

SIEGFRIED HAUPTMANN

# Die Einwirkung von Thionylchlorid auf die durch Grignardierung von Phenanthrenchinon erhältlichen Pinakone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 1. Juli 1960)

*Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Treibs, anlässlich seines 70. Geburtstages  
in tiefer Verehrung gewidmet*

Je nach Art der Substituenten findet bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die durch Grignardierung von Phenanthrenchinon erhältlichen Pinakone in Gegenwart katalytischer Mengen Pyridin entweder Allylumlagerung oder Pinakolinumlagerung statt. Die Allylumlagerung des 9.10-Dihydroxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthrens ermöglicht eine einfache Synthese des 9.10-Dimethyl-phenanthrens und seiner Derivate.

Im Zuge anderer Untersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, eine Synthese für das bisher unbekannte 9.10-Bis-chlormethyl-phenanthren zu finden. Zunächst wurde versucht, Phenanthren in 9.10-Stellung zweifach zu chlormethylieren. Obwohl Anthracen durch Einwirkung von  $\text{CH}_2\text{O}/\text{HCl}$  zum 9.10-Bis-chlormethyl-anthracen chlormethyliert wird und *ortho*-Bis-chlormethylierungen bei anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet worden sind, gelang es nicht, diese Reaktion beim Phenanthren zu verwirklichen. Es fand stets nur eine einfache Chlormethylierung in 9-Stellung statt. Auch die Einwirkung von Chlormethyläther/Zinn-tetrachlorid nach R. C. FUSON und Mitarb.<sup>1)</sup> auf 9-Chlormethyl-phenanthren führte zu keinem Erfolg.

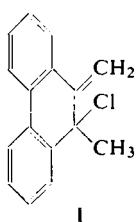
TH. ZINCKE und W. TROPP<sup>2)</sup> haben durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Phenanthrenchinon eine Reihe von Pinakonen (IV) hergestellt. H. MEERWEIN<sup>3)</sup>

hat nachgewiesen, daß diese Verbindungen unter der Einwirkung wasserabspaltender Mittel Pinakolinumlagerung zu Dialkyl-phenanthronen (V) erleiden.

Wir setzten die Pinakone (IV) in siedendem Benzol mit 2 Moll. Thionylchlorid unter Zusatz einer geringen Menge Pyridin um. Ausgehend von IVa erhielten wir eine gut kristallisierende, nach Reinigung durch Sublimation i. Vak. bei 159.2° schmelzende Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}$ , die durch ein Pikrat charakterisiert werden konnte. Sie erwies sich als identisch mit einem Produkt, das TH. ZINCKE und W. TROPP<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von IVa mit Phosphorpentachlorid neben Va erhielten und dem sie die Struktur eines 10-Chlor-10-methyl-9-methylen-9.10-dihydro-phenanthrens (I) zuschrieben. Durch Kochen mit methanol. Kalilauge führten sie die Chlorverbindung in ein sauerstoffhaltiges Hydrolyseprodukt über, von dem sie keine Struktur angaben.

<sup>1)</sup> Org. Reactions Vol. I, 68.      <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 362, 242 [1908].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 396, 200 [1913].



Der Vergleich der UV-Spektren der Chlorverbindung und des Hydrolyseproduktes mit denen 9,10-disubstituierter Phenanthrenderivate ergab jedoch eine weitgehende Übereinstimmung (siehe Abbild.), so daß der Verbindung  $C_{16}H_{13}Cl$  nicht die Struktur eines Dihydrophenanthrenderivates (I) zukommen kann.

