

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Durchsicht des Manuskriptes. Herrn Dr. E. SCHMIDT möchte ich für seine wertvolle Unterstützung bei der Lösung der mathematischen Probleme bestens danken. Frau R. OSWALD verdanke ich die Hilfe bei der Durchführung der Versuche. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

## SUMMARY

The isotopic ion exchange between various forms of  $^{59}\text{Fe}$  labelled synthetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeCl}_2$ -solution was investigated from 9 to  $95^\circ\text{C}$ , by measuring the activity of the solution after various reaction times. The observed exchange rate was compared with the theoretically calculated rate for a diffusion controlled reaction. The mathematics of the heterogeneous isotopic ion exchange is discussed. For short times a deviation from the  $y/\sqrt{t}$  relationship was observed and attributed to an initial process, superimposed on the diffusion reaction. This initial process probably consists of a rapid exchange of the solution with the first atomic layers of the solid. This problem will be treated mathematically in a subsequent paper. Diffusion coefficients ( $D_s$ ) can be estimated from the slope of the straight line in the  $y/\sqrt{t}$  plot. From the temperature dependence of the  $D_s$ -values the activation energy was calculated to be about 7 kcal/mole and the self diffusion coefficient ( $D_0$ ) of Fe in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was estimated to be  $5 \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Institut für anorganische, analytische und  
physikalische Chemie der Universität Bern  
Radiochemisches Laboratorium

---

**149. Welkstoffe und Antibiotika**

28. Mitteilung<sup>1)</sup>

**Synthese von 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren und Konstitution des Orchinols**

von E. Hardegger, H. R. Biland und H. Corrodi<sup>2)</sup>

(22. IV. 63)

Orchinol ist ein Abwehrstoff, der von gewissen Orchideen unter dem Einfluss des Krankheitserregers *Rhizoctonia repens* produziert wird und dessen Wirksamkeit sich gegen diesen und einige andere Krankheitserreger richtet<sup>3)</sup>.

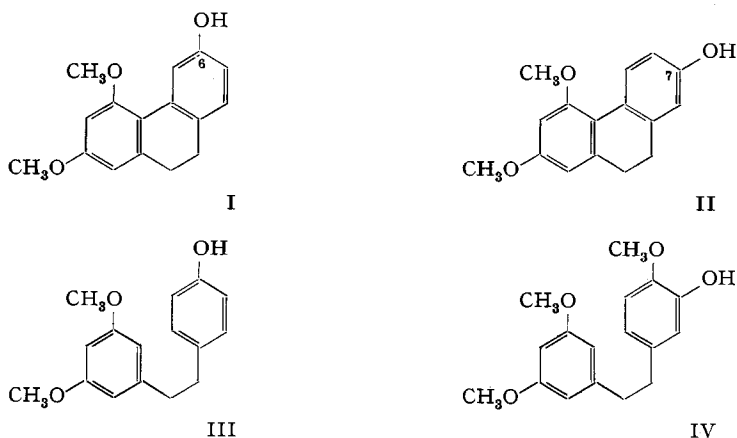
Auf Grund chemisch-analytischer Arbeiten<sup>3)</sup> konnte die Konstitution des Orchinols weitgehend aufgeklärt werden, doch gelang es bisher nicht zu entscheiden, ob der Verbindung die Struktur des 2,4-Dimethoxy-6-oder-7-hydroxy-9,10-dihydro-phenanthrens (I oder II) zukommt.

<sup>1)</sup> 27. Mitt.: Helv. 46, 1171 (1963).

<sup>2)</sup> Z. Z. in der Fa. HÄSSLE AB, Göteborg 6, Schweden.

<sup>3)</sup> Vgl. E. HARDEGGER, M. SCHELLENBAUM & H. CORRODI, Helv. 46, 1171 (1963).

