

Heinz Dannenberg und Hans-Horst Keller

Dehydrierung von Steroiden, XIV¹⁾

C- und O-Methylierung von Phenanthrenhydrochinon durch quartäre Methylgruppen von Hydronaphthalinen bei deren Dehydrierung mit Phenanthrenchinon

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 27. Juni 1966)

Hydronaphthaline mit geminalen Methylgruppen (1.1-Dimethyl- und 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin) oder mit angularer Methylgruppe (4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydronaphthalin) werden bei der Dehydrierung mit Phenanthrenchinon-(9.10) in siedendem Phenetol unter Wanderung oder Abspaltung einer quartären Methylgruppe aromatisiert. Die dabei als CH₃-Kation abgespaltene Methylgruppe wird auf das bei der Dehydrierung primär entstehende Phenanthrenhydrochinon-Anion unter C- und O-Methylierung übertragen (bei 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin ca. 20% C- und ca. 80% O-Methylierung, bezogen auf gebildetes Abspaltungsprodukt 1-Methyl-naphthalin). Dieselben Methylierungsprodukte entstehen auch, wenn Phenanthrenhydrochinon unter schwach basischen Bedingungen mit Methyljodid umgesetzt wird.

In früheren Untersuchungen²⁾ war gezeigt worden, daß bei der Dehydrierung von Steroiden mit Phenanthrenchinon-(9.10) (1) die dabei abgespaltene 10-ständige angular Methylgruppe des Steroids auf eine sich vom Chinon ableitende Verbindung übertragen wird, denn nach reduzierender Acetylierung des Reaktionsansatzes war 9-Acetoxy-10-methyl-phenanthren (5) isoliert worden. Als Primärprodukt war das Ketol 4 angenommen worden, das durch C-Methylierung des durch Übertragung eines Hydrid-Ions auf 1 hervorgegangenen Phenanthrenhydrochinon-Anions (mesomere Grenzform 2b) entstanden sein sollte. Wir können nun bei entsprechenden Dehydrierungen von Hydronaphthalinen mit geminalen oder angularen Methylgruppen zeigen, daß dieser ionische Mechanismus zutrifft, daß aber nicht nur eine C-Methylierung des Phenanthrenhydrochinon-Anions erfolgt, sondern, wie auf Grund der mesomeren Grenzformen 2a und 2b zu erwarten, auch eine O-Methylierung stattfindet. Über die Isolierung des Ketols 4 aus entsprechenden Ansätzen hatten wir bereits kurz berichtet³⁾.

Sowohl Hydronaphthaline mit geminalen Methylgruppen, 1.1-Dimethyl-⁴⁾ und 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin (s. u.), als auch solche mit einer angularen

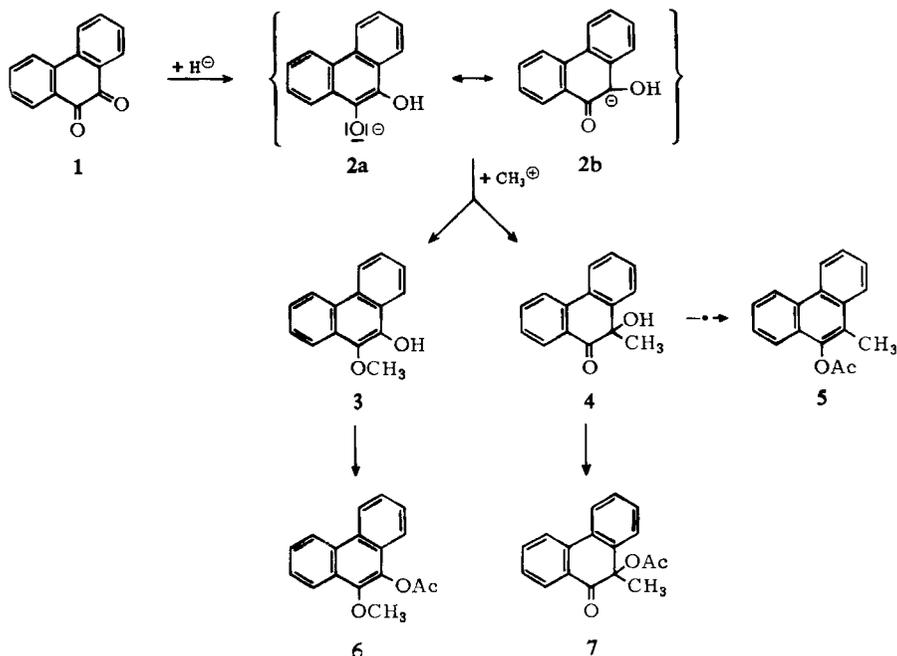
¹⁾ XIII. Mitteil.: H. Dannenberg und K. F. Hebenbrock, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ H. Dannenberg und H.-G. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 675, 109 (1964).

³⁾ H. Dannenberg und H.-H. Keller, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1853.

⁴⁾ E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead und G. Lowe, J. chem. Soc. [London] 1960, 3133.

Methylgruppe, 4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-naphthalin (**12**; s. u.), werden beim Erhitzen mit Phenanthrenchinon (**1**) in siedendem Phenetol bzw. Anisol (unter Ausschluß von direktem Tageslicht) aromatisiert. Dabei erfolgt z. Tl. Wanderung (*Wagner-Meerwein-Umlagerung*)⁴⁾, z. Tl. Eliminierung einer quartären Methylgruppe. Als Aromatisierungsprodukte der angegebenen Kohlenwasserstoffe erhält man der Reihe



nach: 1-Methyl- und 1.2-Dimethyl-naphthalin; 1.2-Dimethyl-naphthalin; 5-Methyl-tetralin, 1-Methyl-naphthalin und Naphthalin. Das Ausbeuteverhältnis von Umlagerungs- zu Eliminierungsprodukten hängt dabei sehr stark ab von der Wasserstoffionen-Konzentration des Mediums und von der Anfangskonzentration der Reaktionspartner. In saurem Medium bilden sich ausschließlich oder bevorzugt die Umlagerungsprodukte, in neutralem Medium Umlagerungs- und Eliminierungsprodukte, in basischem Medium ausschließlich oder bevorzugt die Eliminierungsprodukte (vgl. auch l. c. ²⁾). Bei hohen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner dominiert die Umlagerung, bei niedrigen Anfangskonzentrationen die Eliminierung⁵⁾.

