

# Ringerweiterung von Fluorenonen zu Phenanthroläthern mit Diazomethan und -äthan

Von

Bernd Eistert\* und Moustafa A. El-Chahawi\*\*

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 3. April 1967)

Ringerweiterung von Fluorenon und 2.7-Dibromfluorenon zu den entspr. Alkoxyphenanthrenen gelingt in sehr guten Ausbeuten, wenn man reine, destill. äther. Diazomethan- bzw. Diazoäthan-Lösungen verwendet. 1.8-Dichlorfluorenon bildet mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ein Epoxid, während mit Diazoäthan Ringerweiterung erfolgt.

Ring enlargement of fluorenone and 2.7-dibromofluorenone into the corresponding 9-alkoxy phenanthrenes succeeds with very good yields if pure distilled ethereal diazomethane or diazoethane solutions are used. 1.8-dichloro fluorenone yields an epoxide if treated with diazomethane whilst with diazoethane ring enlargement results.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reaktionen von Diazoalkanen mit arylierten Cyclopentadienonen<sup>1</sup> interessierte das Verhalten von Fluorenonen 1.

Schultz und Mitarb.<sup>2</sup> erhielten bei der Umsetzung von unsubstituiertem 1a mit Diazomethan, das sie „in situ“ aus Nitrosomethylurethan, Methanol und Natriumcarbonat in einer ätherischen Suspension von 1a erzeugten, ein Gemisch, aus dem sie über die Pikrate (neben etwa 30% Ausgangsstoff) 5% Phenanthrol 2a, 30% 9-Methoxyphenanthren 3a und 1,5% eines als Di-phenanthryl-(9)-äther angesprochenen Produkts isolierten.

\* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 70. Geburtstag!

\*\* Aus der Dissertation M. A. El-Chahawi, Univ. Saarbrücken, 1967.

<sup>1</sup> B. Eistert und A. Langbein, Ann. Chem. **678**, 78 (1964).

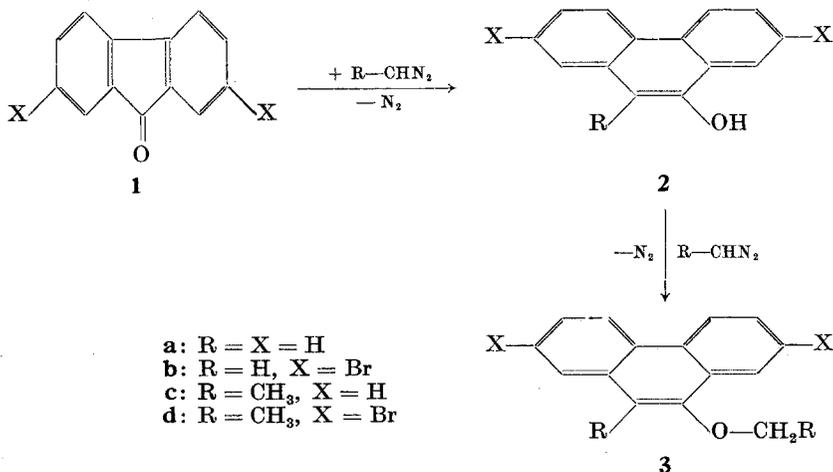
<sup>2</sup> R. F. Schultz, E. D. Schultz und J. Cochran, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2902 (1940).

Wir fanden, daß man **1a** in nahezu quantitativer Ausbeute in 9-Methoxyphenanthren **3a** umwandeln kann, wenn man zur Lösung von **1a** in einem Gemisch aus Äther und Methanol überschüssige frisch destillierte ätherische Diazomethanlösung gibt, die aus reinem, aus Methanol umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff bereitet wurde<sup>1</sup>. Die Umsetzung, die man zweckmäßig dünnschichtchromatographisch verfolgt, ist erst nach 2—4 Tagen vollständig; um das Entweichen von Diazomethan zu verhindern, verschließt man das Reaktionsgefäß mit einem Korkstopfen.

Bei dieser Reaktion scheint die Stufe des freien Phenanthrols **2a** übersprungen zu werden; es gelang auch nicht, sie durch Zugabe von Alkalilauge zum Reaktionsgemisch in nennenswertem Ausmaß abzufangen. Man kann dann aus dem Phenanthroläther **3a** durch Verseifen mit HBr/Essigsäure<sup>3</sup> das freie 9-Phenanthrol **2a** erhalten.

Auf diese Weise sind auch neue substituierte 9-Phenanthrole und deren Äthyläther leicht erhältlich.

So kann man durch Umsetzen von **1a** mit Diazoäthan das 9-Äthoxy-10-methylphenanthren **3c** und daraus das 10-Methyl-9-phenanthrol **2c** herstellen.

