

T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN, B. R. PAI  
und V. N. SUNDARARAJAN

Anwendung der Bruckner-Methode  
zur Darstellung von Phenanthridinen, III<sup>1)</sup>

### 3.4-Benzo-phenanthridine

Aus dem Department of Chemistry, Presidency College, Madras, Indien

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Es wird die Synthese des stereochemisch interessanten 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridins, des 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridins und mehrerer anderer 3.4-Benzo-phenanthridine nach einer Modifikation der Methode von BRUCKNER beschrieben. Die UV-Spektren der dargestellten Phenanthridine werden diskutiert.

Zur Synthese der stereochemisch interessanten, den 3.4-Benzo-phenanthrenen analogen 3.4-Benzo-phenanthridinen wurden bisher nur wenige Methoden beschrieben. So erhielten SEN und BASU<sup>2)</sup> sowie J. KENNER, W. H. RITCHIE und F. S. STATHAM<sup>3)</sup> durch Kondensation von Cyclohexanon-carbonsäure-(2) bzw. 2-Methylcyclohexanon mit  $\beta$ -Naphthylamin die entsprechenden Derivate des 3.4-Benzo-phenanthridins. D. H. HEY und D. G. TURPIN<sup>4)</sup> gewannen aus Anthranilsäure-methyl- $\beta$ -naphthyl-amid durch eine Pschorr-Reaktion das *N*-Methyl-3.4-benzo-phenanthridon. Kürzlich berichteten B. MILLS und K. SCHOFIELD<sup>5)</sup> über einen neuen Weg zur Synthese von 3.4-Benzo-phenanthridinen. Den Autoren gelang es jedoch nicht, das stereochemisch besonders interessante 5-Methyl-3.4-benzo-phenanthridin darzustellen, welches infolge der Aufhebung der freien Drehbarkeit optisch aktiv sein sollte<sup>6)</sup>. Im folgenden berichten wir über die Synthese einiger Derivate des 3.4-Benzo-phenanthridins und des 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridins. Die Darstellung der Phenanthridine erfolgte nach einer Modifikation der Methode von BRUCKNER<sup>7)</sup>.

Aus den 1-Aryl-3.4-dihydro-naphthalinen wurden durch Addition von Distickstofftrioxyd instabile Nitrosite erhalten, die sich mit Natriummethylat in 2-Nitro-1-aryl-3.4-dihydro-naphthaline überführen ließen. Die aus den Nitroderivaten durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  dargestellten 2-Amino-1-aryl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthaline wurden nach Acetylierung oder Benzoylierung mit Phosphoroxychlorid zu den entsprechenden 1.2.4a.10a-Tetrahydro-phenanthridinen cyclisiert und diese alsdann dehydriert (s. die Formelbeispiele I–VI). So gelang in befriedigenden Gesamtausbeuten die Synthese des 6-Methoxy-9-methyl-, 6-Methoxy-9-phenyl-, 6.9-Dimethyl-, 6-Methyl-9-phenyl-,

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAI und V. N. SUNDARARAJAN, J. chem. Soc. [London] 1958, 1715.

<sup>2)</sup> J. Indian chem. Soc. 63, 703 [1941].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 1169.

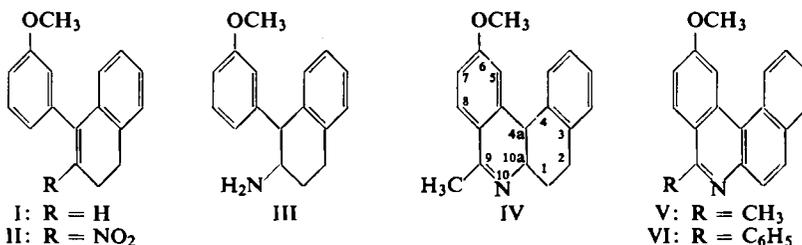
<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 2471.

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 4213.

<sup>6)</sup> M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 62, 2295 [1940]; M. S. NEWMAN und R. M. WISE, ebenda 78, 450 [1956].

<sup>7)</sup> T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN, B. R. PAI und N. ARUMUGAM, J. chem. Soc. [London] 1956, 4280.