Für Struktur I des Orchinols spricht die elementare Anwendung der biogenetischen Acetatregel und die verlockende Annahme eines möglichen biogenetischen Zusammenhangs zwischen Orchinol und dem stets damit vorkommenden *p*-Hydroxybenzylalkohol. Unabhängig, ob Orchinol nach Struktur I oder II zu formulieren ist,



drängt sich auch eine biogenetische Ableitung aus Dihydroderivaten anderer Naturstoffe auf, für Formel I aus Dihydroresveratrol (III) und für Formel II aus Dihydro-rhapontigenin (IV), bzw. Desmethoxy-dihydrorhapontigenin, deren Biogenese im wesentlichen bekannt ist<sup>4)</sup>. Die biologische Umwandlung von III in I und von IV, bzw. der Desmethoxy-Verbindung, in II könnte dann nach bekannten Mechanismen erfolgen<sup>5)</sup>.

Um für Orchinol auf sauberem Wege die richtige Struktur zu ermitteln, haben wir nach dem Vorbild der PSCHORR'schen Phenanthrensynthese 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV) und 2,4,6-Trimethoxyphenanthren (XIVa) hergestellt und mit Dehydro-orchinol und Dehydro-orchinol-methyläther verglichen.

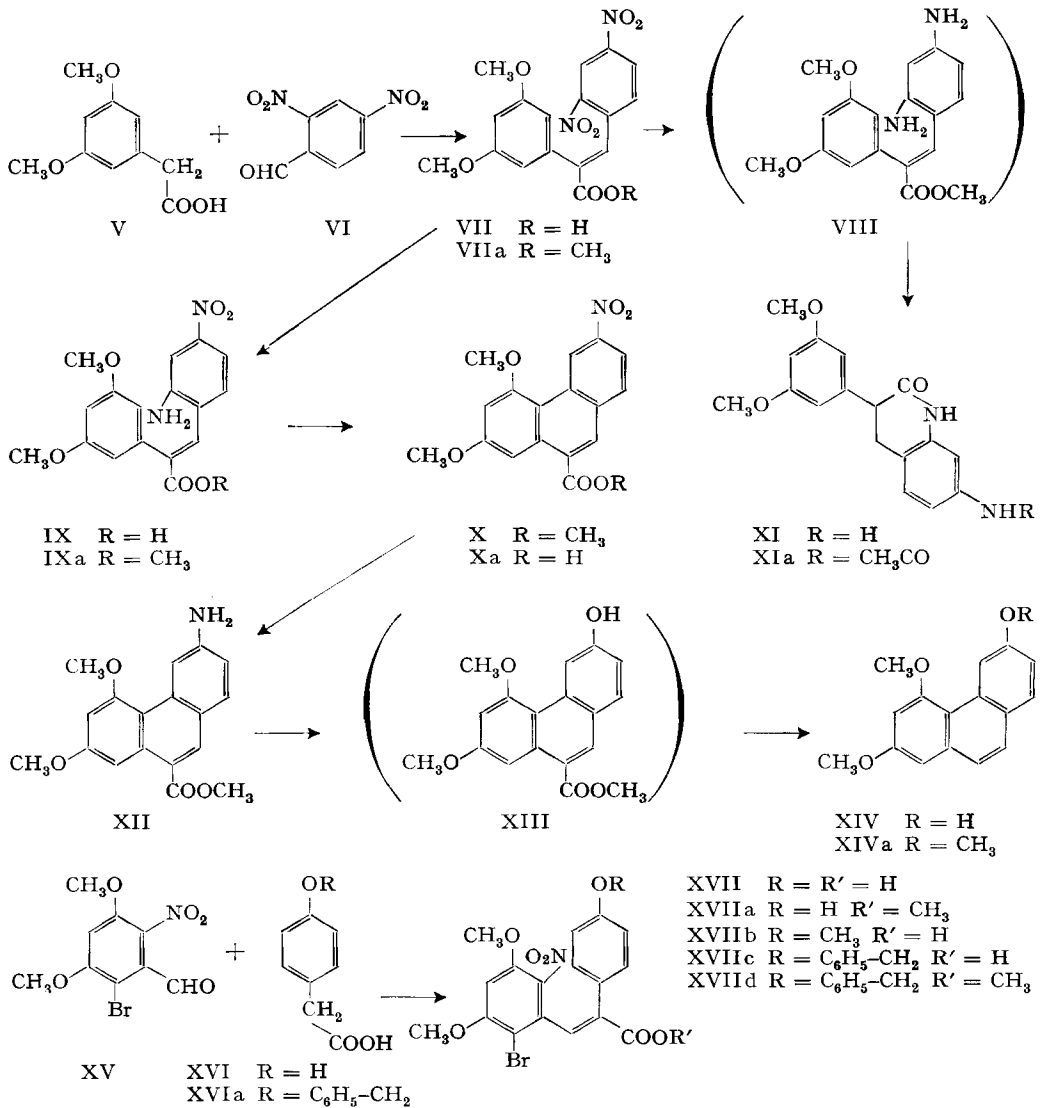
Zu Beginn der Synthese wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich 3,5-Dimethoxyphenylelessigsäure (V) mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd (VI) in Anlehnung an eine Vorschrift von CARNMALM<sup>6)</sup> in guter Ausbeute zur 2,4-Dinitro- $\alpha$ -(3',5'-dimethoxyphenyl)-zimtsäure (VII) kondensieren liess.

