

Polycyclische Verbindungen, VIII¹⁾**Zur Darstellung von (partiell hydrierten)
Hydroxymethoxyphenanthrenen**Werner Tochtermann^{*)}, Rainer Strickler, Helmut A. Klein und Erika Biegi

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe,
Petersenstr. 15, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 4. Oktober 1976

Das Hexahydrophenanthren **3b** entsteht in vorzüglicher Ausbeute durch *Diels-Alder*-Reaktion von 4,5-Dimethoxydehydrobenzol (**1b**) mit dem Hydroxytetrahydrobenzo[*b*]furan **2a**. Die Abwandlung von **3b** führt zu den substituierten Phenanthrenen **5**. Eine Methode zur Erzeugung von 3,5-Dimethoxydehydrobenzol (**1c**) wird beschrieben.

Polycyclic Compounds, VIII¹⁾**Synthesis of (Partially Hydrogenated) Hydroxymethoxyphenanthrenes**

The hexahydrophenanthrene **3b** is formed in excellent yield by *Diels-Alder* reaction of 4,5-dimethoxydehydrobenzene with the hydroxytetrahydrobenzo[*b*]furan **2a**. **3b** is converted to the substituted phenanthrenes **5**. A method for the generation of 3,5-dimethoxydehydrobenzene is described.

Mehrfach hydroxy- und methoxysubstituierte 9,10-Dihydrophenanthrene kommen als Pflanzeninhaltsstoffe vor und können die Funktion von induzierten Abwehrstoffen haben²⁻⁶⁾. Im Hinblick auf das von solchen Verbindungen beanspruchte Interesse wurde in den letzten Jahren auch über Totalsynthesen, z. B. des Orchinolins (7-Hydroxy-2,4-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren) berichtet³⁻⁵⁾. Sie lehnten sich im wesentlichen an bekannte Verfahren zum Aufbau des Phenanthrenengerüsts⁷⁾ an und machten den Naturstoff bislang nur in bescheidenen Mengen zugänglich.

^{*)} Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel.

¹⁾ VII. Mitteil.: W. Tochtermann und A. Lebouc, C. R. Acad. Sci. Ser. C **280**, 301 (1975).

²⁾ E. Hardegger, M. Schellenbaum und H. Corrodi, Helv. Chim. Acta **46**, 1171 (1963); E. Hardegger, H. R. Biland und H. Corrodi, ebenda **46**, 1354 (1963).

³⁾ P. Müller, J. Seres, K. Steiner, S. E. Helali und E. Hardegger, Helv. Chim. Acta **57**, 790 (1974); C. Egli, J. Seres, K. Steiner, S. E. Helali und E. Hardegger, ebenda **57**, 796 (1974); K. Steiner, C. Egli, N. Rigassi, S. E. Helali und E. Hardegger, ebenda **57**, 1137 (1974); dort weitere Literatur.

⁴⁾ R. M. Letcher und L. R. M. Nhamo, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2941; **1973**, 1263, und frühere Arbeiten dieser Autoren.

⁵⁾ A. Stoessl, G. L. Rock und M. H. Fisch, Chem. Ind. (London) **1974**, 703.

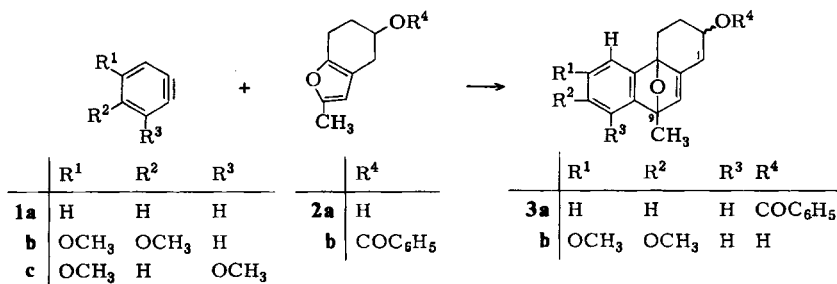
⁶⁾ K. Rajamaran und S. Rangaswami, Indian J. Chem. **13**, 1137 (1975) [C. A. **84**, 56517 a (1976)].

⁷⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Organische Chemie, S. 885, 1357, Verlag Chemie, Weinheim 1968; H. Krauch und H. Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, S. 600 – 606, A. Hüthig Verlag, Heidelberg 1976; Neueste Übersicht: A. J. Floyd, S. F. Dyke und S. E. Ward, Chem. Rev. **76**, 509 (1976).

