

Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen (Umlagerungen, Cyclisierungen, Phenylierungen) von 1-(1-Phenanthryl)pyren

Reinhard Bunte^a, Karl-Dietrich Gundermann^b, Johannes Leitich^a, Oskar E. Polansky^{**} und Maximilian Zander^c

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie^a,
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Institut für Organische Chemie der TU Clausthal^b,
Leibnizstr. 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Rütgerswerke AG^c,
Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 19. September 1986

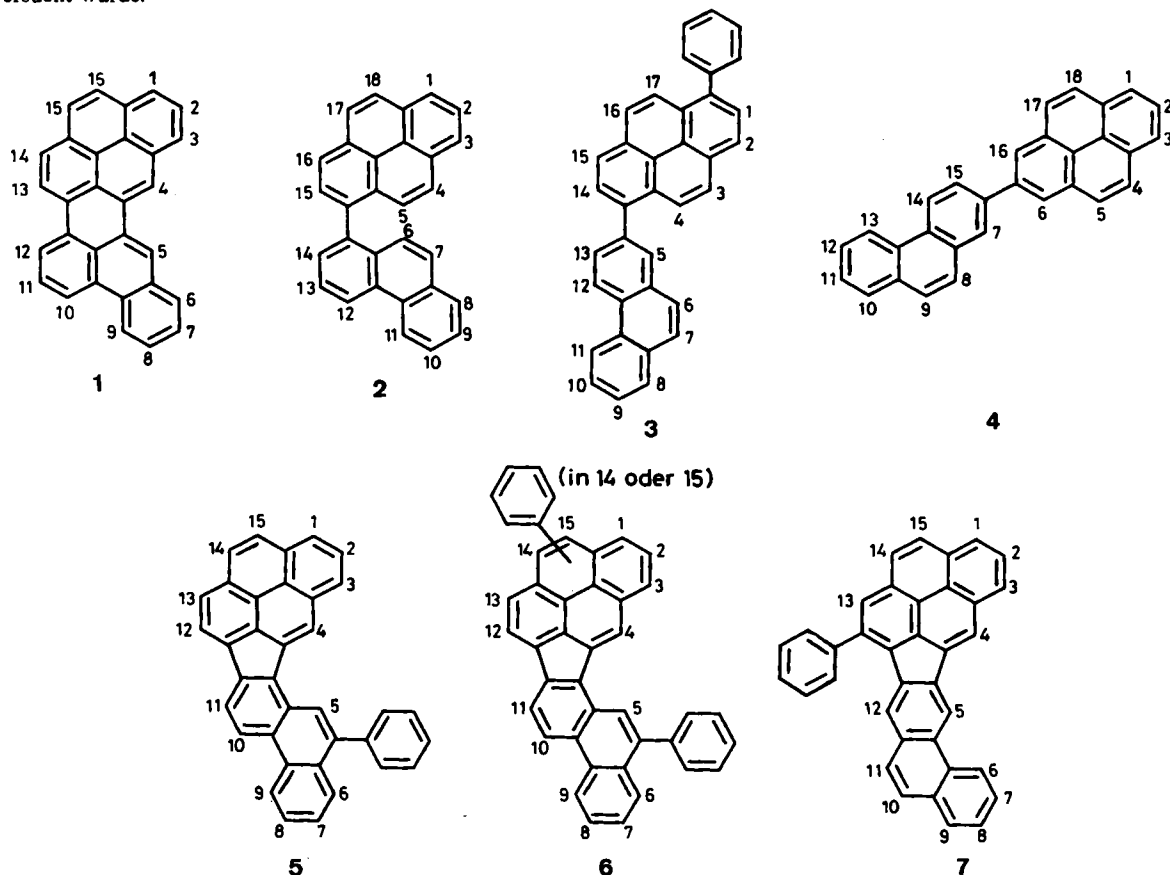
Reactions of 1-(1-Phenanthryl)pyrene Catalysed by Aluminium Chloride (Rearrangements, Cyclisations, Phenylations)

Under the influence of aluminium chloride plus tin tetrachloride in boiling benzene (contrary to the solvent-free system) 1-(1-phenanthryl)pyrene (**2**) does not form the expected product **1** of a dehydrogenating cyclisation of **2** (Scholl reaction). Instead, complete rearrangement of **2** to isomeric biaryls occurs. Besides biaryls **3** and **4**, isolated products include fluoranthenes **5–7** derived from unphenylated **3** by dehydrogenating cyclisations and phenylations.