Nach reduzierender Acetylierung eines Dehydrierungsansatzes von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin mit **1** (Molverhältnis 1:1.1, siedendes Phenetol; 24 Stdn.) läßt sich 9-Acetoxy-10-methyl-phenanthren (**5**) isolieren. Die Ausbeute beträgt dabei 11%, bezogen auf gebildetes Abspaltungsprodukt 1-Methyl-naphthalin (gaschromatographisch bestimmte Ausbeute an 1-Methyl-naphthalin 14.5%, an 1.2-Dimethyl-naphthalin 22.5%). Berücksichtigt man, daß bei der reduzierenden Acetylierung des

⁵⁾ H.-H. Keller, Dissertat., Univ. München 1966; H. Dannenberg und H.-H. Keller, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

reinen Ketols **4** (s. u.), welches als solches unter den Bedingungen der Dehydrierung stabil ist, **5** in einer Ausbeute von nur ca. 50% entsteht, so ergibt sich aus diesem Versuch für die C-Methylierung eine Ausbeute von ca. 22%. 9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9,10-dihydro-phenanthren (**4**) ist dabei das Primärprodukt; dieses läßt sich aus analogen Dehydrierungsansätzen sowohl von 1.1-Dimethyl- als auch von 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin isolieren, wenn man *ohne* reduzierende Acetylierung aufarbeitet. Die Ausbeute beträgt dabei im ersteren Falle 18.5%, bezogen auf gebildetes 1-Methyl-naphthalin, im zweiten Falle 9.5%, bezogen auf gebildetes 1.2-Dimethyl-naphthalin.

Wenn das Keton **4**⁶⁾ durch C-Alkylierung des Phenanthrenhydrochinon-Anions entsteht, sollte man, den mesomeren Grenzformen **2a** und **2b** entsprechend, daneben die gleichzeitige Bildung des O-Methylierungsprodukts 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (**3**) erwarten. Tatsächlich läßt sich in einem Dehydrierungsansatz von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin, wenn die Reaktion bereits nach 12 Std. abgebrochen und das Reaktionsgemisch anschließend acetyliert wird, das O-Methylierungsprodukt **3**⁷⁾ als Acetat **6** neben dem Ketolacetat **7** nachweisen, womit in einem Ansatz der Nachweis für die O- und C-Methylierung geführt ist.

Alle Versuche, **3** in 24-Stdn.-Dehydrierungsansätzen direkt nachzuweisen, verliefen negativ. Der Grund dafür ist die Unbeständigkeit von **3**⁸⁾ unter den Versuchsbedingungen. Wie Blindversuche mit synthetischem **3** (s. u.) zeigten, zersetzt es sich in siedendem Phenetol zu Phenanthrenchinon und nicht identifizierten Produkten. Die Zersetzung ist nach 24 Std. praktisch vollständig. Modellansätze, denen eine bestimmte Menge an **3** zugesetzt worden war, zeigten, daß **3** als Acetat **6** nachgewiesen werden kann, wenn die Reaktion nach 12 Std. abgebrochen und anschließend acetyliert wird.

Die durch spektroskopische Methoden bestimmte Ausbeute an **6** von ca. 4% (bezogen auf gebildetes 1-Methyl-naphthalin) kann infolge der Unbeständigkeit von **3** unter den Bedingungen der Dehydrierungsreaktion nicht als Maß für die O-Methylierung dienen.

In einem entsprechenden Kontrollansatz, dem eine bekannte Menge an synthetischem **3** zugesetzt worden war, ließ sich **6** nur zu 5% (bezogen auf *zugesetztes* **3**) wiederfinden. Wird dies berücksichtigt, so sind im Dehydrierungsansatz ca. 80% O-Methylierungsprodukt **3** gebildet worden.

Als Beispiel eines Hydronaphthalins mit einer angularen Methylgruppe wurde noch das Verhalten von 4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-naphthalin (**12**) untersucht. Auch in diesem Falle (Dehydrierung in Anisol, 3 Äquivalente **1**, 1 Stde.) lassen sich nach Acetylierung des Reaktionsgemisches die Acetate **7** (10%, bezogen auf gebildetes Naphthalin) und **6** der C- bzw. O-Methylierungsprodukte **4** und **3** nachweisen.

⁶⁾ Verbindungen dieses Typs bilden sich bei der UV-Bestrahlung von Phenanthrenchinon in Toluol oder substituierten Methylbenzolen: ^{6a)} G. Pfundt, Dissertat., Univ. Göttingen, 1962; ^{6b)} M. B. Rubin und P. Zwickowits, J. org. Chemistry **29**, 2362 (1964).

⁷⁾ Phenanthrenhydrochinon-monoäther entstehen auch als Photoadditionsprodukte von Phenanthrenchinon und Äthern (Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol): M. B. Rubin, J. org. Chemistry **28**, 1949 (1963).

⁸⁾ 9-Substituierte Phenanthrol-(10)-Verbindungen werden sehr leicht dehydriert, E. Müller, K. Schun und K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. **627**, 132 (1959); siehe auch l. c. ⁷⁾.

Eine Bilanz bezüglich der abgespaltenen Methylgruppe läßt sich nur aus den Ansätzen mit 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin ziehen. Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich (unter Berücksichtigung des Verhaltens der Methylierungsprodukte **4** und **3** in Modellversuchen): ca. 20% *C*-Methylierung (22% als **5** bzw. 18.5% als **4**) und ca. 80% *O*-Methylierung (ca. 80% als **6**), bezogen auf gebildetes Eliminierungsprodukt 1-Methyl-naphthalin. Obwohl diese Bilanz mit einer Reihe von Unsicherheitsfaktoren behaftet ist (vor allem die Ausbeute an *O*-Methylierungsprodukt), lassen die Ergebnisse aber doch den Schluß zu, daß die abgespaltene Methylgruppe zum größten Teil auf das Phenanthrenhydrochinon übertragen wird und ein anderer quantitativ bedeutender Reaktionsweg bei der Dehydrierung von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin mit **1** in dem Lösungsmittel Phenetol nicht existiert.