In vorangehenden Mitteilungen^{8,9)} hatten wir eine Synthese von Phenanthrenen, z. B. von Hexahydro-1-phenanthrenonen⁹⁾, aus Dehydroaromaten und Tetrahydrobenzo[*b*]furanen beschrieben. In diesem Zusammenhang wollten wir an einem ersten Beispiel prüfen, ob sich ein solcher Weg auch zum Aufbau der Titelverbindungen eignet.

Wir berichten hier vor allem über eine besonders ergiebige Synthese von 2-Hydroxy-6,7-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydro-4a,9-epoxyphenanthren (**3b**) und dessen Aromatisierung zu den Phenanthrenen **5**.

3b war durch Abfangreaktion von 4,5-Dimethoxydehydrobenzol (**1b**) (aus 4,5-Dibromveratrol und *n*-Butyllithium erzeugbar)¹⁰⁾ mit dem Benzo[*b*]furan **2a**¹¹⁾ in 80proz. Ausbeute zugänglich. Die Konstitution des bei 134°C schmelzenden **3b** folgt aus den im experimentellen Teil angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten. Gleiches gilt für alle anderen hier beschriebenen Verbindungen. Die Stereochemie der 2-Hydroxylfunktion ist nicht geklärt. Die hohe Ausbeute an **3b** war überraschend, da hier wegen der freien Hydroxylgruppe in **2a**, die mittels *n*-Butyllithium in das Carbinolat übergeführt wurde, mit einem höheren Anteil an Nebenreaktionen zu rechnen war. Im Unterschied dazu lagen die Ausbeuten bei den analogen Umsetzungen von **1a** mit **2b** zu **3a** und von **1b** mit **2b** zu **3b** nur bei 29 bzw. 16%, wobei im zweiten Fall *n*-Butyllithium die erwartete Abspaltung der Benzoylgruppe bewirkte.



Sowohl **1b**¹⁰⁾ als auch **2a**¹¹⁾ sind bequem zugänglich, wobei wir **2a** und **2b** aus 4-Benzoyloxycyclohexanon¹²⁾ analog zu einem von Nienhouse¹³⁾ beschriebenen Verfahren darstellten.

3b ließ sich durch katalytische Hydrierung und anschließende Säurebehandlung unter Erhaltung der 2-ständigen Hydroxylfunktion in 93proz. Ausb. in das Tetrahydrophenanthren **4a** abwandeln, welches als Benzoat **4b** oder Acetat **4c** mittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-chinon zu den Phenanthrenen **5b** (46%) bzw. **5c** (38%) aromatisiert werden konnte. Als Nebenprodukt trat hierbei in geringer Menge ein durch Benzoesäure- bzw.

⁸⁾ W. Tochtermann, G. Stubenrauch, K. Reiff und U. Schumacher, Chem. Ber. **107**, 3340 (1974); W. Tochtermann, K. Reiff, U. Schumacher und G. Stubenrauch, ebenda **107**, 3353 (1974).

⁹⁾ W. Tochtermann, G. Stubenrauch und H. Zimmermann, Chem. Ber. **108**, 2510 (1975).

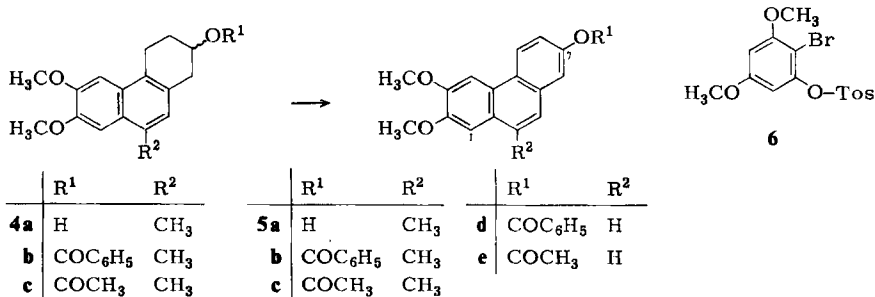
¹⁰⁾ G. Wittig und W. Reuther, unveröffentlicht; W. Reuther, Dissertation, Univ. Heidelberg 1965.