Aus Oxydationsversuchen wurde geschlossen, daß die Verbindung in Wirklichkeit die Struktur eines 9-Methyl-10-chlormethyl-phenanthrens (III) hat. Diese Annahme wurde bewiesen durch eine eindeutige Synthese. IVa wurde durch Reduktion mit  $SnCl_2/HCl$  nach R. W. RIMMER und Mitarb.<sup>4)</sup> in 9,10-Dimethyl-phenanthren (II) übergeführt. Bei der Umsetzung mit 1 Mol. Sulfurylchlorid nach dem Verfahren von M. S. KHARASCH<sup>5)</sup> findet Chlorierung einer Methylgruppe statt, wobei ein Zusatz von Dibenzoylperoxyd infolge der erhöhten Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen in 9,10-Stellung des Phenanthrens nicht notwendig ist. Das erhaltene Produkt ist identisch mit ZINCKES Chlorprodukt.

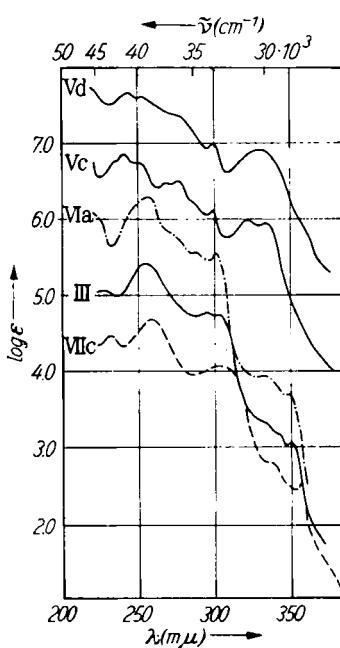
Demnach findet bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf IVa keine Pinakolinum-lagerung statt, sondern eine unter Aromatisierung des mittleren Phenanthrenringes verlaufende Umlagerung, die praktisch einer Allylumlagerung gleichkommt.

Das zunächst entstehende Carboniumion kann sich stabilisieren entweder durch Ablösung eines Protons vom Substituenten  $-CH_2R$ , das gemeinsam mit der Hydroxylgruppe in Form von Wasser austritt, oder durch Wanderung des Substituenten an das benachbarte Kohlenstoffatom mit anschließender Ablösung des Protons von der Hydroxylgruppe. Entscheidend dafür, welcher Weg eingeschlagen wird, ist die Erleichterung oder Erschwerung der Wasserabspaltung aus dem Carboniumion durch den Rest R und erst in zweiter Linie die Aromatisierungstendenz des mittleren Phenanthrenringes. Denn bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf IVc und d findet ausschließlich Pinakolinumlagerung zu Vc und d statt. Aus IVb konnte kein kristallisiertes Reaktionsprodukt erhalten werden.

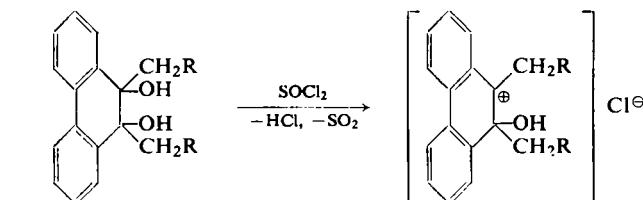
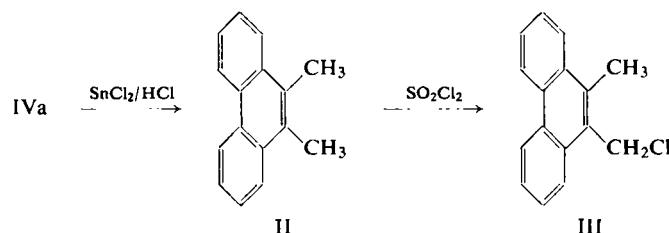
Ausgehend von III wurde 9,10-Dimethyl-phenanthren und eine Anzahl seiner Derivate hergestellt, von denen viele bisher noch nicht beschrieben sind.

<sup>4)</sup> R. W. RIMMER, R. G. CHRISTIANSEN, R. K. BROWN und R. B. SANDIN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2298 [1950].

