

Polycyclische Verbindungen, VI^{1, 2)}

Darstellung und Reaktionen von (6,7-Dimethoxy)-tetra-, -hexa- und -octahydro-1-phenanthrenonen

Werner Tochtermann*, Gerd Stubenrauch³⁾ und Helmut Zimmermann³⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, und
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe,
D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 15*

Eingegangen am 23. Januar 1975

Die 1-Phenanthrenon-Derivate **3a** und **b** werden durch *Diels-Alder*-Reaktion der Dehydroaromaten **1a** und **b** mit dem Tetrahydrobenzo[*b*]furan **2** dargestellt. Aus **3** sind durch Abwandlungen des Ringes B eine Reihe von Ketonen zugänglich, die sich zum Aufbau funktionalisierter Östrogene eignen dürften. Die Umsetzung der Cyclohexadien-1,2-diol-Abkömmlinge **7a**, **b** und **8** mit Dimethylsulfoxonium-methylid führt unter HOR-Eliminierung zum 10,10a-Cyclopropa-Derivat **15**.

Polycyclic Compounds, VI^{1, 2)}

Synthesis and Reactions of (6,7-Dimethoxy)-tetra-, -hexa- and -octahydro-1-phenanthrenones

The hexahydro-1-phenanthrenone derivatives **3a** and **b** are synthesized by the *Diels-Alder* reaction between the dehydrobenzenes **1a** and **b** and the tetrahydrobenzo[*b*]furan **2**. Chemical transformations of the ring B of **3** lead to some tricyclic ketones, which seem to be of interest for the synthesis of functionalized estrogens. The reaction of the cyclohexadiene-1,2-diol derivatives **7a**, **b** and **8** with dimethylsulfoxonium-methylide leads under elimination of HOR to the 10,10a-cyclopropane-derivative **15**.

Bi- und tricyclische Ketone sind wichtige Zwischenprodukte zur Darstellung von Östrogenen, da auf diesem Weg der stereoselektive Aufbau des in Steroiden meist vorliegenden 13-Alkyl-*trans*-hydrindan-Systems möglich ist^{4, 5, 6)}.

Im Zusammenhang mit unserer kürzlich beschriebenen^{1, 2, 7)} Einstufendarstellung von Hexahydrochrysenen mit D-Homo-18-nor-equilenin-Struktur aus 6-substituierten 1,2-

¹⁾ V. Mitteil.: W. Tochtermann, K. Reiff, U. Schumacher und G. Stubenrauch, Chem. Ber. 107, 3353 (1974).

²⁾ Kurzmitteil.: K. Reiff, U. Schumacher, G. Stubenrauch und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1973, 1553; W. Tochtermann und G. Stubenrauch, Chimia 27, 479 (1973).

³⁾ Aus der Dissertation G. Stubenrauch, Univ. Heidelberg 1973, und der Staatsexamensarbeit H. Zimmermann, Techn. Hochschule Darmstadt 1974.

⁴⁾ W. S. Johnson, J. W. Petersen und C. D. Gutsche, J. Amcr. Chem. Soc. 67, 2274 (1947); 69, 2942 (1947); D. K. Banerjee, S. Chatterjee, C. N. Pillai und M. V. Bhatt, ebenda 78, 3769 (1956).

⁵⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Steroide, S. 527ff., Verlag Chemie, Weinheim 1961; N. Anand, J. S. Bindra und S. Ranganathan, Art in Organic Synthesis, 1. Aufl., S. 1, 174, Holden-Day, Inc., San Francisco 1970.

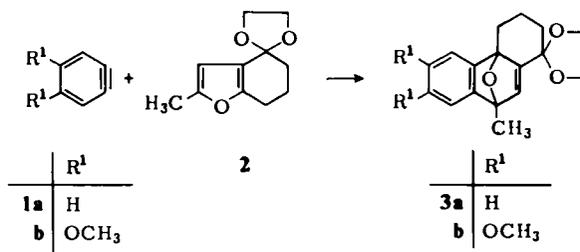
⁶⁾ L. Velluz, G. Nominé und J. Mathieu, Angew. Chem. 72, 725 (1960); L. Velluz, J. Valls und G. Nominé, ebenda 77, 185 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 181 (1965).

⁷⁾ G. Stubenrauch, U. Schumacher und W. Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1973, 1549; W. Tochtermann, G. Stubenrauch, K. Reiff und U. Schumacher, Chem. Ber. 107, 3340 (1974).

Dehydronaphthalinen und dem Dioxolan des 2-Methyl-4-oxotetrahydrobenzo[*b*]furans (**2**) prüften wir die Frage eines gleichfalls einfachen Zuganges zu den 1-Phenanthrenon-Derivaten **3**, die analog aus den Dehydrobenzolen **1** und **2** zugänglich sein sollten. Dieses Problem war für uns deshalb von Interesse, weil der Überführung der nach unserem Verfahren zugänglichen Hexahydrochrysene in funktionalisierte Steroide einige Schwierigkeiten entgegenstehen⁷⁾.

Wir berichten hier über die Darstellung und einige Abwandlungen der 1-Phenanthrenon-Derivate **3** mit Oxanorbornadien-Ring **B**.

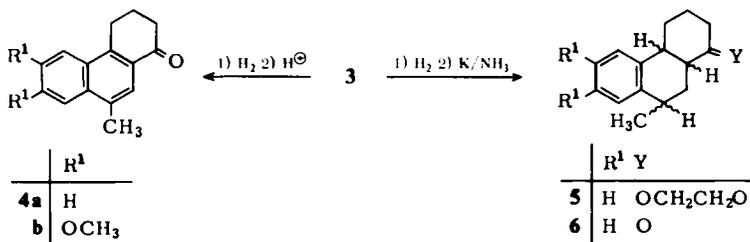
1. Darstellung und Hydrierung der Oxanorbornadiene **3**



3a und **b** waren durch Abfangreaktionen von Dehydrobenzol (**1a**) bzw. 4,5-Dimethoxydehydrobenzol (**1b**) mit **2** in 55- bzw. 25proz. Ausb. zugänglich, wobei zur Erzeugung von **1a** Anthranilsäure⁸⁾, von **1b** 4,5-Dibrom- oder 4,5-Dijodveratrol und *n*-Butyllithium⁹⁾ verwendet wurden (Einzelheiten im Experimentellen Teil).

Bedeutsam ist, daß somit das 6,7-Dimethoxy-Derivat **3b**, in dem bereits die Ringe A, B und C eines Steroids mit „Catechol-Struktur“¹⁰⁾ vorgebildet sind, bequem aus leicht erhältlichen Startmaterialien zugänglich ist.

Durch Hydrierung der C=C-Doppelbindung von **3** und anschließende Behandlung mit Salzsäure erreichte man eine reduktive Aromatisierung unter Bildung der entsprechend substituierten 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenanthrenone **4**.



⁸⁾ L. Friedman und F. M. Logullo, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1549 (1963); *J. Org. Chem.* **34**, 3089 (1969).