Wenn der für die Übertragung von geminalen und angularen Methylgruppen von Hydronaphthalinen bei der Dehydrierung mit **1** angegebene Reaktionsmechanismus zutrifft, sollte eine *C*- und *O*-Methylierung des Phenanthrenhydrochinon-Anions auch bei seiner Behandlung mit Methylierungsmitteln wie Methyljodid erfolgen. Dies ist der Fall. Wird Phenanthrenhydrochinon unter schwach basischen Bedingungen mit Methyljodid umgesetzt (K_2CO_3 , Äthanol, 50°) und das Reaktionsgemisch anschließend acetyliert, so lassen sich die *C*- und *O*-Methylierungsprodukte **4** und **3** als Acetate **7** und **6** isolieren (neben Phenanthrenhydrochinon-dimethyläther und -diacetat). Das Verhältnis von *C*- zu *O*-Methylierung beträgt ca. 1 : 15. Man findet also wie bei der Dehydrierungsreaktion ein Überwiegen der *O*-Methylierung, obwohl die Reaktionsbedingungen sehr verschieden sind. Man kann aus dieser Übereinstimmung für die Dehydrierungsreaktion den Schluß ziehen, daß die dort gefundene *C*- und *O*-Methylierung nicht auf einen speziellen Mechanismus zurückzuführen ist, sondern sich aus dem Verhalten von Phenanthrenhydrochinon in basischem Medium gegenüber elektrophilen Alkylierungsmitteln ergibt. Daraus folgt aber: die quartären Methylgruppen werden bei der Dehydrierung als CH_3 -Kation eliminiert und übertragen, entsprechend dem ionischen Zweistufen-Mechanismus der Dehydrierung mit Chinonen (unter Ausschluß von Licht)⁹⁾.

Die Bildung von *C*- und *O*-Alkylierungsprodukten nebeneinander ist bei der Alkylierung von Phenanthrenhydrochinon selbst noch nicht beschrieben worden, wohl aber bei seinem Mono-dioxanyläther und Mono-benzoessäureester. Bei der Umsetzung mit *p*-Methyl-benzylchlorid entstehen im ersten Falle die *C*- und *O*-Alkylierungsprodukte im Verhältnis 13 : 70; es überwiegt also auch hier die *O*-Alkylierung^{6b)}. Cyclohexanol-(2)-on-(1), ein gesättigtes α -KetoI, liefert dagegen bei der Alkylierung mit Allyl- bzw. Benzylchlorid unter schwach basischen Bedingungen ausschließlich die *C*-Alkylierungsprodukte 2-Allyl- bzw. 2-Benzyl-2-hydroxy-cyclohexanon-(1)¹⁰⁾.

Synthese der Hydronaphthaline und der Methylierungsprodukte

Versuche über die Dehydrierung von 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin sind von *Linstead* und Mitarbb.¹¹⁾ mitgeteilt worden ohne Angaben über die Synthese die-

⁹⁾ *V. Franzen* und *H. Krauch*, *Chemiker-Ztg.* **80**, 67 (1956); *L. M. Jackman*, *Advances Organ. Chemistry* **2**, 329 (1960).

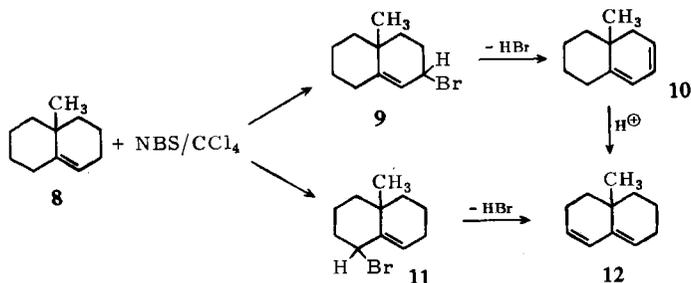
¹⁰⁾ *J. Colonge* und *P. Brison*, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 175.

¹¹⁾ *R. P. Linstead*, *E. A. Braude*, *L. M. Jackman* und *A. N. Beames*, *Chem. and Ind.* **1954**, 1174.

ser Verbindung. Sie ist leicht erhältlich durch Bromierung von 1.1.2-Trimethyl-tetralin¹²⁾ mit *N*-Brom-succinimid und anschließende Abspaltung von HBr durch Erhitzen mit festem Natriumhydroxid (vgl. die Darstellung von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin⁴⁾).

4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-naphthalin (**12**) ist durch Pyrolyse von 2-Hydroxy-4a-methyl-2.3.4.4a.5.6.7.8-octahydro-naphthalin dargestellt worden¹³⁾. Dabei entsteht daneben auch das sehr labile homocyclische Dien **10**, das durch Spuren von Säuren oder durch Erwärmen in **12** übergeht. Bei geeigneter Aufarbeitung ist **12** das einzige Reaktionsprodukt.

Dieser Sachverhalt begünstigt eine unabhängige Synthese von **12**, ausgehend von dem leichter zugänglichen 4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6.7.8-octahydro-naphthalin (**8**)¹⁴⁾: die Bromierung von **8** mit *N*-Brom-succinimid liefert (nach Aussage des NMR-Spektrums) ein Gemisch, das aus ca. 60% **9** und ca. 10% **11** besteht. Die sehr labilen Allylbromide **9** und **11** liefern nach HBr-Abspaltung mit Kollidin ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zu ca. 50% das Dien **12** enthält (neben Ausgangsmaterial **8** und geringen Mengen von zwei Beiprodukten).



Da die chromatographische Reindarstellung von **12** Schwierigkeiten bereitet, wurden solche Gemische von 50% Diengehalt (**12**) direkt in die Dehydrierungsversuche eingesetzt. Der Restgehalt an **8** stört hierbei nicht, da dieses unter den Bedingungen der Reaktion nicht oder nur äußerst langsam dehydriert wird. Das Dien **12** zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß innerhalb von 4 Tagen vollständig zu unbekanntem Produkten; bei 4° nimmt der Diengehalt in 12 Tagen um 5–10% ab.

Das bisher unbekannte 9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren (**4**) entsteht neben viel *trans*-9.10-Dihydroxy-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-phenanthren bei der Umsetzung von **1** mit Methylmagnesiumjodid (Molverhältnis 1 : 0.5) in Tetrahydrofuran¹⁵⁾; es läßt sich unzersetzt an Aluminiumoxid und Kieselgel chromatographieren und ist auf Dünnschichtchromatogramm im UV-Licht bei 365 m μ auf Grund seiner intensiv blaugrauen Fluoreszenz noch in sehr kleinen Mengen erkennbar. In siedendem Acetanhydrid/Natriumacetat geht es glatt in sein Acetat **7** über; dieses

¹²⁾ D. Price, D. Davidson und M. T. Bogert, J. org. Chemistry 2, 540 (1938).

¹³⁾ W. Huber, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 725 (1938).

¹⁴⁾ J. W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 40, 1 (1957).

