

21. Höhere, kondensierte Ringsysteme

6. Mitteilung [1]

NBS-Dehydrierungen an 9,10-Dihydrophenanthrensystemen Synthese von [2³](2,7)Phenanthrenophan-trien¹)

von P. Baumgartner, R. Paioni und W. Jenny²)

Institut für organische Chemie der Universität Bern und Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel, Abt. Farbstoffe

(1. XII. 70)

Summary. The usefulness of the low temperature dehydrogenation by N-bromosuccinimide is illustrated in the 9,10-dihydrophenanthrene serie. The syntheses of 2,7-di-chloromethyl-phenanthrene, 2,7-di-bromomethyl-phenanthrene and hexabromo-[2³](2,7)phenanthrenophane by NBS-dehydrogenation are described. Debromination of hexabromo-[2³](2,7)phenanthrenophane led to [2³](2,7)phenanthrenophane-triene. The structure of these new compounds was confirmed by NMR-, UV- and mass spectroscopy.

Einleitung. Eine beliebte Methode zur Strukturbestimmung von Hydroaromaten besteht in ihrer Dehydrierung zu bekannten aromatischen Systemen. Bei den üblichen Dehydrierungsverfahren mit Schwefel, Selen, Platin oder Palladium muss bei Temperaturen zwischen 250 und 450 °C gearbeitet werden, so dass oft Umlagerungen oder nachträgliche Ringschlussreaktionen nicht ausgeschlossen werden können (vgl. z.B. [2]). Solche Nebenreaktionen kann man vermeiden, wenn die Dehydrierung bei wesentlich tieferer Temperatur mit N-Bromsuccinimid (NBS) in CCl₄ durchgeführt wird.

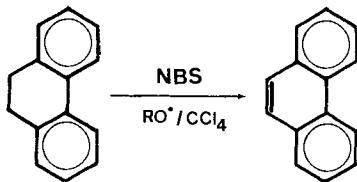
Diese Reaktion wurde erstmals durch *Barnes et al.* [3] näher untersucht. Der Dehydrierung liegt in den meisten Fällen ein Bromierungs-Dehydrobromierungs-Mechanismus zugrunde. Das primär entstehende Bromierungsprodukt (*Wohl-Ziegler-Reaktion*) kann, je nach seiner Stabilität, beobachtet und u.U. isoliert werden (z.B. Tetralin → Naphtalin), oder es zerfällt unter den Reaktionsbedingungen (Kochen in CCl₄) spontan in HBr und den dehydrierten Kohlenwasserstoff (z.B. 1-(β-Phenyl-äthyl)-cyclohexen-(1) → Stilben).

NBS-Dehydrierung von 2,7-Di-halogenmethyl-9,10-dihydrophenanthrenen. Im Zusammenhang mit der Synthese höherer kondensierter Ringsysteme haben wir uns für die Tieftemperaturdehydrierung von 9,10-Dihydro-phenanthrenen interessiert (s. Kurzmittteilung [4]). Vorerst hatte sich gezeigt, dass 9,10-Dihydrophenanthren bei der Einwirkung von 1,1 Mol N-Bromsuccinimid unter radikalischen Bedingungen praktisch quantitativ zu Phenanthren dehydriert werden kann. Phenanthren bildet nach *Buu-Hoi* [5] mit N-Bromsuccinimid relativ leicht 9-Bromphenanthren. Ein grösserer Überschuss an Bromsuccinimid ist darum bei der erwähnten Dehydrierungs-

¹) Teilweise vorgetragen am «International Symposium on the Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds (ISNA)», Sendai (Japan), 24./28. August 1970.

²) Anfragen sind zu richten an *W. J.*, CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.

reaktion unbedingt zu vermeiden. Mit N-Chlorsuccinimid (NCIS) erhielten wir ein ähnliches Resultat (Ausbeute an Phenanthren 82% d. Th.).



Es hat sich gezeigt, dass die Bromsuccinimid-Dehydrierung auch bei Anwesenheit von Halogenmethylgruppen durchführbar ist. In diesem Falle versagen die klassischen Dehydrierungsmethoden vollständig.

2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (I) [6] liefert bei der Einwirkung von 1 Mol Bromsuccinimid in CCl₄ bei Gegenwart von Dibenzoylperoxid glatt 2,7-Di-chlormethyl-phenanthren (II) (vgl. Formelschema 1).