¹¹⁾ I. R. Trehan, M. M. Verma und D. V. L. Rewal, Indian J. Chem. **12**, 109 (1974) [C. A. **81**, 495218 (1974)].

¹²⁾ E. R. H. Jones und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. **1949**, 615.

¹³⁾ E. J. Nienhouse, R. M. Irwin und G. R. Finni, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4557 (1967).

Essigsäure-Eliminierung entstehendes Phenanthren (**5b**, H statt OCOC_6H_5) auf. Das freie Phenanthrol **5a** erhielt man durch Verseifung von **5c**¹⁴⁾.



5a unterscheidet sich von „Dehydroorchinol“ (7-Hydroxy-2,4-dimethoxyphenanthren)²⁻⁵⁾ in dem *ortho*- statt *meta*-Substitutionsmuster der Methoxygruppen und der zusätzlichen C-Methylgruppe, besitzt jedoch die freie phenolische Hydroxylgruppe in der „richtigen“ 7-Position. Da sich die 9,10-Doppelbindung von Dehydroorchinol-7-acetat zum Naturstoff hydrieren läßt³⁻⁵⁾, prüften wir die Möglichkeit der Entfernung der C-Methylgruppe durch Dibromierung mittels *N*-Bromsuccinimid und Decarboxylierung des bei der Verseifung resultierenden Aldehyds. Auf diese Weise konnten auch „Dehydroisoorchinol-benzoat und -acetat“ **5d** und **5e** erhalten werden, wobei allerdings der Decarboxylierungsschritt nur in schlechter Ausbeute (15–20%) gelang (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Versuche zur erstrebenswerten¹⁵⁾ Erschließung von Orchinol und verwandter Verbindungen im größeren Maßstab³⁻⁵⁾ erfordern daher eine Verbesserung dieser Stufe oder eine – allerdings nur auf anderem Weg mögliche^{11, 13)} – Synthese des zu **2a** analogen Diens ohne Methylgruppe.

Mit dem aus Phloroglucin über 3,5-Dimethoxyphenol¹⁶⁾ gut zugänglichen 2-Brom-3,5-dimethoxyphenyltosylat (**6**) wurde schon ein geeigneter Vorläufer für das gleichfalls benötigte *meta*-substituierte 3,5-Dimethoxydehydrobenzol (**1c**) gewonnen, wie die gelungene Abfangreaktion mit Furan zeigt.

Über die Regioselektivität der *Diels-Alder*-Reaktionen von **1c** und 3,4,5-Trimethoxydehydrobenzol¹⁾ (**1**, R¹–R³ = OCH₃) mit anderen, verschieden substituierten Dienen wird gesondert berichtet¹⁷⁾.

Wegen der zahlreichen Abwandlungsmöglichkeiten⁹⁾ von **3b** dürfte diese Verbindung über den hier berichteten Rahmen hinaus zur Synthese weiterer partiell hydrierter Phenanthrene geeignet sein.

¹⁴⁾ Zur Synthese von anderen Hydroxy-methoxy-phenanthrenen siehe auch G. N. Walker, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3508 (1957); S. Imai, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A **2** **33**, 295 (1969) [C. A. **73**, 109568z (1970)]; **35**, 161 (1971); [C. A. **77**, 616557f (1972)]; G. Krow, K. M. Damodaran, E. Michener, S. I. Miller und D. R. Dalton, Synth. Commun. **6**, 261 (1976); R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene und Cycloalkynes, 1. Aufl., S. 230–231, Verlag Chemie, Weinheim 1967; S. F. Dyke, A. R. Marshall und J. P. Watson, Tetrahedron **22**, 2515 (1966).

¹⁵⁾ P. Albersheim, B. Valent, A. R. Ayers und J. Ebel, Chem. Eng. News **54**, 18, 21 (1976).

¹⁶⁾ K. Freudenberg, H. Fikentscher und W. Wenner, Liebigs Ann. Chem. **442**, 318 (1925); J. Mac Millan, J. Chem. Soc. **1954**, 2587.

¹⁷⁾ W. Tochtermann und H. A. Klein, unveröffentlicht.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und der *VEBA-CHEMIE AG*, Gelsenkirchen, möchten wir für die gewährte finanzielle Unterstützung danken. Herr Dr. Helmut A. Klein dankt dem *Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Beckman Acculab 4. Massenspektren: Massenspektrometer 311 A der Fa. Varian-MAT. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (alle Werte in der τ -Skala): Varian A-60-A oder XL-100, UV-Spektren: Beckman-Modell DK 2A.