¹⁵⁾ Auf ähnlichem Wege erhielten auch Rubin und Mitarb. (l. c.^{6b)} mit anderen Grignard-Verbindungen Ketole des Typs 4.

läßt sich unzersetzt an Kieselgel chromatographieren und unzersetzt bei 215° gaschromatographieren; im Dünnschichtchromatogramm zeigt es bei 365 m μ Fluoreszenzlöschung, aber nicht die charakteristische Fluoreszenz von 4. Die reduzierende Acetylierung von 4 liefert in einer Ausbeute von 50% 9-Acetoxy-10-methyl-phenanthren (5)¹⁶⁾.

Das leicht zersetzliche 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (3) wurde nicht nach der von Goldschmidt¹⁷⁾ angegebenen Methode, sondern besser nach dem für die Darstellung der analogen Äthoxyverbindung angegebenen Verfahren¹⁸⁾ durch Einleiten von SO₂ in eine siedende Suspension von 1 in wäßrigem Methanol hergestellt¹⁹⁾; durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Natriumacetat läßt sich 3 in sein Acetat 6 umwandeln. Im Gegensatz zu 3⁸⁾ ist 6 unbegrenzt haltbar und zersetzt sich weder bei der Säulenchromatographie an Kieselgel noch bei der Gaschromatographie (215°). Zur Identifizierung von 6 eignet sich besonders sein charakteristisches NMR-Spektrum.

Für die Aufnahme der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren danken wir Frau I. Bürger, Fräulein Ch. Poppe, Fräulein E. Seifert, Fräulein G. Schild und Fräulein I. Köhler. Für Diskussionen haben wir Herrn Dr. J. Sonnenbichler (NMR-Spektren) und Herrn Dr. W. Schäfer (Massenspektren) zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 2 gemessen, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 21, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 Gerät, Tetramethylsilan als innerer Standard. Zahlen in Klammern hinter den ppm-Angaben bedeuten relative Intensitäten, *J* = Kopplungskonstante in Hertz. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer CH 4 gemessen.

Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von I. Beetz, vorm. A. Schoeller, Kronach/Ofr., und von Dr. E. Wünsch, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München. Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunkt-Mikroskop der Firma E. Leitz, Wetzlar, bestimmt und sind unkorrigiert.

Säulenchromatographien wurden durchgeführt an Aluminiumoxid der Firma M. Woelm, Eschwege, in den Aktivitätsstufen I–V der Brockmannschen Skala, sowie an Kieselgel (0.05–0.2 mm) der Firma E. Merck, Darmstadt. Chromatographie-Fractionen wurden auf ihre Zusammensetzung, isolierte Substanzen auf ihre Einheitlichkeit geprüft mittels Dünnschichtchromatographie an 0.25-mm-Schichten von „Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl“ (Merck). Alle beschriebenen Substanzen sind hierbei erkennbar im UV-Licht bei 254 m μ (Fluoreszenzlöschung). Präparative Dünnschichtchromatographien wurden an 0.5 mm dicken Schichten desselben Materials ausgeführt (20 × 20-cm-Platten). Dabei wurde in manchen Fällen die Methode der Mehrfachentwicklung nach Halpaap²⁰⁾ angewandt. Alle R_F-Werte wurden bei Kammerübersättigung erhalten.

¹⁶⁾ Identisch mit einem Präparat, das dargestellt worden war nach dem Verfahren von J. W. Cook, J. Jack, J. D. London, G. L. Buchanan und J. MacMillan, J. chem. Soc. [London] 1951, 1397.

¹⁷⁾ S. Goldschmidt und W. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3197 (1922).

¹⁸⁾ E. Fourneau und J. Matti, Bull. Soc. chim. France 9, 633 (1942)

¹⁹⁾ 3 ist auch von M. B. Rubin und Mitarb. (l. c.^{6b)}) aus dem Phenanthrenhydrochinonmono-dioxanyläther durch Umsetzen mit Methyljodid und K₂CO₃ in siedendem Aceton dargestellt worden (Ausb. 63%).

²⁰⁾ H. Halpaap, Chemie-Ing.-Techn. 35, 488 (1963).

C- und O-Methylierung von Phenanthrenhydrochinon

Dehydrierung von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin und Isolierung von 9-Acetoxy-10-methyl-phenanthren (5): 1.528 g (0.32 Mol/l) *1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin* wurden mit 2.270 g (1.1 Äquivv.) *Phenanthrenchinon (1)* in 30 ccm Phenetol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; danach wurde nach Zusatz von 10 ccm *Acetanhydrid*, 1 g Na-Acetat und 3 g *Zinkstaub* noch 1 Stde. gekocht. Die erkaltete, filtrierte Reaktionslösung wurde bei 70–80° i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, erneut filtriert und diese Lösung dann an 100 g Al₂O₃ (sauer, Akt. II) chromatographiert (45/1.9-cm-Säule). Mit Benzol wurden eluiert:

a) 1.10 g KW-Gemisch + restliches Phenetol. Darin waren nach Gaschromatographie 765 mg Gesamt-KW enthalten (50% Ausb., bez. auf Ausgangsmaterial); hiervon 29% = 221 mg *1-Methyl-naphthalin* (neben 45% *1.2-Dimethyl-naphthalin* und 26% Ausgangsmaterial).

b) 632 mg eines Gemisches, welches neben unbekanntem Produkten die Verbindung **5** enthielt.

c) 420 mg einer Fraktion, welche vorwiegend aus *9.10-Diacetoxy-phenanthren* bestand.

Durch Rechromatographie der Frakt. b) an 40 g Al₂O₃ (sauer, Akt. II) (eluiert mit Benzin/Benzol 70:30) erhielt man **5** in farblosen Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 146–147°; Ausb. 42 mg (11%, bez. auf *1-Methyl-naphthalin*). Berücksichtigt man einen Verlust von 50% rel. bei der reduzierenden Acetylierung (s. u.), so ist die Ausbeute an **5** ca. 22%.

Reduzierende Acetylierung von 9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren (4): 91 mg (0.407 mMol) *Ketol 4* (s. u.) wurden mit einer Mischung von 1 g *Zinkstaub*, 0.5 g Na-Acetat, 10 ccm *Acetanhydrid* und 15 ccm Phenetol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt; nach Abkühlen wurde filtriert, der Rückstand mit Äthanol gewaschen, das Filtrat bei 70–80° i. Vak. eingedampft, der Rückstand in heißem Benzol aufgenommen, erneut filtriert, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft, und der ölige Rückstand mit 2 ccm Cyclohexan übergossen: 51 mg (50%) *9-Acetoxy-10-methyl-phenanthren (5)*; nach Umlösen aus Cyclohexan 17 mg farblose Nadeln, Schmp. 147–148°. IR-Spektrum identisch mit dem der authent. Verbindung.