7.9-Dimethyl-, des 7-Methyl-9-phenyl- und des 9-Methyl-3.4-benzo-phenanthridins. Einige der Nitroolefin-Zwischenprodukte konnten trotz wiederholter fraktionierter Destillation nicht analysenrein gewonnen werden.



Bei der Darstellung des 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridins erfolgte die Anlagerung von Distickstofftrioxyd an 1-[*o*-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin langsam und unvollständig; die Ausbeute an 2-Nitro-Derivat war gering, und das Produkt ließ sich nicht analysenrein erhalten. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das Amin als rotes, viskoses Öl, das sich ebenfalls nicht reinigen ließ. Das rohe Acetyl-derivat desamins konnte jedoch zum kristallisierten 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin cyclisiert und aus diesem durch Dehydrierung das 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin dargestellt werden.

Bei der Synthese des 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridins aus 3.4-Dihydro-binaphthyl-(1.1') konnten die Zwischenprodukte bis zur vorletzten Stufe nicht charakterisiert werden; es waren schwere, viskose Öle, die sich selbst im Hochvakuum nicht unzerstört destillieren ließen.

Die UV-Daten der dargestellten 3.4-Benzo-phenanthridine zeigt die Tabelle. 9-Methyl-3.4-benzo-phenanthridin weist das Maximum größter Intensität bei 275  $\mu$ .

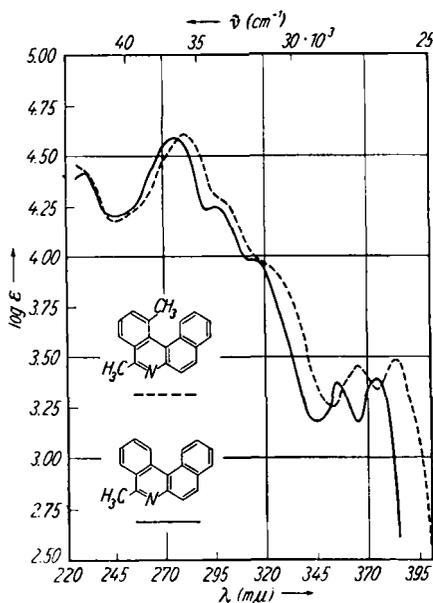
UV-Spektren der 3.4-Benzo-phenanthridin-hydrochloride \*) in 95-proz. Äthanol  
(In Fettdruck gesetzte Zahlen bedeuten Inflexionen)

Derivat	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$
9-Methyl-	275, 355, 375	4.57, 3.41, 3.43
5.9-Dimethyl-	235, 280, 350, 365	4.40, 4.29, 3.81, 3.82
6-Methoxy-9-methyl-	235, 288, 350, 373	4.67, 4.78, 3.63, 3.43
6-Methoxy-9-phenyl-	290, 378	4.59, 3.17
6.9-Dimethyl-	280, 355, 375	4.58, 3.29, 3.33
6-Methyl-9-phenyl-	285, 360, 380	4.75, 3.63, 3.63
7.9-Dimethyl-	230, 275, 360, 375	4.20, 4.46, 3.28, 3.33
7-Methyl-9-phenyl-*)	280, 365, 385	4.63, 3.60, 3.64
9-Methyl-*)	230, 275, 295, 315, 355, 375	4.41, 4.59, 4.34, 3.98, 3.37, 3.39
5.9-Dimethyl-*)	280, 300, 320, 365, 385	4.60, 4.28, 3.97, 3.45, 3.47
9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-*)	265, 303, 335, 360, 380, 400	4.43, 4.37, 3.98, 3.11, 3.41, 3.48
3.4;5.6-Dibenzo-phenanthren <sup>b)</sup>	267, 300, 310, 329, 358, 376, 395	4.70, 4.52, 4.54, 4.26, 2.90, 2.80, 2.38

\*) Bei den mit \*) versehenen Derivaten handelt es sich um die freien Basen.