Die katalytische Hydrierung des Dinitro-methylesters VIIa verlief unerwarteterweise unter Verbrauch von 7 Mol. Wasserstoff nicht zum Diaminozimtsäureester VIII, sondern quantitativ zu einer  $\text{CH}_2\text{O}$ -ärmeren Verbindung, der wir die Konstitution XI zuschreiben und die sich für den weiteren Gang der Synthese als unbrauchbar erwies. In Übereinstimmung mit der Konstitution XI des Hydrierungsproduktes war die im Zimtsäureester VII stark hervortretende Esterbande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  nach der Reduktion verschwunden und bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande erschienen, die einem  $\delta$ -Lactam

<sup>4)</sup> Vgl. W. E. HILLIS & M. HASEGAWA, *Biochem. J.* 83, 503 (1962); *Chemistry & Ind.* 1962, 1330. – Wir danken Prof. WULFSON (Moskau) und Prof. ARIGONI (Zürich) für Hinweise auf biogenetische Zusammenhänge.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. H. ERDTMAN & C. A. WACHTMEISTER sowie D. H. R. BARTON & T. COHEN, in *Festschrift Prof. Dr. A. STOLL*, Birkhäuser, Basel 1957, S. 144, 117.

<sup>6)</sup> B. CARNMALM, *Acta chem. scand.* 9, 246 (1955).



zugeordnet werden muss. Ausserdem gab XI mit Acetanhydrid in Pyridin nur ein Monoacetylderivat XIa. Wurde die katalytische Hydrierung des Dinitro-methyl-esters VIIa nach Aufnahme von 6 Mol. Wasserstoff abgebrochen, so entstand offenbar der gesuchte Diaminozimtsäureester VIII, der sich aber in Analogie zu früheren Erfahrungen<sup>7)</sup> mit *o,p*-Diaminostilben als derart instabil gegen Licht und Luft erwies, dass er für die Synthese ebenfalls ausschied.

Die Schwierigkeiten konnten überwunden werden durch selektive Reduktion der Dinitroverbindung VII zur  $\alpha$ -(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2-amino-4-nitro-zimtsäure

<sup>7)</sup> J. THIELE & R. ESCALES, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 2842 (1901).

(IX) nach Versuchen von THIELE und Mitarb.<sup>7)8)</sup>, die zeigten, dass im 2,4-Dinitrostilben mit der äquivalenten Menge Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff nur die *o*-ständige und mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff nur die *p*-Nitrogruppe reduziert wurde.

