

Polycyclische Verbindungen, XXII¹⁾**Versuche zum Aufbau des Aporphingerüstes aus Dehydroaromaten***Werner Tochtermann* * und *Heidemarie Böning*Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 8. Februar 1982

Die Heterocyklen **5** und **6** mit dem Ringgerüst der Aporphin-Alkaloide werden ausgehend von dem Epoxyhexahydrophenanthren **1** hergestellt. Schlüsselreaktionen der Synthese sind die Einführung des Stickstoffs mit Hilfe von Kaliumthiocyanat und eine gezielte Aldolreaktion.

Polycyclic Compounds, XXII¹⁾. – Experiments Towards the Synthesis of the Aporphine Skeleton from Arynes

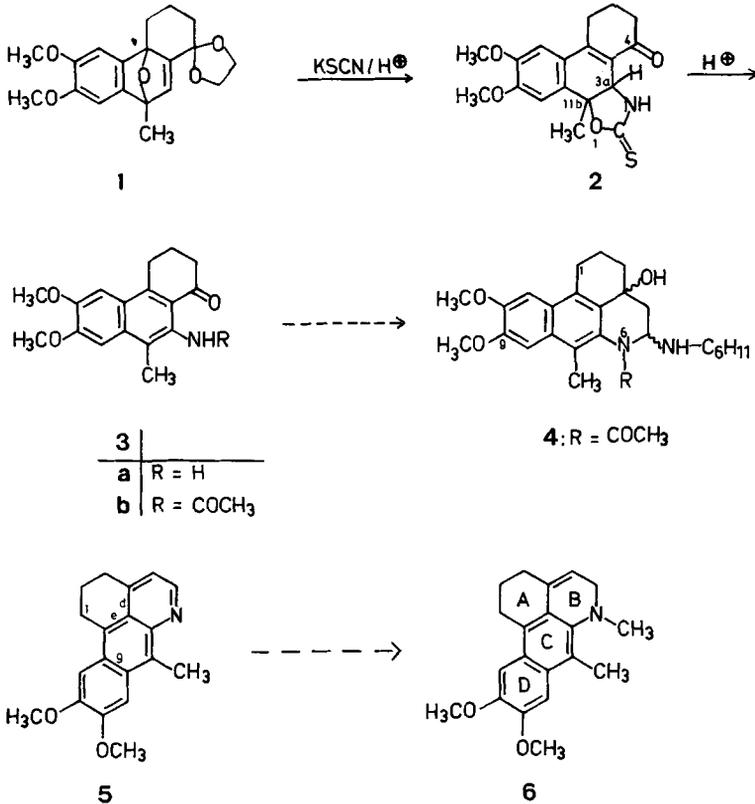
The heterocycles **5** and **6** with the ring skeleton of the aporphine alkaloids are obtained from the epoxyhexahydrophenanthrene **1**. Key steps of this synthesis are the introduction of the nitrogen atom by means of potassium thiocyanate and a directed aldol reaction.

Das anhaltende Interesse an Isochinolin-Alkaloiden wird durch die aktuelle Literatur mit zahlreichen Arbeiten über neue Abkömmlinge und über neue Syntheseverfahren belegt. Dies gilt auch für die Klasse der Aporphine^{2,3)}. In vorangegangenen Mitteilungen^{4,5)} haben wir einen variationsfähigen Weg zu Sauerstoff-funktionalisierten, partiell hydrierten Phenanthrenen des Typs **1** durch Abfangreaktion von Dehydroaromaten⁶⁾ mit Tetrahydrobenzo[*b*]furanen beschrieben. An einem Beispiel⁷⁾ wurde dabei auch schon die Möglichkeit aufgezeigt, Stickstoff mit Hilfe von Kaliumthiocyanat einzuführen. Somit lag es – einer Tradition des Kieler Instituts⁸⁾ folgend – nahe zu prüfen, ob sich Epoxyphenanthrene in Heterocyklen mit Aporphin- oder Morphin-Gerüst abwandeln lassen. Die große Reaktivität von Dehydroaromaten war auch bereits früher auf ganz andere Weise zur Synthese von Aporphinen ausgenutzt worden⁹⁾. Wir berichten hier über eine erste Möglichkeit, die Isochinolin-Partialstruktur in **1** einzubauen.

