

- [14] R. JUNGSMANN, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 1234 (1958).
 [15] A. R. VON HORN & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 651 (1967), und frühere Lit. daselbst.
 [16] a) CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, G. ANNER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **45**, 1317 (1962);
 b) R. TSCHESCHE, V. KNITTEL & G. SNATZKE, *Chem. Ber.*, **98**, 1974 (1965).
 [17] A. MACCOLL, Olefin-forming Eliminations in the Gas Phase, in S. PATAI (Ed.), «The Chemistry of Alkenes», Chap. 3, p. 203, Interscience Publ., London – New York – Sidney 1964.
 [18] P. JOHNSTON, R. C. SHEPPARD, C. E. STEHR & S. TURNER, *J. chem. Soc. (C)* **1966**, 1847; vgl. R. S. SHEPPARD & S. TURNER, *Chem. Commun.* **1968**, 77.
 [19] H. A. WEIDLICH, Sterischer Verlauf der katalytischen Hydrierung, in G.-M. SCHWAB, «Handbuch der Katalyse», Bd. 7, Katalyse in der organischen Chemie, p. 749, Springer-Verlag, Wien 1943.
 [20] A. F. B. CAMERON, R. M. EVANS, J. C. HAMLET, J. S. HUNT, P. G. JONES & A. G. LONG, *J. chem. Soc.* **1955**, 2807.
 [21] A. J. HARRISON, C. L. GADDIS & E. M. COFFIN, *J. chem. Physics* **18**, 221 (1950).
 [22] G. M. BARTON, R. S. EVANS & J. A. F. GARDENER, *Nature* **170**, 249 (1952).
 [23] F. CRAMER, «Papierchromatographie», p. 149, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
 [24] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); H. I. GORDON, W. THORNBERG & L. N. WERAN, *ibid.* **28**, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
 [25] J. LE MEN, C. KAN & BEUGELMANS, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 597; R. GONTAREL, «Les alcaloïdes stéroïques des Apocynacées», p. 86, Hermann, Paris 1964; H. P. HUSSON, P. POTIER & J. LE MEN, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 1721; H. P. HUSSON, P. POTIER & J. LE MEN, *ibid.* **1966**, 2256; H. P. HUSSON, J. DE ROSTOLAN, P. POTIER & J. LE MEN, *ibid.* **1966**, 3379.
 [26] R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, «Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds», John Wiley & Sons, Inc., New York; Chapman & Hall, Ltd., London 1951.
 [27] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959); *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2870 (1963).
 [28] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 674 (1965).
 [29] K. STÖCKEL, *Diss. Basel* 1968.

149. Synthese von 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-*b*]furan und 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan¹⁾

Furanabkömmlinge, 26. Mitteilung^{1a)}

von K. Stöckel, W. Stöcklin und T. Reichstein

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(7. VI. 69)

Summary. We describe here the synthesis of 1,2-dimethyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**11**) and 1-ethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**13**). The starting material was the known ethyl 2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan-1-carboxylate (**4**). The two synthesized substances were characterized by their UV-, IR-, NMR- and mass spectra, and identified with two products obtained by selenium dehydrogenation of anhydrohirundigenin.

Durch Dehydrierung von Anhydrohirundigenin [2a], des in grösster Menge aus dem Schwalbenwurz, *Vincetoxicum hirundinaria* MEDIKUS, isolierten Genins, wurden zwei neue Stoffe gewonnen [2b], von denen vermutet wurde, dass es sich um die zwei Phenanthrofurane **11** und **13** handeln könnte. Dies konnte durch Synthese, über die hier berichtet wird, bestätigt werden. Die Stoffe wurden weiter durch ihre Spektren charakterisiert.