⁹⁾ G. Wittig und W. Reuther, unveröffentlicht; W. Reuther, Dissertation, Univ. Heidelberg 1965; S. auch R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, 1. Aufl., S. 216, 240, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

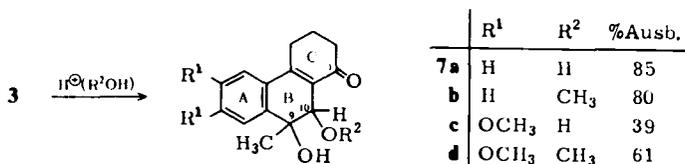
¹⁰⁾ S. dazu Lit.⁵⁾, und zwar S. 515, 653; J. Fishman und J. S. Liang, *Tetrahedron* **24**, 2199 (1968), und dort zitierte Literatur.

Behandelte man die Lösung des hydrierten **3a** dagegen mit Kalium in flüssigem Ammoniak, so gelangte man in 96proz. Ausb. zum Octahydrophenanthren **5**, das mit verdünnter Schwefelsäure glatt das zugrundeliegende Keton **6** lieferte. Gaschromatogramme und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen vermuten, daß ein Gemisch aller vier möglichen Racemate vorliegt. Damit ist gezeigt, daß die „Eintopfaddukte“ **3** sowohl in Tetra-^{5,11)} als auch in Octahydro-1-phenanthrenone überführbar sind.

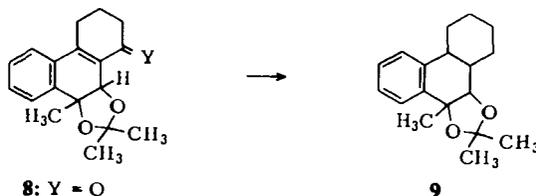
Äquilibrierungsversuche ¹²⁾ an den Stereoisomeren-Gemischen **5** und **6** stehen noch aus; eine wesentliche Vereinfachung würde hier auch die Verwendung des zu **2** analogen Diens ohne Methylgruppe (**2**, H statt CH_3) ⁷⁾ bringen, da dann nur noch zwei Racemate von **5** und **6** (H statt CH_3) existieren.

2. Acyloxanorbornadien-Cyclohexadiendiol-Umwandlung von **3**

Sowohl **3a** als auch **3b** wurden mit Wasser oder Methanol in Gegenwart geringer Säuremengen in die Cyclohexadien-1,2-diol-Derivate **7** übergeführt ^{1,2)}. Die Konstitution **7** ist – mit Ausnahme von **7c** – durch Elementaranalysen sowie in allen Fällen durch die IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert. So enthalten die UV-Spektren von **7a** und **b** erwartungsgemäß einen Benzylidenaceton-Chromophor. Unterschiede bestehen in den IR-Spektren, wo die Methoxy-ole **7b** und **d** jeweils nur eine relativ scharfe OH-Bande um $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ sowie eine C=O-Absorption um 1660 cm^{-1} zeigen, während die Diole **7a** und **c** dagegen zwei OH-Banden, eine gleichfalls scharfe sowie eine zweite breite, zu niederen Wellenzahlen verschobene aufweisen. Die entsprechenden C=O-Valenzschwingungen erscheinen dort bei 1642 bzw. 1655 cm^{-1} .



Aussagen zur Stereochemie an C-9 und C-10 sind bislang nur für **7a** möglich, das sowohl mit Aceton/Perchlorsäure als auch säurefrei mit Aceton/wasserfreiem Kupfersulfat das Acetonid **8** lieferte. Demnach ist **7a** ebenso wie zwei von uns früher ¹⁾ beschriebene Chryse ein *cis*-1,2-Diol ¹³⁾.



¹¹⁾ Ein weiterer Weg zu Tetrahydro-1-phenanthrenonen – allerdings ohne Methoxygruppen im Ring A – wurde von M. M. Coombs, S. B. Jaitly und F. E. H. Crawley, J. Chem. Soc. C **1970**, 1266, beschrieben.

¹²⁾ A. J. Birch, H. Smith und R. E. Thornton, J. Chem. Soc. **1957**, 1339.

¹³⁾ S. H. Goh und R. G. Harvey, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 242 (1973).

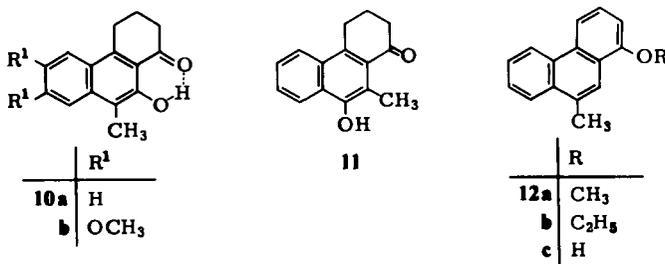
Im Gegensatz zur tetracyclischen Reihe erlauben hier die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine eindeutigen Aussagen zur Konformation, so daß man auf Grund der strukturellen Verwandtschaft nur vermuten kann, daß hier ähnliche Verhältnisse – d. h. eine quasiäquatoriale Hydroxylgruppe an C-9 und eine quasiaxiale Hydroxylfunktion an C-10 – vorliegen. Hierfür spricht, daß bei den Diolen **7a** und **7c** ein aromatisches Proton – wahrscheinlich 8-H – bei relativ niedriger Feldstärke erkennbar ist, was mit einer 9e-Hydroxylgruppe vereinbar wäre.

Im Unterschied zur Reaktionsfolge **3a** \rightarrow **5** bzw. **6**, die eine Hydrierung des B-Ringes unter Erhalt der Carbonylfunktion an C-1 darstellt, gelang die selektive Hydrierung der tetrasubstituierten C=C-Doppelbindung von **7a, b** und **8** bislang nicht: Die Birch-Reduktion von **7a, b** und **8** unter den verschiedensten Bedingungen¹⁴⁾ lieferte – offenbar durch Hydrogenolyse der benzylicchen C⁹-O-Bindung¹⁵⁾ und nachfolgende HOR-Eliminierung – das Keton **4a**, während die katalytische Hydrierung von **8** mit Platin/Aktivkohle in Dioxan unter Absättigung der C=C-C=O-Funktion das Acetonid **9** ergab. Die Verknüpfung der Ringe B und C in **9** ist nicht geklärt. Offenbar wird hier die C=C-Doppelbindung erst nach der C=O-Gruppe angegriffen, so daß sich die Methylenfunktion an C-1 über eine Hydrogenolyse des intermediären Allylcarbinols bilden kann¹⁶⁾.

3. Aromatisierung des Ringes B der Cyclohexadien-1,2-diol-Derivate 7

Im Zusammenhang mit der Oxanornadien-Cyclohexadien-1,2-diol-Umwandlung durch Mineralsäure in Wasser bzw. in Alkoholen^{1, 2)} war es von Interesse, unter welchen Bedingungen bei den von uns studierten bi-, tri- und tetracyclischen Systemen die im allgemeinen für Oxanornadiene charakteristische Überführung in Phenolderivate durch Säure erfolgt. Daher wurde diese „Aromatisierung“ des Ringes B von **7** eingehender studiert.