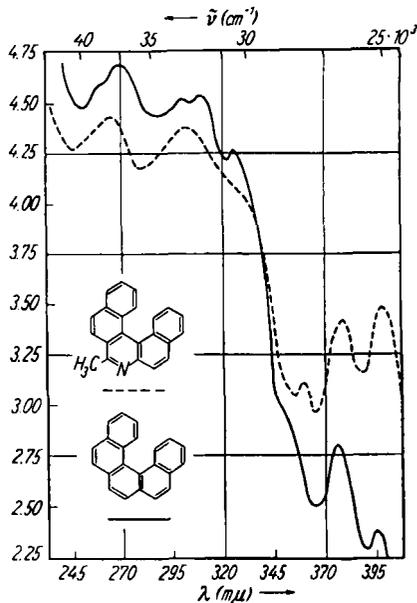
<sup>b)</sup> E. CLAR und D. G. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 74, 6235 [1952].

auf, die entsprechende Bande des 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridins liegt bei  $280\text{m}\mu$  (Abbild. 1). Diese bathochrome Verschiebung kann entweder durch sterisch bedingte Ringspannung<sup>9)</sup> oder durch den normalen Hyperkonjugations-Effekt der zusätzlichen Methylgruppe bedingt sein. Die Verschiebung des Maximums nach



Abbild. 1

UV-Spektren von 9-Methyl-3.4-benzo-phenanthridin (—) und 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin (-----)



Abbild. 2

UV-Spektren von 3.4;5.6-Dibenzo-phenanthren (—) und 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridin (-----)

$280\text{m}\mu$  und  $288\text{m}\mu$  im Falle des 6.9-Dimethyl- und des 6-Methoxy-9-methyl-3.4-benzo-phenanthridins wird sicherlich durch Wechselwirkung des Substituenten in 6-Stellung mit dem aromatischen Ring hervorgerufen. Merkwürdigerweise tritt beim 7.9-Dimethyl-Derivat keine derartige bathochrome Verschiebung auf; das Hauptmaximum liegt bei  $275\text{m}\mu$ . Die auffallende Übereinstimmung des UV-Spektrums des 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridins mit dem des 3.4;5.6-Dibenzo-phenanthrens<sup>8)</sup> geht aus Abbild. 2 deutlich hervor. Die geringen Gesamtausbeuten an 5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin und 9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridin ließen eine Aufspaltung dieser Phenanthridin-Derivate in ihre optischen Antipoden nicht zu.

Der REGIERUNG VON MADRAS danken wir (V. N. S.) für die Bereitstellung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle; Herrn S. SELVAVINAYAKAM für die Durchführung der Mikroanalysen.

<sup>9)</sup> R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, Ultraviolet spectra of Aromatic compounds, New York 1951, 23.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*6-Methoxy-9-methyl-3.4-benzo-phenanthridin*

*1-[3-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-naphthalin (I)*: Zu einer Lösung von *3-Methoxy-phenyl-magnesiumbromid* (aus 50 ccm *m*-Brom-anisol und 12 g Magnesium) in 325 ccm Äther werden unter Rühren 56 ccm *α-Tetralon* in 150 ccm Äther gegeben. Nach 17stdg. gelindem Kochen unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die Ätherphase wird abgetrennt und die wäbr. Schicht sorgfältig mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand mit 50 ccm 50-proz. Schwefelsäure erhitzt. Durch Destillation erhält man 30 g *1-[3-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-naphthalin* als gelbes Öl; Sdp.<sub>3</sub> 180–185°.

$C_{17}H_{16}O$  (236.3) Ber. C 86.40 H 6.78 Gef. C 85.90 H 6.85

*2-Nitro-1-[3-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-naphthalin (II)*: Eine Lösung von 2 g *I* in 50 ccm Äther wird mit 50 ccm gesätt. wäbr. *Natriumnitrit*-Lösung versetzt und unter Eiskühlung 4 *n*  $H_2SO_4$  so zugegeben, daß ein gleichmäßiger Strom nitrosor Gase entweicht. Die Ätherschicht färbt sich dabei intensiv grün. Sobald (nach 2 Stdn.) die Farbe in Gelb übergegangen und damit die Reaktion beendet ist, wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ätherextrakte von 20 gleichartigen Ansätzen werden vereinigt, mit einer Lösung von 15 g Natrium in 150 ccm Methanol geschüttelt und unter Rühren mit 150 ccm Wasser versetzt. Die von der tiefroten wäbr. Phase abgetrennte Ätherschicht wird bis zur Farblosigkeit der Extrakte mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Beim Verreiben des öligen Rückstands mit Methanol kristallisiert *II* in blaßgelben Nadln. Ausb. 12 g. Schmp. (aus Petroläther) 104–106°.