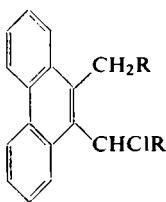
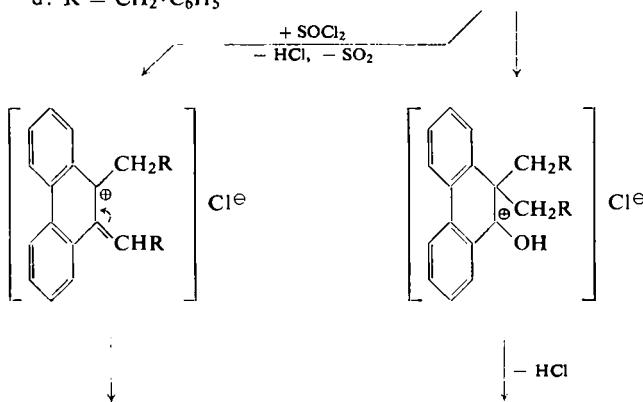
<sup>5)</sup> M. S. KHARASCH und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2142 [1939].



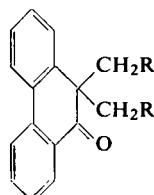
UV-Spektren von  
9,10-disubstituierten Phenanthrenen  
(„Chlorverbindung“ III, „Hydrolyseprodukt“ VIa und VIIc) und  
9,10-Dihydro-phenanthrenderivaten  
(Vc und Vd) (Parallelverschiebung  
zur Abszisse jeweils 0.8 nach oben)



IV (a - d)  
 a: R = H  
 b: R = CH<sub>3</sub>  
 c: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 d: R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

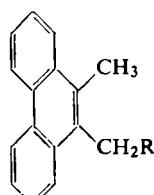


Allylumlagerung



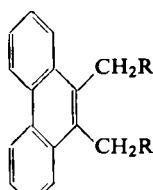
a: R = H  
 b: R = CH<sub>3</sub>  
 c: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 d: R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Pinakolinumlagerung



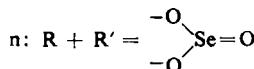
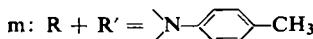
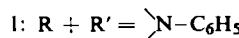
VI (a-h)

- a: R = OH
- b: R = OCH<sub>3</sub>
- c: R = OCOCH<sub>3</sub>
- d: R = SH
- e: R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- f: R = N(=C)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- g: R = NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]Cl<sup>-</sup>
- h: R = CN



VII (a-m)

- a: R = R' = H
- b: R = Cl, R' = Br
- c: R = R' = Cl
- d: R = R' = Br
- e: R = R' = OCOCH<sub>3</sub>
- f: R = R' = OH
- g: R = R' = OCH<sub>3</sub>
- h: R = R' = SH
- i: R = R' = NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]Br<sup>-</sup>
- k: R = R' = CN



Durch Verseifung von III mit methanol. Kalilauge wurde 9-Methyl-10-hydroxymethyl-phenanthren (VIa) erhalten. Es ist identisch mit dem Hydrolyseprodukt von ZINCKE und TROPP. Die Umsetzung von III mit Natriummethylat ergab 9-Methyl-10-methoxymethyl-phenanthren (VIb), mit Silberacetat entstand 9-Methyl-10-acetoxymethyl-phenanthren (VIc). Kochen von III mit Thioharnstoff in Dioxan und anschließende Hydrolyse lieferte 9-Methyl-10-mercaptomethyl-phenanthren (VID). Die Umsetzung von III mit Dimethylamin und Piperidin ergab die entsprechenden Aminoderivate (VIe und f), mit Pyridin entstand das Pyridiniumsalz VIg. Durch Kochen von III mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung wurde 9-Methyl-10-cyanmethyl-phenanthren (VIh) erhalten. Die Bromierung von III mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff führte zum 9-Chlormethyl-10-brommethyl-phenanthren (VIIb).