Alle Versuche mit metallorganischen Reagenzien wurden unter Reinststickstoff und in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt.

1. 5-Hydroxy-2-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]furan (2a)

a) Zu 135.5 g (0.50 mol) des wie üblich ¹⁸⁾ aus 4-Benzoyloxy-1-cyclohexanon ¹²⁾ und Pyrrolidin erhaltenen 4-Benzoyloxy-1-pyrrolidino-1-cyclohexens in 500 ml trockenem Dioxan tropfte man in der Siedehitze 66.5 g (0.60 mol) 2,3-Dichlor-1-propen ¹⁹⁾, kochte 36 h unter Rückfluß und hydrolysierte dann vorsichtig mit 80 ml konz. Salzsäure. Nach dem Einengen auf ca. 150 ml wurde ausgeethert und die wäbr. Phase noch zweimal mit Ether extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten etherischen Extrakte mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat wurden durch Entfernen des Lösungsmittels 95 g rohes 4-Benzoyloxy-2-(2-chlor-2-propenyl)-1-cyclohexanon als gelbes Öl erhalten, das direkt weiter verarbeitet werden kann. Dazu gab man Portionen von 40 g dieses Öls im Verlauf von 30 min zu 100 ml 90proz., auf 0°C gekühlter Schwefelsäure, rührte noch 1 h bei 0°C, goß dann auf Eis, extrahierte mit Ether, wobei aus der wie oben behandelten Etherphase 30 g eines Öls gewonnen werden konnten, das laut DC vorwiegend aus **2b** neben wenig 4-Benzoyloxy-1-cyclohexanon bestand. Umkristallisation aus Ether oder Ether/Petrolether (40–60°C) sowie Säulenchromatographie der Mutterlaugen an Kieselgel (Merck, 70–325 mesh) mit Cyclohexan/Essigester (95:5) erbrachten 21.5 g **2b** vom Schmp. 82°C ²⁰⁾ (Gesamtausb. über alle Stufen 34%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 1.2–2.8 (m, 5H), 4.2 (d, J ca. 1 Hz, 1H, 3-H), 4.6 („t“, 1H, 5-H), 7.1–7.4 (m, 4H), 7.6–8.1 (m, 5H); darin bei 7.75, s, 3H, C–CH₃) ²⁰⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 75.06 H 6.11

b) Zu 102 g (0.40 mol) **2b** in 500 ml siedendem Ethanol tropfte man langsam eine Lösung von 28 g NaOH in 100 ml Wasser, rührte noch 2 h in der Siedehitze und engte dann nach dem Erkalten am Rotationsverdampfer auf ca. 100 ml ein. Anschließend wurde ausgeethert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die Vakuumdestillation des verbleibenden Öls (ca. 76 g) lieferte 52 g (86%) **2a** vom Sdp. 78°C (0.05 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 4.25 (s, 1H, 3-H), 5.8–6.1 (m, 1H, 5-H), 7.2–8.3 (m, 9H, darin enthalten bei 7.8 s, 3H, C–CH₃). — IR (Nujol): 3340 cm^{-1} (OH).

2. Hexahydrophenanthrene (3)

a) 2-Benzoyloxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydro-4a,9-epoxyphenanthren (**3a**): Zu einer siedenden Lösung von 51.3 g (0.20 mol) **2b** in 200 ml THF tropfte man unter Rühren gleichzeitig 13.7 g (0.10 mol) Anthranilsäure in 60 ml THF und 22 ml Isoamylnitrit in 25 ml THF, rührte noch 15 min nach, kühlte ab, gab Wasser, dann 2 N NaOH hinzu und extrahierte dreimal mit Ether. Durch Vakuumdestillation des Rückstandes der zuvor mit Aktivkohle behandelten und getrockneten

¹⁸⁾ Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

¹⁹⁾ Handelsprodukt der Fa. Riedel-De Haën AG, Seelze-Hannover.

²⁰⁾ Die Daten weichen deutlich von den in Lit. ¹¹⁾ angegebenen ab.