Dehydrierung von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin und Isolierung von 9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren (4): 1.492 g (0.315 Mol/l) *1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin* wurden mit 2.160 g (1.1 Äquivv.) **1** in 30 ccm Phenetol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde von schwerlöslichen Produkten abfiltriert und bei 70° i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in wenig Benzol wurde nach Filtration von neu ausgefallenem **1** an 100 g Al₂O₃ (sauer, Akt. I) chromatographiert (45/1.9-cm-Säule). Es wurden eluiert:

mit Benzol: das Gesamt-KW-Gemisch + restliches Phenetol (Frakt. a))

mit Essigester: geringe Mengen unbekannter Produkte mittlerer Polarität (Frakt. b) – verworfen)

mit Essigester/Methanol (90:10): *Ketol 4* + Phenanthrenchinon (**1**) + Beiprodukte (Frakt. c)).

Rechromatographie der Frakt. a) an 50 g Al₂O₃ (neutral, Akt. I) mit Benzin lieferte 578 mg Gesamt-KW (schwach gelbes Öl, 39% Ausb., bez. auf Ausgangsmaterial); darin waren nach Gaschromatographie 18.5% = 103 mg *1-Methyl-naphthalin* enthalten.

Frakt. c) wurde an 30 g Al₂O₃ (sauer, Akt. I) mit Benzol/CCl₄ (1:1) rechromatographiert; bei der Auftrennung des dabei erhaltenen Gemisches (400 mg **1** + **4**) durch präparative Dünnschichtchromatographie (zweifach entwickelt mit Benzol/Essigester (95:5)) wurde das

Ketol 4 in reiner Form erhalten: farblose Nadeln aus $\text{CCl}_4/\text{Benzin}$, Schmp. $82-83^\circ$; Misch-Schmp. mit authent. Material $82-83^\circ$; IR-Spektrum identisch mit demjenigen des synthet. Vergleichsmaterials. Ausb. 31 mg (18.5%, bez. auf gebildetes 1-Methyl-naphthalin).

Dehydrierung von 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin und Isolierung von 4: 1.473 g (0.465 Mol/l) 1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin wurden mit 1.960 g (1.1 Äquivv.) **1** in 20 ccm Phenetol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie vorstehend. Bei der anschließenden Chromatographie an 100 g Al_2O_3 (sauer, Akt. I) eluierte Benzol 895 mg Gesamt-KW + restliches Phenetol; darin waren nach Gaschromatographie ca. 440 mg Gesamt-KW enthalten (30% Ausb., bez. auf Ausgangsmat.), hiervon 25% = 110 mg 1.2-Dimethyl-naphthalin. Mit Chloroform/Methanol (90:10) wurde eine Fraktion erhalten, welche das *Ketol 4* enthielt. Weitere Anreicherung durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt. III) mit Benzol und durch präparative DC analog obigem Versuch lieferte 15 mg reines *Ketol 4*, Schmp. $83-83.5^\circ$ (nach IR-Spektrum identisch mit authent. Material); Ausb. 15 mg (9.5%, bez. auf gebildetes 1.2-Dimethyl-naphthalin).

Nachweis von 9-Methoxy-10-acetoxy-phenanthren (6) bei der Dehydrierung von 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin: 5.00 g (31.6 mMol) 1.1-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin wurden mit 7.25 g (1.1 Äquivv.) **1** in 200 ccm Phenetol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Zusatz von 100 ccm Acetanhydrid und 10 g Na-Acetat wurde noch 1 Stde. gekocht, dann abgekühlt und filtriert. Die Ausb. an Gesamt-KW betrug nach Gaschromatographie 60%; hiervon waren 362 mg = 2.55 mMol (12%) 1-Methyl-naphthalin. Nach Aufarbeitung wurde an 400 g Kieselgel (40/4-cm-Säule) mit Benzol chromatographiert. Durch Rechromatographie der Fraktionen mittlerer Polarität (Dünnschichtchromatographie mit Benzol: R_F 0.3) an 30 g Kieselgel mit Benzol wurde das gesuchte Acetat **6** angereichert. Dreimalige präparative Dünnschichtchromatographie brachte eine weitere Anreicherung (kontrolliert durch Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie), jedoch war **6** nicht kristallisiert erhältlich. Die beste Fraktion (4 mg) enthielt nach UV- und NMR-Spektrum sowie nach Gaschromatographie ca. 50% reines Acetat **6**. Ausb.: die angereicherten Fraktionen enthielten zusammen ca. 25 mg **6**. Da nach der Verlustbestimmung im Kontrollversuch (s. u.) nur ca. 5% des entstandenen *O*-Methylierungsprodukts 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (**3**) als Acetat **6** wiedergefunden werden, müssen insgesamt ca. 500 mg = 1.88 mMol **3** = 75–80% (bez. auf 1-Methyl-naphthalin) gebildet worden sein.

In einer anderen Fraktion der 2. Säulenchromatographie (in Benzol: R_F 0.25) konnte durch gaschromatographischen Vergleich das *C*-Methylierungsprodukt als Acetat **7** identifiziert werden.

Kontrollversuch zum Nachweis von 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (3): 135 mg (0.855 mMol = 0.32 Mol/l) 1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-naphthalin wurden mit 196 mg (1.1 Äquivv.) **1** und 64 mg (0.284 mMol) 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (**3**) in 2.7 ccm Phenetol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; danach wurde nach Zusatz von 2 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Na-Acetat noch 1 Stde. gekocht. In der erkalteten, filtrierten Reaktionslösung wurde gaschromatographisch eine Ausb. an Gesamt-KW von 50% ermittelt; hiervon waren 24% = 16 mg 1-Methyl-naphthalin. Das Reaktionsgemisch wurde dann, wie in vorherstehenden Versuchen beschrieben, aufgearbeitet und 2mal an Kieselgel mit Benzol chromatographiert (35/1.9-cm-Säule). Aus den Fraktionen mittlerer Polarität (in Benzol: R_F 0.30) konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie (2mal mit Benzol entwickelt) 4.3 mg reines 9-Methoxy-10-acetoxy-phenanthren (**6**) isoliert werden; Schmp. $114-115^\circ$; R_F -Wert und IR-Spektrum identisch mit synthet. Vergleichsmaterial (s. u.). Aus der Dehydrierungsreaktion können entsprechend 0.106 mMol 1-Methyl-naphthalin maximal 0.106 mMol **3** entstanden sein, wenn nur *O*-Methylierung stattgefunden hätte; zusammen

mit der eingesetzten Menge an **3** sind dies 0.390 mMol. Hierauf bezogen würden 4.3 mg **6** eine Ausb. von 4.0% bedeuten. Die tatsächliche Menge an zusätzlich entstandenem Produkt **3** ist aber geringer, da auch C-Methylierung eintritt. Die Ausb. ist demnach etwas höher; sie dürfte ca. 5% betragen.