Die einfachsten Verhältnisse lagen bei dem recht empfindlichen Diol **7c** vor, das schon durch 15 min Erhitzen mit ca. 0.01 N HCl in Wasser auf 100°C zu 85% in das Phenol **10b** überging. Der Befund, daß sich **10b** unter ähnlichen Bedingungen auch direkt zu 85% aus **3b** bildete, stützt die frühere Annahme von *Wolthuis* und Mitarbb.¹⁷⁾, daß derartige „Aromatenglycole“ Zwischenstufen bei der von Säuren bewirkten Isomerisierung einfacher Oxanornadiene sind.



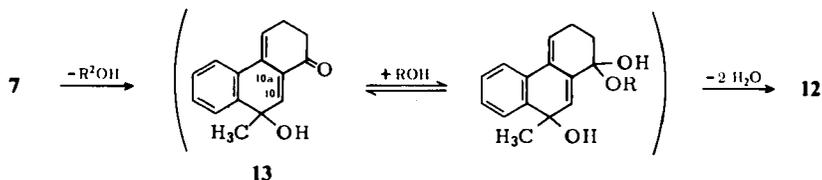
¹⁴⁾ Einzelheiten in der Dissertation *G. Stubenrauch*, Univ. Heidelberg 1973.

¹⁵⁾ *A. J. Birch*, *Quart. Rev.* **4**, 69 (1950); *A. J. Birch* und *H. Smith*, ebenda **12**, 17 (1958); *G. W. Watt*, *Chem. Rev.* **46**, 317 (1950); *A. J. Birch*, *H. Smith* und *R. E. Thornton*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1339.

¹⁶⁾ S. dazu *T. P. C. Mulholland* und *G. Ward*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4676; *C. F. Koelsch* und *F. M. Robinson*, *J. Org. Chem.* **21**, 1211 (1956); *J. Rothe* und *H. Zimmer*, ebenda **24**, 586 (1959); *R. L. Letsinger* und *J. D. Jamison*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 193 (1961).

¹⁷⁾ *E. Wolthuis*, *B. Bossenbroek*, *G. DeWall*, *E. Geels* und *A. Leegwater*, *J. Org. Chem.* **28**, 148 (1963).

Versuche zur Aromatisierung von **7a** und **7b** mit konz. Salzsäure in Methanol¹⁷⁾ führten dagegen zu komplexen Substanzgemischen: Aus **7a** entstand zwar analog **10a** als Hauptprodukt (Ausb. ca. 50%), daneben ließ sich jedoch ein vollständig aromatisiertes Phenanthren-Derivat nachweisen, dem auf Grund der im Versuchsteil beschriebenen Abbaureaktionen zu 1-Methoxyphenanthren (**12a**, H statt CH₃ an C-9) die Konstitution eines 1-Methoxy-9-methylphenanthrens (**12a**) zugeordnet wird. Aus **7b** entstand sogar vorwiegend **12a** (52%), Nebenprodukte waren hier **10a** und **11** sowie das Phenanthrol **12c**. Erhitzte man **7b** ohne Lösungsmittel mit wasserfreier Oxalsäure, so resultierten in vergleichbaren Anteilen die Phenanthrenone **10a** und **11**. Die Konstitution sämtlicher Verbindungen stützt sich auf die im Versuchsteil angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten. Somit erfolgt nicht nur eine einfache Wasser- oder Methanolabspaltung an C-9 und C-10, sondern die dem NIH-shift¹⁸⁾ entsprechende Methylwanderung von C-9 nach C-10 sowie die Aromatisierung des Ringes C zu **12** spielen daneben (insbesondere bei **7b**) eine wichtige Rolle. Die Entstehung von **12** könnte etwa wie folgt verlaufen, wobei keine Aussagen über die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Teilschritte möglich sind.

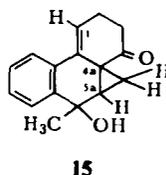
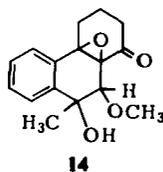


Daß der OR-Substituent an C-1 vom Lösungsmittel herrührt, zeigt die Bildung von geringen Mengen **12c** neben **12a** mit methanolischer Salzsäure sowie das Entstehen des Äthoxy-Derivates **12b** bei Verwendung von Äthanol als Solvens.

4. Epoxidierung und Cyclopropanierung von **7**

Als weitere Möglichkeiten zur Einführung funktioneller Gruppen in die Tricyclen **7** boten sich deren Epoxidierung und Cyclopropanierung an. So ließ sich **7b** mit 30proz. alkalischem Wasserstoffperoxid in 55proz. Ausbeute zum Epoxyketon **14** umsetzen. Die Versuche zur Cyclopropanierung der tetrasubstituierten **4a**, **10a**-Doppelbindung nahmen dagegen einen überraschenden Verlauf: Während die *Simmons-Smith*-Reaktion auch nach Reduktion der Ketone zum Carbinol an C-1 nur komplexe Gemische lieferte¹⁴⁾, erhielt man mit überschüssigem Dimethylsulfoxonium-methylid¹⁹⁾ in Dimethylsulfoxid/Tetrahydrofuran (1 : 9) bei -20°C sowohl aus **7a** und **7b** als auch aus **8** ein und dasselbe Cyclopropylketon **15** (75% aus **7b**). Die Konstitution des bei $124 - 125^{\circ}\text{C}$ schmelzenden **15** folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum und den nachfolgenden spektroskopischen Daten: So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ein AMX-System für drei Cyclopropylprotonen mit den dafür typischen Kopplungskonstanten sowie ein aufgespaltenes Vinylproton (1-H). Im IR-Spektrum ist eine Hydroxylbande bei 3470 cm^{-1} sowie eine für Cyclopropylketone charakteristische C=O-Absorption bei 1695 cm^{-1} erkennbar.

¹⁸⁾ S. dazu G. J. Kasperek, Th. C. Bruce, H. Yagi, N. Kaubisch und D. M. Jerina, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7876 (1972), und dort zitierte frühere Literatur.



Das Entstehen von **15** läßt sich durch einen primären Angriff des Ylids an C-4 (von **7**) und nachfolgende Eliminierung von HOR (R = H, CH₃ und Acetonid-Rest) aus den Positionen 4 und 10 zum Methylencyclohexadienol **13** deuten. **13**, das bereits als Zwischenprodukt der säurekatalysierten Aromatisierung von **7** postuliert wurde, bildet sich vermutlich deshalb leicht, weil auf Grund der *cis*-Konfiguration von **7** an C-9 und C-10 eine für die 1,4-Eliminierung günstige *syn*-koplanare Konformation mit axialem 4-H und gleichfalls axialer OR-Gruppe an C-10 möglich ist.