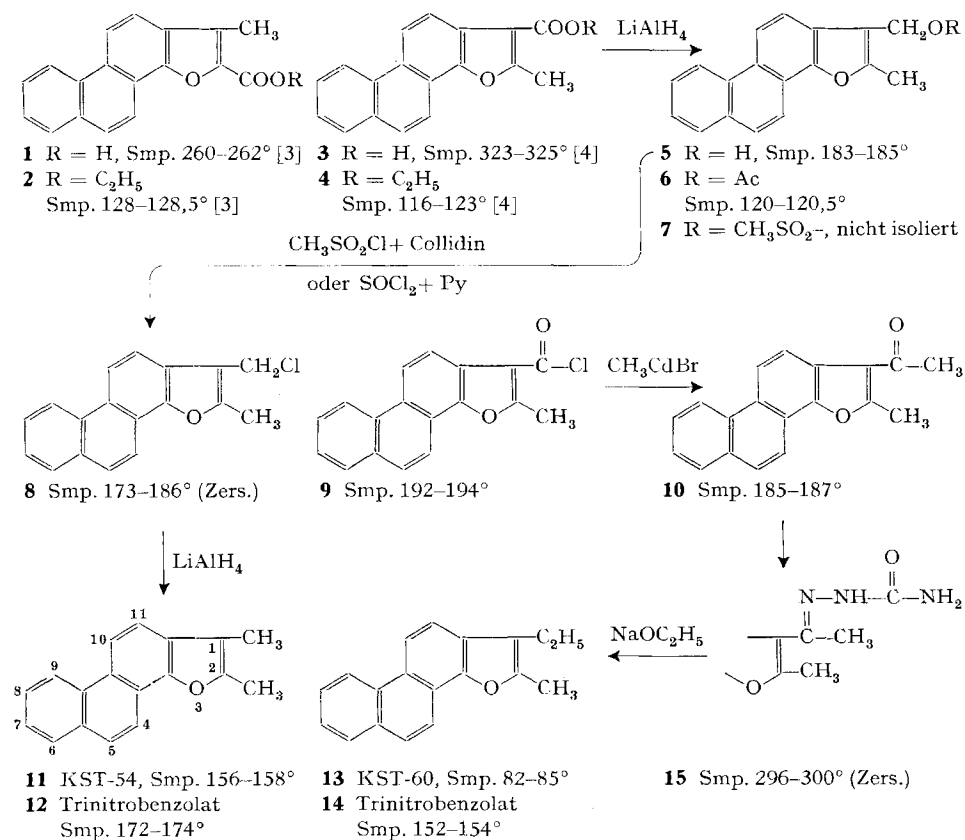
¹⁾ Auszug aus *Diss.* K. STÖCKEL, Basel 1968.

^{1a)} 25. Mitt. vgl. [1].

Als Ausgangsmaterialien schienen die zwei in der Literatur beschriebenen Säuren **1** und **3** besonders geeignet. Aus praktischen Gründen wählten wir **3** bzw. ihren Äthylester **4**. Sein UV.-Spektrum ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Synthese des 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furans (11). Der Ester **4** gab mit LiAlH_4 , neben wenig anderen Produkten, das Carbinol **5**, das nach Chromatographie in reinen Kristallen isoliert werden konnte und durch sein krist. O-Acetylderivat **6** charakterisiert wurde. Das UV.-Spektrum des Carbinols **5** (vgl. Fig. 1) zeigte bereits grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des Dehydrierungsproduktes **11** (vgl. Fig. 2), sein IR.- und sein Massenspektrum ist in den Fig. 5 und 13 wiedergegeben. – Es wurde weiter versucht, durch Umsetzung mit Tosylchlorid in Pyridin sein Tosylderivat zu bereiten, was aber nicht gelang. Neben unverändertem Ausgangsmaterial entstand ein schwerlöslicher Stoff, der frei von Schwefel war, aber Cl und N enthielt; möglicherweise handelte es sich um das Pyridiniumderivat des Chlorids **8**; es wurde nicht weiter untersucht.