Nachweis von 9-Acetoxy-10-oxo-9-methyl-9,10-dihydro-phenanthren (7) und 9-Methoxy-10-acetoxy-phenanthren (6) bei der Dehydrierung von 4a-Methyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydro-naphthalin (12): 400 mg rohes **12** (enthaltend 160 mg = 1.08 mMol) wurden mit 672 mg (3.24 mMol = 3 Äquivv.) **1** in 3.20 ccm Anisol 1 Stde. auf 190° erhitzt (Ölbad); nach Zusatz von 2.0 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Na-Acetat wurde noch 1 Stde. erhitzt, dann nach Erkalten filtriert. Nach gaschromatographischer Gehaltsbestimmung wurden 127 mg = 79% Gesamt-KW zurückgewonnen, davon 13% = 16.7 mg = 0.131 mMol Eliminierungsprodukt *Naphthalin*. Aufarbeitung und Chromatographie nach dem oben beschriebenen Verfahren lieferte eine nichtkristalline Fraktion (in Benzol: R_F 0.3), in welcher durch IR-Spektrum und gaschromatographischen Vergleich das Acetat **7** des C-Methylierungsprodukts identifiziert wurde: Ausb. ca. 3 mg (10%, bez. auf gebildetes Naphthalin). In einer anderen Fraktion (in Benzol: R_F 0.2) wurde durch gaschromatographischen Vergleich und durch Massenspektrometrie (s. u.) das Acetat **6** des O-Methylierungsprodukts nachgewiesen (ca. 1 mg). Eine Ausbeutebestimmung war nicht möglich, da der zugehörige Kontrollversuch für die geänderten Bedingungen fehlte.

Das Massenspektrum zeigt die charakteristischen Fragmente von **6** mit den entsprechenden relativen Intensitäten (s. u.).

<i>m/e</i>	266	224	209
% rel. Intens.:	28	91	100

Methylierung von Phenanthrenhydrochinon mit Methyljodid (Modellreaktion): Eine Mischung von 1.50 g (7.16 mMol) Phenanthrenhydrochinon (frisch hergestellt), 10.3 g (71.5 mMol) CH_3J und 0.50 g K_2CO_3 in 25 ccm 96-proz. Äthanol wurde unter N_2 3 Stdn. auf 50° erwärmt. Die filtrierte Reaktionslösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm Acetanhydrid mit 1 g Na-Acetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 60 ccm Wasser zugesetzt und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab 1.31 g eines dunkelgrünen, teilweise kristallinen Gemisches, das nach Gaschromatogramm **6** und **7** im ungefähren Verhältnis von 15:1 enthielt neben 9,10-Dimethoxy-phenanthren und 9,10-Diacetoxy-phenanthren. Das Gemisch wurde an 50 g Kieselgel chromatographiert (40/1.9-cm-Säule). Eluiert wurde:

I. mit Benzol

a) 44 mg (nicht kristallisierendes) 9,10-Dimethoxy-phenanthren; IR (Film): Banden zwischen 8 und 10 μ (=C—O— und C—O—); 13.17 und 13.78 μ (γ_4).

NMR (CCl_4): Methoxy-H: 4.08 ppm (6) s; aromatische H an C-2,3,6,7: 7.4—7.7 ppm (4) m, an C-1 und C-8: 8.1—8.4 ppm (2) m, an C-4 und C-5: 8.4—8.7 ppm (2) m.

b) 862 mg (3.24 mMol = 45% d. Th.) 9-Methoxy-10-acetoxy-phenanthren (**6**), nach Umlösen aus Cyclohexan 478 mg vom Schmp. 114—115° (identisch mit authent. Material).

II. mit Benzol/Essigester (9:1) ein Gemisch von 9-Acetoxy-10-oxo-9-methyl-9,10-dihydro-phenanthren (**7**) und 9,10-Diacetoxy-phenanthren; letzteres wurde zum Teil von **7** durch Kristallisation aus Benzol abgetrennt (25 mg vom Schmp. 195—198°, nach Umlösen aus Benzol Schmp. 198—200°; Lit.²¹⁾: Schmp. 202°). Aus dem restlichen Gemisch wurde durch Trennung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (zweimalige Trennung, entwickelt mit Benzol/Essigester (95:5)) 17 mg **7** erhalten; Schmp. 110—112° nach Sublimation bei 10⁻³ Torr. (Spektren identisch mit denjenigen von authent. Material.)

²¹⁾ A. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **167**, 149 (1873).

Synthese der Hydronaphthaline und der Methylierungsprodukte

1.1.2-Trimethyl-tetralin wurde nach der Methode von Price und Mitarbb.¹²⁾ synthetisiert. Das erhaltene Präparat war gaschromatographisch rein. n_D^{20} 1.5281. Sdp.₁₁ 108–109°; Sdp._{0,9} 57–60°.

1.1.2-Trimethyl-1.2-dihydro-naphthalin: Eine Mischung von 40.1 g (233 mMol) *1.1.2-Trimethyl-tetralin*, 49.2 g (277 mMol) *N-Brom-succinimid* und 0.5 g Dibenzoylperoxyd in 700 ccm CCl₄ wurde zum Sieden erhitzt. Die Reaktion setzte sofort ein und war nach etwa 10 Min. zu Ende. Nach 20 Min. wurde abgekühlt, die Lösung vom Succinimid abfiltriert und i. Vak. bei 30° eingedampft. Das gelbe Öl wurde, mit 80 g fein pulverisiertem NaOH vermischt, im Ölbad 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde danach unter Eiskühlung mit 200 ccm Wasser versetzt und 2mal mit 150 ccm Äther extrahiert; die gesammelten Ätherextrakte wurden mit 2*n* HCl und Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das rotbraune Öl wurde dann nach Zugabe von 1 g Natrium-Schnitzeln über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert: Badtemp. 138–140°; Vorlauf: 0.67 g farbl. Öl, Sdp.₁₁ 104°, n_D^{20} 1.5496; Hauptfraktion: 19.76 g farbl. Öl, Sdp.₁₁ 104–104.5°, n_D^{20} 1.5507. Ausb. 20.43 g (51%). (Die analysierte Probe war gaschromatographisch rein.