Ergebnisse

Vorversuche, die mit Sauerstoff- und Schwefel-Nucleophilen (Wasser, Alkohole und Thioalkohole) geglückte Einführung von Heterosubstituenten an C-10 von partiell hydrierten Phenanthrenen^{4,7)} auf Amine oder Azide zu übertragen, schlugen fehl, da wegen der Basizität dieser Verbindungen offenbar nicht die benötigte, geringe Säurekonzentration erreicht werden kann¹⁰⁾. In Abwesenheit von Säure sind Oxanorbornadiene vom Typ **1** inert, bei zu hohen Säurekonzentrationen bilden sich unter Aromatisierung Phenole^{4,10)}.

Für die Einführung des Stickstoffs bot sich somit die Umsetzung von **1** mit Kaliumthiocyanat an. Bei einem analogen Beispiel (**1**, H statt OCH₃ an C-6 und C-7) konnten sowohl Produkte, in denen der Schwefel oder der Stickstoff dieses ambidenten Nucleophils an C-10 eingetreten war, aufgefunden werden⁷⁾. Für die jetzige Studie wurde **1** gewählt, da es einmal besonders leicht zugänglich ist^{4,5)} und zum anderen dort bereits das Dialkoxy-Substitutionsmuster des Ringes D zahlreicher Aporphine^{2,3)} vorliegt.



Überraschenderweise erhielt man bei der Umsetzung von **1** mit Kaliumthiocyanat in Aceton bei Raumtemperatur in Gegenwart von wenig Salzsäure zu über 90% direkt das Thioxo-oxazolone **2** als schon weitgehend reines Produkt. Die Konstitution **2** ergibt sich durch Vergleich mit einem schon früher hergestellten und eindeutig charakterisierten, verwandten Heterocyclus (**2**, H statt OCH₃)⁷⁾. Beweiskräftig ist das ¹³C-NMR-Spektrum mit Singulettis bei $\delta = 187.7$ (C=S \triangleq C-2) und 86.96 (C-O \triangleq C-11 b) sowie einem Dublett bei $\delta = 57.65$ (CH-N \triangleq C-3 a), wodurch die Anellierung des fünfgliedrigen Ringes an das Phenanthrengerüst eindeutig festgelegt wird. Die Erklärung für die rasche Bildung von **2** aus **1** dürfte darin zu suchen sein, daß die bereits früher diskutierte Umwandlung⁷⁾ eines möglicherweise primär entstehenden 10-Thiocyanats in ein 10-Isothiocyant mit anschließendem Ringschluß durch Addition der 9-Hydroxygruppe

(Phenanthrenbezeichnung!) an die N=C-Bindung hier beschleunigt wird. Dies ist verständlich, da derartige Thiocyanat-Isothiocyanat-Isomerisierungen nach einem S_N1-Mechanismus ablaufen und die kationoide Zwischenstufe¹¹⁾ zusätzlich durch die Methoxygruppen im Aromatenteil stabilisiert wird.

Präparativ ist die hohe Ausbeute an **2** wertvoll, da sich dieser Heterocyclus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure glatt in das 10-Aminophenanthrenon **3a** mit der gewünschten Stickstoff-Funktion in der richtigen Position abwandeln ließ. Mit Hilfe der Reaktion von **1** mit Kaliumthiocyanat gelingt so die durch die direkte Umsetzung mit Amininen nicht mögliche Einführung einer Aminogruppe.