Relativ glatt verlief die Umsetzung des Carbinols **5** mit überschüssigem reinstem Methylchlorid ($\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{Cl}$) in Collidin, das sich mit Alkylhalogeniden viel schwerer umsetzt als Pyridin. Dabei entstand in relativ guter Ausbeute das Chlorid **8**. Wir glauben, dass als Zwischenprodukt das Mesylderivat **7** gebildet wird, das durch das



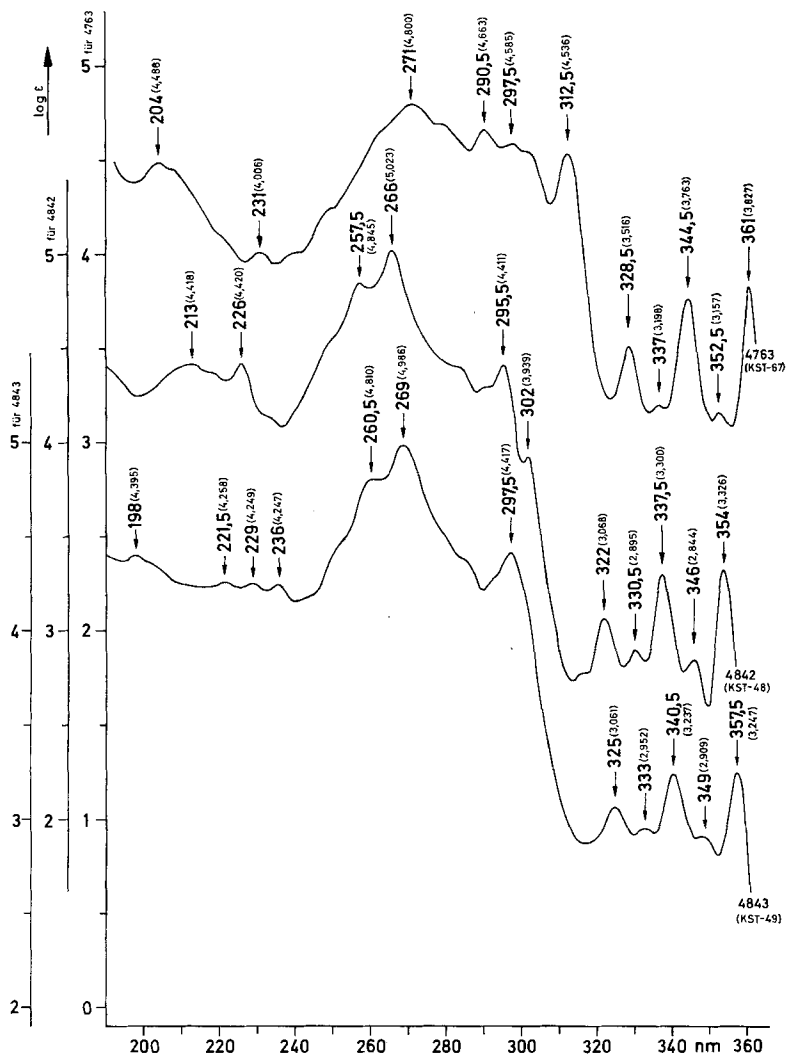


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren in Cyclohexan²⁾

Kurve 4763: 1-Methyl-2-äthoxycarbonyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (2); Präp. KST-67, Smp. 126 bis 127° (leicht gelblich)³⁾

Kurve 4842: 1-Äthoxycarbonyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (4); Präp. KST-48, Doppelsmp. 111–112/121–122° (farblos)

Kurve 4843: 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (5); Präp. KST-49, Smp. 183 bis 185°

²⁾ Aufgenommen von den Herren W. SCHWAB und K. AEGERTER in unserem Institut auf einem BECKMAN-Spektralphotometer, Modell DK 2.

³⁾ Wir danken Herrn Dr. S. TANAKA, MIZONOKUCHI RESEARCH LAB., MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., Kawasaki Kanagawa, Japan, auch hier bestens für die Überlassung dieses Präparates. Es wurde von uns im Vakuum sublimiert und aus Ac/Pn kristallisiert.