Das entsprechende Di-brommethyl-Derivat IV kann bequem über 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren (III) dargestellt werden. III erhält man beim Verköchen von I mit NaJ in Aceton in 56% Ausbeute (aus Aceton gelbe Nadeln vom Smp. 167°). Wird das Di-jodmethyl-Derivat III in CCl₄ bei Gegenwart von Pyridin mit N-Chlor-Succinimid unter Lichtausschluss erwärmt, so bildet sich – ohne nachweisbare Dehydrierung – die Verbindung I zurück. Eine analoge Halogenaustauschreaktion kann auch beobachtet werden, wenn III unter radikalischen Bedingungen mit Bromsuccinimid umgesetzt wird (III → IV). Die Substitutionsreaktion scheint merklich schneller als die Dehydrierungsreaktion zu verlaufen. Bei der Umsetzung von III mit weniger als 3 Mol-Äqu. Bromsuccinimid erhält man (nach der massenspektrometrischen Analyse) hauptsächlich 2,7-Di-brommethyl-9,10-dihydrophenanthren (V) neben nur Spuren von 2,7-Di-jodmethyl-phenanthren.

Die Struktur der neuen Phenanthrenderivate II, III und IV wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten sichergestellt (wichtigste physikalische Daten s. Tabelle). In den NMR.-Spektren der dehydrierten Verbindungen II und IV ist das eine Signal des H_b-Anteils (ortho-Kopplung) im AB-System durch das H_c-Singulett überdeckt. Die Molekulargewichte der neuen Verbindungen ergaben sich aus den Massenspektren, in welchen intensive Molekel-Ionen-Peaks bei den berechneten Massenzahlen erscheinen.

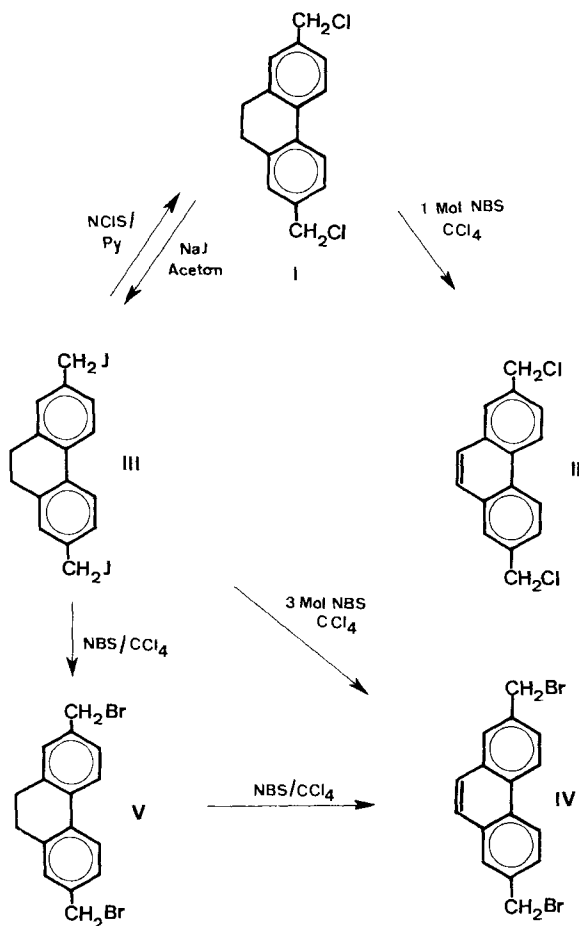
Synthese von [2³] (2,7)Phenanthrenophan-trien. Eine Übertragung der oben beschriebenen Dehydrierungsreaktion auf Hexahydro-[2³] (2,7)phenanthrenophan (VI) führte zu einer einfachen Synthese von [2³] (2,7)Phenanthrenophan-trien (IX).

Das schon früher beschriebene [2³] (2,7)Phenanthrenophan (VII) [1] (vgl. Formelschema 2) konnte inzwischen durch Dehydrierung des Hexahydroderivates VI mit Pd/C in Triäthylenglykol mit 88% Ausbeute erhalten werden. Die Einwirkung von Bromsuccinimid auf VII führt ausserordentlich leicht zu überbromierten Produkten. Massenspektrometrisch konnten, neben dem gesuchten Hexabromderivat VIII, vor allem ein Octa- und ein Nonabromderivat nachgewiesen werden. Dieses Resultat ist, besonders unter Berücksichtigung der Arbeiten von *Buu-Hoi* [5], nicht überraschend. Die hohe Anfangskonzentration an Bromsuccinimid wird vermutlich teilweise zu einer Bromierung der Phenanthreneinheiten in 9-Stellung führen.