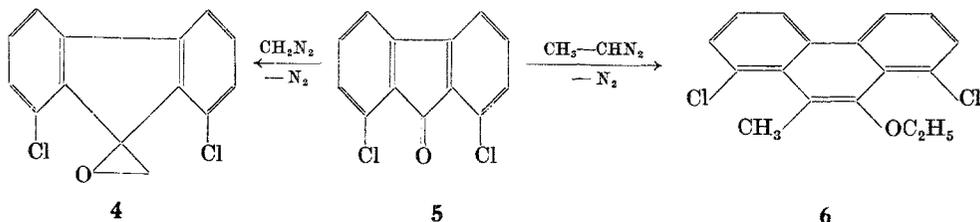


2,7-Dibromfluorenon **1b** liefert mit Diazomethan bereits nach 1 bis 2 Stdn. hohe Ausbeuten an 2,7-Dibrom-9-methoxyphenanthren **3b**, dessen Verseifung 2,7-Dibrom-9-phenanthrol **2b** gibt; aus Diazoäthan und **1b** erhielten wir das 2,7-Dibrom-9-äthoxy-10-methylphenanthren **3d** und daraus das 2,7-Dibrom-10-methyl-9-phenanthrol **2d**.

<sup>1</sup> L. F. Fieser, R. P. Jacobsen und C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2163 (1936); J. van der Linde und E. Havinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas **84**, 1057 (1965).

Wesentlich für das Gelingen der Ringerweiterung der Fluorenone dürfte die Verwendung reiner, destillierter Diazoalkan-Lösungen sein. *Cook* und *Schoental*<sup>4</sup> erhielten bei Zugabe von (offenbar „in üblicher Weise“ hergestellter) äther. Diazomethanlösung zur äther.-methanol. Suspension von Chrysofluorenon ein schwer trennbares Gemisch, aus dem sich nur kleine Mengen 6-Methoxychrysen gewinnen ließen. *Barton* und Mitarb.<sup>5</sup>, die 2.3.4.7-Tetramethoxyfluorenon in analoger Weise mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  umsetzten, konnten aus dem harzigen Reaktionsprodukt ebenfalls nur kleine Mengen 2.3.4.7.9-Pentamethoxyphenanthren isolieren.

Welche Rolle zur CO-Gruppe des Fluorenons o-ständige Substituenten auf den Reaktionsverlauf haben, bedarf allerdings noch der Klärung. Wir erhielten bei der Umsetzung von 1.8-Dichlorfluorenon (5) mit Diazoäthan in 25% Ausb. das 1.8-Dichlor-9-äthoxy-10-methylphenanthren (6), mit Diazomethan aber in 50% Ausb. das 1.8-Dichlor-spiro[fluoren-9.2'-oxiran] (4).



Die Versuche wurden durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert und durch ein Stipendium des saarländischen Ministers für Kultus, Unterricht und Volksbildung an *M. El-Chahawi* ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

### Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden nach Verfahren von *Walisch*<sup>6</sup> durch die Herren Dipl.-Chem. *W. Marks* und *K. Schäfer* in der Analytischen Abteilung unseres Instituts ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### 9-Methoxyphenanthren (3a)

Zur Lösung von 3,0 g (0,015 Mol) Fluorenon (1a) in 30 cm<sup>3</sup> Äther und 50 cm<sup>3</sup> Methanol gab man unter Köhlen und magnet. Rühren 200 cm<sup>3</sup> einer frisch destill. äther. Diazomethanlösung, die in üblicher Weise aus 15 g reinem (aus Methanol umkristallisiertem) Nitrosomethylharnstoff bereitet worden war und etwa 0,1 Mol  $\text{CH}_2\text{N}_2$  enthielt. Der Kolben wurde dann mit einem Korkstopfen verschlossen. Man rührte ohne Köhlen weiter, bis (nach 2—4 Tagen) dünn-schicht-chromatographisch kein 1a mehr nachweisbar war. Beim

<sup>4</sup> *J. W. Cook* und *R. Schoental*, *J. Chem. Soc.* [London] **1945**, 290.

<sup>5</sup> *N. Barton*, *J. W. Cook*, *L. D. Loudon* und *J. MacMillan*, *J. Chem. Soc.* [London] **1949**, 1079.

<sup>6</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961) und unpublizierte Methoden.

Einengen im Vak. fielen 3 g (90%) lange, farblose Kristalle aus. Schmp. 95° (aus Methanol) (wie Lit.<sup>2)</sup>).

$C_{15}H_{12}O$ . Ber. C 86,53, H 5,72. Gef. C 86,5, H 5,73.