Etherphase wurde überschüssiges Isoamylnitrit entfernt und dann der Rückstand an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. 2–3) mit Cyclohexan und Cyclohexan/Essigester (97:3) chromatographiert. Nach 26 g **2b** und 11 g Mischfraktionen wurden 13 g **3a** eluiert. Reinausb. 9.6 g (29%) vom Schmp. 126°C (aus Ether).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.85–2.05 (m, 2H), 2.4–3.2 (m, 7H), 3.7 (d, J = 3 Hz, 1H, 10-H), 4.6–5.1 (m, 1H, 2-H), 6.6–8.3 (m, 9H darin bei 8.13 s, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 1715 cm⁻¹ (CO).

C₂₂H₂₀O₃ (332.4) Ber. C 79.49 H 6.06 Gef. C 79.70 H 5.95

Durch Verseifung mit ethanol. NaOH erhielt man hieraus den Alkohol (**3a**, OH statt OCOC₆H₅) vom Schmp. 104°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6–3.2 (m, 4H), 3.76 (d, J = 3 Hz, 1H), 5.8–6.4 (m, 1H), 6.8–8.4 (m, 10H, darin bei 7.85 1H, austauschbar, OH, und 8.13, s, 3H, CH₃).

C₁₅H₁₆O₂ (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 78.13 H 7.01

b) 2-Hydroxy-6,7-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydro-4a,9-epoxyphenanthren (**3b**)

α) Aus **1b** und **2a**: Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 27.5 g (0.18 mol) **2a** in 200 ml THF tropfte man 100 ml (0.20 mol) 2 N n-Butyllithium in Hexan²¹⁾, rührte 15 min, gab dann 18 g (61 mmol) 4,5-Dibromveratrol^{9,10)} in 100 ml THF und schließlich im Verlauf von 30 min weitere 33 ml (66 mmol) 2 N n-Butyllithium zu. Nach 1 h bei –78°C wurde hydrolysiert, am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, Ether und Wasser zugegeben, wobei bereits 10 g **3b** ausfielen, die, aus Ether umkristallisiert, 6.2 g reines **3b** ergaben. Der Rückstand der Etherphase wurde mit dem Rückstand der obigen Mutterlauge i. Vak. destilliert und lieferte 17.7 g **2a** zurück, das wieder verwendet werden kann. Durch Umkristallisation des Destillationsrückstandes ließen sich weitere 9.3 g **3b** vom Schmp. 134°C (aus Ether oder Essigester/Petrolether 40–60°C) gewinnen. Gesamtausb. 15.5 g (80%, bez. auf Dibromveratrol). Die Trennung von **2a** und **3b** gelingt auch durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. 2–3) mit Cyclohexan/Essigester (80:20–50:50).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.05 (s, 1H), 3.2 (s, 1H), 3.75 (d, J = 3 Hz, 1H, 10-H), 5.8–6.3 (m, 1H, 2-H), 6.14 (s, 6H, OCH₃), 7.0–8.5 (m, 10H darin bei 8.15, s, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 3490, 3410 cm⁻¹ (OH).

C₁₇H₂₀O₄ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99 Gef. C 70.82 H 6.97

β) Aus **1b** und **2b**: Zu 51.3 g (0.20 mol) **2b** in 400 ml THF gab man bei –20°C unter Rühren 110 ml (0.22 mol) 2 N n-Butyllithium, kühlte nach 1 stdg. Rühren auf –78°C ab, tropfte dann zunächst 20 g (68 mmol) 4,5-Dibromveratrol^{9,10)} in 50 ml THF und schließlich sehr langsam 35 ml (70 mmol) 2 N n-Butyllithium zu. Nach weiteren 30 min wurde aufgetaut, hydrolysiert, das Wasser/THF-Gemisch weitgehend eingeeengt und dann ausgeethert. Die Chromatographie des Rückstandes der etherischen Phase an basischem Aluminiumoxid der Akt.-St. 2–3 mit Cyclohexan/Essigester (97:3–80:20) lieferte 36 g unumgesetztes **2b**, 250 mg Biphenylderivate¹⁰⁾, 12 g **2a** und schließlich 5.8 g **3b**, das mit dem vorstehenden Präparat identisch war (Reinausb. 3.2 g, 16%).

3. Tetrahydrophenanthrene 4

a) 2-Hydroxy-6,7-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (**4a**): **3b** wurde in Portionen zu 4 g mit 1.4 g 10proz. Palladium/Aktivkohle in 160 ml trockenem Dioxan 2 h hydriert, anschließend vom Katalysator filtriert, mit 20 ml 2 N HCl versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Einengen auf die Hälfte, Ausschütteln mit CHCl₃ und Einengen gewann man rohes **4a** (Ausb. 85–100%), das direkt verwendet werden kann. Zur Charakterisierung kristallisierte man mit Aktivkohle aus Essigester/Cyclohexan um. Ausb. 3.5 g (93%) vom Schmp. 181°C.