Die Reduktion von III mit Zinkstaub in Alkohol lieferte in 80-proz. Ausbeute 9,10-Dimethyl-phenanthren (VIIa). Daraus wurde durch Chlorierung mit 2 Moll. Sulfurylchlorid das 9,10-Bis-chlormethyl-phenanthren (VIIc) hergestellt. Die Verbindung ist auch zugänglich durch Chlorierung von III mit Sulfurylchlorid oder Chlor. Bromierung von VIIa mit Brom oder N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ergab 9,10-Bis-brommethyl-phenanthren (VIId). Eine weitere Bromierung von VIId zum 9,10-Bis-dibrommethyl-phenanthren ist aus sterischen Gründen nicht möglich, wie auch L. HORNER und E. H. WINKELMANN<sup>6)</sup> fanden. Versuche zur Herstellung von 9,10-Bis-dichlormethyl-phenanthren, dessen Existenz nach Betrachtungen am Kalottenmodell noch möglich sein müßte, verließen ebenfalls negativ.

Die Umsetzung von VIId mit Natriummethylat ergab 9,10-Bis-methoxymethyl-phenanthren (VIIg), mit Kaliumacetat entstand 9,10-Bis-acetoxymethyl-phenanthren

<sup>6)</sup> Angew. Chem. 71, 349 [1959].

(VIIe), welches durch Umesterung mit methanol. Salzsäure in das 9.10-Bis-hydroxy-methyl-phenanthren (VIIf) übergeführt wurde. VIIf ergab beim Erhitzen mit Selen-dioxyd den cyclischen Selenigsäureester (VIIg), er lieferte bei der Pyrolyse im Stickstoffstrom nach dem Verfahren von F. WEYGAND und Mitarbb.<sup>7)</sup> nicht Phenanthren-dialdehyd-(9.10), sondern Phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid. Dieser Befund deutet ebenfalls auf eine besondere Reaktionsfähigkeit der Substituenten in 9.10-Stellung des Phenanthrens, indem Oxydation bis zur Endstufe stattfindet Kochen von VIIc mit Thioharnstoff in Dioxan und anschließende Hydrolyse führte zum 9.10-Bis-mercaptomethyl-phenanthren (VIIh). Das Pyridiniumsalz (VIIi) wurde nach der Methode von F. KRÖHNKE<sup>8)</sup> mit *p*-Nitrosodimethylanilin in Pyridin umgesetzt. Dabei entsteht nicht das Nitron des Phenanthren-dialdehyds-(9.10). Auch die Hydrolyse des Reaktionsgemisches ergab nur dunkelrote, amorphe Produkte. Das 9.10-Bis-cyanmethyl-phenanthren (VIIk) konnte nicht zur Phenanthren-diessigsäure-(9.10) verseift werden. Aus VIId und primären aromatischen Aminen wurden das *N*-Phenyl-3.4;5.6-dibenzo-isoindolin (VIIl) und das *N-p*-Tolyl-3.4;5.6-dibenzo-isoindolin (VII m) dargestellt.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf andere Pinakone soll untersucht werden.

Herrn R. MARTIN danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn Dipl.-Chem. R. BORSFORD für die Aufnahme der UV-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmpp. sind korrigiert)

#### *9-Methyl-10-chlormethyl-phenanthren (III)*

Durch Umlagerung von IVa: Zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 24 g IVa und 0.2 ccm Pyridin in 180 ccm absol. Benzol ließ man unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 1 Stde. 30 g (18.4 ccm) reines Thionylchlorid tropfen. Die Lösung färbte sich gelb, SO<sub>2</sub> und HCl entwichen. Anschließend wurde 75 Min. unter Rückfluß gekocht und 80 ccm Benzol abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich eine weitere Fraktion gewinnen. Ausb. 19.2 g (79.5% d. Th.).