9- sowie 10-Amino-phenanthrene und -phenanthrenone¹²⁾ sind sowohl für pharmakologische Studien als auch für Alkaloidsynthesen von Interesse^{13,14)}. Das angestrebte Ringgerüst der Aporphine sollte nun ausgehend von **3a** durch Angliederung eines C-2-Bausteins mit Hilfe einer gezielten Aldolkondensation nach Wittig und Reiff¹⁵⁾ zugänglich sein. Hierzu wurde **3a** zunächst zu **3b** acetyliert und dieses mit überschüssigem lithiiertem Ethylidencyclohexylamin¹⁵⁾ bei -78 °C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Dem kristallinen Reaktionsprodukt kommt dabei laut ¹³C-NMR-Spektrum die Struktur eines bereits cyclisierten Hexahydrodibenzochinolin-Derivates **4** zu. Dieses ließ kein Signal eines Azomethinkohlenstoffs¹⁶⁾ bei $\delta \approx 150 - 160$ erkennen; statt dessen trat bei $\delta = 61.35$ ein Dublett auf, das C-5 von **4** zugeordnet wird. Die Anzahl von neun Triplets zwischen $\delta = 46.69$ und 18.2 spricht für das Vorliegen eines Stereoisomeren-Gemisches. In Einklang damit beobachteten wir eine starke Schwankung der Anteile an kristallinem und öligem Additionsprodukt bei verschiedenen Ansätzen.

Die direkte Bildung von **4** dürfte darauf zurückzuführen sein, daß unter den Versuchsbedingungen mit überschüssigem Lithiumdiisopropylamid/Ethylidencyclohexylamin auch der Amidstickstoff der Acetylgruppe lithiiert wird und dann Cyclisierung des primären Additionsproduktes an die Ketogruppe von **3b** durch Addition des lithiierten Amidstickstoffs an die Azomethin-Doppelbindung eintritt.

Wir haben nicht untersucht, ob die öligen Fraktionen von **4** noch nichtcyclisierte Anteile enthalten, zumal die einfache Salzsäurebehandlung aller Fraktionen der **4**-Herstellung unter Abspaltung beider Schutzgruppen und Dehydratisierung zum anellierten Dibenz[de,g]chinolin-Derivat **5** führten. Die NMR-Spektren von **5**, dessen Lösungen eine charakteristische, intensive Fluoreszenz aufweisen¹⁷⁾, zeigen die typischen Strukturmerkmale für 4-substituierte Pyridine bzw. Chinoline (Dubletts bei $\delta = 7.02$ und 8.79 mit $J = 4.5$ Hz für 4-H und 5-H im ¹H-NMR-Spektrum sowie Dubletts bei $\delta = 116.60$ und 148.63 für C-4 und C-5 im ¹³C-NMR-Spektrum)¹⁶⁾.

Von den bisher durchgeführten Abwandlungsversuchen¹⁰⁾ waren die N-Methylierung und partielle Hydrierung des Ringes B erfolgreich. Das aus **5** mit Fluorsulfonsäuremethylester¹⁸⁾ quantitativ erhältliche Chinolinium-Salz ließ sich mit Natriumborhydrid¹⁹⁾ zu **6** reduzieren. Die angegebene Lage der olefinischen Doppelbindung stützt sich vor allem auf das ¹H-NMR-Spektrum mit einem Signal für die Wasserstoffe an C-5 bei $\delta = 3.5 - 3.7$ ¹⁶⁾. Vorversuche zur weiteren Hydrierung von **6** zeigten, daß die Doppelbindung zwischen C-3a und C-4 offenbar schwer hydrierbar ist (keine Reaktion mit Natrium in Ethanol und in katalytischen Hydrierungsversuchen)¹⁰⁾, so daß hier weitere Methoden erprobt werden müssen.

Diskussion

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die leicht zugänglichen Oxanorbornadiene^{4,5,20)} des Typs **1** sich in Heterocyclen mit dem Ringgerüst A – D der Aporphine abwandeln lassen, wobei auch der in den Oxoaporphinen²¹⁾ vorliegende Pyridinring B erhältlich ist. Der Vorteil dieser Synthese besteht in einer Variationsfähigkeit des Substitutionsmusters im Ring D, da Erzeugungsmethoden für zahlreiche Alkoxy-substituierte Dehydrobenzole^{4,5,6,22)} bekannt sind und sich gegebenenfalls auch regioisomere Diels-Alder-Addukte trennen lassen⁵⁾.

Als noch zu lösende Probleme bleiben die Entfernung der Methylgruppe an C-7, die Sauerstofffunktionalisierung des Ringes A sowie – gegebenenfalls – die stereochemische Differenzierung.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421, 283 B. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (TMS als innerer Standard). Massenspektren (70 eV): Atlas CH4B. UV-Spektren: Zeiss DMR 10. – Der verwendete Petroläther hatte den Siedebereich 40 – 60 °C.

