

DIE KATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG DES PHENANTHRENS MIT  
DIAZOMETHAN ZUM DIBENZONORCARADIEN

Eugen Müller, Horst Kessler und Harald Suhr

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 28 December 1964)

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Homologisierung des Phenanthrens mit Diazomethan nach unserer Methode (1). Dabei wurde durch eine "schwierige" präparative Gaschromatographie ein "Dibenzonorcaradien" isoliert, dessen UV-Spektrum und Schmelzpunkt auffälligerweise mit den Daten des 9-Methylphenanthrens übereinstimmt (2). Wir untersuchten auf die freundliche Anregung von Herrn C.R. Ganellin diese Reaktion erneut.

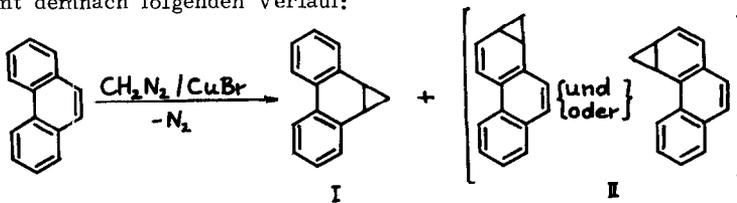
Das Diazomethan wurde gasförmig im Stickstoffstrom in die Phenanthrenschmelze, die ca. 0,5 g CuBr enthielt, eingeleitet.

Es fällt dabei ein Reaktionsgemisch an, dessen NMR-Spektrum neben den aromatischen Banden (das Phenanthren liegt im großen Überschuß vor) nur die Anwesenheit von olefinischen Protonen und Cyclopropanwasserstoffen zeigt. Die Methylgruppe des 9-Methylphenanthrens (III) (dargestellt aus 9-Bromphenanthren durch Umsetzung mit Magnesium und anschließende Reaktion der Grignard-Verbindung mit Methyljodid) gibt ein Signal bei  $\tau = 7,6$  (Dublett mit  $J \approx 1$  Hz). Im Rohprodukt tritt kein derartiges Signal auf, hingegen ist ein solches in den gaschromatographisch abgetrennten Fraktionen vorhanden. Nach dieser Trennung ist auch das im ursprünglichen Rohprodukt vorhandene Dublett bei  $\tau = 3,6$  verschwunden, während bei  $\tau = 3,2 - 4,5$  olefinische Multipletts und bei  $\tau = 6,8$  und  $7,1$  zwei Dubletts auftreten, die wahrscheinlich Cycloheptatrienderivaten entsprechen.

Bei der gaschromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches treten demnach Umlagerungen auf. Die Gaschromatographie ist folglich zur Abtrennung der reinen Primärprodukte ungeeignet. Durch Dünnschichtchromatographie konnte keine Auftrennung erzielt werden.

Eine geeignete Methode fanden wir in einer abgewandelten Form der Säulenchromatographie, indem wir über eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllte, ausschließlich mit Pikrinsäure gesättigte Säule das Substanzgemisch durchlaufen ließen. Der Trenneffekt beruht bei einer solchen Säule auf der unterschiedlichen Stabilität der sich intermediär bildenden Pikrate. Homologe, bei denen eine Doppelbindung cyclopropanisiert ist, haben eine geringere Tendenz zur Pikratbildung und werden durch Petroläther rascher eluiert als das Ausgangsprodukt. Mit Hilfe dieses Verfahrens (3) konnten wir eine reine Substanz isolieren, der wir auf Grund der unten angegebenen Eigenschaften die Struktur eines Dibenzonorcaradiens zuordnen. Die Reinisolierung weiterer Nebenprodukte (vermutlich Naphthonorcaradiene) ist in Arbeit.

Die kupfersalzkatalysierte Reaktion des Phenanthrens mit Diazomethan nimmt demnach folgenden Verlauf:



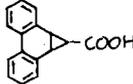
I und II entstehen im Verhältnis von etwa 3 : 1, wie sich durch Hydrierung und quantitative Auswertung des NMR-Spektrums ergibt. Das Dibenzonorcaradien (I) ist eine farblose krist. Substanz vom Schmp. 69 - 70° (Mischschmp. mit III 55 - 60°) aus Äthanol.