Durch Chlorierung von VIIa: 2.06 g VIIa, 1.35 g (0.81 ccm) Sulfurylchlorid und 10 ccm absol. Benzol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Mischung färbte sich gelb, SO<sub>2</sub> und HCl entwichen. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Benzol und Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich eine weitere Fraktion gewinnen. Ausb. 1.7 g (71% d. Th.). Das Rohprodukt kann gereinigt werden durch Umkristallisieren aus Benzol (farblose, drusenartig verwachsene Prismen) oder Sublimieren i. Vak. bei 140°/0.1 Torr (große, farblose Kristalle), Schmp. 159.2°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl (240.7) Ber. C 79.83 H 6.45 Cl 14.73 Gef. C 79.38 H 6.00 Cl 14.97

Pikrat: Lange, dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 157°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (469.8) Ber. N 8.94 Gef. N 8.73

<sup>7)</sup> F. WEYGAND, K. G. KINKEL UND D. TIETJEN, Chem. Ber. 83, 394 [1950].

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 65, 605 [1953].

*Pyridiniumsalz VIg:* Farblose Säulen (aus Pyridin), Schmp. 210–212°.

$C_{21}H_{18}NCl$  (319.8) Ber. C 78.87 H 5.67 N 4.38 Gef. C 78.44 H 5.95 N 4.72

*Perchlorat (entspr. VIg):* Farblose Kristalle (aus Wasser), Schmp. 233–234°.

*9,9-Dipropyl-phenanthron-(10) (Vc):* Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 2.96 g IVc und 0.1 ccm Pyridin in 20 ccm absol. Benzol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit 3 g (1.84 ccm) reinem Thionylchlorid versetzt und 75 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Benzol wurde abgedunstet und der Rückstand mit wenig Methanol digeriert. Nach längerem Stehenlassen wurden die ausgeschiedenen Kristalle auf Ton abgepreßt. Ausb. 2.36 g (85% d. Th.). Das Rohprodukt wurde viermal aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Schwach gelbe, rhombische Kristalle, Schmp. 85° (83<sup>2)</sup>).

*9,9-Dibenzyl-phenanthron-(10) (Vd):* Wurde analog aus 3.93 g IVd und 3 g (1.84 ccm) Thionylchlorid dargestellt. Ausb. 3.3 g (88% d. Th.). Das Rohprodukt wurde viermal aus Cyclohexan umkristallisiert. Schwach gelbe, zugespitzte Tafeln, drusenartig verwachsen, Schmp. 146° (143<sup>2)</sup>).

*9-Methyl-10-hydroxymethyl-phenanthren (VIa):* 1.21 g feinpulverisiertes III wurden in 40 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde dreimal aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Farblose glitzernde Blättchen, Schmp. 114°.

$C_{16}H_{14}O$  (222.3) Ber. C 86.44 H 6.35 Gef. C 86.16 H 6.23

*Pikrat:* Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 136.5°.

$C_{16}H_{14}O \cdot C_6H_3N_3O_7$  (451.4) Ber. N 9.31 Gef. N 9.28

*9-Methyl-10-methoxymethyl-phenanthren (VIB):* 2.41 g feinpulverisiertes III wurden zusammen mit einer Lösung von 0.35 g Natrium in 70 ccm absol. Methanol 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 116°.

$C_{17}H_{16}O$  (236.3) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 86.29 H 7.18

*9-Methyl-10-acetoxymethyl-phenanthren (VIC):* 1.2 g III wurden zusammen mit 2.5 g Silberacetat in 70 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde heiß abgesaugt, der Rückstand mit heißem Xylol ausgewaschen und das Filtrat eingeeengt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde zweimal aus wenig Xylol umkristallisiert. Lange, farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 132.5°.