1) *2,3,3a,6,7,11b-Hexahydro-9,10-dimethoxy-11b-methyl-2-thioxophenanthro[9,10-d]oxazol-4(5H)-on (2)*: Zu einer Lösung von 58.2 g (600 mmol) Kaliumthiocyanat und 10.0 g (30.3 mmol) 3',4',4'a,9'-Tetrahydro-6',7'-dimethoxy-9'-methylspiro[1,3-dioxolan-2,1'(2'H)-[4a,9]epoxyphenanthren]⁴⁾ (**1**) in 1 l Aceton wurden 250 ml 0.1 N HCl getropft, und es wurde 90 min bei Raumtemp. gerührt. Man verdünnte mit Wasser und entfernte das Aceton so weit wie möglich durch vorsichtiges Eindampfen im Rotationsverdampfer. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser, dann mit wenig Aceton und anschließend mit Ether gewaschen. Man erhielt 9.5 g (91%) schon weitgehend reines **2**. Nach mehrmaligem Umkristallisieren der schwerlöslichen Verbindung **2** aus Dichlormethan/Petroläther wurden 6.2 g (60%) **2** als farblose Kristalle mit Schmp. 216 °C (Zers.) isoliert. – IR (KBr): 3170 (breit, NH), 1658 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (s; 3H, CH₃), 2.0–3.0 (3 m; 6H, CH₂), 3.93 und 3.98 (2 s; 6H, OCH₃), 4.82 (s, verbreitert; 1H, 3a-H), 7.02 und 7.18 (2 s; 2H, Aromaten-H), 7.7 (s, breit; 1H, austauschbar, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃)²³⁾: δ = 198.93 (s; C-4), 187.72 (s; C-2), 152.37 (s; C-7a), 150.42 (s; C-10), 149.70 (s; C-9), 130.04 (s; C-3b), 123.61 (s; C-11a), 122.05 (s; C-7b), 109.86 (d; C-8), 108.31 (d; C-11), 86.96 (s; C-11b), 57.65 (d; C-3a), 56.31 (q; 2 OCH₃), 36.75 (t; C-5), 29.18 (q; CH₃), 26.02 (t; C-7), 21.58 (t; C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 345 (0.7% M⁺), 285 (18%), 284 (100%), 296 (36%).

C₁₈H₁₉NO₄S (345.4) Ber. C 62.59 H 5.54 N 4.06 S 9.28

Gef. C 62.79 H 5.41 N 4.29 S 9.11

2) *10-Amino-3,4-dihydro-6,7-dimethoxy-9-methylphenanthren-1(2H)-on (3a)*: Eine Lösung von 3.45 g (10 mmol) **2** in 300 ml Aceton und 100 ml 0.1 N HCl wurde 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge an Aceton i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit 2 N NaOH alkalisch gestellt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag von **3a** wurde ab-

gesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Zur Trocknung wurde in Dichlormethan gelöst, mit Natriumsulfat versetzt, abfiltriert und wieder eingedampft (Rotationsverdampfer). Nach dem Umkristallisieren aus Essigester/Petrolether erhielt man 2.2 g (77%) **3a** als gelbe Kristalle mit Schmp. 205–207°C. – IR (KBr): 3480 und 3330 (NH), 1635 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–2.3 (m, darin s bei δ = 2.3; 5 H, CH₂ und CH₃), 2.6–2.82 und 3.13–3.36 (m bzw. „t“; je 2 H, CH₂), 3.94 und 3.99 (2 s; 6 H, OCH₃), 6.26 (breit; 2 H, austauschbar, NH₂), 7.02 und 7.2 (2 s; 2 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 202.18 (s; C-1), 152.08 (s; C-7), 146.71 (s; C-6), 143.50 und 140.61 (2 s; C-10 und C-4a), 132.94, 119.45, 116.59 und 110.91 (4 s; C-4b, C-8a, C-9 und C-10a), 104.34 und 101.71 (2 d; C-5 und C-8), 55.79 und 55.66 (2 q; OCH₃), 40.36 (t; C-2), 27.20 (t; C-4), 22.45 (t; C-3), 11.70 (q; CH₃). – MS (70 eV): m/e = 285 (100%, M⁺), 286 (16%), 270 (38%), 256, 242, 240, 227, 212, 199 (jeweils 3–4%).