In der experimentellen Durchführung der Diazotierung der Aminonitrosäure IX bildete die unbefriedigende Löslichkeit das Hauptproblem, während bei fehlender Nitrogruppe keinerlei Schwierigkeiten auftraten. Nach dem Verkochen des Diazoniumsalzes wurde die 2,4-Dimethoxy-6-nitro-phenanthren-10-carbonsäure (Xa) als Methylester X aus den unlöslichen Reaktionsprodukten isoliert.

Die katalytische Hydrierung des Nitrophenanthren-carbonsäureesters X führte zum 2,4-Dimethoxy-6-amino-phenanthren-10-carbonsäureester (XII), der unter praktisch gleichen Reaktionsbedingungen und denselben Schwierigkeiten infolge Schwerlöslichkeit diazotiert und verkocht wurde. Das Reaktionsprodukt XIII wurde nicht rein isoliert, sondern alkalisch verseift und in Chinolin in Gegenwart von Kupferchromit decarboxyliert. Die Isolierung des gut kristallisierten 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthrens (XIV) bot keine Schwierigkeiten.

Zur Herstellung des 2,4,6-Trimethoxyphenanthrens (XIVa) wurde das Rohprodukt, welches nach Diazotieren des 2,4-Dimethoxy-6-amino-phenanthren-10-carbonsäureesters (XII) und Verkochen des Diazoniumsalzes anfiel, mit Diazomethan behandelt, wie oben beschrieben verseift, decarboxyliert und aufgearbeitet.

Der Vergleich von Dehydro-orchinol und Dehydro-orchinol-methyläther aus Orchinol mit synthetischem 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV) und 2,4,6-Trimethoxyphenanthren (XIVa) zeigte in Chromatogrammen an Aluminiumoxid gleichartiges Verhalten der einander funktionell entsprechenden Verbindungen. Die IR.- und besonders die UV.-Spektren sind paarweise einander recht ähnlich und für eine saubere Differenzierung nicht geeignet. In den Schmelzpunkten unterscheiden sich Dehydro-orchinol-methyläther (Smp. 113–114°) und 2,4,6-Trimethoxyphenanthren (XIVa) (Smp. 109–110°) nur geringfügig, doch zeigte der Misch-Smp. beider Verbindungen eine eindeutige Depression von 25–30°, woraus sich mit absoluter Sicherheit die strukturelle Verschiedenheit des natürlichen und des synthetischen Präparats ergab. Die Verschiedenheit zeigt sich auch in den Schmelzpunkten von Dehydro-orchinol (Smp. 168–170°) und 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV) (Smp. 135°).

Aus der vergleichenden Betrachtung der Produkte der natürlichen und der synthetischen Reihe und unseren früheren Untersuchungen folgt demnach, dass dem Orchinol die Konstitution des 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydro-phenanthrens zukommen muss.

Als Nachtrag zur Synthese des 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthrens soll eine Variante erwähnt werden, die ausgehend vom leicht zugänglichen 2-Brom-3,5-dimethoxy-6-nitro-benzaldehyd (XV)<sup>9)</sup> und *p*-Hydroxyphenyllessigsäure (XVI), bzw. deren Benzyläther XVIIa, über die Stilbencarbonsäure XVII, bzw. deren Benzyläther XVIIc, ebenfalls zum 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren führen sollte. Die Synthese wurde nur bis zur Stilbencarbonsäure XVII und ihren Derivaten XVIIa bis

<sup>8)</sup> J. THIELE & O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 305, 114 (1899).

<sup>9)</sup> Vgl. exp. Teil.

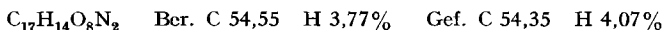
XVIIId durchgeführt. Bemerkenswerterweise gelang es nicht, den Aldehyd XV mit *p*-Hydroxyphenylessigsäure-benzyläther zum Stilben-benzyläther XVIIc zu kondensieren, doch konnte das Produkt XVIIc aus der Hydroxystilbencarbonsäure XVII mit Benzylchlorid und Pottasche leicht hergestellt werden.