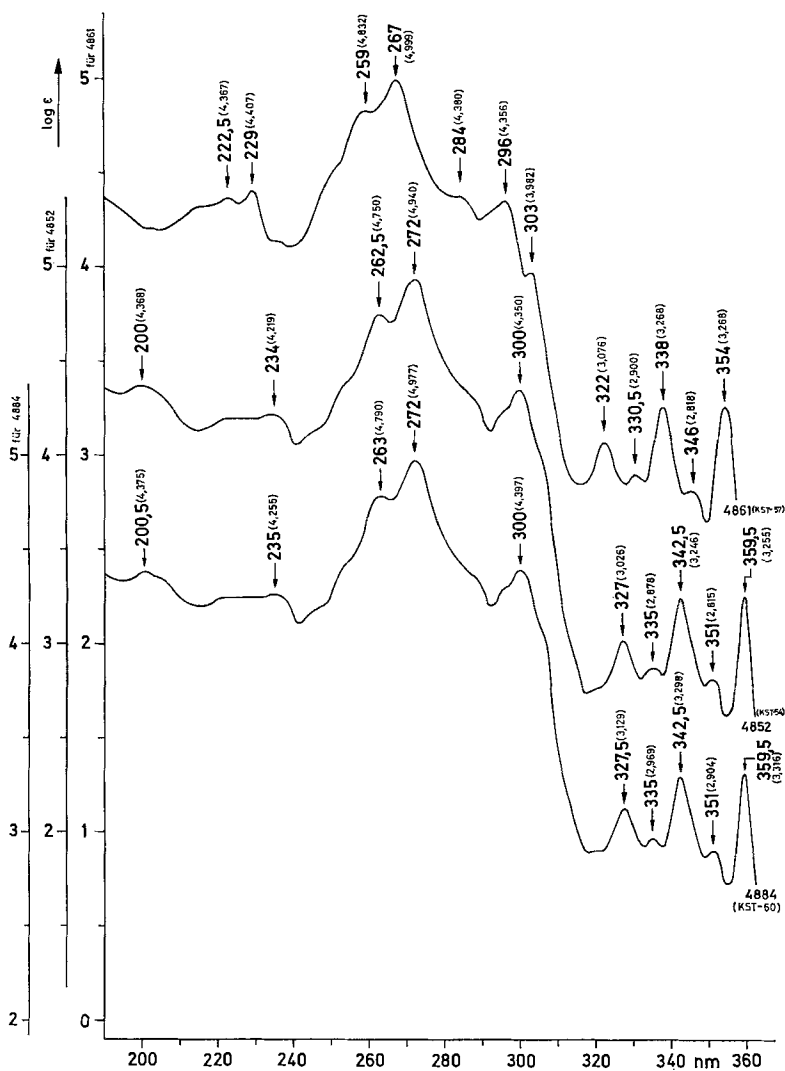


Fig. 2. UV.-Absorptionsspektren in Cyclohexan²)

Kurve 4861: 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**10**); Präp. KST-57, Smp. 185–187°
 Kurve 4852: 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**11**); Präp. KST-54 (synthetisch), Smp. 156 bis 158°. Das aus der Dehydrierung erhaltene Präparat KST-29 gab ein genau gleiches Spektrum.
 Kurve 4884: 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**13**); Präp. KST-60 (synthetisch), Smp. 82–85°. Das aus der Dehydrierung erhaltene Präparat KST-30 gab ein genau gleiches Spektrum.

anwesende Collidiniumchlorid rasch zu **8** umgesetzt wird. Ähnliche Reaktionen wurden bei sehr reaktiven Carbinolen schon früher beobachtet [5]. In weniger guter Ausbeute liess sich das Chlorid auch aus **5** mit SOCl_2 in Collidin bei 0° gewinnen (modifizierte Methode von DARZENS [6]). Reduktion des Chlorids **8** mit LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran lieferte in guter Ausbeute das gesuchte 1,2-Dimethyl-phenanthro-

[1,2-*b*]furan (**11**), das mit dem Dehydrierungsprodukt des Anhydrohirundigenins identisch war [2b]. Das UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum ist in den Figuren 2, 8, 11 und 14 wiedergegeben. Das Produkt wurde weiter durch sein krist. Trinitrobenzolat charakterisiert. Einige Farbreaktionen sind in Tab.1 wiedergegeben.