Im Rahmen von Untersuchungen zur benzogenen Photo-Diels-Alder-Reaktion¹⁾ war Benzo[*n*]naphtho[8,1,2-*bcd*]perylene (**1**) von Interesse, dessen Synthese durch intramolekulare Scholl-Reaktion²⁾ von **2** versucht wurde.

Das bisher nicht beschriebene 1-(1-Phenanthryl)pyren (**2**) wurde durch Grignard-Reaktion von 1-Pyrenylmagnesiumbromid mit 3,4-Dihydro-1(2*H*)-phenanthrenon, anschließende Dehydratisierung des entstandenen Alkohols und Dehydrierung mit Palladium/Kohle dargestellt. **2** wird durch Palladium-Kohle (350°C) nicht verändert. Mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Natriumchlorid in der Schmelze ohne Lösungsmittel bei 130°C umgesetzt, gab **2** mit 0.2% Ausbeute das erwünschte **1**; im übrigen fand Verkokung statt.

Da wegen der starken Zersetzung die Ausbeuten an **1** nicht befriedigten, strebten wir mildere Reaktionsbedingungen an. Hierzu schien sich Aluminiumchlorid in siedendem Benzol in Anwesenheit von Zinntetrachlorid als Dehydrierungsmittel³⁾ anzubieten. Als wir **2** unter diesen Bedingungen umsetzten, blieb zwar die Verkokung aus, aber auch die Bildung von **1**: Im chromatographisch getrennten Reaktionsgemisch konnten wir weder **1** noch phenyliertes **1** nachweisen; alle Fraktionen zeigten kürzerwellige UV-Absorptionen. In



reiner Form konnten wir die Produkte 3–7 isolieren. 3 und 4 sind aus 2 durch 1,2-Aryl-Verschiebungen hervorgegangen; 3 ist zudem phenyliert. 5, 6 und 7 sind aus unphenyliertem 3 durch dehydrierenden Ringschluß und Phenylierung entstanden, wobei wir uns auf die Reihenfolge dieser Reaktionsschritte nicht festlegen wollen. Also ist die Bildung von 1 und seinen phenylierten Abkömmlingen offenbar deswegen ausgeblieben, weil 2, bevor 1 entstehen konnte, quantitativ durch 1,2-Aryl-Verschiebungen umgelagert wurde.

Phenylierungen sind bei Scholl-Reaktionen in Benzol nur in wenigen Fällen beobachtet worden^{4,5}. Durch Aluminiumchlorid katalysierte 1,2-Verschiebungen von Biarylen sind bisher nur an zwei Beispielen beschrieben worden, wobei in einem Fall ein Phenyl⁶ und in einem anderen ein Naphthylrest⁷ wandert. Die Bildung von 3 und 4 ist das erste Beispiel für 1,2-Verschiebungen größerer Arylreste: So entsteht 3 aus 2 durch eine 1,2-Verschiebung des Phenanthrylrestes und 4 aus 2 durch zwei formale 1,2-Verschiebungen.

Diese 1,2-Verschiebungen werden wahrscheinlich analog der Scholl-Reaktion⁸ durch eine Protonierung des Aromaten eingeleitet. Die Umlagerungen erfolgten in beiden Beispielen zu Produkten mit geringerer Rotationsbehinderung an der Verknüpfungsachse; 4 ist von allen Phenanthrylpyrenen das mit den geringsten sterischen Wechselwirkungen dieser Art.

Konstitutionsbestimmungen

Die Konstitution 2 geht eindeutig aus dem Massenspektrum, der Elementaranalyse, dem UV- und ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) hervor.

Die Konstitution 1 folgt aus der Summenformel C₃₀H₁₆, den 400-MHz-¹H-NMR-Daten und der Fluoreszenzlöschung durch Nitromethan. Die Fluoreszenz von 1 wird durch sehr geringe Nitromethankonzentrationen gelöscht (durch 0.5 mol/l zu 78%), in Einklang mit einem alternierenden π -System; ein nichtalternierendes sollte keine Löschung zeigen⁹. Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) weist 2 A-, 2 AB-, 2 ABC-Systeme und 1 ABCD-System auf, wobei vier bei besonders tiefem Feld absorbierende Protonen den „Bucht“-Positionen zuzuordnen sind.

Die Konstitutionen 3 und 4 ergeben sich aus den Summenformeln, den UV-Spektren und aus den vollständig aufgelösten 400-MHz-¹H-NMR-Spektren (Tab. 1).