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekte 1297, 1718, 2290) und der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG. in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

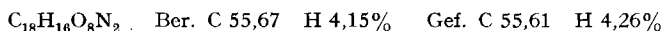
### Experimenteller Teil<sup>10)</sup>

*3,5-Dimethoxy-phenylessigsäure* (V). 160 g (0,9 Mol) 3,5-Dimethoxy-benzylcyanid<sup>11)</sup> wurden in 1,6 l 20-proz. wäss. KOH 16 Std. unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung wurde filtriert, mit wenig Äther ausgeschüttelt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die 3,5-Dimethoxy-phenylessigsäure (V) wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Smp. 100–101°, Ausbeute 160 g (90%).

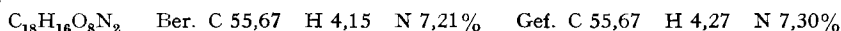
$\alpha$ -(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2,4-dinitro-zimtsäure (VII). 30 g (0,15 Mol) 3,5-Dimethoxyphenylessigsäure (V) und 30 g (0,15 Mol) 2,4-Dinitrobenzaldehyd (VI) wurden in 300 ml Acetanhydrid gelöst. Nach Zugabe von 21,5 ml (0,15 Mol) Triäthylamin färbte sich die gelbe Lösung unter Temperaturanstieg auf 40–50° sofort dunkelrot. Nach 16 Std. wurde der Ansatz bei 50–60° im Wasserstrahlvakuum auf 50–75 ml eingeengt, dann bei 90° unter kräftigem Schütteln mit 75 ml Wasser versetzt, wobei ein dicker, gelber, krist. Brei anfiel. Die Säure VII wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet, mit 100 ml Benzol aufgekocht, heiss abfiltriert und wieder getrocknet. Smp. 202°, Ausbeute 37 g (65%). Das aus Benzol krist. Analysenpräparat wurde bei 20° 14 Std. im Hochvakuum getrocknet. Smp. 205–206°.



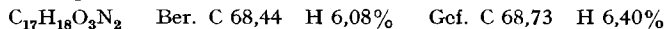
*Methylester VIIa*. 3,75 g (10 mMol) Säure VII wurden in 200 ml Äther aufgeschlämmt und mit ätherischem Diazomethan versetzt, bis alles gelöst und die Stickstoffentwicklung beendet war. Nach Entfernen des Äthers wurde der gelbe Rückstand an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Die Benzoleuate wurden aus Äther-Methanol umkrist.: 3,9 g gelbe Nadeln, Smp. 95–96°.



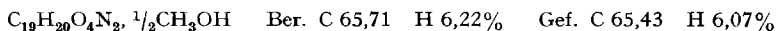
Manchmal wurde der Methylester VIIa in schönen Rhomboedern, Smp. 118°, erhalten. Animpfen der ätherischen Lösung des bei 95–96° schmelzenden Esters mit Krist. vom Smp. 118° gab quantitativ die höher schmelzende Form.



$\alpha$ -(3,5-Dimethoxyphenyl)- $\beta$ -(2',4'-diaminophenyl)-propionsäure-lactam (XI). 3,88 g (10 mMol) Methylester VIIa wurden mit 500 mg 10-proz. Palladium-Kohle in 200 ml Methanol hydriert. Nach 1 Std. waren 1600 ml H<sub>2</sub>, nach 22 Std. 1710 ml H<sub>2</sub> (ber. für 2 Nitrogruppen und 1 Doppelbindung 1760 ml H<sub>2</sub>) aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, ein bräunliches Öl (3,3 g), krist. nach Zugabe von etwas Methanol. Aus Chloroform-Methanol Nadeln, Smp. 185°.



*Acetylderivat XIa*. Mit Acetanhydrid in Pyridin. Aus Chloroform-Methanol, Smp. 256–258°. Das Präparat wurde zur Analyse 8 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.