Das gekreuzt konjugierte Keton **13** wird dann durch das Ylid – im Sinne einer Abfangreaktion – an der mit der Carbonylgruppe direkt konjugierten 10,10a-Doppelbindung zu **15** cyclopropaniert^{19, 20}. Welches Stereoisomere von **15** sich hier regio- und stereoselektiv bildet, ist noch nicht geklärt. Im Einklang mit unseren Annahmen reagieren **7a** und **7b** unter analogen Bedingungen auch mit anderen Basen, z. B. mit Kalium-*tert*-butylat, wobei es allerdings nicht gelang, aus dem resultierenden Substanzengemisch **13** oder ein anderes Folgeprodukt zu isolieren. Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt auch den ungewöhnlichen Verlust der Acetonid-Schutzgruppe, die ja durch die 1,4-Eliminierung in ein Halbacetal übergeführt wird.

Die Methanolabspaltung und nachfolgende Cyclopropanierung beweist übrigens für **7b** zugleich die 10-Stellung der Methoxygruppe^{1, 2}.

Insgesamt erschließt die *Diels-Alder*-Reaktion der Dehydrobenzole **1a** und **b** mit dem Acetal **2** die einfache Darstellung mannigfaltig substituierter Tricyclen, unter denen vor allem die 6,7-Dimethoxy-Derivate mit 1-ständiger Carbonylgruppe potentielle Schlüsselsubstanzen zum Aufbau strukturell modifizierter Östrogene sein dürften. Entsprechende Versuche sind im Gang.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für nachhaltige Förderung. Der *VEBA-CHEMIE AG*, Gelsenkirchen, und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, möchten wir außerdem sehr herzlich für finanzielle Unterstützung danken.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modelle 21, 221 und 237 oder Beckman-Modell Acculab 4, Massenspektren (70 eV): Spektrometer SM 1 der Fa. Varian-MAT oder Atlas CH4B, ¹H-NMR-Spektren (alle Werte in der τ-Skala): Varian A-60-A oder HA-100, UV-Spektren: Beckman-Modell DK 2A. Gaschromatographie: Varian Aerograph 1400 (Trägergas Stickstoff, Säule: 3% GE-SE 30, unpolar, T = 200–300°C).

Alle Versuche mit metallorganischen Reagenzien wurden unter Reinstickstoff durchgeführt.

¹⁹⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 867 (1962); **87**, 1353 (1965).

²⁰⁾ Zur Cyclopropanierung eines linear konjugierten Dienons siehe J. A. Marshall und R. A. Ruden, J. Org. Chem. **37**, 659 (1972).

1. Darstellung der Oxanornadiene 3

a) *9-Methyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydrospiro[4a,9-epoxyphenanthren-1,2'-[1,3]dioxolan]* (**3a**): Zu einer siedenden Lösung von 38.8 g (200 mmol) des frisch dargestellten Acetals **2**⁷¹ in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren innerhalb 1 h gleichzeitig 13.7 g (100 mmol) Anthranilsäure in 60 ml und 22 ml Isoamylnitrit in 25 ml Tetrahydrofuran⁸¹. Nach weiterem 15 min Kochen wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gestellt und dann viermal gründlich mit Petroläther (40–60°C) extrahiert. Anschließend destillierte man den Rückstand der zuvor mit Wasser gewaschenen, mit Aktivkohle behandelten, filtrierten und getrockneten Petroläther-Phase i. Vak., wobei Isoamylnitrit (Sdp. 35–37°C/0.1 Torr) und hauptsächlich unumgesetztes **2** (Sdp. 90–110°C/0.05 Torr) übergangen. Durch Umkristallisation des Destillationsrückstandes aus Petroläther (40–60°C) unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man in zwei Fraktionen insgesamt 14.9 g **3a** (55%) vom Schmp. 115–116°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.55–2.8 (m, 1H, 5-H), 2.8–3.1 (m, 3H), 3.47 (s, 1H, 10-H), 5.92–6.4 (m, 3H des Dioxolan-Ringes), 6.45–6.98 (m, 1H des Dioxolan-Ringes), 7.1–8.25 (m, 9H, CH₂ und CH₃ bei 8.08).

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.80 H 6.56

b) *6,7-Dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9-hexahydrospiro[4a,9-epoxyphenanthren-1,2'-[1,3]dioxolan]* (**3b**): Zu einer Lösung von 37 g (125 mmol) 4,5-Dibromveratrol^{9,211} und 72.7 g (375 mmol) **2**⁷¹ in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei –100°C innerhalb 1 h 62.5 ml (125 mmol) einer 2 N n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Nach dem Auftauen über Nacht wurde hydrolysiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, Wasser hinzugefügt und dreimal ausgeäthert. Den Rückstand der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Äther-Phase chromatographierte man anschließend an 600 g basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. 2–3) mit Cyclohexan/Essigester (95 : 5). Das zunächst eluierte überschüssige **2**, welches auch vor einer Chromatographie durch Vakuumdestillation abgetrennt werden kann, läßt sich für die Gewinnung von **2** aus dem entsprechenden Keton (**2**, O statt OCH₂CH₂O) wieder verwenden⁷¹. Ausb. an dem farblosen, sehr gut kristallisierenden **3b** 10.3 g (25%) vom Schmp. 127°C (aus Essigester/Petroläther 40 bis 60°C).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.07 (s, 1H), 3.21 (s, 1H), 3.47 (s, 1H, 10-H), 5.9–6.9 (m, 10H, 4H des Dioxolanringes und 6OCH₃-Protonen zwischen 6.11 und 6.13), 7.28–8.25 (m, 9H, CH₂ und CH₃ bei 8.14).

C₁₉H₂₂O₅ (330.3) Ber. C 69.07 H 6.71 Gef. C 69.25 H 6.41

Bei einem analogen Ansatz mit 4,5-Dijodveratrol^{9,221} erhielt man **3b** in 17proz. Ausb.

2. Hydrierung und Dehydratisierung von 3

a) *9-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phenanthrenon* (**4a**): 270 mg (1.00 mmol) **3a** in 25 ml trockenem Dioxan gab man zu einer vorhydrierten Aufschlämmung von 80 mg 10proz. Platin/Aktivkohle in weiteren 25 ml Dioxan. Nach 10 min Hydrierung bei Normaldruck wurde filtriert, das Filtrat 10 min mit 1 ml konz. Salzsäure gekocht, mit Na₂CO₃ neutralisiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und schließlich nach dem Ausäthern der Rückstand der getrockneten organischen Phase an Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit 1 Liter Essigester/Petroläther (40–60°C) (95 : 5) chromatographiert. Ausb. 105 mg (50%) vom Schmp. 73°C (Lit.¹¹¹ 76°C) aus Petroläther (40–60°C).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.7–2.6 (m, 5H), 6.5–6.9 (m, 2H an C-4), 7.1–7.5 (m, 5H, 2H an C-2 und CH₃ bei 7.32), 7.5–7.92 (m, 2H an C-3).

C₁₅H₁₄O (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.57 H 6.82

²¹¹ M. Kohn, J. Amer. Chem. Soc. 73, 480 (1951).