Die Konstitution von 5 ergibt sich aus der Summenformel C₃₆H₂₀ und ¹H-NMR-Untersuchungen. Das NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt die folgenden Spinsysteme: 2 A, 3 AB, 1 ABC, 1 ABCD, 1 Phenyl. Kern-Overhauser-Experimente belegen die räumliche Nachbarschaft (1) der beiden A-Singulets bei 8.99 und 8.80 ppm, (2) des einen A-Singulets (8.99 ppm) und des A-Protons des ABC-Systems bei 8.46 ppm und (3) des anderen A-Singulets (8.80 ppm) und der o-Protonen des Phenylrings. Mit diesen Daten und der Annahme, daß bei der Bildung von 5 die Pyren- und Phenanthren-Ringsysteme in sich intakt geblieben sind, sind nur vier Konstitutionen vereinbar, die allesamt nichtalternierend sind. Die δ -Werte des ABCD-Systems von 5 zeigen, daß diese Protonen nicht anders durch anisotrope Ringströme beeinflusst sind als in Phenanthren selbst und den Verbindungen bekannter Konstitution 2, 3 und 4. Dies schließt drei der vier Konstitutionen aus, mit der verbleibenden sind alle Daten in ausgezeichneter Übereinstimmung. Die nichtalternierende Konstitution von 5 folgt auch aus dem Fluoreszenzlöschverhalten: Der Fluoreszenz-(0-0)-Übergang von 5 erscheint bei 21 073 cm⁻¹ in Acetonitril. Für ein alternierendes System dieser Übergangsenergie wäre eine Halbwertslöschkonzentration von ca. 1.1 mol/l Nitromethan zu erwarten, während in einem nichtalternierenden System keine Löschung beobachtet werden sollte⁹. Tatsächlich wurde im Experiment, selbst bei einer Konzentration an Nitromethan von 9.3 mol/l, keine Fluoreszenzlöschung beobachtet.

Analoge Fluoreszenz-Löschexperimente mit Nitromethan zeigen, daß es sich auch bei 6 und 7 um nichtalternierende Kohlenwasserstoffe handelt. 6 hat die Summenformel C₄₂H₂₄. Aus der Ähnlichkeit des UV- und des ¹H-NMR-Spektrums (Tab. 1) von 6 und 5 schließen wir, daß es sich bei 6 um phenyliertes 5 handelt. Der Ersatz eines AB-Systems im NMR-Spektrum von 5 durch ein Singulett in 6 weist auf die zusätzliche Phenylierung in der Position 14 oder 15

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1–7 (in CDCl₃, δ -Werte und Aufspaltungen; Positionen 1–18 siehe Formeln)