$C_{17}H_{15}NO_3$  (281.3) Ber. C 72.57 H 5.34 N 4.98 Gef. C 72.43 H 5.15 N 5.00

Beim Ansäuern der alkalischen Extrakte mit konz. Salzsäure in der Kälte wurden 10 g einer braunen, harzigen Masse erhalten, die nicht weiter charakterisiert werden konnte.

*2-Amino-1-[3-methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (III)*: 6 g  $LiAlH_4$  in 150 ccm Äther werden unter Rühren nach und nach mit einer Lösung von 10 g *II* in 100 ccm Äther versetzt. Nach 24stdg. Aufbewahren bei 30° wird das Gemisch mit Wasser zersetzt und die äther. Schicht wiederholt mit 2 *n* HCl extrahiert. Unter guter Kühlung werden die vereinigten salzsauren Extrakte mit konz. wäbr. Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen des Ätherextraktes und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 6 g *III* als viskoses Öl.

*Acetylderivat*: 3 g *III* werden mit 9 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 ccm Pyridin 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Produkt wird durch Eingießen in Wasser ausgefällt und nach Waschen mit Säure, Alkali und Wasser in Äther gelöst. Das beim Aufbewahren im Eisschrank sich abscheidende Acetylderivat wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2 g. Schmp. 134–135°.

$C_{19}H_{21}NO_2$  (295.4) Ber. C 77.25 H 7.17 Gef. C 77.10 H 7.45

*Benzoylderivat*: Aus 3 g *III* und 6 ccm *Benzoylchlorid*. Ausb. 1.8 g. Schwach gelbe Kristalle; Schmp. (aus Benzol/Petroläther) 169°.

$C_{24}H_{23}NO_2$  (357.4) Ber. C 80.63 H 6.49 N 3.92 Gef. C 80.56 H 6.22 N 3.61

*6-Methoxy-9-methyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin (IV)*: 2 g des *Acetylderivats* in 50 ccm Toluol werden mit 12 ccm  $POCl_3$  3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, und nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt. Die wäbr. Phase wird

alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und die Base durch Ausschütteln mit verd. Säure und erneutes Aufnehmen in Äther gereinigt. Man erhält so 1.1 g IV als Öl.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 208–210°; blaßgelbe Kristalle.

$C_{19}H_{19}NO \cdot HCl$  (313.5) Ber. C 72.78 H 6.45 Gef. C 72.60 H 6.56

$\lambda_{\max}$  290, 305, 400 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.29, 4.29, 4.01).

*6-Methoxy-9-methyl-3.4-benzo-phenanthridin (V)*: 0.5 g des *Tetrahydro-phenanthridins* in 25 ccm *p*-Cymol werden mit 0.4 g 30-proz. Palladium-Tierkohle innerhalb von 5 Stdn. dehydriert. Die filtrierte Lösung wird mit 2 *n* HCl ausgeschüttelt, die saure Lösung alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Man erhält 0.2 g V als Öl.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 222–224°; gelbe Kristalle.

$C_{19}H_{15}NO \cdot HCl$  (309.5) Ber. C 73.65 H 5.17 Gef. C 73.38 H 5.34

#### *6-Methoxy-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin (VI)*

Aus 2 g des oben dargestellten *Benzoylederivats*, gelöst in 50 ccm Toluol, werden durch Cyclisierung mit 12 ccm  $POCl_3$  1 g *6-Methoxy-9-phenyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin* als Öl erhalten.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 208–210°; blaßgelbe Kristalle.

$C_{24}H_{21}NO \cdot HCl$  (375.5) Ber. C 76.68 H 5.90 N 3.72 Gef. C 77.02 H 5.68 N 4.00

$\lambda_{\max}$  285, 340 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.13, 4.02).