²²¹ B. Jones und E. N. Richardson, J. Chem. Soc. 1953, 713.

b) *6,7-Dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phenanthrenon* (4b): 991 mg (3.00 mmol) **3b** wurden wie oben beschrieben in insgesamt 100 ml trockenem Dioxan hydriert, dann nach Zusatz von 5 ml 2 N HCl 2 h bei 50°C gerührt und schließlich das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Ausb. 250 mg (31%) vom Schmp. 219°C (aus Essigester).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.18 (s, 1H), 2.69 (s, 1H), 2.81 (s, 1H), 5.99 (s, 6H, OCH₃), 6.64–8.06 (m, 9H, CH₂ und CH₃ bei 7.42). – IR (Nujol): 1670 cm⁻¹ (C=O).

C₁₇H₁₈O₃ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 Gef. C 75.10, 75.91 H 6.32, 6.53

c) *9-Methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrospiro[phenanthren-1,2'-[1,3]dioxolan]* (5): 1.08 g (4.00 mmol) **3a** wurden in 70 ml trockenem Dioxan mit 300 mg 10proz. Platin/Aktivkohle, wie unter 2a) beschrieben, hydriert. Nach dem Filtrieren vom Katalysator tropfte man die Reaktionslösung zu 130 ml trockenem flüssigem Ammoniak, das sich in einem auf –78°C gekühlten, mit Tropftrichter, Rührer und Trockenturmanschluß versehenen Dreihalskolben befand. Nach der Zugabe von 1.56 g (20 mmol) Kalium rührte man zunächst kräftig 1 h bei –78°C und tropfte dann langsam 10 ml Äthanol/Dioxan (1:1) hinzu. Nach dem Entfernen des Kühlbades und Abdunsten des Ammoniaks destillierte man das restliche Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte den nach Ausäthern erhaltenen Rückstand der organischen Phase an Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit 1 Liter Cyclohexan/Essigester (95:5). Dabei fielen 930 mg (96%) eines Stereoisomeren-Gemisches **5** als schwach gelbliches Öl an.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5–3.0 (m, 4H), 5.9–6.15 (m, 4H des Dioxolanringes), 6.7–9.1 (m, 14H, CH, CH₂ und 4CH₃-Dubletts bei 8.5–8.8 mit *J* ca. 6–7 Hz). – IR (Film): kein C=O. – MS: M⁺ bei *m/e* = 258.

C₁₇H₂₂O₂ (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 78.94 H 8.77

d) *9-Methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1-phenanthrenon* (6): Zur Entfernung der Acetalgruppe wurde **5** 30 min mit 10proz. Schwefelsäure in Aceton erwärmt. Die übliche Aufarbeitung (Ausschütteln mit Äther usw.) lieferte in praktisch quantitativer Ausb. ein Stereoisomeren-Gemisch **6** als schwach gelbliches Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.6–3.1 (m, 4H), 6.65–9.2 (m, 14H, CH, CH₂ und 4CH₃-Dubletts zwischen 8.5–8.8 mit *J* ca. 6–7 Hz). – IR (Film): 1715 cm⁻¹ (C=O). – MS: M⁺ bei *m/e* = 214.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **6**: Schmp. 226–228°C (aus Dioxan/Wasser). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = –1.35 bis –1.15 (breit, 1H, NH), 0.8–0.92 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 1.55–1.75 („dd“, *J*₁ = 10 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz, 1H), 1.9–2.1 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 2.45–2.92 (m, 4H), 6.6–8.8 (m, 14H, CH, CH₂ und CH₃, darin erkennbar ein CH₃-Dublett bei 8.52 mit *J* = 6.5 Hz).

C₂₁H₂₂N₄O₄ (394.4) Ber. C 63.95 H 5.62 N 14.21 Gef. C 63.65 H 5.76 N 14.29

Gaschromatographische Untersuchungen an **5** und **6** wiesen ebenfalls darauf hin, daß wahrscheinlich ein Gemisch aus allen vier möglichen Racematen vorlag.

3. Darstellung der Cyclohexadlen-1,2-diol-Derivate 7

a) *cis-9,10-Dihydroxy-9-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-1-phenanthrenon* (7a): 1.76 g (6.5 mmol) **3a** wurden in 50 ml Tetrahydrofuran und 50 ml Wasser zum Sieden erhitzt, dann 3 ml 0.1 N HCl zugegeben, 1 h weitergekocht, auf Wasser gegossen und dann die mit NaCl gesättigte Wasserphase mit Äther extrahiert. Umkristallisieren des Rückstandes der getrockneten Ätherphase aus Aceton/Petroläther (40–60°C) lieferte 1.35 g (85%) farbloses **7a** vom Schmp. 174–175°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.0–2.7 (m, 4H), 5.25–5.38 (breites s, 1H, 10-H), 6.55–6.75 (breites s, 1H, austauschbar, OH), 6.9–8.3 (m, 7H, 3CH₂ und OH bei 7.05, letzteres austauschbar), 8.69 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): 3520 (scharf, OH) und 3400–3500 (breit, OH), 1642 cm⁻¹ (C=O). – UV (CH₃OH), λ_{max} in nm (log ε): 230 (4.12), 300 (sehr breit, 4.23); Minimum: 254 (3.31).

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber. C 73.78 H 6.59 Gef. C 73.90 H 6.49

b) **Acetonid 8 von 7a**: Zu 3.27 g (13.4 mmol) **7a** in 600 ml trockenem Aceton gab man unter Rühren in kleinen Tropfen etwas 70proz. Perchlorsäure, wobei sich die Lösung allmählich gelb färbte. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. goß man in Natronlauge, entfernte den größten Teil des Acetons i. Vak., extrahierte mit Äther und wusch mit Wasser neutral. Durch Umkristallisation des Rückstandes der getrockneten Ätherphase aus Cyclohexan erhielt man 3.24 g (85 %) **Acetonid 8** als nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 138–139°C, das für alle weiteren Umsetzungen genügend rein war. Völlig farblos wurde **8** durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. 3) mit Cyclohexan/Essigester (9:1). **8** war auch durch vierstündiges Rückflußkochen und Rühren von 105 mg (0.43 mmol) **7a** in 50 ml trockenem Aceton bei Anwesenheit von 3 g wasserfreiem Kupfersulfat erhältlich. Ausb. 54 mg (44 %).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.2–2.7 (m, 4H), 5.1 (s, 10-H), 6.9–8.1 (m, 6H, CH₂), 8.48, 8.60 und 8.97 (jeweils s und 3H, CH₃). – IR (Nujol): kein OH, 1660 cm⁻¹ (C=O).