C₁₇H₁₉NO₃ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.89 H 6.74 N 4.85

3) 10-Acetylamino-3,4-dihydro-6,7-dimethoxy-9-methylphenanthren-1(2H)-on (**3b**): Eine Lösung von 2.2 g (7.7 mmol) **3a** in 100 ml Chloroform/50 ml Acetanhydrid wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der feste Rückstand wurde mit Ether sowie wenig Aceton gewaschen und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (59%) **3b** als farblose Kristalle mit Schmp. 220–222°C. – IR (KBr): 3290 (NH), 1682 (Amid I), 1648 (C=O), 1512 cm⁻¹ (Amid II). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.9–2.26 (m, darin 2 s bei δ = 2.05; 5 H, CH₂ und CH₃), 2.34 (s; 3 H, CH₃), 2.4–2.7 (m; 2 H, CH₂ und DMSO), 3.15–3.4 (m; 2 H, CH₂), 3.93 und 3.97 (2 s; 6 H, OCH₃), 7.3 und 7.42 (2 s; 2 H, Aromaten-H), 9.72 („s“; 1 H, austauschbar, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 202.22 (s; C-1), 168.81 (s; C=O der Acetylgruppe), 151.59 (s; C-7), 149.09 (s; C-6), 140.96, 131.80, 130.47, 127.51 und 124.52 (5 s; C-4a, C-4b, C-8a, C-9 und C-10), 122.57 (s; C-10a), 104.15 und 104.02 (2 d; C-5 und C-8), 55.83 (q; 2 OCH₃), 39.97 (t; C-2), 26.58 (t; C-4), 24.24 (q; CH₃ der Acetylgruppe), 22.32 (t; C-3), 15.47 (q; CH₃ an C-9). – MS (70 eV): m/e = 327 (100%, M⁺), 328 (21%), 312 (7%), 286 (15%), 285 (64%), 284 (100%), 270 (27%).

C₁₉H₂₁NO₄ (327.4) Ber. C 69.71 H 6.47 N 4.28 Gef. C 69.70 H 6.43 N 4.20

4) 6-Acetyl-5-cyclohexylamino-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-3a-hydroxy-9,10-dimethoxy-7-methyl-1H-dibenzo[de,g]chinolin (**4**): Zu einer frisch unter Stickstoff hergestellten Lösung von Lithiumdiisopropylamid aus 70 ml (50 mmol) trockenem Diisopropylamin in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran und 35 ml (55 mmol) einer 15proz. n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 6.25 g (50 mmol) N-Ethylidencyclohexylamin¹⁵⁾ in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft und 30 min gerührt. Anschließend wurde auf –78°C gekühlt und langsam eine Lösung von 3.27 g (10 mmol) **3b** in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran unter gutem Rühren zugegeben. Man ließ innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmen, hydrolysierte mit viel Wasser und trennte die organische Schicht ab. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und eingedampft (Rotationsverdampfer). Das erhaltene gelbe Öl kristallisierte teilweise mit Ether; die farblosen Kristalle wurden mit wenig Ether gewaschen und aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Man erhielt 2.34 g (51%) **4** mit Schmp. 147–148°C (Zers.). – Die Ausbeute an kristallinem **4** war bei verschiedenen Ansätzen sehr unterschiedlich (15–75%), das zurückgebliebene Öl konnte ebenfalls zur Synthese von **5** eingesetzt werden. – IR (KBr): 3370 (OH, NH), 1715 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9–3.4 (m, 27H, darin 2 s bei δ = 1.78 und 2.53, jeweils 3H für CH₃; 2H austauschbar, OH und NH), 4.01 und 4.03 (2 s; 6H, OCH₃), 6.02 („t“; 1H, 5-H), 7.26 („s“; 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 173.59 (s; CO), 149.57 und 149.48 (2 s; C-9 und C-10), 132.55 (s; C-6a), 130.86, 129.17, 128.19, 127.93, 126.57 (5 s; C-7, C-7a, C-11a, C-11b, C-11c), 104.28 und 103.53 (2 d; C-8 und C-11), 67.59 (s; C-3a), 61.35 (d; C-5), 55.92 (q; 2 OCH₃), 52.25 (d; C-1'), 46.69 (t; C-4), 38.18 (t; C-3), 34.54 und 32.98 (2 t; C-2' und C-6'), 26.35, 26.26,