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 89.10 H 9.22

Vermutlich bindet die Substanz molekularen Sauerstoff, so daß ein zu niedriger C-Wert gefunden wird.)

UV (Äthanol), λ_{\max} (ϵ): 211 (19700), 216 (21000), 223 (15300), 260 (9240) und 265.5 m μ (9570).

IR (Film): ν (C–H): 3.32; 3.38; 3.48 μ ; δ (CH₃-sym): 7.24; 7.32; 7.36 μ ; γ_4 : 12.76; 13.23 μ .

NMR (CCl₄): Methyl an C-1: 1.20 ppm (6) s; an C-2 0.92 ppm (3) d ($J = 7$ Hz); H an C-2: Signalgruppe um 2.17 ppm (1) ($J = 4.5$, $J = 1.0$, $J = 7.0$ Hz), an C-3: 5.76 ppm (1) q ($J = 9.5$, $J = 4.5$ Hz), an C-4: 6.28 ppm (1) d ($J = 9.5$, $J = 1.0$ Hz), an C-5,6,7,8: 6.8–7.3 ppm (4) m.

Massenspektrum (TO4-Ionenquelle, Elektronenenergie 70 eV)²²⁾:

<i>m/e</i>	172	157	142	141	129	128	115	91	77
% rel. Intens.	21	100	55	35	19	25	33	6	8

4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6.7.8-octahydro-naphthalin (8) wurde nach der Methode von Ruzicka und Mitarbb.¹⁴⁾ synthetisiert: Gesamtausb. 15.5%; Sdp.₁₂ 80–84° (Lit.¹⁴⁾: Sdp.₉ 75°; Reinheit nach Gaschromatographie 96.5%.

NMR (CCl₄): Methyl-H: 1.07 ppm (3) s; H an C-2,3,4,5,6,7,8: 1.2–2.3 ppm (14) m; H an C-1 (Doppelbindung): 5.23 ppm (1).

4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-naphthalin (12): 490 mg (3.26 mMol) 8 wurden in 10 ccm trockenem CCl₄ mit 582 mg (3.26 mMol = 1.0 Äquiv.) *N-Brom-succinimid* und 20 mg Dibenzoylperoxyd versetzt, der Reaktionskolben wurde in ein 65°-Ölbad getaucht und innerhalb 10 Min. auf 80° erwärmt. Die Reaktion kam dabei gleichmäßig in Gang und war in wenigen Min. beendet. Es wurde noch 15 Min. auf 80° gehalten, nach Erkalten vom Succinimid (314 mg = 97%) abfiltriert, das Filtrat bei 25–30° i. Vak. eingedampft, in Äther gelöst, mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: 750 mg gelbes Öl (Gemisch der Allylbromide 9 und 11). Das Öl wurde in 3 ccm Kollidin gelöst und

²²⁾ Die Fragmentierung entspricht den Regeln von H. M. Grupp und S. Meyerson, in „Mass Spectrometry of Organic Ions“, S. 453 ff., Academic Press, New York 1963.

in ein 80°-Ölbad eingestellt. Schon nach wenigen Min. fiel kristallines Kollidin-Hydrobromid aus. Nach 1 Stde. wurde abgekühlt, Äther zugesetzt, das Hydrobromid abfiltriert, dieses mit Äther nachgewaschen und getrocknet: 310 mg (47%, bez. auf **8**). Aus dem Filtrat wurde nach Extraktion des überschüss. Kollidins mit 10-proz. Salzsäure, Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen ein gelbes Öl erhalten (410 mg), das nach Gaschromatographie zu 54% (221 mg) aus dem Dien **12** bestand. Die HBr-Abspaltung (1.53 mMol Kollidin-hydrobromid) war demnach praktisch quantitativ. Ausb. an *Dien 12*: 46% (bez. auf **8**). Bei Präparationen im 5-Gramm-Maßstab konnte diese Ausb. auf 56.5% gesteigert werden (der Rest besteht aus **8** und geringen Mengen an zwei Beiprodukten).

Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (90/1.9-cm-Säule) mit Benzin chromatographiert (5-ccm-Fractionen, 50 ccm/Stde.); Kontrolle der Fractionen durch Gaschromatographie). Die beste Fraction (Nr. 37–38) enthielt nach Gaschromatographie neben Ausgangsmaterial **8** 87% *Dien 12*. Nach Reinigung durch präparative Gaschromatographie:

UV (Äthanol), λ_{max} (ϵ): 228 (25000), 235 (26800) und 243 μ (17300).

NMR (CCl_4): Methyl-H: 1.00 ppm (3) s; $-\text{CH}_2-$ (cycl.): 1.3–2.3 ppm (10) m; olefinische H: 5.2–6.0 ppm (3).

Für Dehydrierungsversuche wurde das Dien **12** zweimal ausgehend von 5.3 g **8** hergestellt, wobei zur Reinigung über Kieselgel filtriert, auf eine chromatographische Auftrennung jedoch verzichtet wurde. Der Dien-Gehalt der frischen Präparate betrug jeweils ca. 50%.

9-Hydroxy-10-oxo-9-methyl-9,10-dihydro-phenanthren (4): Eine Grignard-Lösung aus 2.10 g (15 mMol) *Methyljodid* und 0.36 g (15 mg-Atom) *Magnesium* in 20 ccm trockenem Äther wurde bei Raumtemp. innerhalb 30 Min. unter Rühren in eine Lösung von 6.24 g (30 mMol) **1** in 400 ccm trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die intensiv grüne Reaktionslösung wurde 1 Stde. bei Raumtemp. stengelassen, dann wurde das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. bei 30° abgedampft, der Rückstand in Äther und Benzol gelöst, auf Eis + Wasser + Ammoniumchlorid gegossen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Produkt wurde in Benzol aufgenommen, nicht umgesetztes **1** abfiltriert, das Filtrat eingengt und an 70 g Al_2O_3 (neutral, Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol wurde ein Gemisch von **4** und **1** (760 mg), mit Benzol/Essigester (80:20) *trans-9,10-Dihydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydro-phenanthren* eluiert (123 mg farbl. Kristalle nach Umlösen aus Benzol/Benzin); Schmp. 164°; (Lit. 23,24): Schmp. 164°. 110 mg des Gemisches wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (2mal entwickelt mit Benzol/Essigester (95:5); R_F nach 1mal Entwickeln: 0.25) und dabei 22 mg reines *Ketol 4* isoliert; farbl. Nadeln aus CCl_4 /Benzin, Schmp. 82–83°. Aus dem restlichen Gemisch (650 mg) wurden durch Säulenchromatographie an 70 g Al_2O_3 (sauer, Akt. I) mit Essigester weitere 146 mg **4** gewonnen. Gesamtausbe. 168 mg (5%, bez. auf Methyljodid).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224.3) Ber. C 80.34 H 5.39 Gef. C 79.95 H 5.44