Dehydrierung des *Tetrahydro-phenanthridins* mit Palladium-Tierkohle ergibt das *6-Methoxy-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin (VI)*.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol) 212–214°; gelbe Nadeln.

$C_{24}H_{17}NO \cdot HCl$  (371.5) Ber. C 77.57 H 4.88 N 3.76 Gef. C 77.62 H 4.80 N 3.98

#### *6.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin*

*1-[m-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin*: Aus  $\alpha$ -Tetralon und *m*-Brom-toluol und Dehydratisierung wie bei I. Sdp.<sub>6–8</sub> 166–168°.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.60 H 7.45

*2-Nitro-1-[m-tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin*: Aus 40 g des *Olefins* wie bei II. Ausb. 15 g. Sdp.<sub>1–2</sub> 170–175°.

$C_{17}H_{15}NO_2$  (265.3) Ber. C 76.98 H 5.66 Gef. C 78.01 H 6.00

Durch Reduktion von 10 g des *Nitroolefins* mit  $LiAlH_4$  werden 6 g *2-Amino-1-[m-tolyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* erhalten.

*Acetylderivat*, Schmp. (aus Benzol/Petroläther) 162–163°, blaßgelbe Blättchen.

$C_{19}H_{21}NO$  (279.4) Ber. C 81.68 H 7.59 Gef. C 81.52 H 7.38

*Benzoylederivat*, Schmp. (aus Benzol/Petroläther) 144°.

$C_{24}H_{23}NO$  (341.4) Ber. C 84.41 H 6.80 Gef. C 84.54 H 7.08

*6.9-Dimethyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin*: Aus 2.8 g des *Acetylderivats*, gelöst in 70 ccm Toluol, durch Cyclisierung mit 12 ccm  $POCl_3$ , Ausb. 0.8 g als Öl.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 246–248°; blaßgelbe Kristalle.

$C_{19}H_{19}N \cdot HCl$  (297.5) Ber. C 76.60 H 6.78 Gef. C 76.42 H 7.07

$\lambda_{\max}$  275, 290, 360 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.87, 3.91, 2.54).

Durch Dehydrierung der freien Base erhält man das *6.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin*.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 280—282°; gelbe, glänzende Kristalle.

$C_{19}H_{15}N \cdot HCl$  (293.5) Ber. C 77.75 H 5.49 Gef. C 77.46 H 5.85

#### 6-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin

Aus 2.5 g des oben dargestellten *Benzoylderivats*, gelöst in 70 ccm Toluol, werden durch Cyclisierung mit 10 ccm  $POCl_3$  1.1 g 6-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin als gelbgefärbte Substanz erhalten. Schmp. 165—166°.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 256—258°; blaßgelbe Kristalle.

$C_{24}H_{21}N \cdot HCl$  (359.9) Ber. C 80.07 H 6.17 Gef. C 79.98 H 5.85

$\lambda_{max}$  295 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.07).

Durch Dehydrierung der freien Base erhält man das 6-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 248—250°; glänzende, orangefarbene Nadeln.

$C_{24}H_{17}N \cdot HCl$  (355.9) Ber. C 81.02 H 5.08 Gef. C 80.85 H 5.37

#### 7.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin

1-[*p*-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin: Aus  $\alpha$ -Tetralon und *p*-Brom-toluol. Sdp.<sub>6-8</sub> 176—178°.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.88 H 7.12

2-Nitro-1-[*p*-tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin: Aus 40 g des *Olefins* durch Addition von  $N_2O_3$ . Ausb. 13 g. Sdp.<sub>1-2</sub> 165—168°.

$C_{17}H_{15}NO_2$  (265.3) Ber. C 76.98 H 5.66 Gef. C 77.45 H 5.60

Reduktion von 10 g des *Nitroolefins* mit  $LiAlH_4$  ergibt 6 g 2-Amino-1-[*p*-tolyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

*Acetylderivat*, Schmp. (aus Benzol/Petroläther) 160—162°; farblose Blättchen.

$C_{19}H_{21}NO$  (279.4) Ber. C 81.68 H 7.59 Gef. C 82.00 H 7.68

*Benzoylderivat*, Schmp. (aus Benzol/Petroläther) 193—195°; farblose Kristalle.