$C_{18}H_{16}O_2$  (264.3) Ber. C 81.80 H 6.10 Gef. C 80.51 H 6.26

*9-Methyl-10-mercaptomethyl-phenanthren (VID):* Eine heiße Lösung von 2.41 g III in 20 ccm Dioxan wurde mit einer heißen Lösung von 0.76 g Thioharnstoff in 30 ccm Dioxan versetzt und die Mischung 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Isothiuroniumsalz abgesaugt, getrocknet und 10 Stdn. mit 60 ccm 20-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Dann wurden 60 ccm heißes Wasser hinzugefügt und das Kochen noch 2 Stdn. fortgesetzt. Die Mischung wurde mit 2 n  $H_2SO_4$  angesäuert, der gebildete Niederschlag nach dem Abkühlen abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 2.14 g (90% d. Th.). Die Verbindung wurde zweimal aus Xylol umkristallisiert. Farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. 240°.

$C_{16}H_{14}S$  (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 S 13.45 Gef. C 80.25 H 5.89 S 14.01

**9-Methyl-10-dimethylaminomethyl-phenanthren (VIe):** 1.2 g fein pulverisiertes *III* wurden zusammen mit 2.7 g 25-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung und 30 ccm Äthanol 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen, wobei die Hauptmenge des Produktes auskristallisierte, wurde der Rest mit Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 1.2 g (96% d. Th.). Die Verbindung wurde zweimal aus Alkohol/Benzol (1:1) umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 136.5°.

$C_{18}H_{19}N$  (249.3) Ber. C 86.72 H 7.68 N 5.62 Gef. C 86.50 H 7.70 N 5.71

**9-Methyl-10-piperidinomethyl-phenanthren (VIIf):** Wurde analog aus 2.41 g fein pulverisiertem *III* und 1.2 g (2 ccm) Piperidin in 60 ccm Äthanol dargestellt. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 129.5°.

$C_{21}H_{23}N$  (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 N 4.84 Gef. C 87.69 H 8.12 N 4.32

**9-Methyl-10-cyanmethyl-phenanthren (VIh):** 2.41 g fein pulverisiertes *III* wurden zusammen mit 1.3 g Kaliumcyanid in 60 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen, wobei ein Teil des Produktes auskristallisierte, wurde mit Wasser aufgenommen, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde dreimal aus Xylol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 163.5°.

$C_{17}H_{13}N$  (231.3) Ber. C 88.27 H 5.66 N 6.05 Gef. C 88.24 H 5.83 N 5.70

**9,10-Dimethyl-phenanthren (VIIa):** 24.1 g fein pulverisiertes *III* (einmal aus Benzol umkristallisiert) wurden zusammen mit 65.4 g Zinkstaub in 250 ccm absol. Äthanol 1 Stde. bei 30° gerührt, schließlich wurde 1 Stde. unter Beibehaltung des Röhrens unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das heiße Reaktionsgemisch wurde vom Zinkstaub abgegossen und der Zinkstaub mehrere Male mit Äther ausgewaschen. Die Alkohollösung und die Ätherlösung wurden vereinigt, Wasser hinzugefügt und mit 25-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 16.5 g (80% d. Th.). Die Verbindung wurde noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Farblose seidig-glänzende, flache Nadeln, Schmp. 145° (144°<sup>4</sup>).

**Pikrat:** Orangerote Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 192° (192°<sup>4</sup>).

**9-Chlormethyl-10-brommethyl-phenanthren (VIIb):** 2.4 g *III* wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff durch Aufkochen gelöst. Zu der heißen Lösung ließ man innerhalb von 5 Min. 1.6 g (0.51 ccm) Brom in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen. Heftige HBr-Entwicklung setzte ein. Die Mischung wurde über Nacht stehengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 2.8 g (87% d. Th.). Die Verbindung wurde zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Lange farblose glänzende Nadeln, Schmp. 217–218°.