$\alpha$ -(3',5'-Dimethoxyphenyl)-2-amino-4-nitro-zimtsäure (IX). 10 g (26,7 mMol) Dinitrosäure VII wurden in 150 ml Eisessig heiss gelöst. Zur gelben Lösung wurde unter Rühren bei 20° die berechnete Menge Zinn(II)-chlorid-Lösung, aus 18,2 g SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O in 30 ml Eisessig und bei 0° mit HCl gesättigt, gegeben. Die Mischung, die sich bei der Zugabe auf 40–45° erwärmte und tief-

<sup>10)</sup> Mitbearbeitet von J. W. MEYER. Alle Smp. sind korrigiert.

<sup>11)</sup> Hergestellt aus techn.  $\alpha$ -Resorcyssäure (FLUKA, Buchs SG) über die 3,5-Dimethoxybenzoesäure nach F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. [2] 87, 403 (1913), und weiter nach R. ADAMS, M. HARFENIST & S. LOEWE, J. Amer. chem. Soc. 71, 1624 (1949); R. ADAMS, S. MCKENZIE JR. & S. LOEWE, *ibid.* 70, 664 (1948).

orange färbte, wurde noch 24 Std. gerührt, dann bei ca. 40° im Vakuum auf ca. 30 ml eingengt, in 200 ml Äther aufgenommen und mit je 50 ml Wasser gewaschen, bis nach siebenmaligem Ausschütteln das Waschwasser farblos war. Die Aminonitrosäure IX (3 g) wurde mit 3mal 50 ml 2N NaOH ausgeschüttelt und nach Ansäuern mit konz. HCl in Methylenchlorid aufgenommen. Das Präparat wurde aus 50 ml Äthanol mit HCl als *Hydrochlorid* in hellgelben Nadeln gefällt; Smp. 70° (Zers.).

Das Hydrochlorid wurde abfiltriert (es verliert an der Luft langsam HCl, wobei die freie Aminonitrosäure IX zurückbleibt) und mit 150 ml Äthanol-Wasser 1:1 versetzt. Die tieforange Mischung wurde gekocht, bis eine klare Lösung entstand, und dann auf 75 ml eingengt. Beim Abkühlen krist. die *Aminonitrosäure IX* in schönen orangen Nadeln, deren Farbe sich beim Trocknen im Hochvakuum vertiefte. Aus Chloroform-Methanol 2,7 g (29%), Smp. 205°. Das Analysenpräparat wurde 5 Std. bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{16}O_6N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  Ber. C 57,79 H 4,81% Gef. C 57,99 H 4,79%

*Methylester IXa*. Aus der Aminonitrosäure IX mit Diazomethan in Äther und Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II). Die krist. Methylenchlorid- und Äther-Eluate wurden aus Methanol-Chloroform umkrist.: Smp. 172°.

$C_{18}H_{18}O_6N_2$  Ber. C 60,33 H 5,05% Gef. C 60,08 H 5,06%

*2,4-Dimethoxy-6-nitro-phenanthren-10-carbonsäure-methylester (X)*. 2,4 g (7,0 mMol) Aminonitrosäure IX wurden bei -10° in 36 ml konz. Schwefelsäure gelöst, auf 130 g Eis gegossen und bei 0° innert 15 Min. unter Rühren mit 1,45 ml (6,9 mMol) ca. 5N Natriumnitrit versetzt. Zur gut gerührten Mischung wurden nach 1½ Std. 100 ml Wasser gegeben, 1½ Std. weitergerührt, wenig Harnstoff zugegeben, wobei nach ½ Std. mit KJ-Stärkepapier keine salpetrige Säure mehr nachweisbar war. Die Mischung wurde durch Celite filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis die Reaktion mit  $\beta$ -Naphthol ausblieb. Die vereinigten Filtrate wurden bei 100° 45 Min. verkocht; Stickstoff entwich schon bei 40–45°. Der gelbbraune Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diazomethan verestert und an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Die Benzoleluate gaben aus Benzol 1,13 g (47%) reinen Ester X, Smp. 198°. Analysenpräparat aus Eisessig, 24 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_8N$  Ber. C 63,34 H 4,43% Gef. C 63,44 H 4,45%

*2,4-Dimethoxy-6-nitro-phenanthren-10-carbonsäure (Xa)*. 20 mg Nitroester X wurden in 10 ml Methanol mit 2 ml 1N KOH 2 Std. gekocht, mit 20 ml Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen konz. HCl angesäuert. Aus Methylenchlorid-Methanol, Smp. 280–281° (Zers.).