*Synthese des 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furans (13).* Als Ausgangsprodukt diente die freie Säure **3**. Durch Kochen mit SOCl_2 liess sich das krist. Chlorid **9** in nahezu reiner Form gewinnen. Durch Umsetzen mit Methylcadmiumbromid [7] wurde das krist. 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (**10**) bereitet, dessen UV-, IR- und NMR.-Spektrum in den Fig.2, 7 und 10 wiedergegeben ist. Ein Versuch, diesen Stoff durch Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat und anschliessendem Erhitzen mit NaOC_2H_5 nach WOLFF-KISHNER zum Äthylderivat **13** zu reduzieren, schlug fehl. Es wurde dabei ein kompliziertes Gemisch von vorwiegend hochpolaren

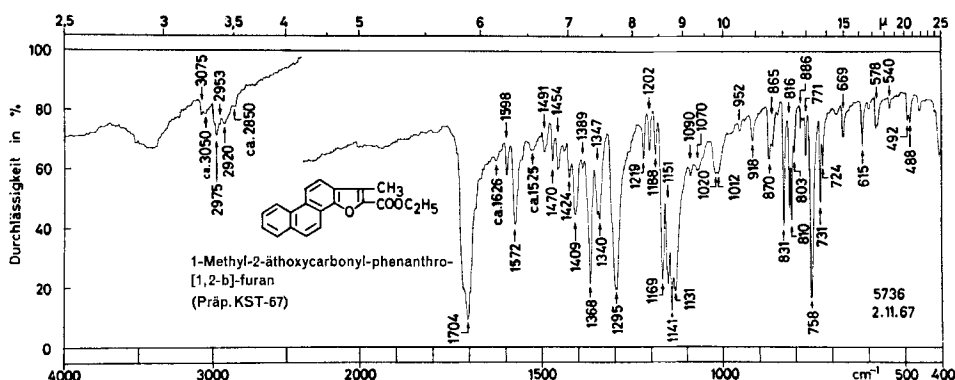


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektrum von 1-Methyl-2-äthoxycarbonyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (2) Präp. KST-67, Smp. 126–127° (leicht gelblich)⁴⁾, 0,78 mg fest in ca. 300 mg KBr⁴⁾

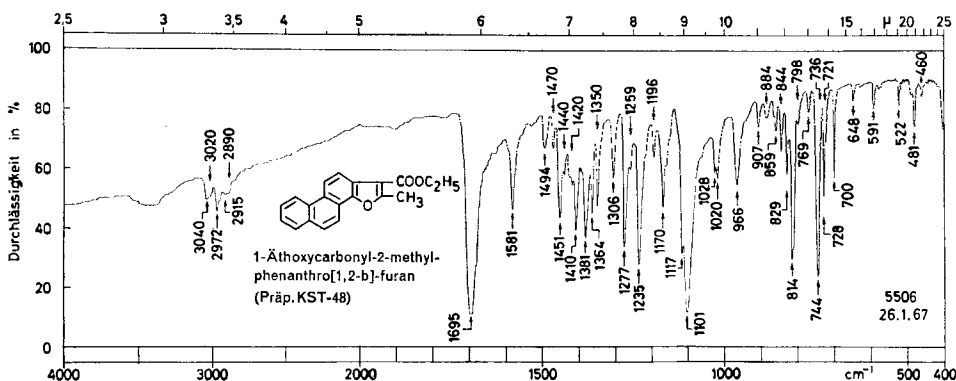


Fig. 4. IR.-Absorptionsspektrum von 1-Äthoxycarbonyl-2-methyl-phenanthro[1,2-*b*]furan (4) Präp. KST-48, Smp. 111–112/121–122°, 0,85 mg fest in ca. 300 mg KBr⁴⁾

⁴⁾ Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER in unserem Institut auf einem PERKIN-ELMER-Zwei-strahl-Gitterspektrophotometer, Modell 125.

