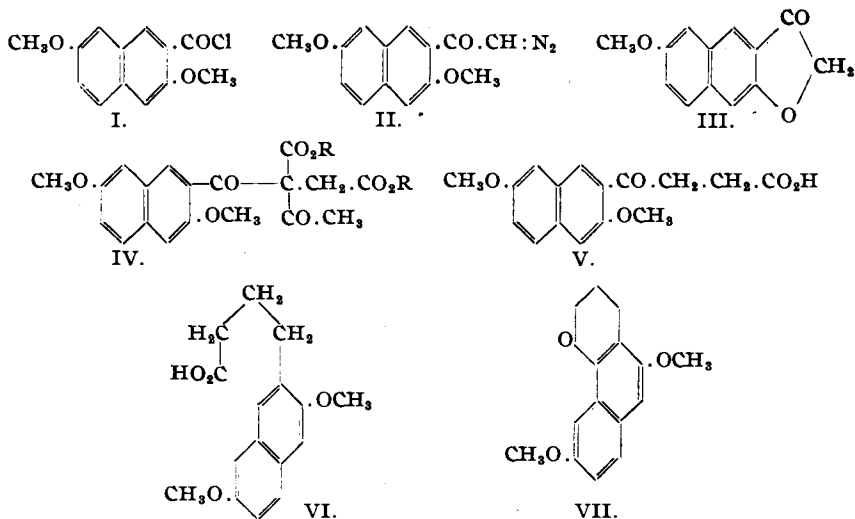


432. Gerhardt Haberland und Hans-Joachim Siegert: Synthese des 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-3.9-dimethoxy-phenanthrens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. November 1938.)

Im wesentlichen auf demselben Wege wie früher das 5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-9-methoxy-phenanthren¹⁾ haben wir nun auch das entsprechende Phenanthrenketon mit zwei Methoxygruppen dargestellt. Wieder diente uns als Ausgangsmaterial die entsprechend substituierte Naphthoesäure, die 3.7-Dioxy-naphthoesäure²⁾. Der Versuch, Diazomethan zum Aufbau einer Kohlenstoffkette zu verwenden, führte auch hier nicht zum Ziel. Das Säurechlorid der 3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2) (I) lieferte zwar in guten Ausbeuten das Dimethoxynaphthyl-diazomethylketon (II); dieses Diazonketon reagierte aber bereits mit verd. Säuren unter Bildung des 6-Methoxynaphtho-furanons-(3) (III). Die Verwendung des Acetobernsteinsäureesters führte uns zum Ziel. Es gelang uns in diesem Falle, das Kondensationsprodukt, den Dimethoxynaphthoyl-acetobernsteinsäure-ester (IV) in kristallisierter Form zu fassen. Beim Verseifen mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge gab dieser reine α, α -Di-acyl-bernsteinsäure-ester fast quantitativ Dimethoxy-naphthoyl-propionsäure (V). Reduktion nach Clemmensen oder besser katalytische Hydrierung führte zur Dimethoxynaphthyl-buttersäure (VI), die beim Ringschluß mit Phosphorpentoxyd das Dimethoxy-phenanthrenketon lieferte.



Beschreibung der Versuche.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2).

20 g techn. Dioxynaphthoesäure werden mit Dimethylsulfat und Natronlauge auf dem Wasserbad methyliert. Durch Zugabe von starker Natronlauge wird das Natriumsalz der Dimethoxy-naphthoesäure ab-

¹⁾ B. 71, 470 [1938].

²⁾ Für die freundliche Überlassung dieser Säure sagen wir dem Werk Höchst der I.-G. Farbenindustrie A.-G. unseren besten Dank.

geschieden. Wenn die Methylierung vollständig ist (Prüfung mit Diazobenzol-sulfonsäure), löst man das Natriumsalz in 1.5 l heißem Wasser, klärt die Lösung mit Kohle und fällt mit verd. Salzsäure; bräunlichgelbe Nadeln, Schmp. 136—140°. Durch wiederholtes Umlösen aus verd. Methanol erhält man farblose Nadeln, Schmp. 140°. Ausb. 60%.

3.543 mg Sbst.: 8.71 mg CO₂, 1.73 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 67.2, H 5.2. Gef. C 67.0, H 5.45.

Der Methylester wird durch 2-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 113°.

3.882 mg Sbst.: 9.71 mg CO₂, 1.88 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₄. Ber. C 68.25, H 5.7. Gef. C 68.2, H 5.4.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (I).

10.0 g Dimethoxy-naphthoesäure werden in 250 ccm Benzol mit 15 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbad in 15 Min. chloriert. Nach Abdampfen im Vak. wird der Rückstand in Äther gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich citronengelbe Nadeln ab, Schmp. 88—90°.