C₁₈H₂₀O₃ (284.4) Ber. C 76.03 H 7.09 Gef. C 75.94 H 7.33

c) **Hydrierung von 8**: Bei der katalytischen Hydrierung von 284 mg (1.00 mmol) **8** in 30 ml trockenem Dioxan mit 10proz. Platin/Aktivkohle wurden bei Raumtemp. unter Normaldruck innerhalb von 7 h ca. 3 mmol Wasserstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators chromatographierte man den Rückstand der organischen Phase an Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit Cyclohexan/Essigester (96:4) und gewann so 220 mg (81 %) *cis*-9,10-Isopropylidendioxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthren (**9**) vom Schmp. 71–72°C (aus Dioxan/Petroläther 40–60°C). Unterbrach man den Hydrierungsansatz vor Sättigung, so ließ sich stets noch **8** neben **9** nachweisen (DC).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.35–3.0 (m, 4H), 5.92–4.05 (breites s, 1H, 10-H), 7.0–7.5 (m, 1H, 4a-H), 7.55–8.85 (m, 15H, CH, CH₂ und CH₃ bei 8.48 und 8.62), 9.0 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): kein OH, C=O und C=C. – UV (Methanol): λ_{max} in nm (log ε): 260 (2.12), 264 (2.55), 272 (2.46); Minimum: 269 (2.40).

C₁₈H₂₄O₂ (272.4) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.60 H 8.90

d) **9-Hydroxy-10-methoxy-9-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-1-phenanthrenon (7b)**: Eine siedende Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) **3a** in 200 ml Methanol versetzte man mit 10 Tropfen 0.1 N HCl, kochte dann 45 min weiter und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit Cyclohexan/Essigester (9:1) erbrachte 765 mg (80 %) **7b** vom Schmp. 79–80°C (aus Petroläther 40–60°C). Zunächst ölig anfallendes **7b** konnte durch Anreiben mit Äther/Petroläther (40–60°C) zur Kristallisation gebracht werden.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.0–2.85 (m, 4H), 5.6 (s, 1H, 10-H), 6.6 (s, 3H, OCH₃), 6.6–6.9 (breit, 1H, austauschbar, OH), 6.9–8.1 (m, 6H, CH₂), 8.69 (s, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 3530 (scharf, OH), 1658 cm⁻¹ (C=O). – UV (Methanol): λ_{max} in nm (log ε): 228 (4.14), 232 (4.13), 302 (4.19); Minimum: 253 (3.38).

C₁₆H₁₈O₃ (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02 Gef. C 74.46 H 7.11

e) **9,10-Dihydroxy-6,7-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-1-phenanthrenon (7c)**: 661 mg (2.0 mmol) **3b** löste man in 50 ml Tetrahydrofuran und 60 ml Wasser, setzte dann 1 ml 0.1 N HCl zu und rührte 3 h bei 50°C. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in Äther aufgenommen, das Diol **7c** mit Wasser aus der organischen Phase extrahiert und das Wasser wiederum am Rotationsverdampfer entfernt. Ausb. 237 mg (39 %) an dem gelblichen **7c** vom Schmp. 189°C (aus Benzol/Cyclohexan)²³⁾.

²³⁾ Die Elementaranalyse erbrachte zu hohe Kohlenstoffwerte, da **7c** laut ¹H-NMR-Spektrum noch Cyclohexan enthielt, das sich offenbar nicht entfernen ließ.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.13$ (s, 1 H, 8-H), 3.01 (s, 1 H, 5-H), 5.3–5.44 (breit, 1 H, 10-H), 6.04 (s, 3 H, OCH_3), 6.12 (s, 3 H, OCH_3), 6.5–6.67 (breit, 1 H, austauschbar, OH), 6.85–8.30 (m, 7 H, CH_2 und OH, letzteres austauschbar), 8.80 (s, 3 H, CH_3). – IR (KBr): 3595 (scharf, OH), 3120 bis 3560 (breit, OH), 1655 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

f) *9-Hydroxy-6,7,10-trimethoxy-9-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-1-phenanthrenon* (**7d**): Zu einer Lösung von 330 mg (1.00 mmol) **3b** in 100 ml Methanol gab man 5 Tropfen 0.1 N HCl, rührte 1 h bei 50°C , entfernte das Methanol i. Vak. und chromatographierte den Rückstand an 140 g Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit Cyclohexan/Essigester (7:3). Ausb. 194 mg (61%) an dem bei $173\text{--}174^\circ\text{C}$ schmelzenden gelblichen **7d** (aus Essigester/Petroläther $40\text{--}60^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.66$ (s, 1 H, 8-H), 3.00 (s, 1 H, 5-H), 5.66 (s, 1 H, 10-H), 6.03 (s, 3 H, OCH_3), 6.14 (s, 3 H, OCH_3), 6.65 (s, 3 H, OCH_3 an C-10), 6.71–6.80 (s, 1 H, austauschbar, OH), 6.9–8.1 (m, 6 H, CH_2), 8.70 (s, 3 H, CH_3). – IR (KBr): 3495 (scharf, OH), 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (318.4) Ber. C 67.91 H 6.97 Gef. C 68.03 H 7.20

4. Aromatisierung der Cyclohexadien-diol-Derivate 7

a) *10-Hydroxy-6,7-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phenanthrenon* (**10b**) direkt aus **3b**: 330.3 mg (1.00 mmol) **3b** erhitzte man in 75 ml Wasser/Tetrahydrofuran (2:1) nach Zusatz von 5 ml 2 N HCl 1 h unter Rückfluß. Das bereits in der Wärme kristallisierende **10b** wurde nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend aus Essigester/Petroläther (40 bis 60°C) umkristallisiert, wobei 242 mg (85%) **10b** als lange gelbe Nadeln vom Schmp. $249\text{--}250^\circ\text{C}$ anfielen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = -2.0$ (s, 1 H, austauschbar, OH), 3.00 (s, 1 H), 3.13 (s, 1 H), 6.09 (s, 3 H, OCH_3), 6.13 (s, 3 H, OCH_3), 6.67–8.0 (m, 9 H, CH_2 und CH_3 bei 7.62). – IR (KBr): 3420 (breit, OH), 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 Gef. C 71.45 H 6.10

b) **10b** aus **7c**: Nach 15 min Erhitzen von 110 mg (0.33 mmol) Diol **7c** in 200 ml siedendem Wasser unter Zusatz von 10 ml 0.1 N HCl fiel **10b** in gelben Nadeln aus. Ausb. 80 mg (85%). Die Identität mit dem oben beschriebenen Präparat wurde durch Misch-Schmp., DC und IR-Spektrenvergleich gesichert.

c) *10-Hydroxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phenanthrenon* (**10a**) und *1-Methoxy-9-methyl-phenanthren* (**12a**) aus **7a**: Zu einer siedenden Lösung von 1.0 g (4.1 mmol) **7a** in 50 ml Methanol gab man 3 ml konz. Salzsäure und erhitzte 45 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fiel **10a** als tief gelbe Nadeln aus. Ausb. 465 mg (50%) vom Schmp. $131\text{--}132^\circ\text{C}$ (aus Methanol/Wasser).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = -2.3$ (s, 1 H, austauschbar, OH), 1.8–2.8 (m, 4 H), 6.63 (t, $J = 6$ Hz, 2 H an C-4), 7.1–7.45 (m, 2 H an C-2), 7.52 (s, 3 H, CH_3), 7.52–8.0 (m, 2 H an C-3). – IR (KBr): OH infolge starker Verbreiterung nicht lokalisierbar, 1635 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – UV (CH_3OH): λ_{max} in nm (log ϵ): 223 (4.41), 261 (4.61), 287 (sh, 3.79), 298 (3.91), 309 (sh, 3.82); Minima: 235 (3.91), 283 (3.75).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.42 H 6.34