$C_{17}H_{18}O_8N$  Ber. C 62,38 H 4,00% Gef. C 62,33 H 4,08%

*2,4-Dimethoxy-6-amino-phenanthren-10-carbonsäure-methylester (XII)*. 1,04 g (3,05 mMol) Nitroester X wurden in 125 ml frisch dest. Tetrahydrofuran mit 1 g vorhydrierter 10-proz. Palladium-Kohle hydriert. Nach 10 Min. waren 190 ml H<sub>2</sub>, nach 3 Std. 207 ml H<sub>2</sub>, 1 Min. nach Zugabe von weiteren 500 mg vorhydriertem Katalysator 228 ml H<sub>2</sub> (Ber. 229 ml für 3 H<sub>2</sub>) aufgenommen. Aus Methanol feine gelbliche Nadeln, Smp. 147–148°.

$C_{18}H_{17}O_4N$  Ber. C 69,44 H 5,50% Gef. C 69,27 H 5,69%

*2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV)*. 622 mg (2 mMol) Aminoester XII wurden bei -10° in 20 ml konz. Schwefelsäure gelöst und unter starkem Schütteln auf 100 g Eis gegeben. Die blassgelbe feine Suspension wurde innert 15 Min. mit 2,1 ml 1N NaNO<sub>2</sub> bei 0° diazotiert, wobei sich der Ansatz orange färbte. Die gut gerührte Mischung wurde nach 2 Std. bei 0° mit 100 ml Wasser verdünnt, nach weiteren 2 Std. mit wenig Harnstoff versetzt, der in ½ Std. überschüssige HNO<sub>2</sub> zerstörte. Die Mischung wurde ½ Std. auf 100° erhitzt, wobei schon ab 40° unter Ausscheidung unlöslicher Produkte und Stickstoffentwicklung Zersetzung eintrat. Der Niederschlag (650 mg) wurde nach Erkalten abfiltriert, in 20 ml Methanol und 5 ml Wasser mit 1 g KOH 3 Std. gekocht, nach Abdampfen des Methanols in 20 ml Wasser aufgenommen und mit konz. HCl ausgefällt. Decarboxylierung erfolgte bei 2½-stdg. Kochen in 10 ml Chinolin mit 100 mg Kupferchromit. Der Ansatz wurde zu 100 ml 2N HCl gegeben und filtriert. Filtrerrückstand und Filtrat wurden mit Äther gewaschen. Eindampfen des Äthers gab 235 mg rötlichbraunes Öl, das an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert wurde. Benzol-Äther-Eluat (63 mg) gab aus Benzol-Hexan 8 mg reines 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV), Smp. 135°.

$C_{16}H_{14}O_3$  Ber. C 75,57 H 5,55% Gef. C 75,61 H 5,51%

2,4,6-Trimethoxyphenanthren (XIVa). Aus 311 mg (1 mMol) Aminoester XII. Diazotierung und Verkochen des Diazoniumsalzes analog vorstehender Vorschrift. Der abfiltrierte Niederschlag (350 mg) wurde in 100 ml Methanol mit überschüssigem ätherischem Diazomethan versetzt und nach beendeter Stickstoffentwicklung eingedampft. Das Rohprodukt, 378 mg braunes Öl, wurde an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Die Benzoleluate gaben aus Benzol-Petroläther 54 mg Nadeln, Smp. 130–131°, und wurden wie vorstehend beschrieben alkalisch verseift und decarboxyliert. Aus Aluminiumoxid (Akt. II) 17 mg Benzoleluate, aus Hexan Smp. 109–110°.