$C_{24}H_{23}NO$  (341.4) Ber. C 84.41 H 6.80 Gef. C 84.67 H 6.88

Durch Cyclisierung von 3 g des *Acetylderivats* werden 0.6 g 7.9-Dimethyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin als viskoses Öl erhalten.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 248—250°; glänzende, bräunliche Kristalle.

$C_{19}H_{19}N \cdot HCl$  (297.5) Ber. C 76.60 H 6.78 Gef. C 76.32 H 7.04

$\lambda_{max}$  280 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.87).

Die freie Base liefert durch Dehydrierung 7.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin.

*Hydrochlorid*, Schmp. 292—294°.

$C_{19}H_{15}N \cdot HCl$  (293.5) Ber. C 77.75 H 5.49 Gef. C 77.56 H 5.25

*Pikrat*<sup>5)</sup>, Schmp. (aus Äthanol) 252—254°.

#### 7-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin

7-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin: Aus 3 g des oben dargestellten *Benzoylderivats*. Ausb. 1.3 g. Schmp. (aus Methanol) 164—165°.

$C_{24}H_{21}N$  (323.4) Ber. C 89.13 H 6.53 Gef. C 89.45 H 6.78

$\lambda_{max}$  255, 300 m $\mu$  (Inflexionen) (log  $\epsilon$  3.97, 3.31).

*Hydrochlorid*, Schmp. 236—238°.

$C_{24}H_{21}N \cdot HCl$  (359.9) Ber. C 80.07 H 6.17 Gef. C 79.78 H 6.37

*7-Methyl-9-phenyl-3.4-benzo-phenanthridin*: Schmp. (aus Methanol) 182—183°.

$C_{24}H_{17}N$  (319.4) Ber. C 90.22 H 5.35 Gef. C 90.48 H 5.60

*9-Methyl-3.4-benzo-phenanthridin*

*2-Nitro-1-phenyl-3.4-dihydro-naphthalin*: Aus 40 g *1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthalin*<sup>10)</sup> durch Addition von  $N_2O_3$ . Ausb. 9 g. Schmp. (aus Äther) 108°.

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.45 H 5.21 Gef. C 76.56 H 5.50

Durch Reduktion von 7 g des *Nitroolefins* werden 4 g *2-Amino-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* erhalten.

*Acetylderivat*, Schmp. (aus Benzol) 194—195°.

$C_{18}H_{19}NO$  (265.4) Ber. C 81.47 H 7.23 Gef. C 81.27 H 6.93

Cyclisierung von 3 g des *Acetylderivats* ergibt 0.5 g *9-Methyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin* als Öl.

*Hydrochlorid*, Schmp. 228—230°.

$C_{18}H_{17}N \cdot HCl$  (283.5) Ber. C 76.28 H 6.41 Gef. C 75.94 H 6.20

$\lambda_{max}$  280 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.98).

*9-Methyl-3.4-benzo-phenanthridin*: Schmp. (aus Petroläther) 104—106°, farblose Kristalle.

$C_{18}H_{13}N$  (243.2) Ber. C 88.86 H 5.35 Gef. C 88.58 H 5.18

*Hydrochlorid*, Schmp. 282—283°.

$C_{18}H_{13}N \cdot HCl$  (279.5) Ber. C 77.32 H 5.08 Gef. C 77.46 H 5.34

*Pikrat*, Schmp. (aus Äthanol) 238—240°.

$C_{18}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (472.3) Ber. C 61.04 H 3.41 Gef. C 61.29 H 3.70

*5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin*

*1-[o-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin*<sup>5)</sup>: Zu einer Lösung von *o-Tolyl-lithium* (aus 30 ccm *o*-Brom-toluol und 3 g Lithium) in 150 ccm Äther werden unter Rühren 25 ccm  *$\alpha$ -Tetralon* in 100 ccm Äther gegeben. Nach 19stdg. gelindem Kochen unter Rückfluß wird das Gemisch, unter Zugabe von Eis, mit 4 n  $H_2SO_4$  zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Dehydratisierung mit 40 ccm 50-proz. Schwefelsäure (4—5 Stdn. bei 100°) ergibt 13 g *1-[o-Tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin* als schwach gelbes Öl. Sdp.<sub>6-8</sub> 166—172°.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.86 H 7.28

*2-Nitro-1-[o-tolyl]-3.4-dihydro-naphthalin*: Aus 40 g des *Olefins* durch Addition von  $N_2O_3$ . Ausb. 12 g. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>1-2</sub> 166—170°.