Nach unseren Untersuchungen an einfachen 9,10-Dihydrophenanthrenen sollte man durch Einwirkung von 9 Mol-Äqu. Bromsuccinimid auf Hexahydro-[2³] (2,7)phenanthrenophan (VI) direkt zu dem Hexabromderivat VIII gelangen. Diese simultane Bromierung und Dehydrierung ist unter optimalen Versuchsbedingungen tatsächlich realisierbar. Die Reaktion wird vorteilhaft in CCl₄ bei Gegenwart von Dibenzoylperoxid durchgeführt. Das durch Säulenchromatographie gereinigte, blassgelbe Umsetzungsprodukt zersetzt sich zwischen 215 und 220° und ergibt ein leicht interpretierbares NMR.-Spektrum. Das Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich ist sehr ähnlich wie bei der Verbindung VII (vgl. dazu [1]). Die Signale der aliphatischen Brücken(Methin)-Protonen sind erwartungsgemäss nach tiefem Feld verschoben ($\delta = 5,7$ ppm in CDCl₃). Eine Integration der Signale für Methin- und H_a-Protonen (vgl. die Bezifferung in der Tabelle) ergibt das errechnete Verhältnis 1:1.

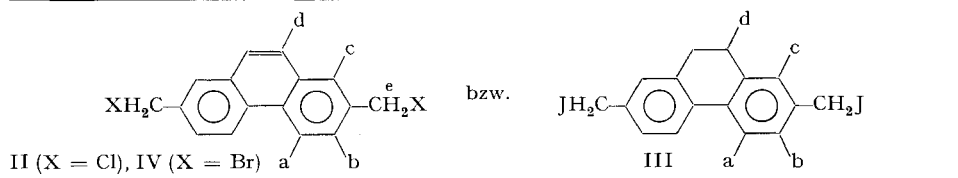
Die vollständige Debromierung der Verbindung VIII gelang durch Einwirkung von Zinkstaub in siedendem Dimethylformamid. Das Fortschreiten der Reaktion ist

Formelschema 1



Physikalische Daten von II, III und IV

NMR.-Spektren aufgenommen in CDCl_3 bei 100 MHz und mit Tetramethylsilan als internem Standard; δ in ppm

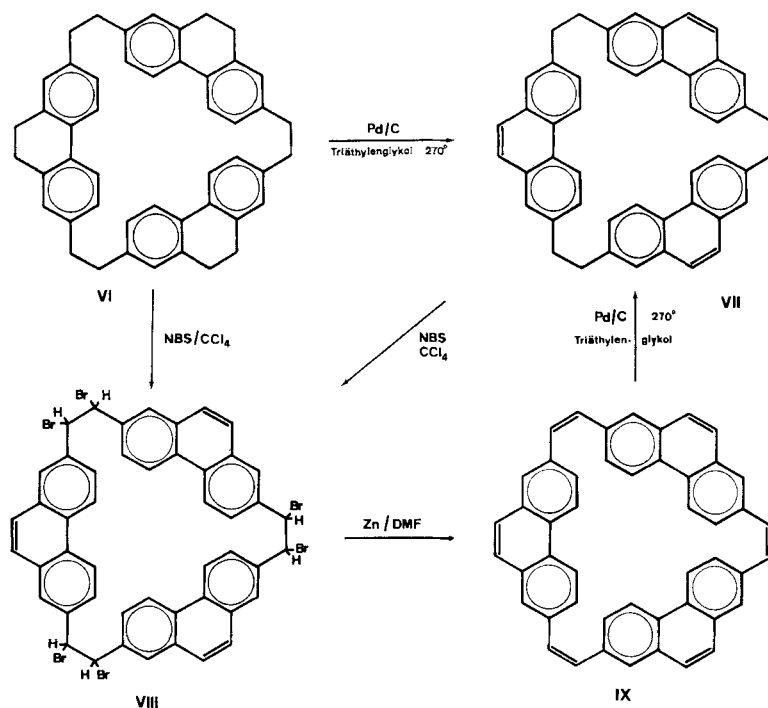


	Smp. °C	NMR. $H_a^a)$	$H_b^a)$	$H_c^a)$	H_d	H_e	J_{ab}	J_{bc}
II	164	8,60	7,65	7,85	7,69	4,77	9 Hz	2 Hz
III ^{b)}	167	7,60	7,26	7,22	2,82	4,46	8 Hz	2 Hz
IV	189–190	8,55	7,60	7,79	7,63	4,59	9 Hz	2 Hz

- a) Schwerpunkt der Multiplette.
- b) NMR.-Spektrum in CCl_4 aufgenommen.