$C_{15}H_{12}$  (192) Ber. C 93,71 H 6,29  
Gef. C 93,75 H 6,42

Mol.-Gew. 200 (nach Rast in Camphen)

Das UV-Spektrum von I sollte sich nach Ganellin (2) von demjenigen des 9-Methylphenanthrens unterscheiden und dem der Dibenzonorcaradiencarbonesterderivate ähneln. Dies ist der Fall:

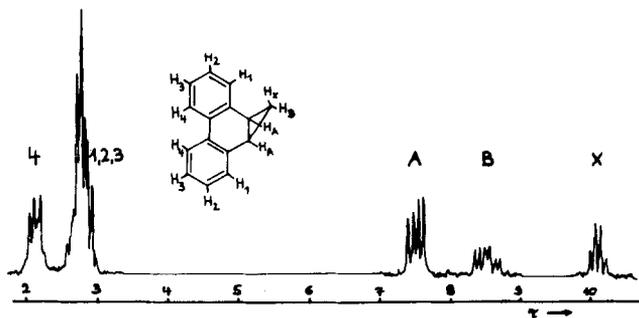
Tab.1. UV-Spektrum der Phenanthrenderivate

Substanz	$\lambda_{\min}$ (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) [ $m\mu$ ]
	-	253 (4,75); 277 (4,13); 284 (4,00); 297 (4,07); 325 (4,07)
	248 (3,58)	271 (4,14); 283 (4,05); 302 (3,81); 313 (3,84)
	247 (3,64)	271 (4,18); 278-81 (4,15); 298 (3,72); 310

Etwas kurzwelliger konnten noch zwei Banden bei 242,5 (4,02) und 234 (4,17)  $m\mu$  gefunden werden.

Auch das NMR-Spektrum ist in voller Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur von I (vgl. Abbild.1).

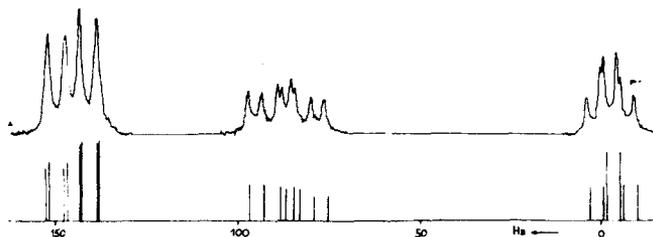
Abbild.1. NMR-Spektrum des Dibenzonorcaradiens in  $C_6D_6$  bei 60,0 MHz



Die Bandengruppen bei  $\tau = 2,1$  und  $\tau = 2,7$  im relativen Intensitätsverhältnis 2 : 6 entsprechen den aromatischen Protonen 4 und 1 - 3 [vgl. dazu (4), (5)].

Die Cyclopropanbanden bei  $\tau = 7,6$ ; 8,6 und 10,1 zeigen ein typisches  $A_2BX$ -Spektrum. Das Spektrum wurde nach Abtrennung der Kopplung mit dem X-Proton als  $A_2B$ -Typ berechnet (Abbild. 2).

Abbild. 2. Berechnete und gefundene Dreiringbanden von I



Die Ergebnisse sind

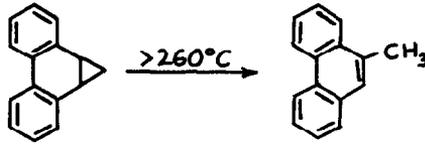
$$\begin{aligned} \nu_0 \delta_A &= 142,2 \text{ Hz ( } 7,62 \tau \text{ )} & J_{AB} &= + 8,8 \text{ Hz} \\ \nu_0 \delta_B &= 86,8 \text{ Hz ( } 8,55 \tau \text{ )} & J_{AX} &= + 4,8 \text{ Hz} \\ \nu_0 \delta_X &= - 3 \text{ Hz ( } 10,05 \tau \text{ )} & J_{BX} &= - 3,8 \text{ Hz } ^{+)} \end{aligned}$$

Die Kopplungskonstanten stehen in sehr guter Übereinstimmung mit bekannten Dreiringkopplungen (6).