$C_{17}H_{16}O_3$  Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 75,92 H 6,00%

$\alpha$ -(*p*-Hydroxyphenyl)-2-brom-3,5-dimethoxy-6-nitro-zimtsäure (XVII). 29 g (0,1 Mol) 2-Brom-3,5-dimethoxy-6-nitro-benzaldehyd (XV)<sup>12</sup> wurden in 900 ml Acetanhydrid heiss gelöst und bei 20° 30,5 g (0,2 Mol) *p*-Hydroxyphenylelessigsäure (XVI) und 14 ml (0,1 Mol) Triäthylamin zugegeben. Die dunkelrote Lösung wurde unter zeitweiligem Umschütteln 6 Std. bei 95–100° gehalten, dann im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt, mit 50 ml Wasser auf 90° erhitzt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der rotbraune Brei wurde 6 Std. im Hochvakuum getrocknet, mit 150 ml Benzol zum Sieden erhitzt und von Ungelöstem abfiltriert. Der eingedampfte Benzolextrakt wurde aus Dioxan umkrist.: 20,2 g (47,5%), Smp. 263–266°, geringe Zers. ab 230°.

$C_{17}H_{14}O_7NBr$  Ber. C 48,13 H 3,33% Gef. C 48,25 H 3,52%

Methylester XVIIa. 3 g Säure XVII wurden in 200 ml Methanol suspendiert und mit ätherischem Diazomethan verestert, wobei alles in Lösung ging. Aus Methanol Smp. 210–211°.

$C_{18}H_{16}O_7NBr$  Ber. C 49,33 H 3,69% Gef. C 49,62 H 3,83%

Methyläther XVIIb. 4,3 g (10 mMol) Säure XVII wurden mit wenig Wasser unter Rühren bei 100° in 1 Std. portionenweise mit 18 ml (72 mMol) 4N KOH und 3,8 g (30 mMol) Dimethylsulfat so versetzt, dass die Mischung stets alkalisch blieb. Der noch  $\frac{1}{2}$  Std. bei 100° gerührte Ansatz wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit 2N HCl angesäuert, wobei der Methyläther ausfiel. Aus Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff 3,5 g (80%), Smp. 224°.

$C_{18}H_{16}O_7NBr$  Ber. C 49,33 H 3,68% Gef. C 49,09 H 3,49%

Benzyläther XVIIc. 3,47 g (8,2 mMol) Säure XVII wurden in 100 ml Äthanol mit 3 g Pottasche und 2,5 ml Benzylchlorid 21 Std. unter Rückfluss gekocht. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, in 300 ml 1N Soda aufgenommen, mit Äther gewaschen und mit konz. Salzsäure auf pH 1–2 eingestellt. Der Benzyläther XVIIc wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Chloroform-Methanol 1,8 g (43%), Smp. 235–237°.

$C_{24}H_{20}O_7NBr$  Ber. C 56,04 H 3,92% Gef. C 56,20 H 4,06%

Benzyläther-methylester XVIId. Aus XVIIc in Methanol-Aceton 1:1 mit ätherischem Diazomethan. Aus Äther-Petroläther Smp. 187°.

$C_{26}H_{22}O_7NBr$  Ber. C 56,84 H 4,20% Gef. C 57,16 H 4,36%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Für Orchinol, einen induzierten Abwehrstoff aus Orchideen, kamen nach früheren Arbeiten nur die Konstitutionsformeln I oder II in Frage. Die Synthese von 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren (XIV) und dessen Methyläther XIVa und der Vergleich dieser Verbindungen mit Dehydro-orchinol und Dehydro-orchinol-methyläther zeigte die Verschiedenheit der synthetischen und der aus Orchinol hergestellten Präparate. Orchinol hat demnach die Konstitution des 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydro-phenanthrens (II).

Organisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>12</sup>) Hergestellt nach R. ADAMS u. Mitarb. (J. Amer. chem. Soc. 70, 664 (1948)) aus 3,5-Dimethoxybenzoesäure über den 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, und weiter nach G. LOCK & G. NORRES, Mh. Chem. 68, 51 (1936).