Std. wurden zwecks Katalyse der Umsetzung jeweils 0,5 g Tetraphenyläthylen und 6 g Na-Draht zugegeben. Entfärben der tiefblauen Lösung mit 3–4 ml CH_3OH , Filtration der hellgelben, milchig-trüben Lösung über Hyflo-Supercel und Eindampfen des Lösungsmittels gaben 11,6 g Kristallbrei, der an Alox chromatographiert wurde (s. Tabelle 7). Säule: 100 cm Länge, 4 cm Durchmesser, gefüllt mit 650 g Alox II (Füllhöhe 61 cm). Durchflussgeschwindigkeit des Eluiermittels 220–240 ml/Std.; Substanz: 11,6 g Rohprodukt in 200 ml Benzol und 150 ml Hexan gelöst und an 37 g Alox I adsorbiert (Rotationsverdampfer). Mehrmals mit Hexan aufgenommen und wieder eingengt.

9,10;9',10';9'',10''-Hexahydro-[2⁸](2,7)phenanthrenophan (XII) wurde aus Fraktion 8 durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/CH_3OH in weissen, durchsichtigen Blättchen DS.- und analysenrein erhalten. Smp. 110–112°. Ausbeute: 527 mg. MS.-, UV.- und NMR.-Spektren vgl. theoret. Teil. Das IR.-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Absorptionsbanden alkylierter Aromaten keine besonderen Merkmale.

$C_{48}H_{42}$ (618,86) Ber. C 93,16 H 6,84% Gef. C 92,80 H 6,85%

9,10;9',10';9'',10'';9''',10'''-Decahydro-[2⁸](2,7)phenanthrenophan (XIII). Fraktion 13 zeigte im DS., neben der Hauptkomponente und XII, noch mehrere Verunreinigungen mit kleinerem Rf-Wert. 420 mg wurden auf Kieselgelplatten (100 × 20 cm) chromatographisch aufgetrennt (Eluiermittel: Hexan/5% Essigester). Da beim Auftragen sehr kleiner Substanzmengen der erhaltenen Fraktionen von XIII im DS. immer noch zwei dicht nebeneinander liegende Flecke sichtbar waren (im Massenspektrum wurde *m/e* 824 nachgewiesen = M^+ des cyclischen Tetrameren), wurden 275 mg nochmals an Alox chromatographiert (s. Tabelle 8). Säule: Länge 16 cm, Durchmesser 1,4 cm. Gefüllt mit 13 g Alox II. Substanz: 275 mg in Hexan/Benzol gelöst und an 1 g Alox I adsorbiert. Eluiermittel: Hexan/1,5% Essigester.

Fraktion 5a ergab aus Hexan 15 mg XIII in weissen Mikrokristallen. Smp. 152–154°. MS.-, UV.- und NMR.-Spektren vgl. theoret. Teil.

$C_{80}H_{70}$ (1031,44) Ber. C 93,16 H 6,84% Gef. C 92,7 H 6,8%

2,7-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren (VII). 20 mg der Fraktion 2 aus Äthanol kristallisiert: 12 mg lange, weisse Nadeln. Smp. 98–99° (Lit. 98–100° [10]). Identisch mit der durch katalytische Hydrierung von 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren erhaltenen Verbindung. MS.- und NMR.-Spektren vgl. theoret. Teil.

1,2-Di-(7'-Methyl-9',10'-dihydro-2'-phenanthryl)-äthan (X). 300 mg der Fraktion 6 ergaben aus 180 ml Hexan umkristallisiert 57 mg X in glitzernden, farblosen Blättchen. Smp. 222–224°. MS.-, UV.- und NMR.-Spektrum vgl. theoret. Teil.

$C_{32}H_{30}$ (414,56) Ber. C 92,71 H 7,29% Gef. C 92,82 H 7,34%

Trimeres XI. Es gelang nicht, aus Fraktion 11 ein kristallines Produkt zu erhalten. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Verbindung durch PDC. gereinigt (Eluiermittel Hexan/7% Essigester). Die Substanz dehydriert sich spontan schon unter dem Smp. (ca. 320°). Dies geht auch deutlich aus dem MS. hervor, wo neben dem Molekel-Ionen-Pik bei *m/e* 620 auch hohe Spitzen bei *m/e* 618, 616 und 614 ausgemessen wurden. Ein befriedigendes Analysenresultat lieferndes Produkt ($C_{48}H_{44}$, M.-Gew. 620,88; ber. C 92,86%, H 7,14%) wurde nicht erhalten (C-Gehalt ca. 2% zu tief). MS.-, UV.- und NMR.-Spektren vgl. theoret. Teil.

4. Dehydrierung von Hexahydro-[2⁸](2,7)phenanthrenophan (XII) mit Pd/C. – In einem Metallbad wurde eine innige Mischung von 150 mg XII und 200 mg 10-proz. Pd-Kohle (Fluka puriss.) $2\frac{1}{2}$ Std. auf 310° erhitzt. Dann wurde das Gemisch in einer Cellulosehülse 2 Std. mit Benzol extrahiert. Der durch Eindampfen des Lösungsmittels erhaltene blassgelbe Rückstand wurde an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Säule: Länge 13 cm, Durchmesser 11 mm. Gefüllt mit

Tabelle 7. Erste Säulenchromatographie des Rohproduktes aus der Wurtz-Reaktion mit VI