25.44, 24.66 (4 t; C-1, C-3', C-4', C-5'), 22.42 (q; CH₃ der Acetylgruppe), 18.20 (t; C-2), 13.81 (q; CH₃ an C-7). – MS (70 eV): *m/e* = 452 (0.15%, M⁺), 434 (0.46%), 335 (4%), 327 (100%).

C₂₇H₃₆N₂O₄ (452.6) Ber. C 71.65 H 8.02 N 6.19 Gef. C 71.04 H 8.24 N 6.13

5) 2,3-Dihydro-9,10-dimethoxy-7-methyl-1H-dibenzo[de,g]chinolin (5): 2.9 g (6.4 mmol) kristallines **4** wurden mit 60 ml Tetrahydrofuran und 25 ml 5 N HCl 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit 30proz. Natronlauge alkalisch gestellt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung bestand der Rückstand der organischen Phase aus einem dunklen Öl, das mit etwas Ether kristallisierte. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (96%) **5** als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 264°C (Zers.). – Auch die ölige Mutterlauge von **4** lieferte bei der analogen Behandlung mit 5 N HCl in Tetrahydrofuran **5** in Ausbeuten von 40–100% (bez. auf **3b**). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 402 (3.47), 396 (3.42), 381 (3.64), 370 (3.76), 355 (3.57), 335 (3.35), 318 (3.42), 312 (3.40), 267 (4.66), 248 nm (4.12). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–2.34 (m; 2H, CH₂), 2.98–3.22 (m, darin s bei δ = 3.17; 5H, CH₂ und CH₃), 3.40 (t, *J* = 6 Hz; 2H, CH₂), 4.03 und 4.07 (2 s; 6H, OCH₃), 7.02 (d, *J* = 4.5 Hz; 1H, 4-H), 7.3 und 7.41 (2 s; 2H, Aromaten-H), 8.97 (d, *J* = 4.5 Hz; 1H, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.91 und 149.80 (2 s; C-9 und C-10), 148.63 (d; C-5), 145.87 (s; C-6a), 142.26 (s; C-3a), 128.91, 128.32, 127.61 und 125.14 (4 s; C-7, C-7a, C-11 a und C-11 b), 122.60 (s; C-11 c), 116.60 (d; C-4), 102.98 und 101.55 (2 d; C-8 und C-11), 55.76 (q; 2 OCH₃), 30.68 und 27.17 (2 t; C-1 und C-3), 22.65 (t; C-2), 13.16 (q; CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 293 (100%, M⁺), 279 (18%).

C₁₉H₁₉NO₂ (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 Gef. C 77.41 H 6.60 N 4.80

6) 2,3-Dihydro-9,10-dimethoxy-6,7-dimethyl-1H-dibenzo[de,g]chinolinium-fluorosulfonat: Eine Lösung von 544 mg (1.85 mmol) **5** in 40 ml trockenem Dichlormethan wurde mit 1 ml Fluorsulfonsäure-methylester unter Stickstoff 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann vorsichtig im Abzug zur Trockne eingeeengt (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wurde mit wenig Dichlormethan und viel Ether gewaschen und bestand aus 793 mg (100%) orangerotem, kristallinem Chinolinium-Salz. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.06–2.47 (m; 2H, CH₂), 2.96–3.7 (m, darin s bei δ = 3.11; 7H, CH₂ und CH₃), 4.06 und 4.11 (2 s; 6H, OCH₃), 4.63 (s; 3H, N⁺–CH₃), 7.38 und 7.43 (2 s; 2H, Aromaten-H), 7.57 (d, *J* = 6 Hz; 1H, 4-H), 9.12 (d, *J* = 6 Hz; 1H, 5-H).