$C_{17}H_{15}NO_2$  (265.3) Ber. C 76.98 H 5.66 Gef. C 75.78 H 6.00

Durch Reduktion von 8 g des *Nitroolefins* mit  $LiAlH_4$  wurden 4 g *2-Amino-1-[o-tolyl]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* als rotes, viskoses Öl erhalten und dieses über das Acetylderivat zum *5.9-Dimethyl-3.4-benzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin* cyclisiert.

*Hydrojodid*, Schmp. (aus Äthanol) 267—270°.

$C_{19}H_{19}N \cdot HJ \cdot H_2O$  (407.4) Ber. C 56.02 H 5.40 Gef. C 56.30 H 5.67

$\lambda_{max}$  280 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.69).

<sup>10)</sup> R. WEISS und K. WOLDICH, Mh. Chem. 46, 453 [1925].

Die über das Hydrojodid gereinigte *freie Base* schmilzt bei 146–149° (aus wäßr. Methanol).

$C_{19}H_{19}N$  (261.4) Ber. C 87.30 H 7.35 Gef. C 87.65 H 6.98

*5.9-Dimethyl-3.4-benzo-phenanthridin*: 0.8 g rohes *Tetrahydro-phenanthridin* werden in Benzol über eine  $Al_2O_3$ -Säule filtriert, und das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl (0.32 g) wird dehydriert.

*Hydrochlorid*, Zers.-P. (aus Äthanol/Äther) 260–261°; orangefarbene, rhombische Kristalle.

$C_{19}H_{15}N \cdot HCl$  (293.5) Ber. C 77.75 H 5.49 Gef. C 77.50 H 5.35

*Pikrat*, Schmp. (aus Äthanol) 182–184°.

$C_{19}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (486.4) Ber. C 61.73 H 3.74 Gef. C 61.75 H 4.00

*Hydrojodid*, Schmp. (aus Äthanol) 212–215°; gelbe Kristalle.

Die aus dem Hydrochlorid freigesetzte *Base* läßt sich nur sehr schwer kristallisiert erhalten. Schmp. (aus Petroläther) 118–121°; farblose Kristalle.

$C_{19}H_{15}N$  (257.3) Ber. C 88.69 H 5.87 Gef. C 89.02 H 6.08

#### *9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridin*

Aus  *$\alpha$ -Tetralon* wird durch Grignard-Reaktion und anschließende Dehydratisierung mit 50-proz. Schwefelsäure *3.4-Dihydro-binaphthyl-(1.1')*<sup>11)</sup> gewonnen. Sdp.<sub>1</sub> 210–215°; Schmp. (aus Petroläther) 117–118°. Dieses wird, wie mehrfach beschrieben, über Nitro-olefin, Amin und Acetylderivat in das *9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-1.2.4a.10a-tetrahydro-phenanthridin* übergeführt. Aus 4 g Acetylderivat erhält man 0.15 g des Tetrahydro-phenanthridins als viskoses Öl.

*Hydrochlorid*, Schmp. (aus Äthanol/Äther) 258–260°; blaßgelbe Nadeln.

$C_{22}H_{19}N \cdot HCl \cdot H_2O$  (351.5) Ber. C 75.19 H 6.32 Gef. C 75.10 H 6.18

*9-Methyl-3.4;5.6-dibenzo-phenanthridin*: 0.32 g rohes *Tetrahydro-phenanthridin* werden in Benzol über eine  $Al_2O_3$ -Säule filtriert und das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl (0.22 g) wird dehydriert. Schmp. (aus Äther) 195–197°; blaßgelbe Nadeln.

$C_{22}H_{15}N$  (293.4) Ber. C 90.07 H 5.15 Gef. C 90.10 H 5.40

<sup>11)</sup> L. E. MILLER und D. J. MANN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 45 [1951].