Dimethoxy-naphthoesäure-amid: 500 mg Säurechlorid werden in Äther gelöst und in 10 ccm konz. Ammoniak gegossen. Das ausfallende Amid wird abgesaugt, gewaschen und aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln, Schmp. 218°; die methylalkoholische Lösung fluoresciert violettblau.

4.014 mg Sbst.: 9.96 mg CO₂, 2.08 mg H₂O. — 8.516 mg Sbst.: 0.465 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.5, H 5.7, N 6.05. Gef. C 67.7, H 5.8, N 6.3.

3.7-Dimethoxy-2-diazoaceto-naphthalin (II).

In die ätherische Lösung von Dimethoxy-naphthoesäurechlorid wird in kleinen Anteilen überschüss. Diazomethan in Äther zugegeben. Nach 1 Stde. wird der Äther zur Hälfte verdampft, dann kristallisieren beim Abkühlen hellgelbe Blättchen, Schmp. 115°. In konz. Schwefelsäure mit intensiver rotvioletter Farbe löslich.

6.696 mg Sbst.: 0.625 ccm N (19.5°, 750 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. N 10.9. Gef. N 10.75.

6-Methoxy-naphtho-furanon-(3) (III).

1 g Diazoketon wird in 10 ccm heißem Eisessig gelöst; auf Zusatz von Wasser fallen gelbliche Blättchen aus, Schmp. 172°.

4.004 mg Sbst.: 10.67 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.9, H 4.7. Gef. C 72.7, H 4.3.

β-[3.7-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-propionsäure (V).

900 mg Natrium werden unter Toluol gekörnt; das Toluol wird abgegossen, Äther und 10 g Acetobernsteinsäure-ester werden zugegeben. Nach 5 Stdn. ist meist alles Natrium gelöst. Nun gießt man eine Lösung von 10 g Dimethoxy-naphthoesäurechlorid in Äther zu. Nach 12 Stdn. wird der Äther verdampft und der Rückstand in etwa 150 ccm Methanol gelöst. Hierbei bleiben wenig gelbe Krystalle ungelöst, die getrennt untersucht werden.

Die methylalkoholische Lösung wird mit 150 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt und 5 Stdn. geschüttelt. Dann wird die Lösung mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und im Vak. vom Methanol befreit. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure auf einen Gehalt von etwa 5% gebracht und 4 bis 5 Stdn. gekocht, darauf noch einmal alkalisch gemacht und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Bereits in der Wärme fallen die Natriumsalze der Dimethoxynaphthoylepropionsäure und Dimethoxy-naphthoesäure aus. Sie werden nach dem Abkühlen abgesaugt und erneut in Wasser gelöst. Die meist etwas trübe Lösung wird zur Entfernung alkaliunlöslicher Teile ausgeäthert (Untersuchung des Ätherextraktes s. weiter unten).

Die geklärte alkalische Lösung wird nun vorsichtig angesäuert; bei schwachem Ansäuern, p_H 7, fällt Dimethoxynaphthoesäure, bei stärkerem p_H , etwa 4, fällt die Dimethoxynaphthoylepropionsäure aus. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, Schmp. 170°; gibt mit konz. Schwefelsäure tiefrote Färbung. Ausb. wechselnd 10—60%.

3.934 mg Sbst.: 9.65 mg CO_2 , 1.96 mg H_2O .

$C_{16}H_{16}O_5$. Ber. C 66.7, H 5.55. Gef. C 66.9, H 5.6.

Der Methylester wird durch 2-stdg. Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, Schmp. 107°.

5.140 mg Sbst.: 12.775 mg CO_2 , 2.770 mg H_2O .

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.6, H 6.0. Gef. C 67.8, H 6.0.

α -[3.7-Dimethoxy-naphthoyle-(2)]- α -acetyl-bernsteinsäure-ester (IV).

Der beim Auflösen des Kondensationsproduktes aus Dimethoxy-naphthoesäurechlorid und Natrium-acetobernsteinsäure-ester unlöslich gebliebene Rest wird im Extraktor 4 Stdn. mit Methanol extrahiert. Aus dem Extrakt erhält man beim Abkühlen feine Kryställchen, die aus Methanol umgelöst werden; farblose Prismen, Schmp. 120°. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure violett. Die methylalkohol. Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

4.729 mg Sbst.: 11.115 mg CO_2 , 2.61 mg H_2O .

$C_{23}H_{26}O_8$. Ber. C 64.2, H 6.0. Gef. C 64.1, H 6.1.

Beim Verseifen mit 10-proz. alkohol. Natronlauge entsteht fast die theoretische Menge Dimethoxynaphthoylepropionsäure, Schmp. 170°. Dimethoxynaphthoesäure konnten wir unter den Spaltprodukten des reinen Esters nicht nachweisen.