7) 2,3,5,6-Tetrahydro-9,10-dimethoxy-6,7-dimethyl-1H-dibenzo[de,g]chinolin (6): Eine Lösung von 556 mg (1.40 mmol) des unter 6) beschriebenen Fluorsulfonats in 80 ml trockenem Methanol wurde unter Stickstoff und Rühren portionsweise mit 400 mg (10.6 mmol) Natriumtetrahydroborat versetzt, wobei die dunkelrote Farbe verschwand und ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde noch 4 h gerührt, dann mit etwas 2 N NaOH versetzt, das Methanol weitgehend i. Vak. entfernt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 400 mg (92%) **6** als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 155–157°C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.8–2.6 (m, darin „s“ bei δ = 2.56; 10H, 2CH₂ und 2CH₃), 3.08 (t, *J* = 6 Hz; 2H, CH₂), 3.5–3.7 („d“; 2H, CH₂), 3.93 und 3.95 (2 s; 6H, OCH₃), 5.6 („t“, 1H, 4-H), 7.2 („s“; 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.02 und 148.24 (2 s; C-9 und C-10), 145.90 (s; C-6a), 142.23 (s; C-3a), 133.75 (s; C-11 b), 127.31 (s; C-7), 124.78 und 124.13 (2 s; C-7a und C-11 a), 123.09 (s; C-11 c), 117.44 (d; C-4), 104.02 und 103.24 (2 d; C-8 und C-11), 55.75 (q; 2 OCH₃), 51.05 (t; C-5), 43.22 (q; N–CH₃), 30.38 (t; C-1), 26.68 (t; C-3), 23.40 (t; C-2), 13.13 (q; CH₃). – MS (13 eV): *m/e* = 309 (100%).