$C_{16}H_{12}BrCl$  (319.6) Ber. C 60.13 H 3.78 Gef. C 60.53 H 4.22

#### 9,10-Bis-chlormethyl-phenanthren (VIIc)

**Durch Chlorierung von *III* mit Chlor:** Durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von 4.8 g *III* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde 2 Stdn. lang ein mäßiger Strom von trockenem Chlor geleitet. Ein Teil des Tetrachlorkohlenstoffs wurde abgedunstet, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 3.3 g (60% d. Th.).

**Durch Chlorierung von *III* mit Sulfurylchlorid:** Eine Mischung von 2.41 g *III*, 1.03 g (0.81 ccm) Sulfurylchlorid und 7.5 ccm absol. Benzol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Tags darauf wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 1.6 g (58% d. Th.).

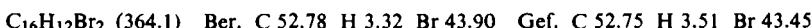
*Durch Chlorierung von VIIa mit Sulfurylchlorid:* 2.06 g VIIa wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2.7 g (1.62 ccm) Sulfurylchlorid versetzt. Die Mischung färbte sich gelb, wurde schließlich flüssig, SO<sub>2</sub> und HCl entwichen. Anschließend wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Dabei erstarrte das Reaktionsgemisch vollständig. Die Kristalle wurden mit wenig kaltem Benzol digeriert, abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 1.72 g (62.5% d. Th.). Die Verbindung wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 209–210° (Gelbfärbung).



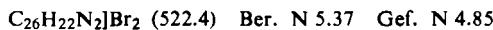
#### 9.10-Bis-brommethyl-phenanthren (VIId)

*Durch Bromierung von VIIa mit Brom:* Zu einer heißen Lösung von 2.06 g VIIa in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 3.2 g (1.02 ccm) Brom in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen. HBr-Entwicklung setzte ein, nach kurzer Zeit war die braune Bromfarbe verschwunden. Tags darauf wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 2.3 g (64% d. Th.).

*Durch Bromierung von VIIa mit N-Brom-succinimid:* 10.3 g VIIa wurden zusammen mit 17.8 g N-Brom-succinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxyd in 700 ccm reinem, trockenem Tetrachlorkohlenstoff 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde heiß abgesaugt und der Rückstand (9 g = 89% d. Th. Succinimid) mit heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf die Hälfte seines Volumens eingeengt und über Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 14.9 g (82% d. Th.). Die Verbindung wurde dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 231.5–232° (Zers.). (Die Verbindung ist auch von E. H. WINKELMANN in seiner Dissertation dargestellt worden<sup>61</sup>).

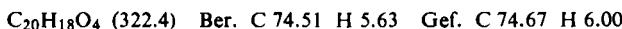


*Pyridiniumsalz VIIi:* Hellgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol durch langsame Zugabe von Äther), Schmp. 254–256° (Zers.).



*Perchlorat (entspr. VIIi):* Farblose Nadelchen (aus Wasser), Schmp. 294–296° (Zers.).

*9.10-Bis-acetoxymethyl-phenanthren (VIIe):* 7.28 g fein pulverisiertes VIId wurden zusammen mit 7.84 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat in 40 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und über eine Säule aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Beim Eindunsten der Benzollösung hinterblieb die Verbindung in Form langer, farbloser, büschelartig verwachsener, faseriger Nadeln vom Schmp. 135.5°. Ausb. 4.5 g (70% d. Th.).

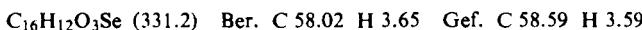


*9.10-Bis-hydroxymethyl-phenanthren (VIIf):* 1.61 g VIIe wurden in 30 ccm 3-proz. methanol. Salzsäure 30 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, wobei das Produkt in Form farbloser Nadelchen ausfiel. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde dreimal aus Benzol oder Xylol umkristallisiert. Farblose Nadeln oder Prismen, Schmp. 182°.



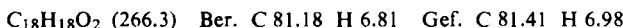
*Cyclischer Selenigsäureester (VIIn):* 2.38 g VIIf wurden mit 1.11 g Selendioxyd innigst verrieben und in einem Reagenzglas mit Hilfe eines Metallbades 45 Min. auf 175° erhitzt.