1	2	3	4	5	6	7
1 8.18 (bd, 8 Hz)	8.13 (bd, 7 Hz)	8.07 (d, 9 Hz)	8.20 (d, 8 Hz)	1 8.26 (bd, 8 Hz)	8.28 (bd, 9 Hz)	8.27 (bd, 8 Hz)
2 7.95 (t, 2x8 Hz)	8.01 (t, 2x7 Hz)	8.21 (d, 9 Hz)	8.01 (t, 2x8 Hz)	2 8.04 (t, 2x8 Hz)	7.99 (t, 2x8 Hz)	8.08 (t, 2x8 Hz)
3 8.08 (bd, 8 Hz)	8.22 (bd, 8 Hz)	8.21 (d, 8 Hz)	8.20 (d, 8 Hz)	3 8.46 (bd, 8 Hz)	8.47 (bd, 9 Hz)	8.48 (bd, 8 Hz)
4 8.90 (s)	7.88 (d, 8 Hz)	7.99 (d, 8 Hz)	8.12 (d, 9 Hz)	4 8.99 (s)	9.02 (s)	8.81 (s)
5 8.74 (s)	7.63 (d, 8 Hz)	8.15 (d, 2 Hz)	8.18 (d, 9 Hz)	5 8.80 (s)	8.80 (s)	9.56 (s)
6 8.00 (bd, 8 Hz)	7.28 (d, 9 Hz)	7.82 (d, 9 Hz)	8.57 (s)	6 7.93 (bd, 8 Hz)	7.93 (bd, 8 Hz)	8.96 (bd, 8 Hz)
7 7.63 (bt, 2x8 Hz)	7.51 (d, 9 Hz)	7.95 (d, 9 Hz)	8.39 (d, 2 Hz)	7 7.54 (bt, 2x8 Hz)	7.53 (bt, 2x8 Hz)	7.76 (bt, 2x8 Hz)
8 7.63 (bt, 2x8 Hz)	7.84 (bd, 8 Hz)	7.95 (bd, 8 Hz)	7.90 (d, 9 Hz)	8 7.69 (bt, 2x8 Hz)	7.70 (bt, 2x8 Hz)	7.64 (bt, 2x8 Hz)
9 8.62 (bd, 8 Hz)	7.61 (bt, 2x8 Hz)	7.62 (bt, 2x8 Hz)	7.82 (d, 9 Hz)	9 8.83 (bd, 8 Hz)	8.84 (bd, 2x8 Hz)	7.94 (bd, 8 Hz)
10 8.61 (d, 8 Hz)	7.71 (bt, 2x8 Hz)	7.71 (bt, 2x8 Hz)	7.93 (bd, 8 Hz)	10 8.84 (d, 9 Hz)	8.86 (d, 8 Hz)	8.23 (d, 8 Hz)
11 7.74 (t, 2x8 Hz)	8.83 (bd, 8 Hz)	8.79 (bd, 8 Hz)	7.63 (bt, 2x8 Hz)	11 8.31 (d, 9 Hz)	8.32 (d, 8 Hz)	8.35 (d, 8 Hz)
12 8.49 (bd, 8 Hz)	8.89 (bd, 8 Hz)	8.87 (d, 9 Hz)	7.70 (bt, 2x8 Hz)	12 8.44 (d, 8 Hz)	8.46 (d, 9 Hz)	7.75 (s)
13 8.72 (d, 8 Hz)	7.82 (t, 2x8 Hz)	7.95 (dd, 9Hz, 2Hz)	8.76 (d, 8 Hz)	13 8.24 (d, 8 Hz)	8.25 (d, 9 Hz)	8.49 (s)
14 8.18 (d, 8 Hz)	7.72 (bd, 8 Hz)	8.12 (d, 8 Hz)	8.86 (d, 9 Hz)	14 8.13 (d, 9 Hz)		8.13 (d, 9 Hz)
15 8.01 (s)	8.04 (d, 8 Hz)	8.25 (d, 8 Hz)	8.20 (dd, 9Hz, 2Hz)	15 8.06 (d, 9 Hz)	8.08 (s) ^a	8.10 (d, 9 Hz)
16 8.01 (s)	8.31 (d, 8 Hz)	8.26 (d, 9 Hz)	8.57 (s)			
17	8.18 (d, 9 Hz)	8.04 (d, 9 Hz)	8.18 (d, 9 Hz)	Phenylprotonen		
18	8.15 (d, 9 Hz)		8.12 (d, 9 Hz)	o 7.73 (bd, 8 Hz)	7.74 (bd, 8 Hz)	7.68 (bd, 8 Hz)
Phenylprotonen				m 7.64 (bt, 2x8 Hz)	7.64 (bt, 2x8 Hz)	7.61 (bt, 2x8 Hz)
o		7.65 (bd, 8 Hz)		p 7.58 (bd, 8 Hz)	7.58 (bd, 8 Hz)	7.55 (bd, 8 Hz)
m		7.57 (bt, 2x8 Hz)		o 7.74 (bd, 8 Hz)		
p		7.49 (bd, 8 Hz)		m 7.64 (bt, 2x8 Hz)		
				p 7.58 (bd, 8 Hz)		

^a Die Stellung der Phenylgruppe in 14 oder 15 ist unentschieden.

hin; auf eine Entscheidung zwischen diesen beiden Positionen wurde verzichtet.

7, mit der Summenformel $C_{36}H_{20}$, weist im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) die Spinsysteme 4 A, 2 AB, 1 ABC, 1 ABCD, 1 Phenyl auf. Alle chemischen Verschiebungen, besonders die für Doppelbucht-Protonen¹⁰ charakteristische des A-Singulett bei 9.56 ppm, stehen in Einklang mit der Konstitution 7.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Cary 17. — Emissionsspektren: Fluorolog (Fa. Spex). — 1H -NMR-Spektren: Bruker AM 400. — Massenspektren: Varian MAT CH5. — Schmelzpunkte: Kofler Heitzisch (Reichert). — Säulenchromatographie: Merck Silica Gel 60 (230–400 mesh), Alumina Woelm (neutral). — HPLC: Säule 250 × 8 mm, Nucleosil 5 C 18; MeOH/THF/H₂O (63:32:11); Durchflußgeschwindigkeit ca. 2.5 ml/min.; Pumpe Beckmann 110 A; UV-Detektion bei 254 nm (Fa. Perkin-Elmer, LC-15).