Die Chromatographie der Mutterlauge an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Cyclohexan/Essigester (95:5) lieferte 40 mg (4.3%) 1-Methoxy-9-methyl-phenanthren (**12a**), das mit dem nachstehenden Präparat identisch war (Mischprobe, IR-Spektrum), sowie Spuren von weiterem **10a**.

d) *1-Methoxy-9-methyl-phenanthren* (**12a**) aus **7b**: 1.0 g (3.9 mmol) **7b** in 50 ml siedendem Methanol versetzte man mit 3.5 ml konz. Salzsäure und kochte 90 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fiel **12a** aus. Ausb. 450 mg (52%) als farblose Blättchen vom Schmp. $118\text{--}119^\circ\text{C}$ (aus Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.65-3.1$ (m, 8H), 6.02 (s, 3H, OCH_3), 7.27 (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH_3). – UV (Cyclohexan): λ_{max} in nm (log ϵ): 217 (4.67), 227 (4.48), 247 (sh, 4.67), 252 (4.7), 261 (4.66), 270 (sh, 4.39), 296 (4.09), 309 (4.12), 323 (sh, 3.19), 338 (3.47), 355 (3.54). Minima: 226 (4.47), 234 (4.21), 257 (4.64), 290 (3.88), 301 (3.97).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.44 H 6.35

Pikrat: Schmp. 163–164°C (aus Äthanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$ (451.4) Ber. C 58.54 H 3.80 N 9.31 Gef. C 58.41 H 3.86 N 9.33

Im Alkaliextrakt der Mutterlauge von **12a** ließ sich nach Ansäuern dünnschichtchromatographisch **12c** durch Vergleich mit dem nachstehend beschriebenen Präparat nachweisen.

e) *1-Hydroxy-9-methylphenanthren* (**12c**): Nach 3.5stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1.0 g (4.5 mmol) **12a** mit 2 g Pyridinhydrochlorid auf 210–220°C nahm man nach dem Abkühlen in 2N HCl auf, extrahierte mit Äther, trocknete mit Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Durch Umkristallisation aus Benzol/Petroläther (60–70°C) konnte man so 600 mg (64%) **12c** vom Schmp. 139–140°C gewinnen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.3-3.15$ (m, 8H), 4.7–4.9 (breit, 1H, austauschbar, OH), 7.27 (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH_3). – IR (KBr): 3100–3600 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ (208.3) Ber. C 86.50 H 5.81 Gef. C 86.25 H 5.73

Durch den für **12c** ermittelten Schmp. von 139–140°C wird eindeutig gezeigt, daß es sich weder um 9-Hydroxy-1-methyl- noch um 9-Hydroxy-10-methylphenanthren handeln kann (Lit.-Schmp.^{24, 25} 201–202°C bzw. 122–123°C).

f) *1-Äthoxy-9-methylphenanthren* (**12b**) aus **7b**: **12b** wurde analog zu **4d** aus **7b** erhalten, wenn Äthanol statt Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde. Ausb. 65% vom Schmp. 96–97°C (aus Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.6-3.15$ (m, 8H), 5.75 und 8.41 (q, $J = 7$ Hz, 2H und t, $J = 7$ Hz, 3H, OC_2H_5), 7.22 (d, $J = 1$ Hz, CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ (236.3) Ber. C 86.41 H 6.82 Gef. C 86.37 H 6.86

Der Lit.-Schmp. des isomeren 9-Äthoxy-10-methyl-Derivates beträgt 62°C²⁵).

g) *9-Hydroxy-10-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-phenanthrenon* (**11**) und **10a** aus **7b**: 200 mg (0.78 mmol) **7b** wurden in einer wassergekühlten Sublimationsapparatur mit 200 mg wasserfreier Oxalsäure 1 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nahm man in Äther und Wasser auf und chromatographierte den Rückstand der Äther-Phase an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Cyclohexan/Essigester (95 : 5). Man erhielt so neben 80 mg (45%) **10a**, das mit dem unter **4c**) beschriebenen identisch war (Schmp. und DC), noch 60 mg (34%) **11** als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 152 bis 154°C (Reinigung durch Sublimation und Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.6-2.6$ (m, 4H), 4.4–4.7 (breit, austauschbar, OH), 6.55–6.85 (m, 2H an C-4), 7.1–7.5 (m, 5H, 2H an C-2 und CH_3 bei 7.38), 7.5–8.1 (m, 2H an C-3). – IR (KBr): 3350 (breit, OH), 1660 cm^{-1} (C=O). – UV (Methanol): λ_{max} in nm (log ϵ): 222 (4.36), 245 (sh, 4.24), 264 (4.44), 293 (sh, breit, 3.62), 360 (3.32); Minima: 235 (4.12), 329.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.60 H 6.31

5. Abbau von 1-Methoxy-9-methylphenanthren (**12a**) zu 1-Methoxyphenanthren

a) *9-Dibrommethyl-1-methoxyphenanthren*: Eine Lösung von 222 mg (1.0 mmol) sehr reinem **12a** in 6 ml trockenem Tetrachlormethan versetzte man mit 356 mg (2 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 20 mg Azobisisobutyronitril, erhitzte 45 min unter Rückfluß, filtrierte heiß vom entstandenen

²⁴ J. Jacques und H. B. Kagan, Bull. Soc. Chim. France 1956, 128.

²⁵ B. Eistert und M. A. El-Chahawi, Monatsh. Chem. 98, 941 (1967).

Succinimid und ließ das Filtrat abkühlen, wobei das Dibrommethyl-Derivat ausfiel. Ausb. 285 mg (75%) als farblose Nadeln vom Schmp. 180°C (aus Aceton).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.1–3.1 (m, 9H, 8 arom. H und CHBr₂), 5.94 (s, 3H, OCH₃).

C₁₆H₁₂Br₂O (380.1) Ber. C 50.56 H 3.18 Br 42.10 Gef. C 50.82 H 3.18 Br 42.82

b) *1-Methoxy-9-phenanthren-carbaldehyd*: Zu 190 mg (0.50 mmol) 9-Dibrommethyl-Derivat in 3 ml Äthylenglycolmonomethyläther tropfte man bei 100°C innerhalb von 5 min 340 mg (2.0 mmol) Silbernitrat in 3.5 ml Wasser und rührte noch 15 min weiter, filtrierte heiß, wusch mit Aceton und entfernte dann das Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wurde der Rückstand in Benzol/Wasser aufgenommen, die Benzolphase eingedampft und der Rückstand rasch an Kieselgel (60 Merck, Korngröße 0.2–0.5 mm) mit Cyclohexan/Essigester (95:5) chromatographiert. Ausb. 106 mg (90%) vom Schmp. 152–153°C. Die weitere Reinigung ist schwierig, da sich die Verbindung beim Umkristallisieren mit Aktivkohle zersetzt.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = -0.5 (s, 1H, CHO), 0.5 (m, 1H, 10-H), 1.2–3.1 (m, 7H, Aromaten), 5.95 (s, 3H, OCH₃). – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O).