²¹⁾ Handelsprodukt der Fa. Metallgesellschaft Frankfurt/M.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.8$ (s, 2H), 3.1 (s, 1H), 5.7–6.1 (m, 1H, 2-H), 6.03 (s, 6H), 6.7–8.3 (m, 10H, darin bei 7.46 s, 3H, CH_3 , und 8.3, 1H, austauschbar, OH). – IR (Nujol): 3320, 3220 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40 Gef. C 74.66 H 7.42

b) *Benzoat 4b*¹⁸⁾: Schmp. 184.5°C (aus Essigester/Cyclohexan). Ausb. 67%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.50 H 6.31

c) Das mit Acetanhydrid¹⁸⁾ in Pyridin/Chloroform (2 h, Rückfluß) zugängliche Acetat **4c** schmolz bei 156.5°C (aus Essigester). Ausb. 80%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314.4) Ber. C 72.59 H 7.05 Gef. C 72.60 H 7.03

4. Phenanthrene 5

a) *Allgemeine Vorschrift zur Dehydrierung von 4b und 4c*: 15–60 mmol **4b** und **4c** wurden mit der doppelten molaren Menge 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-chinon 20 h in 500 bis 1500 ml Benzol unter Rückfluß gekocht, der nach dem Abkühlen ausfallende Hydrochinon-Niederschlag abgesaugt und der Rückstand der organischen Phase an Kieselgel (70–325 mesh) mit Cyclohexan/Essigester (90:10–80:20) chromatographiert, wobei zunächst in geringer Menge ein unpolares Produkt – vermutlich 2,3-Dimethoxy-10-methylphenanthren – und dann **5b** bzw. **5c** eluiert wurden.

b) 7-Benzoyloxy-2,3-dimethoxy-10-methylphenanthren (**5b**): Ausb. 46%; Schmp. 174°C (aus Essigester/Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.3$ –2.8 (m, 11H), 5.92 und 5.98 (jeweils s, zus. 6H), 7.35 (schwach aufgespaltenes s, 3H, CH_3). – IR (Nujol): 1730 cm^{-1} (CO). – UV (Dioxan): λ_{max} in nm (lg ϵ): 228, 231, 233 (jeweils 4.55), 253 (4.76), 280 (4.58).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.23 H 5.35

c) 7-Acetoxy-2,3-dimethoxy-10-methylphenanthren (**5c**): Ausb. 38%; Schmp. 175°C (aus Essigester).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.57$ (d, $J = 9$ Hz, 1H), 2.08 (s, 1H), 2.4–2.9 (m, 4H), 6.94 und 6.99 (jeweils s, zus. 6H), 7.37 (d, $J = 1$ Hz, 3H), 7.67 (s, 3H). – IR (KBr): 1755 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 Gef. C 73.10 H 5.81

d) 7-Hydroxy-2,3-dimethoxy-10-methylphenanthren (**5a**): Aus **5c** mit wäßrig-ethanolischer Natronlauge (1 h bei Siedetemp.). Ausb. 55% vom Schmp. 229°C (aus Essigester).

IR (KBr): 3460 cm^{-1} (OH). – MS: M^+ bei $m/e = 268$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.45 H 6.08

Lösungen von **5a** färben sich langsam dunkel.

5. Abbau der 10-Methylgruppe

16 mmol **5b** oder **5c** in 900 ml CCl_4 wurden mit 40 mmol *N*-Bromsuccinimid und wenig Azoisobutyronitril 14 h unter Rückfluß gekocht. Nach Absaugen des in der Kälte ausgefallenen Succinimids wurde eingengt und der Rückstand direkt weiter verarbeitet.