Die Mischung sinterte schwach und färbte sich rötlich, Wasserdampf entwich. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt unter Wasser zerrieben und dann getrocknet. Ausb. 3.15 g (95% d. Th.). Die Verbindung wurde gereinigt durch zweimalige Sublimation i. Vak. bei 240°/0.1 Torr. Rotes feinkristallines Pulver, Schmp. 242° (Zers.).

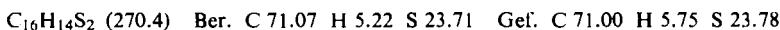


*Pyrolyse von VII n:* In einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, durch welches langsam reiner Stickstoff strömte, wurde roher Selenigsäureester VII n in 200-mg-Portionen in einem Porzellanschiffchen erhitzt. Unter Abscheidung von Selen trat Zersetzung ein und ein rotbraunes, lockeres Sublimat bildete sich. Das Rohprodukt wurde abermals sublimiert und anschließend zweimal aus Xylool umkristallisiert. Ausb. etwa 50% d. Th. Gelbe, drusenartig verwachsene Prismen vom Schmp. 315° (Phenanthren-dicarbonsäure-(9,10)-anhydrid Schmp. 322°<sup>9)</sup>).

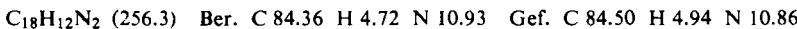
*9,10-Bis-methoxymethyl-phenanthren (VII g):* Wurde analog zu VI b aus 1.82 g VII d und 0.35 g Natrium in 70 ccm Methanol dargestellt. Ausb. quantitativ. Die Verbindung wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 106.5°.



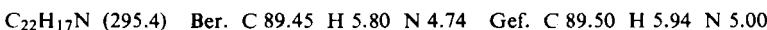
*9,10-Bis-mercaptomethyl-phenanthren (VII h):* Wurde analog zu VI d aus 2.75 g VII c in 30 ccm Dioxan und 1.52 g Thioharnstoff in 50 ccm Dioxan und anschließender Hydrolyse hergestellt. Ausb. 1.8 g (66.5% d. Th.). Das Rohprodukt wurde dreimal aus Xylool umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 181°.



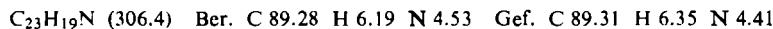
*9,10-Bis-cyanmethyl-phenanthren (VII k):* Wurde analog zu VI h aus 3.64 g VII d und 1.3 g Kaliumcyanid in 70 ccm Alkohol hergestellt. Ausb. 2.4 g (90% d. Th.). Die Verbindung wurde zweimal aus Xylool umkristallisiert. Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 276–278° (Zers.).



*N-Phenyl-3,4;5,6-dibenzo-isoindolin (VIII):* 1.82 g fein pulverisiertes VII d wurden zusammen mit 0.47 g (0.46 ccm) Anilin und einigen Spatelspitzen Kaliumcarbonat in 30 ccm Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausb. 1.3 g (88% d. Th.). Die Verbindung wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. Farblose, verwachsene Säulen, Schmp. 219–220°, in konz. Schwefelsäure löslich mit gelbgrüner Fluoreszenz.



*N-p-Tolyl-3,4;5,6-dibenzo-isoindolin (VII m):* Wurde analog aus 1.82 g VII d, 0.51 g p-Tolidin und 0.56 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Äthanol dargestellt. Ausb. 1.2 g (77% d. Th.). Die Verbindung wurde viermal aus Xylool umkristallisiert. Hellgelbe, lange glänzende Nadeln, Schmp. 249–251°, in konz. Schwefelsäure löslich mit gelbgrüner Fluoreszenz.



<sup>9)</sup> A. JEANES und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2608 [1937].