C₂₀H₂₃NO₂ (309.4) Ber. C 77.64 H 7.49 N 4.53 Gef. C 77.13 H 7.78 N 4.81

- 1) XXI. Mitteil.: *W. Tochtermann* und *M. Heuer*, Chem. Ber. **115**, 2125 (1982).
- 2) ^{2a)} *M. Shamma*, The Isoquinoline Alkaloids, 1. Aufl., Academic Press, New York 1972. – ^{2b)} *M. Shamma* und *J. L. Moniot*, Isoquinoline Alkaloids Research 1972–1977, 1. Aufl., Plenum Press, New York und London 1978, und dort zitierte Literatur.
- 3) Ausgewählte neuere Beispiele: *S. M. Kupchan*, *O. P. Dingra* und *D.-K. Kim*, J. Org. Chem. **43**, 4067 (1978); *K. C. Rice* und *A. Bossi*, Synth. Commun. **8**, 391 (1978); *W. D. Smolnycki*, *J. L. Moniot*, *D. M. Hindenlang*, *G. A. Miana* und *M. Shamma*, Tetrahedron Lett. **1978**, 4617; *D. R. Elmach*, *F. E. Granchelli* und *J. L. Neumeyer*, J. Heterocycl. Chem. **16**, 87 (1979); *F. C. Copp*, *A. R. Elphick* und *K. W. Franzmann*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 507; *J. P. Marino* und *A. Schwartz*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3253; *M. Gerecke*, *R. Borer* und *A. Bossi*, Helv. Chim. Acta **62**, 1543 (1979); *M. Gerecke* und *A. Bossi*, ebenda **62**, 1549 (1979); *F. E. Granchelli*, *C. N. Filer*, *A. H. Soloway* und *J. L. Neumeyer*, J. Org. Chem. **45**, 2275 (1980); *D. M. Menachery*, *J. M. Saa* und *M. P. Cava*, ebenda **46**, 2584 (1981); *V. J. Ram* und *J. L. Neumeyer*, ebenda **46**, 2830 (1981); *O. Hoshino*, *M. Ohtani* und *B. Umezawa*, Heterocycles **16**, 793 (1981).
- 4) *W. Tochtermann*, *G. Stubenrauch* und *H. Zimmermann*, Chem. Ber. **108**, 2510 (1975).
- 5) *W. Tochtermann*, *G. Frey* und *H. A. Klein*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2018.
- 6) *R. W. Hoffmann*, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 7) *K. Falkenstein*, *Ch. Wolff* und *W. Tochtermann*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1483.
- 8) *R. Grewe* und *A. Mondon*, Chem. Ber. **81**, 279 (1948); s. dazu den Nachruf auf *R. Grewe* durch *A. Mondon* und *H. Henecka*, Chem. Ber. **111**, 1–XXVIII (1978).
- 9) S. dazu Lit. ^{2b)}, und zwar S. 138–139, und dort zitierte Literatur; *L. Castedo*, *E. Guitian*, *J. M. Saa* und *R. Suau*, Tetrahedron Lett. **1982**, 457.
- 10) Einzelheiten bei *H. Böning*, Dissertation, Univ. Kiel 1982.
- 11) *L. Drobnica*, *P. Kristian* und *J. Augustin* in The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives (*S. Patai*) Teil 2, S. 1003 ff., Wiley, New York 1977; *B. Schulze*, *M. Mühlstädt* und *I. Schubert*, Z. Chem. **19**, 41 (1979).
- 12) *J. W. Cook* und *J. S. Moffatt*, J. Chem. Soc. **1951**, 2487, stellten 9-Amino-1-phenanthrenon durch Nitrierung und anschließende Reduktion aus 1-Phenanthrenon her, wobei das Vorliegen des 10-Isomeren nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.
- 13) *J. G. Cannon*, *R. V. Smith*, *M. A. Aleem* und *J. P. Long*, J. Med. Chem. **18**, 108 (1975); *D. E. Nichols*, *J. E. Toth*, *J. D. Kohli* und *C. K. Kotake*, ebenda **21**, 395 (1978).
- 14) *R. A. Altiparmakian* und *R. S. W. Braithwaite*, J. Chem. Soc. C **1967**, 1818; *G. Krow*, *K. M. Damodaran*, *E. Michener*, *S. Miller* und *D. R. Dalton*, Synth. Commun. **6**, 261 (1975).
- 15) *G. Wittig* und *H. Reiff*, Angew. Chem. **80**, 8 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 7 (1968); *H. Reiff* in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (*W. Foerst*), Bd. VI, S. 42, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 16) *E. Pretsch*, *T. Clerc*, *J. Seibl* und *W. Simon*, Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer, Berlin 1976.
- 17) *J. Bendig*, *B. Henkel* und *D. Kreysig*, Z. Chem. **19**, 300 (1979).
- 18) *R. W. Alder*, Chem. Ind. (London) **1973**, 983.
- 19) *R. C. Elderfield* und *B. H. Wark*, J. Org. Chem. **27**, 551 (1962); *R. E. Lyle* und *P. Anderson*, Adv. Heterocycl. Chem. **6**, 73 (1966); *S. Chackalamanni* und *D. R. Dalton*, Tetrahedron Lett. **1980**, 2029.
- 20) S. dazu auch *L.-F. Tietze* und *Th. Eicher*, Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum, 1. Aufl., S.272–274, Thieme, Stuttgart 1981.
- 21) S. dazu Lit. ^{2b)}, und zwar S., 173 ff.; neuere Beispiele: *J. W. Skiles* und *M. P. Cava*, J. Org. Chem. **44**, 409 (1979); *J. W. Skiles*, *J. M. Saa* und *M. P. Cava*, Can. J. Chem. **57**, 1642 (1979); *C. H. Phoebe jr.*, *P. L. Schiff jr.*, *J. E. Knapp* und *D. J. Slatkin*, Heterocycles **14**, 1977 (1980); *H. Guinaudeau*, *M. Shamma*, *B. Tantiswiwe* und *K. Pharadi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1118.
- 22) *R. A. Olofson* und *C. M. Dougherty*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 582 (1973); *H. L. Goering*, *A. C. Backus*, *Ch.-S. Chang* und *D. Masilamani*, J. Org. Chem. **40**, 1533 (1975); *R. A. Russell* und *R. N. Warrenner*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 108.
- 23) In allen ¹³C-NMR-Spektren können Zuordnungen bei sehr ähnlichen Signalen gleicher Multiplizität vertauscht sein.