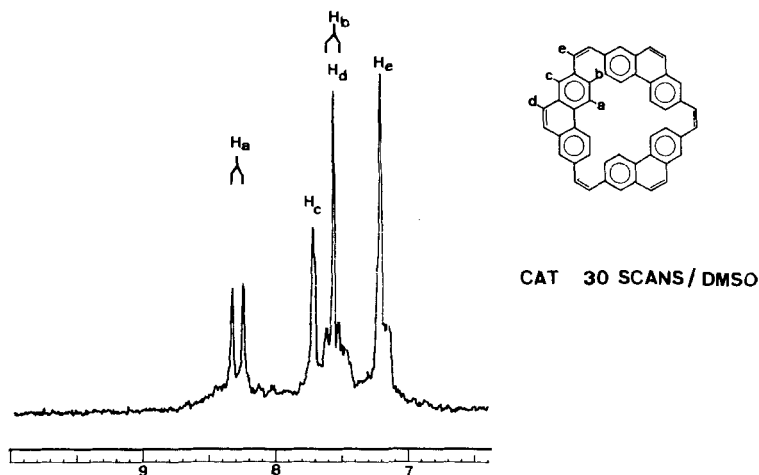
am Auftreten einer intensiven blauen Fluoreszenz der Lösung (bei 350 nm) erkennbar. Das entstehende gelbe IX ist wesentlich schwerer löslich als die Ringderivate VI und VII und kann als [30]Annulen aufgefasst werden, ist aber – wie Modellbetrachtungen zeigen – kaum vollständig eben gebaut. Aus Modellbetrachtungen geht weiter hervor,

Formelschema 2



dass das Trien IX – im Gegensatz zu dem früher beschriebenen [26] Metacyclophanhexaen [7] – sehr wahrscheinlich in einer all-*cis*-Konfiguration fixiert ist. Die bis jetzt gewonnenen spektroskopischen Daten sind mit der vorgeschlagenen Struktur gut vereinbar.

Aus einem in Arsentrichlorid aufgenommenen NMR.-Spektrum geht eindeutig die Abwesenheit gesättigt-aliphatisch gebundener Protonen hervor. Ein recht gut aufgelöstes Spektrum erhält man in perdeuteriertem Dimethylsulfoxid (vgl. Figur). Die Signale, die den zwei benachbarten H_a - und H_b -Protonen entsprechen (δ 8,31 und 7,60 ppm), treten als *AB*-System auf ($J_{ab} = 9,0$ Hz), wobei das Dublett bei höherem Feld teilweise durch das Singulett der H_d -Protonen verdeckt wird. Das Signal der H_c -Protonen (δ 7,75 ppm) zeigt deutlich die von der *m*-Kopplung mit den H_b -Protonen herrührende Aufspaltung ($J_{bc} = 1,5$ Hz). Bei höchstem Feld erscheint das Signal der olefinischen H_e -Protonen (δ 7,23 ppm) als breites Singulett. Die Verbreiterung dieses Signals hängt vermutlich mit dem nichtebenen Aufbau dieses Ringsystems zusammen.



NMR.-Spektrum von [28] (2,7) Phenanthrenophan-trien (IX)

Aufgenommen in Hexadeuterodimethylsulfoxid bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard (δ in ppm)

Das Molekulargewicht von IX ist durch einen intensiven Molekel-Ionen-Pik (m/e 606) im Massenspektrum sichergestellt. Im Massenspektrum des Rohproduktes erscheint ein « $M + 2$ »-Pik, dessen relative Intensität mit steigender Probetemperatur zunimmt. Es wurde wiederholt beobachtet, dass olefinische Gruppen schwerflüchtiger Verbindungen durch in der Ionenquelle adsorbiertes Wasser hydriert werden können [8]. Versuche mit D_2O , welches direkt in den Massenspektrographen eingeführt wurde, zeigten, dass in unserem Falle die Entstehung des « $M + 2$ »-Piks nicht auf eine Hydrierung des Triens IX durch in der Ionenquelle adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist. Andererseits haben wir aber eine starke Tendenz des Ringsystems von IX zu Hydrierungsreaktionen feststellen können. Bei 7stündigem Erhitzen auf 270° in Triäthylenglykol bei Gegenwart von Pd/C(30%) geht IX glatt unter Aufnahme von

3 Mol. Wasserstoff in $[2^3]$ (2,7) Phenanthrenophan (VII) über! Unter den gleichen Versuchsbedingungen werden 9,10-Dihydrophenanthreneinheiten dehydriert (vgl. Formelschema 2, VI \rightarrow VII).