Fr.	Eluiermittel	ml	mg	Aussehen	DS.-Befund
1	Hexan	2200	–	–	–
2	Hexan	300	20	weiss, fest	2,7-Dimethyl-9,10-dihydro-phenanthren (VII)
3	Hexan	300	10	weiss, fest	VII + Tetraphenyläthylen
4	Hexan	8870	2500	weiss, fest	Tetraphenyläthylen + Tetraphenyläthan
5	Hexan/0,5% Essigester	3250	–	–	–
6	Hexan/0,5% Essigester	1420	312	weiss, fest	Dimeres X
7	Hexan/0,5% Essigester	120	–	–	–
8	Hexan/0,5% Essigester	1470	654	weiss, fest	Hexahydro[2 ³](2,7)-phenanthrenophan (XII)
9	Hexan/0,5% Essigester	180	9	weiss, fest	XII + ?
10	Hexan/1% Essigester	1535	70	weiss, fest	XII + XI + ?
11	Hexan/1% Essigester	2450	580	weiss, fest	Trimeres XI
12	Hexan/1% Essigester	300	60	weiss, fest	XI + XIII + ?
13	Hexan/1% Essigester	1190	420	weiss, fest	Decahydro[2 ⁵](2,7)-phenanthrenophan (XIII) + XII + ?
14	Hexan/1% Essigester	810	100	weiss, fest	?

Tabelle 8. Chromatographische Abtrennung von reinem XIII (2. Säule)

Fraktion	ml	mg	Aussehen	DS.-Befund
1a	110	–	–	–
2a	170	10	weiss, fest	XII
3a	75	25	weiss, fest	XII + XIII
4a	60	30	weiss, fest	XIII + ?
5a	90	50	weiss, fest	XIII
6a	100	35	weiss, fest	XIII + ?

Tabelle 9. Säulenchromatographische Auftrennung der Dehydrierungsprodukte von XII

Fr.	ml	mg	Aussehen	DS.-Befund
1b	60	–	–	–
2b	20	6	weiss, fest	XII
3b	10	–	–	–
4b	70	10	weiss, fest	Tetrahydro[2 ³](2,7)phenanthrenophan (XV)
5b	10	3	weiss, fest	?
6b	70	30	weiss, fest	Dihydro[2 ³](2,7)phenanthrenophan (XVI)
7b	15	–	–	–
8b	130	45	weiss, fest	[2 ³](2,7)Phenanthrenophan (XIV)
9b	75	2	weiss, fest	?

5,5 g Alox II (Füllhöhe 6 cm). Substanz: 110 mg in Benzol/Cyclohexan gelöst, an 400 mg Alox I adsorbiert und getrocknet. Eluiermittel: Hexan/0,5% Essigester, ab Fraktion 7 Hexan/1% Essigester.

[2^a] (2,7) *Phenanthrenophan* (XIV). Die Fraktion 8b lieferte durch PDC. (Eluiermittel Hexan/5% Essigester) 20 mg XIV in kleinen Prismen. Kristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH. Smp. 270–274°. MS-, UV- und NMR.-Spektren siehe theoret. Teil.

Dihydro-[2^a] (2,7) *phenanthrenophan* (XVI). Aus Fraktion 6b wurden durch PDC. (Eluiermittel Hexan/5% Essigester) und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/CH₃OH 4 mg gelbliche Mikrokrystalle vom Smp. 284–287° erhalten. MS. vgl. theoret. Teil.

Tetrahydro-[2^a] (2,7) *phenanthrenophan* (XV). 3 mg der Verbindung XV wurden aus Fraktion 4b durch PDC. (gleiches Eluiermittel wie oben) und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH in weissen Mikrokrystallen erhalten. Smp. 236–240°. MS. vgl. theoret. Teil.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: R. Paioni & W. Jenny, *Helv.* 52, 2041 (1969).
- [2] H. A. Staab, H. Bräunling & K. Schneider, *Chem. Ber.* 101, 879 (1968).
- [3] R. Peter & W. Jenny, *Helv.* 49, 2123 (1966).
- [4] F. Vögtle & H. A. Staab, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968).
- [5] a) Zusammenfassung in B. H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds", S. 88–95, Academic Press, New York N. Y. 1964. – b) K. Burri & W. Jenny, *Helv.* 50, 1978 (1967). – c) W. Jenny & H. Holzrichter, *Chimia* 21, 509 (1967); 22, 139, 306 (1968); 23, 158 (1961).
- [6] J. W. Cook & R. W. Preston, *J. chem. Soc.* 1944, 553.
- [7] W. Jenny & R. Paioni, *Chimia* 22, 248 (1968).
- [8] F. Kröhnke, *Angew. Chem.* 75, 181 (1963).
- [9] N. P. Buu-Hoi *et al.*, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 1667.
- [10] M. S. Newman & P. Zeelen, *Ohio J. Sci.* 65, 187 (1965).
- [11] C. Liebermann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44, 1453 (1911).
- [12] W. Baker *et al.*, *J. chem. Soc.* 1951, 1114.
- [13] W. Jenny & R. Paioni, *Chimia* 23, 41 (1969).
- [14] F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* 332, 38 (1904).

19. Utilisation d'ylides du phosphore non stabilisés en chimie des sucres. IV.¹⁾

Nouveaux exemples de sucres méthylthiovinylques terminaux

Communication préliminaire²⁾

par J. M. J. Tronchet, N. Le-Hong et Melle F. Perret

Institut de Chimie pharmaceutique de l'Université, 10 Bd d'Yvoy, 1204 Genève

(23 XII 69)

Summary. The previously described one-carbon chain extension of *aldehydo*-sugars with methylthiomethylene-triphenylphosphorane has been successfully applied to an anhydro-*aldehydo*-sugar and two *ω*-*aldehydo*-sugars. Some spectroscopic properties of the so obtained methylthiovinyl sugars are given.

Nous avons montré précédemment l'intérêt du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane pour allonger d'une unité la chaîne carbonée des sucres aldéhydiques [1]

1) La référence [2] constitue la troisième communication de cette série.

2) Une publication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.