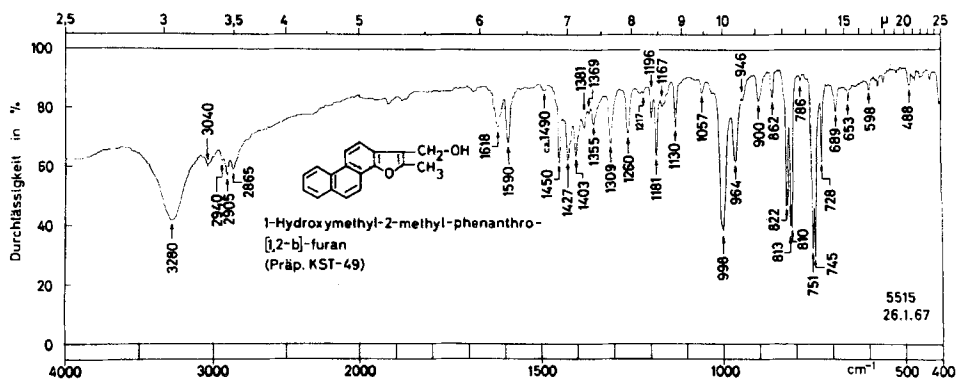


Fig. 5. IR-Absorptionsspektrum von 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5)
Präp. KST-49, Smp. 183–185°, 0,75 mg fest in ca. 300 mg KBr^d)

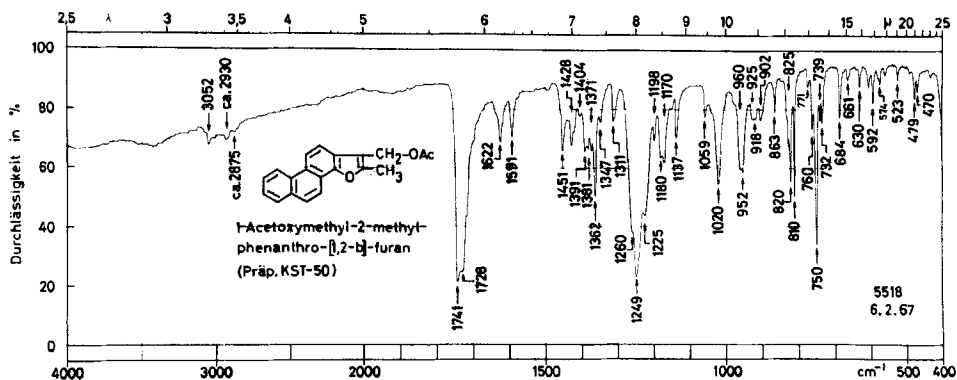


Fig. 6. IR-Absorptionsspektrum von 1-Acetoxyethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (6)
Präp. KST-50, Smp. 120–120,5°, 0,70 mg fest in ca. 300 mg KBr^d)