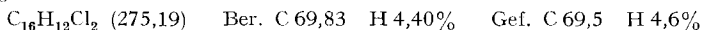
Das Elektronenspektrum des Ringderivates IX ist insofern bemerkenswert, als die für Phenanthren und $[2^3]$ (2,7) Phenanthrenophan (VII) typischen Maxima im Wellenlängenbereich von 270 bis 300 nm vollständig verschwunden sind. An ihre Stelle tritt eine breite Bande hoher Extinktion, welche z.B. in Cyclohexanlösung durch Maxima bei 220 und 263 nm und Inflexionen bei 292 und 335 nm charakterisiert ist.

$[2^6]$ Metacyclophan-all-*trans*-hexaen und $[2^3]$ (2,7) Phenanthrenophan-trien können bei Gegenwart von Oxydationsmitteln photochemisch cyclodehydriert werden. Darüber berichten wir in einer der nächsten Mitteilungen.

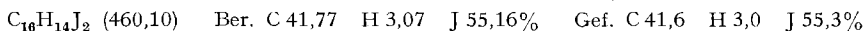
Den Herren Dr. H. Fuhrer, A. Bover (NMR.) und Dr. H. Hürzeler (Massenspektren) in den physikalischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG in Basel danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Beratung bei deren Interpretation. Ferner danken wir Herrn Prof. R. Signer (Universität Bern) für sein stetes Interesse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

Experimentelles. – *Allgemeine Bemerkungen.* Die Smp. wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Aufnahme der NMR.-Spektren diente ein Varian HA-100-Gerät, zur Aufnahme der Massenspektren ein Atlas-Massenspektrometer CH4 mit Ofenionenquelle und SEV-Ionenauffänger. Die Elementaranalysen verdanken wir den mikroanalytischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel.

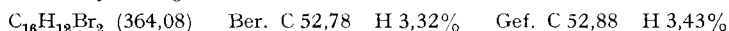
2,7-Di-chlormethyl-phenanthren (II). In einem Rundkolben werden 277 mg (1 mMol) 2,7-Di-chlormethyl-9,10-dihydrophenanthren (I) in 30 ml frisch destilliertem CCl_4 gelöst. Man gibt dazu 186 mg (1,05 mMol) frisch kristallisiertes und getrocknetes NBS und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid und erhitzt auf dem Wasserbad ca. 3 Std. zum Rückfluss. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (Füllhöhe 60 cm, \varnothing 4 cm, 300 g Kieselgel) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Rohprodukt (265 mg) erscheint zwischen 400 und 700 ml Durchlauf des Elutionsmittels. 2,7-Di-chlormethylphenanthren wird aus EtOH in Nadeln vom Smp. 164° erhalten. Seine Struktur wurde durch MS., NMR. und Analyse belegt.



2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren (III). In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 15 g NaJ in 250 ml Aceton wird während $3\frac{1}{2}$ Std. langsam unter Rühren eine Lösung von 5,12 g I in 200 ml Aceton getropft. NaCl scheidet sich dabei als weisser Niederschlag ab. Nach weiterem einstündigem Kochen wird die Lösung heiss filtriert und auf 150 ml eingengt. Beim Stehen kristallisieren 4,7 g (55,4% d. Th.) 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren in langen gelben Nadeln vom Smp. 167° . Die Struktur ist durch MS., IR., NMR. und Analyse belegt.



2,7-Di-brommethyl-phenanthren (IV). Eine Lösung von 460 mg (1 mMol) 2,7-Di-jodmethyl-9,10-dihydrophenanthren in 30 ml frisch destilliertem CCl_4 wird mit 558 mg (3,15 mMol) frisch kristallisiertem Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid versetzt. Das Gemisch wird 16 Std. auf einem Wasserbad unter Rückfluss gekocht (Jodabspaltung an der Rotfärbung der Lösung erkennbar). Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (450 g Kieselgel, Füllhöhe 88 cm, \varnothing 4 cm, Tropfgeschwindigkeit 200 ml/h) mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel chromatographiert. Das Rohprodukt erscheint nach Durchfluss von 800 ml. 2,7-Di-brommethyl-phenanthren wird aus Äthanol in weissen Nadeln vom Smp. $177\text{--}185^\circ$ erhalten (Ausbeute 201 mg, entspr. 55%). Die Struktur wird durch MS., NMR. und Analyse belegt.