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 80.77 H 5.17

c) *1-Methoxyphenanthren (12a, H statt CH₃ an C-9)*: 500 mg des vorstehenden Aldehyds wurden mit der gleichen Menge 10proz. Palladium/Aktivkohle vermischt und in einem Schliff-Schlenkrohr mit aufgesetztem Luftpuffer unter Stickstoff 6–8 h auf 210–220°C erhitzt, wobei Nadeln vom Schmp. 94–98°C in den Kühler sublimierten. Die Aufarbeitung des die Hauptmenge enthaltenden Rückstandes erfolgte durch Lösen in Chloroform, Filtrieren und Eindampfen der Lösung. Dabei erhielt man Blättchen mit Schmp. zwischen 80 und 90°C, die sich weder durch Säulenchromatographie noch durch Hochvakuumdestillation weiter reinigen ließen. Verlustreiches Umkristallisieren aus Methanol führte zum Schmp. 92–96°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.3–3.1 (m, 9H), 6.02 (s, 3H, OCH₃). – MS: M⁺ bei m/e = 208.

Da auf Grund des Schmp. ohnehin keine eindeutige Entscheidung zwischen 1- oder 2-Methoxyphenanthren getroffen werden kann^{26–30}, wurde ein Pikrat hergestellt, das in gelbroten Nadelbüscheln anfiel und dessen Schmp. von 151–152°C (zweimal aus Äthanol) eindeutig das Vorliegen von 1-Methoxyphenanthren beweist^{26–33}.

C₂₁H₁₃N₃O₈ (437.4) Ber. C 57.67 H 3.46 N 9.61 Gef. C 57.40 H 3.43 N 9.44

Eine geringfügige Unsicherheit in dieser Beweisführung besteht in der Voraussetzung, daß sich die abgebaute Methylgruppe während der Reaktionsfolge 7 → 12 nicht von C-9 nach C-10 verschoben hat.

6. Epoxidierung und Cyclopropanierung von 7b

a) *9-Hydroxy-10-methoxy-9-methyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-4a,10a-epoxy-1-phenanthrenon (14)*: Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 25 mg (0.10 mmol) 7b in 2 ml Methanol versetzte man unter Rühren mit 25 µl 30proz. Wasserstoffperoxid und 50 µl 4N NaOH. Nach 1 h bei 0°C wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die mit Wasser gewaschene und getrocknete organische Phase i. Vak. eingedampft. Ausb. 15 mg (55%) an dem farblosen, bei 155–156°C schmelzenden 14 (aus Ligroin).

²⁶ C. S. Wood und F. B. Mallory, J. Org. Chem. 29, 3373 (1964).

²⁷ L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2460 (1929).

²⁸ R. Pschorr und C. Seydel, Ber. Deut. Chem. Ges. 34, 4003 (1901).

²⁹ R. Pschorr und A. Klein, Ber. Deut. Chem. Ges. 34, 4005 (1901).

³⁰ A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 321, 283 (1902).

³¹ A. Werner und K. Rekner, Liebigs Ann. Chem. 321, 306 (1902).

³² R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow, Ber. Deut. Chem. Ges. 33, 170, 175 (1900).

³³ R. Pschorr und B. Jäckel, Ber. Deut. Chem. Ges. 33, 1827 (1900).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.2-2.8$ (m, 4H), 5.46 (s, 1H, 10-H), 6.63 (s, 3H, OCH_3), 6.9–8.4 (m, 7H, CH_2 und OH bei 6.97, austauschbar), 8.72 (s, 3H, CH_3). – IR (KBr): 3540 (OH), 1700cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 70.18 H 6.65

b) 6-Hydroxy-6-methyl-2,3,4,5,5a,6-hexahydrocyclopropa[k]phenanthren-4-on (15): In einem 50-ml-Einhalskolben legte man 75 mg (3.1 mmol) Natriumhydrid in Form einer 50proz. Mineralölsuspension³⁴⁾ vor, entfernte das Mineralöl durch dreimaliges Waschen mit trockenem Petroläther (40–60°C) und gab dann rasch 682 mg (3.1 mmol) Trimethylsulfoxoniumjodid³⁵⁾ sowie einen Magnetrührer zu. Anschließend setzte man den Kolben an eine zuvor aufgebaute Apparatur, bestehend aus einem Anschütz-Aufsatz, dessen Hälse mit einem verschlossenen Tropftrichter mit Druckausgleich sowie mit einem Anschluß zum Vakuum bzw. zu Stickstoff besetzt waren. Zur restlosen Entfernung von Petroläther evakuierte man unter Rühren und füllte die Apparatur sorgfältig mit Stickstoff. Schließlich tropfte man unter kräftigem Rühren langsam 2 ml trockenes Dimethylsulfoxid hinzu und rührte bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung (ca. 20 min). Zu der so entstandenen Ylid-Suspension gab man 15 ml trockenes Tetrahydrofuran, kühlte auf –20°C, tropfte dann langsam eine Lösung von 388 mg (1.5 mmol) 7b in 3 ml Tetrahydrofuran hinzu und hielt unter strengstem Luftabschluß für 15–20 h bei –20°C. Nach der Hydrolyse, Zugabe von Äther, Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und rieb das zurückbleibende Öl mit Äther/Petroläther bis zur Kristallisation. Ausb. 270 mg (75%) als farblose Kristalle vom Schmp. 124–125°C (aus Äther/Petroläther, 40–60°C).

15 wurde unter analogen Bedingungen auch aus 7a und 8 erhalten (Mischprobe, IR-Spektrum).

Ansätze, bei denen infolge Luftzutritt die Ausbeute geringer ist (Braunfärbung der Reaktionsmischung), können an Kieselgel (60 Merck) mit Cyclohexan/Essigester (8:1) chromatographiert werden. Verfuhr man nach den Standardbedingungen von Corey und Chaykovsky¹⁹⁾ (DMSO, 10–50°C), so resultierte ein komplexes Substanzgemisch.

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 2.2-2.75$ (m, 4H), 3.50–3.72 (m, 1H, 1-H), 7.1–7.4 (m, 4H, CH_2), 7.64 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 6.5$ Hz, 1H, 5a-H), 7.95 (s, 1H, austauschbar, OH), 8.40 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1 Cyclopropyl-H), 8.60 (s, 3H, CH_3), 9.02 (dd, $J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 1 Cyclopropyl-H). – IR (KBr): 3470 (OH), 1695cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS: M^+ bei $m/e = 240$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.85 H 6.71 Gef. C 79.73 H 6.75

³⁴⁾ Handelsprodukt der Fa. Degussa, Hanau.

³⁵⁾ Handelsprodukt der Fa. Merck-Schuchardt, Darmstadt.