1-(1-Phenanthryl)pyren (2): Zu 1.26 g (55 mmol) Magnesiumspänen, mit Iod aktiviert, in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 11.1 g (40 mmol) 1-Brompyren in 79 ml Tetrahydrofuran in der Siedehitze innerhalb von 15 min gegeben und die Mischung anschließend noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der Grignardlösung wurden dann 8.7 g (44 mmol) 3,4-Dihydro-1(2H)-phenanthrenon in 40 ml THF in der Siedehitze innerhalb von 15 min gegeben. Dann wurde noch 2 h erhitzt. Nicht umgesetztes Magnesium (0.28 g) wurde abfiltriert, der auf Raumtemp. abgekühlte Ansatz mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 80 ml eingeeengt. Im Kühlschrank fielen über Nacht 3.2 g Pyren aus (identifiziert durch IR-Spektrum). Durch Säulenchromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (Laufmittel Hexan/Dichlormethan) wurden 3.52 g (23%) eines Produktgemisches erhalten, das im wesentlichen aus dem dehydratisierten Grignardprodukt bestand (MS-Analyse). Davon wurden 3.5 g mit dem gleichen Volumen Palladium/Kohle (10%) verrieben und zunächst unter Argon 1 h auf 290°C, anschließend i. Vak. (0.007 Torr) 2 h auf 300°C und dann 2 h auf 350°C erhitzt. Hierbei fielen 2.1 g Sublimat an. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Laufmittel Benzin 100–140°C) wurden 1.15 g (8%, bezogen auf 1-Brompyren) 2 erhalten. Schmp. 253–254°C. — UV (EtOH): λ_{\max} (log ϵ) = 244 nm (3.19), 254 (4.12), 265 (3.99), 277 (4.04), 299 (3.52), 313 (3.42), 327 (3.74), 342 (3.91), 376 (3.28).

$C_{30}H_{18}$ (378.3) Ber. C 95.24 H 4.76 Gef. C 94.95 H 4.95

Benzo[*n*]naphtho[8,1,2-*bcd*]perylene (1): Eine Mischung von 0.500 g (1.3 mmol) 2, 5.120 g Aluminiumchlorid und 0.512 g Natriumchlorid wurde unter Rühren 30 min auf 130°C erhitzt. Nach Zersetzung des Ansatzes mit verd. Salzsäure wurde der schwarze Rückstand abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und sublimiert (350°C bei 0.007 Torr). Das Sublimat (78 mg) wurde zunächst einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Hexan/Dichlormethan) unterworfen. Der Anteil des Eluats, der 1 enthielt, zeichnete sich durch intensiv gelbe Fluoreszenz aus. Aus diesem wurden mittels präparativer HPLC 1.1 mg (0.2%) in roten Nadeln kristallisierendes 1 erhalten. Schmp. >350°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 376 (M^+ , 100). — UV (EtOH): λ_{\max} (log ϵ) = 214 nm (4.31), 231 (4.40), 240 (4.34), 267 (4.13), 286 (4.07), 299 (4.10), 316 (4.00), 323 (4.01), 331 (4.03), 338 (4.02), 416 (3.65), 440 (3.88), 468 (3.97).

$C_{30}H_{16}$ (376.3) Ber. C 95.75 H 4.25 Gef. C 95.64 H 4.30

1-(2-Phenanthryl)-6-phenylpyren (3), 2-(2-Phenanthryl)pyren (4), 16-Phenylphenanthro[1',2':4,5]cyclopenta[1,3-*fg*]pyren (5), 9,16-

Diphenylphenanthro[1',2':4,5]cyclopenta[1,3-*fg*]pyren (6) und 8-Phenylphenanthro[2',3':4,5]cyclopenta[1,3-*fg*]pyren (7): 0.10 g (0.27 mmol) 2 wurden in 3 ml absol. Benzol mit 0.10 g Aluminiumchlorid und 0.10 g (0.4 mmol) Zinntetrachlorid 45 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten zersetzte man mit verd. Salzsäure und extrahierte mit Dichlormethan. Die organische Phase wurde nach Waschen mit verd. Ammoniaklösung und Wasser getrocknet, eingedampft und der Rückstand (97 mg) säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Laufmittel Dichlormethan/Hexan 1:3) getrennt. Aus einer der drei erhaltenen Fraktionen fielen beim Einengen 21 mg (17%) 3 aus. Schmp. 286–287°C. — UV (Ethanol): λ_{\max} (log ϵ) = 232 nm (4.74), 281 (4.67), 362 (4.52). — MS (70 eV): m/z (%) = 454 (M^+ , 100), 378 (M^+ – Phenyl, 10%).