UV (Äthanol), λ_{max} (ϵ): 241.5 (29700), 250 (25900), 270 (8450), 277.5 (9280) und 326 μ (3340).

IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 2.91 μ (scharf!); $\nu(\text{C}=\text{O})$ 5.88 μ ; γ_4 13.10 und 13.73 μ .

NMR (CCl_4): Methyl-H 1.50 ppm (3) s; OH: 3.9 ppm (1), austauschbar mit D_2O ; Aromaten-H: Signalgruppe von 7.2–8.1 ppm.

9-Acetoxy-10-oxo-9-methyl-9,10-dihydro-phenanthren (7): 14 mg des *Ketols 4* wurden mit 50 mg Na-Acetat in 1 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse

23) R. Criegee, E. Högner, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel und H. Schellenberg, Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 (1956).

24) T. Zincke und W. Tropp, Liebigs Ann. Chem. **362**, 248 (1908).

überschüss. Acetanhydrids mit 4 ccm Wasser (2 Stdn. bei Raumtemp.) und üblicher Aufarbeitung wurde ein farbl. Öl erhalten (14 mg = 85% Rohausb.). Aus Cyclohexan erhielt man 2 mg 7 in farbl. Kristallen vom Schmp. 78–80°; ein bei 10⁻³ Torr sublimiertes Präparat (Nadeln) hatte Schmp. 110–112°.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.64 H 5.29 Gef. C 76.55 H 5.24

UV (Äthanol), λ_{max} (ε): 242 (32900), 250.5 (26000), 276.5 (10120) und 330 mμ (3820).

IR (KBr): ν(C=O) 5.77 μ (Ester); ν(C=O) 5.91 μ (Keton).

NMR (CCl₄): Methyl-H: 1.55 ppm (3) s; Acetyl-H: 2.10 ppm (3) s; Aromaten-H an C-1,2,3,6,7,8: 7.1–7.8 ppm (6) m, an C-4: 7.93 ppm (1) q (*J* = 7.5, *J* = 2.5 Hz), an C-5: 8.07 ppm (1) q (*J* = 7.5, *J* = 2.5 Hz).

9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (3): In eine siedende Suspension von 7.50 g (36 mMol) **1** in 50 ccm wäbr. Methanol (12% Wasser) wurde 4.5 Stdn. SO₂ eingeleitet. Dabei löste sich das Chinon innerhalb etwa 3 Stdn. Die Reaktionslösung wurde unter SO₂ über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das rotbraune Rohprodukt in Äther gelöst, diese Lösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Beim Lösen in Benzol verblieb ein Rückstand (**1**). Das konzentrierte Benzolfiltrat wurde an 120 g Al₂O₃ (sauer, Akt. III) chromatographiert (50/1.9-cm-Säule). Mit Benzol ließ sich ein gelbes, kristallisierendes Öl eluieren; nach Umlösen aus Cyclohexan 1.65 g (20.5%) gelbe Kristalle und nach wiederholtem Umlösen aus Cyclohexan 1.14 g fast farbl. 9-Hydroxy-10-methoxy-phenanthren (**3**) vom Schmp. 104–108°; (Lit.¹⁷⁾: 103°) l. l. in 2*n* NaOH.

UV (Äthanol), λ_{max} (ε): 210 (46000), 254.5 (59700), 271.5 (17250), 298 (10450), 307.5 (10500), 330 (890), 347.5 (1390) und 363 mμ (1400).

IR (KBr): ν(OH) = 2.94 μ; starke Banden bei 8–10 μ (Ätherbanden); γ₄ = 13.22 und 13.73 μ.

NMR (CDCl₃): Methoxy-H: 3.92 ppm (3) s; OH: 6.4 ppm (1), austauschbar gegen D₂O; Aromaten-H an C-2,3,6,7: 7.3–7.8 ppm (4) m, an C-1 und C-8: 7.9–8.1 ppm (1) m und 8.2–8.4 ppm (1) m, an C-4 und C-5: 8.5–8.7 ppm (2) m.

9-Methoxy-10-acetoxy-phenanthren (6): 1.40 g Monomethyläther **3** wurden mit 1 g Na-Acetat 70 Min. in 10 ccm siedendem Acetanhydrid erhitzt; die abgekühlte Mischung wurde mit Wasser versetzt und nach 2 Stdn. in üblicher Weise aufgearbeitet: 1.21 g (73%) **6**, nach Umlösen aus Cyclohexan 1.01 g fast farbl. Kristalle, Schmp. 114–115°.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.64 H 5.29 Gef. C 76.30 H 5.23

UV (Äthanol), λ_{max} (ε): 220.5 (22800), 246.5 (51800), 253.5 (64200), 276.5 (12780), 287 (10660), 298.5 (12020), 320 (535), 335.5 (730) und 351.5 mμ (730).

IR (KBr): ν(C=O) 5.69 μ; γ₄ 13.25 und 13.75 μ.

NMR (CCl₄): Acetyl-H: 2.38 ppm (3) s; Methoxy-H: 3.91 ppm (3) s; Aromaten-H an C-2,3,6,7: 7.2–7.6 ppm (4) m, an C-1 und C-8: 7.6–7.8 ppm (1) m und 8.0–8.2 ppm (1) m, an C-4 und C-5: 8.3–8.5 ppm (2) m.

Massenspektrum (TO4-Ionenquelle, Elektronenenergie 70 eV)²⁵⁾:

<i>m/e</i>	266	224	209	196
% rel. Intens.	27	93	100	13

²⁵⁾ Bruchstücke entsprechen den Fragmentierungsregeln von K. Biemann, „Mass Spectrometry“, S. 107 ff., McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1962.