3.7-Dimethoxy-naphthoesäure-(2)-anhydrid.

Die aus obigem Versuch auch bei längerem Extrahieren unlöslich gebliebenen Krystalle werden aus Benzol umgelöst; citronengelbe, hexagonale Blättchen, Schmp. 189°, unlöslich in Laugen, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

4.348 mg Sbst.: 11.176 mg CO_2 , 1.881 mg H_2O .

$C_{20}H_{22}O_7$. Ber. C 69.9, H 4.9. Gef. C 70.1, H 4.85.

Durch 1-stdg. Kochen mit 20-proz. Natronlauge erhält man quantitativ Dimethoxy-naphthoesäure. Schmp. 140°.

3.7-Dimethoxynaphthyl-2-methyl- keton.

Den Ätherextrakt, der nach dem Verseifen des rohen Kondensationsproduktes aus Dimethoxynaphthoesäurechlorid und Natrium-acetobernstein-

säure-ester aus der alkalischen Lösung erhalten wird, dampft man ein. Durch mehrfaches Umlösen aus Methanol erhält man hellgelbe Leisten, Schmp. 94°; konz. Schwefelsäure löst gelb.

5.387 mg Sbst.: 14.385 mg CO₂, 2.930 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.0, H 6.1. Gef. C 72.8, H 6.05.

2.4-Dinitrophenylhydrazon, nach Umlösen aus Toluol orangerote Nadeln, Schmp. 209°.

4.160 mg Sbst.: 0.505 ccm N (22.5°, 755 mm).

C₂₀H₁₈O₆N₄. Ber. N 13.65. Gef. N 13.9.

Wir führen die Bildung dieses Ketons auf einen geringen Gehalt unseres Aceto-bernsteinsäure-esters an Acetessigester zurück.

γ-[3.7-Dimethoxy-naphthyl-(2)]-buttersäure (VI).

5 g Ketosäure V werden zusammen mit 2 g Pd-Kohle-Katalysator (10% Pd) in eine Schüttelente gebracht und mit 75 ccm Isopropylalkohol und 1 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 65 Stdn. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Man saugt vom Katalysator ab und löst aus verd. Methanol um: farblose Leisten, Schmp 157°; konz. Schwefelsäure löst gelbrot. Das Natriumsalz ist in 2-n. Natronlauge sehr schwer löslich.

4.208 mg Sbst.: 10.80 mg CO₂, 2.40 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₄. Ber. C 70.0, H 6.6. Gef. C 70.0, H 6.4.

Der Methylester wird wie üblich durch Kochen mit Methanol und Schwefelsäure hergestellt. Aus Methanol farblose Blättchen, Schmp. 89°.

4.112 mg Sbst.: 10.71 mg CO₂, 2.45 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₄. Ber. C 70.8, H 6.9. Gef. C 71.0, H 6.7.

5.6.7.8-Tetrahydro-5-oxo-3.9-dimethoxy-phenanthren (VII).

500 mg Dimethoxynaphthyl-buttersäure werden in 15 ccm Benzol gelöst, mit 5 g Phosphorpenoxyd versetzt und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird gekühlt, das überschüss. Pentoxyd durch Eiswasser und etwas Natronlauge zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wird mehrfach mit verd. Sodalösung ausgewaschen, getrocknet und verdampft. Nach Umlösen aus Methanol farblose Leisten, Schmp. 89°. Konz. Schwefelsäure löst orangerot, die alkohol. Lösung fluoresciert grün. Ausb. 30%.

5.203 mg Sbst.: 14.315 mg CO₂, 2.97 mg H₂O. — 1.522 mg Sbst.: 3.45 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 75.0, H 6.2, OCH₃ 23.4. Gef. C 75.0, H 6.3, OCH₃ 23.3.

Das Oxim krystallisiert aus verd. Methanol in farblosen Leisten, Schmp. 162°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich, nach einiger Zeit geht die Farbe in ein tiefes Smaragdgrün über.

4.038 mg Sbst.: 10.52 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 8.102 mg Sbst.: 0.370 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₆H₁₇O₃N. Ber. C 70.8, H 6.3, N 5.2. Gef. C 71.0, H 6.1, N 5.2.

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon ist in Benzin, Benzol, Methanol leicht löslich. Aus verd. Methanol orangerote Nadeln, Schmp. 102°.

5.183 mg Sbst.: 11.425 mg CO₂, 2.140 mg H₂O. — 2.522 mg Sbst.: 0.281 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₂H₂₀O₆N₄. Ber. C 60.5, H 4.6, N 12.8. Gef. C 60.1, H 4.6, N 12.8.