#### 9-Äthoxy-10-methylphenanthren (3c)

Zur Lösung von 5,0 g **1a** in 40 cm<sup>3</sup> Äther und 50 cm<sup>3</sup> Methanol gab man 380 cm<sup>3</sup> einer frisch destill. äther. Diazoäthanlösung (aus 28 g umkristall. Nitrosoäthylharnstoff). Unter lebhafter N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde die rote Lösung binnen 1 Stde. grün. Man rührte wie oben, aber nur etwa 24 Stdn., und dampfte dann im Vak. ein. Der ölige Rückstand erstarrte beim Verreiben mit wenig Methanol und starkem Kühlen. Ausb. 4,3 g (66%) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 62° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}O$ . Ber. C 86,44, H 6,78. Gef. C 86,35, H 6,86.

#### 2.7-Dibrom-9-methoxyphenanthren (3b)

Zur Suspension von 2,0 g 2.7-Dibromfluorenon<sup>7</sup> in einem Gemisch aus 50 cm<sup>3</sup> Äther und 50 cm<sup>3</sup> Methanol gab man 150 cm<sup>3</sup> frisch destill. äther. Diazomethanolösung. Unter lebhafter N<sub>2</sub>-Entwicklung ging alles in Lösung. Nach 1 Stde. wurde im Vak. eingedampft. Ausb. 2,0 g (75%) lange, farblose Nadeln, Schmp. 192° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{10}Br_2O$ . Ber. C 49,33, H 2,75, Br 43,7.  
Gef. C 49,11, H 2,70, Br 44,1.

#### 2.7-Dibrom-9-äthoxy-10-methylphenanthren (3d)

Wie vorstehend, aber mit 200 cm<sup>3</sup> destill. äther. Diazoäthanlösung. Ausb. 2,0 g (85%) farblose Nadeln, Schmp. 98—99° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{14}Br_2O$ . Ber. C 51,8, H 3,58, Br 40,6.  
Gef. C 51,7, H 3,50, Br 40,3.

#### 1.8-Dichlor-spiro[fluorenen-9.2'-oxiran] (4)

Zur Suspension von 0,25 g 1.8-Dichlorfluorenon<sup>8</sup> in 20 cm<sup>3</sup> Äther und 30 cm<sup>3</sup> Methanol gab man wie oben 50 cm<sup>3</sup> destill. äther. Diazomethanolösung. Nach 30 Min. war alles unter N<sub>2</sub>-Entwicklung gelöst. Nach 6 Stdn. wurde eingedampft. Ausb. 0,18 g (50%), farblose Kristalle vom Schmp. 240° (aus Äthanol). Im IR-Spektrum keine CO- und keine OH-Bande.

$C_{15}H_{10}Cl_2O$ . Ber. C 63,87, H 3,05, Cl 27,0.  
Gef. C 63,9, H 3,00, Cl 27,2.

#### 1.8-Dichlor-9-äthoxy-10-methylphenanthren (6)

Zur Suspension von 0,2 g **5** in 20 cm<sup>3</sup> Äther und 30 cm<sup>3</sup> Methanol gab man 50 cm<sup>3</sup> destill. äther. Diazoäthanlösung. Nach 24 Stdn. Rühren wurde die farblose Lösung eingedampft. Das erhaltene Öl gab nach Aufkochen in Methanol mit Absorptionskohle 0,1 g (25%) farblose Kristalle vom Schmp. 103—104°.

$C_{17}H_{14}Cl_2O$ . Ber. C 66,7, H 4,58, Cl 23,0.  
Gef. C 66,7, H 4,57, Cl 23,2.

<sup>7</sup> J. Schmidt und K. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3767 (1905).

<sup>8</sup> E. H. Huntress und C. Liff, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2564 (1933).

*Allgemeine Arbeitsweise bei der Verseifung der Phenanthroläther (3a—d)*

Zur siedenden Lösung von 0,01 Mol Phenanthroläther (3) in 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure läßt man allmählich 2,5 cm<sup>3</sup> 48proz. HBr tropfen, erhitzt weitere 2 Stdn. unter Rückfluß und verdünnt nach dem Abkühlen mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser. Der rosa bis braune Niederschlag wird abgesaugt und in 10proz. NaOH gelöst. Die Lösung wird mit etwas Absorptionskohle geschüttelt, filtriert und das Filtrat angesäuert. Das ausfallende Phenanthrol 2 wird umkristallisiert.

*Phenanthrol-(9)*: Ausb. 78%, Schmp. 153—155° (aus Benzol) (wie Lit.<sup>2</sup>).

*10-Methylphenanthrol-(9)*. Ausb. 80%, Schmp. 122—123° (aus Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 86,5, H 5,76. Gef. C 86,3, H 5,78.

*2.7-Dibrom-10-methylphenanthrol-(9)*

Ausb. 82%, Schmp. 185° (aus Petroläther).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O. Ber. C 49,2, H 2,68, Br 43,5.

Gef. C 49,2, H 2,73, Br 43,7.