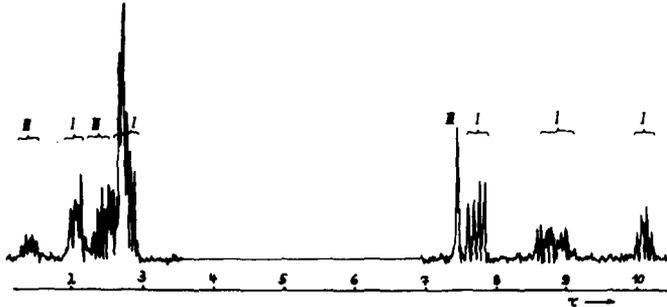
Das IR-Spektrum von I ist von demjenigen des 9-Methylphenanthrens verschieden und zeigt u. a. im Bereich der Cyclopropan-schwingungen (7) Banden bei 861 und 1023  $\text{cm}^{-1}$ .

+ ) Das Vorzeichen wurde in Analogie zu (6) gesetzt.

Beim Erhitzen von I in  $C_6D_6$  auf über  $260^\circ$  tritt eine Umlagerung in 9-Methylphenanthren ein (vgl. Abbild.3).



Abbild.3. NMR-Spektrum von I nach einstdg. Erhitzen auf  $260 - 265^\circ$



Im NMR-Spektrum sieht man neben dem Spektrum von I das unsymmetrische Oktett der Protonen 4 und 5 des 9-Methylphenanthrens bei  $\tau = 1,55$ , die aromatischen Banden der Protonen 1 - 3, 6 - 8 und 10 bei  $\tau = 2,5$  sowie die Methylabsorption (Dublettfeinstruktur, mit  $J = 1$  Hz) bei  $\tau = 7,6$ . Nach 6-stdg. Erhitzen auf  $265^\circ$  waren 70 % von I umgelagert. Durch Umkristallisation aus Äthanol wurde reines III (Schmp.  $90^\circ$ , Mischschmp. mit 9-Methylphenanthren zeigt keine Depression) erhalten. Die IR- und UV-Spektren von III sind mit 9-Methylphenanthren identisch. Diese Umlagerung erklärt die ursprünglichen Diskrepanzen (1), (2). Bei der gaschromatographischen Abtrennung der ursprünglich den Dreiring noch enthaltenden Substanzen wurden Gemische von I und III erhalten, aus denen zur Schmp.-Bestimmung und für das UV-Spektrum III herauskristallisiert wurde. Die CuBr-katalysierte Homologisierung von Phenanthren führt daher überwiegend zum 9,10-cyclopropanisierten Phenanthrenderivat neben

geringen Mengen anderer, den Cyclopropanring noch enthaltenden Produkte. Die Gaschromatographie ist zur Isolierung solcher umlagerungsfähiger Stoffe ungeeignet und läßt sich hier mit großem Erfolg durch eine geeignete Variation der Flüssigkeit-Fest-Chromatographie ersetzen.

Wir werden die Untersuchungen im Hinblick auf die Isolierung von II und deren Umlagerungsprodukte fortführen.

Herrn Dr. Ganellin danken wir nochmals für seine freundlichen Hinweise und Fräulein Schücker für die Durchführung der NMR-Messungen.

#### Literatur:

- (1) E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 1964, 1525; siehe auch: E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, *Liebigs Ann. Chem.* 675, 63 (1964).
- (2) C. R. Ganellin, *Tetrahedron Letters* 1964, 2919.
- (3) Dieses Verfahren trennt zum Beispiel ein Gemisch von Phenanthren und Pyren rasch und vollständig auf. Die Dünnschichtchromatographie liefert den gleichen  $R_f$ -Wert und trennt nicht; vgl. auch J. L. Jezl, US-Pat. 2 882 326 (1959) ref. C. A. 55, P 22954 g.
- (4) N. Jonathan, S. Gordon und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* 36, 2443 (1962).
- (5) J. A. Poplc, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Comp., London 1959.
- (6) H. M. Hutton und T. Schaefer, *Can. J. Chem.* 41, 684, 1623, 2429 (1963); D. J. Patel, M. E. Howden und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3218 (1963); J. D. Graham und M. T. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2249 (1962); K. B. Wiberg und B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2788 (1963); Diplomarbeit H. Kessler, Tübingen 1963.
- (7) H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* 95, 2280 (1962).