$C_{36}H_{22}$ (454.4) Ber. C 95.16 H 4.84 Gef. C 95.18 H 4.90

Eine weitere Fraktion (70 mg) wurde nochmals an Kieselgel säulenchromatographiert (Laufmittel Pentan/Ether ca. 95:5). Aus einer der fünf erhaltenen Fraktionen fielen beim Einengen 15 mg (13%) 5 aus; aus den übrigen Fraktionen wurden mittels präparativer HPLC 1 mg (1%) 4, 3 mg (2%) 6 und 0.7 mg (1%) 7 isoliert.

4: Schmp. 309°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 378 (M^+ , 100). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) = 283 nm (4.68), 295 (4.62), 324 (4.39), 341 (4.43).

$C_{30}H_{18}$ (378.3) Ber. C 95.24 H 4.76 Gef. C 94.59 H 4.58

5: Schmp. 317–318°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 452 (M^+ , 100). — UV (EtOH): λ_{\max} (log ϵ) = 244 nm (3.82), 250 (3.81), 257 (3.85), 272 (3.91), 304 (3.94), 322 (3.78), 338 (3.80), 354 (3.82), 387 (3.36), 403 (3.34), 424 (3.41).

$C_{36}H_{20}$ (452.4) Ber. C 95.58 H 4.42 Gef. C 95.70 H 4.40

6: Schmp. 267–269°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 528 (M^+ , 100). — UV (Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) = 223 nm (4.45), 259 (4.33), 305 (4.37), 315 (4.39), 325 (4.32), 343 (4.29), 361 (4.39), 390 (3.75), 407 (3.75), 429 (3.80).

$C_{42}H_{24}$ (528.5) Ber. C 95.46 H 4.54 Gef. C 95.93 H 4.58

7: Schmp. 292°C (Zers.). — MS (70 eV): m/z (%) = 452 (M^+ , 100). — UV (EtOH): λ_{\max} (log ϵ) = 262 nm (4.37), 269 (4.35), 290 (4.05), 303 (4.08), 332 (3.60), 348 (3.80), 363 (3.54), 382 (3.45), 422 (3.17).

$C_{36}H_{20}$ (452.4) Ber. C 95.58 H 4.42 Gef. C 95.71 H 4.36

CAS-Registry-Nummern

1: 105786-27-4 / 2: 105786-28-5 / 2 (3,4-ungesättigter Vorläufer): 105786-32-1 / 3: 105817-82-1 / 4: 105786-29-6 / 5: 105786-30-9 / 6: 105786-33-2 / 7: 105786-31-0 / 1-Brompyren: 1714-29-0 / 3,4-Dihydro-1(2H)-phenanthrenon: 573-22-8 / Aluminiumchlorid: 7446-70-0 / Zinntetrachlorid: 7646-78-8

¹⁾ H. Karpf, O. E. Polansky, M. Zander, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 339, 2069; H. Karpf, O. E. Polansky, M. Zander, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 659; R. Bunte, K.-D. Gundermann, J. Leitch, O. E. Polansky, M. Zander, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 157.

²⁾ R. Scholl, C. Seer, *Liebigs Ann. Chem.* **394** (1912) 111.

³⁾ E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1861.

⁴⁾ G.-P. Blümer, K.-D. Gundermann, M. Zander, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1991.

⁵⁾ N. P. Buu-Hoi, D. Lavit-Lamy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2619.

⁶⁾ V. A. Vingiello, C. S. Menon, *Chem. Commun.* **1968**, 326; *Proc. La. Acad. Sci.* **36** (1973) 10 [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 43074n].

⁷⁾ R. Weitzenböck, C. Seer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 1994.

⁸⁾ G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. II, S. 979, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1964.

⁹⁾ H. Dreeskamp, E. Koch, M. Zander, *Z. Naturforsch., Teil A*, **30** (1975) 1311.

¹⁰⁾ K. D. Bartle, D. W. Jones, *Adv. Org. Chem.* **8** (1972) 317.