7-Benzoyloxy-10-dibrommethyl-2,3-dimethoxyphenanthren (**5b**, CHBr_2 statt CH_3) wurde charakterisiert: Ausb. 70%; Zers.-P. 188°C (aus Essigester).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.4$ –2.9 (m, 11H), 5.10 (s, 1H), 5.91 (2s, zus. 6H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$ (530.2) Ber. C 54.36 H 3.24 Gef. C 53.76 H 3.39

Der obige Rückstand wurde in 500 ml Dioxan gelöst, die gleiche Menge AgNO_3 und 150 ml Wasser zugegeben und 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit

Aceton engte man ein und schüttelte den Rückstand mit CHCl_3 sowie Wasser aus. Die Chromatographie des Rückstandes der CHCl_3 -Phase an Kieselgel (70–325 mesh) mit Cyclohexan/Essigester (80:20) erbrachte zunächst Nebenprodukte, CHCl_3 oder Cyclohexan/Essigester (50:50) eluierten die gewünschten Aldehyde, die roh weiter verarbeitet wurden.

7-Benzoyloxy-2,3-dimethoxy-10-phenanthrencarbaldehyd (**5b**, CHO statt CH_3): Ausb. 35% vom Schmp. 257°C (aus Benzol). — IR (Nujol): 1695, 1745 cm^{-1} (CO).

7-Acetoxy-2,3-dimethoxy-10-phenanthrencarbaldehyd (**5c**, CHO statt CH_3): Ausb. 39% vom Schmp. 190°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = -0.2$ (s, 1 H), 1.23 (s, 1 H), 1.6 (d, $J = 9$ Hz, 1 H), 2.0–2.7 (m, 4 H), 5.96 (s, zus. 6 H), 7.68 (s, 3 H). — IR (Nujol): 1690, 1760 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (324.3) Ber. C 70.36 H 4.98 Gef. C 70.25 H 4.96

Zur Decarbonylierung erhitze man die rohen Aldehyde mit gleicher Menge 10proz. Palladium/Aktivkohle unter Stickstoff 5 h auf 230°C. Nach dem Abkühlen wurde mit Aceton extrahiert und der Rückstand des Extraktes mit Cyclohexan/Essigester (80:20) an Kieselgel (70–325 mesh) chromatographiert.

7-Benzoyloxy-2,3-dimethoxyphenanthren (**5d**): Ausb. 17% (bez. auf rohen Aldehyd) vom Schmp. 194°C (aus Essigester).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.35$ –2.8 (m, 12 H), 5.90, 5.98 (jeweils s, zus. 6 H). — IR (KBr): 1730 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (358.4) Ber. C 77.08 H 5.06 Gef. C 76.72 H 4.98

7-Acetoxy-2,3-dimethoxyphenanthren (**5e**): 11% vom Schmp. 187°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.5$ (d, $J = 9$ Hz, 1 H), 2.0–2.9 (m, 6 H), 5.95 und 6.02 (jeweils s, zus. 6 H), 7.67 (s, 3 H). — IR (Nujol): 1745 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.68 H 5.55

6. 2-Brom-3,5-dimethoxyphenyltosylat (**6**): 23 g (0.1 mol) 2-Brom-3,5-dimethoxyphenol¹⁶⁾ wurden tosyliert¹⁸⁾ und das Rohprodukt aus CHCl_3 umkristallisiert. Ausb. 79% vom Schmp. 111°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.15$ (d, $J = 8$ Hz, 2 H), 2.66 (d, $J = 8$ Hz, 2 H), 3.44 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 3.6 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 6.18 und 6.24 (jeweils s, zus. 6 H), 7.57 (s, 3 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}_5\text{S}$ (387.3) Ber. C 46.52 H 3.90 Br 20.63 Gef. C 46.61 H 3.95 Br 20.92

7. 5,7-Dimethoxy-1,4-epoxy-1,4-dihydronaphthalin: Zu einer Lösung von 8 g (20.6 mmol) **6** und 7 g (103 mmol) Furan in 100 ml THF gab man bei -78°C langsam 15 ml (22.5 mmol) 1.5 N n-Butyllithium, rührte noch 1 h bei -70°C , ließ auftauen, hydrolysierte, engte ein und etherte aus. Der Rückstand der etherischen Phase bestand aus einem kristallisierenden Öl. Schmp. 66–67°C (aus Ether/Petrolether (40–60°C)); Ausb. 3.5 g (83%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.86$ –3.04 (m, 2 H), 3.36–3.40 (m, 1 H), 3.87 (d, $J = 2$ Hz, 1 H), 4.06 (breit, 1 H), 4.36 (breit, 1 H), 6.18 und 6.22 (jeweils s, zus. 6 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.54 H 5.98

[434/76]