[2⁹] (2,7) *Phenanthrenophan* (VII). In 7 ml Triäthylenglykol (wasserfrei) werden 50 mg Hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophan (VI) mit 75 mg Pd/C (30-proz.) 20 Std. im Metallbad auf 270° erhitzt. Das Gemisch wird mit Benzol verdünnt und vom Katalysator abfiltriert. Die Benzollösung wird nach Waschen mit H₂O und Trocknen durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Fließmittel: Hexan 95%, Essigester 5%) gereinigt und aus CH₂Cl₂/CH₃OH kristallisiert. Man erhält 44 mg (88%) Kristalle, deren MS., NMR. und Smp. (270–274°) mit den früher [1] angegebenen Daten dieser Verbindung übereinstimmen.

Hexabrom-[2⁹] (2,7) *phenanthrenophan* (VIII). Aus einer Vielfalt von Versuchen, bei denen Konzentration und Menge an NBS variiert wurden, beschreiben wir einen typischen Ansatz, bei welchem Produkte mit reproduzierbaren, stimmenden Analysenwerten für Brom erreicht werden können.

55 mg Hexahydro-[2⁹] (2,7) phenanthrenophan (VI) werden 3¹/₄ Std. mit 170 mg NBS (9 Mol-Äqu. + 20%) und einer Spur Dibenzoylperoxid in 50 ml CCl₄ unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst an Kieselgel (Säule von 100 cm Länge und 4 cm Durchmesser, gefüllt mit 250 g Kieselgel) durch Elution mit CH₂Cl₂ in 3 Fraktionen von je 200 ml Durchmesser, gefüllt mit 250 g Kieselgel) durch Elution mit CH₂Cl₂ in 3 Fraktionen von je 200 ml aufgetrennt. Fraktion 1: kein Rückstand; Fraktion 2: 80 mg Rückstand (ölig, wird fest, gelblich); Fraktion 3: Spuren öligen Rückstands. Fraktion 2 wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit CH₃OH in der Hitze langsam gefällt. Abfiltrieren, Waschen mit Methanol und Trocknen (HV/50 °C) gibt 55 mg blassgelbe mikroskopische Prismen. Smp. 215–220° (Zers.). NMR.-Spektrum vgl. theoret. Teil. Brombestimmungen aus verschiedenen Versuchen:

C₄₈H₃₀Br₆ (1086,82) Ber. Br 44,14% Gef. Br 44,1; 44,4; 43,9%

[2⁸] (2,7) *Phenanthrenophan-trien* (IX). 286 mg Hexabromphenanthrenophan VIII werden in siedendem Dimethylformamid mit Zinkstaub im Überschuss 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Zinkstaubs wird das Dimethylformamid schonend unter 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10-proz. HCl aufgekocht, abfiltriert und getrocknet. Dann wird er entweder in mehreren Portionen mit Cyclohexan extrahiert oder bei 300°/10⁻⁴ Torr sublimiert. Ausbeute 186 mg (65%) reines IX. Die Struktur ist durch NMR.- und Massenspektrum gesichert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: *R. Paioni & W. Jenny*, *Helv.* 53, 141 (1970).
- [2] *Pl. A. Plattner*, *Angew. Chem.* 55, 131 (1942).
- [3] *R. A. Barnes*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 145 (1948); *R. A. Barnes & G. R. Buckwalter*, *ibid.* 73, 3858 (1951). Vgl. auch *M. Mousseron & R. Jacquier*, *Bull. Soc. chim. France*, 18, 106 (1951).
- [4] *W. Jenny & R. Paioni*, *Chimia* 23, 41 (1969).
- [5] *Ng. Ph. Buu-Hoi*, *Liebigs Ann. Chem.* 556, 1 (1944).
- [6] *W. Jenny & R. Paioni*, *Chimia* 22, 248 (1968); *F. Vögtle & H. A. Staab*, *Chem. Ber.* 101, 2709 (1968); vgl. auch [1], Seite 142, Anmerkung 4.
- [7] *W. Jenny & K. Burri*, *Chimia* 21, 534 (1967); *K. Burri & W. Jenny*, *Helv.* 50, 2542 (1967).
- [8] *H. Budzikiiewicz & S. E. Dyewes*, *Liebigs Ann. Chem.* 716, 222 (1968); *Shigeo Ukai, Kazuo Hirose, Akira Tatematsu & Toshio Goto*, *Tetrahedron Letters* 1967, No. 49, 4999.