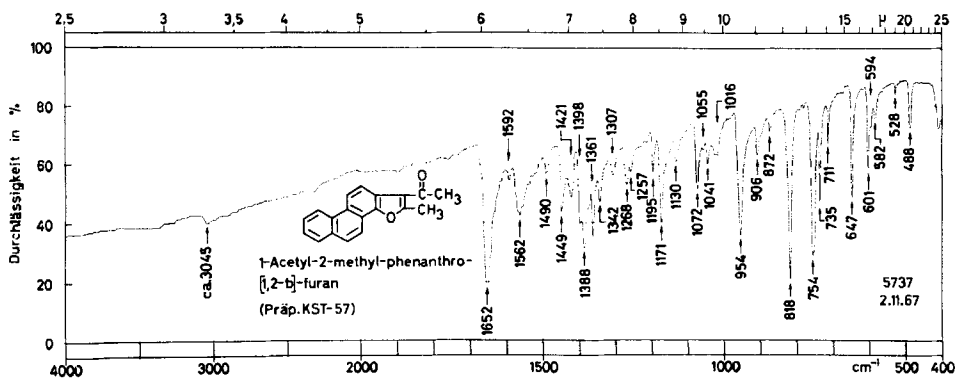


Fig. 7. IR-Absorptionsspektrum von 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (10)
Präp. KST-57, Smp. 185–187°, 0,85 mg fest in ca. 300 mg KBr^d)

Stoffen erhalten. Ebenso negativ verliefen Versuche zur Reduktion nach der Modifikation von HUANG-MINLON [8]. Schliesslich konnte der gesuchte Stoff, wenn auch in schlechter Ausbeute, wie folgt erhalten werden. Das Keton **10** wurde ins Semicarbazon **15** übergeführt und dieses mit NaOC₂H₅ in Äthanol im Einschlussrohr auf 170° erhitzt. Aus dem erhaltenen Gemisch wurde das gesuchte Produkt **13** durch Chromatographie an SiO₂ in ca. 10% Ausbeute in reinen Kristallen erhalten. Es war ebenfalls mit dem durch Dehydrierung aus dem Naturprodukt gewonnenem Präparat **13** identisch. Die Fig. 2, 9, 12 und 15 geben das UV-, IR-, NMR.- und Massenspektrum wieder. Auch dieser Stoff wurde durch sein krist. Trinitrobenzolat **14** charakterisiert, ebenso durch einige Farbreaktionen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Farbreaktionen von **11** und **13** auf SiO₂ mit:

Reagens	(11)	(13)
Trinitrobenzol in Alk	gelb-orange	gelb-orange
Tetracyanäthylen (TCNE) in Be	indigo-blau	indigo-blau
Tetracyano-chino-dimethan (TCNQ) in Acetonitril	dunkel-grün	dunkel-grün

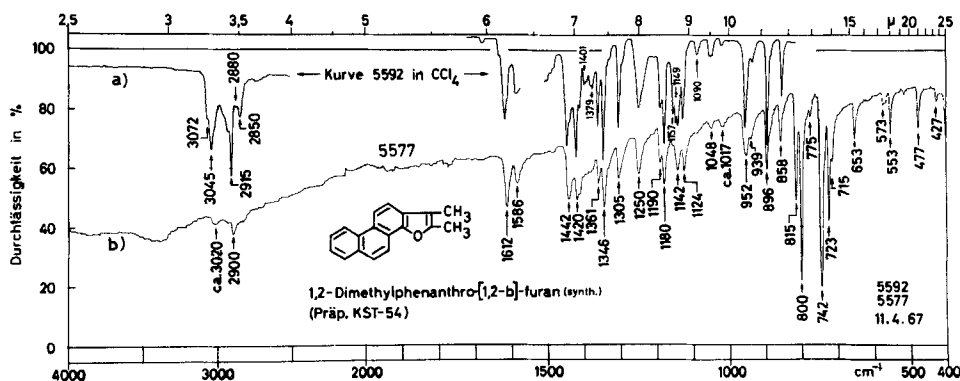


Fig. 8. IR-Absorptionsspektrum von 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furan (**11**)

Präp. KST-54, Smp. 156–158°: a) = Teilstücke der Kurve 5592 = 0,06 molare CCl₄-Lösung, d = 0,5 mm, b) Kurve 5577 = 0,84 mg fest in ca. 300 mg KBr⁴)

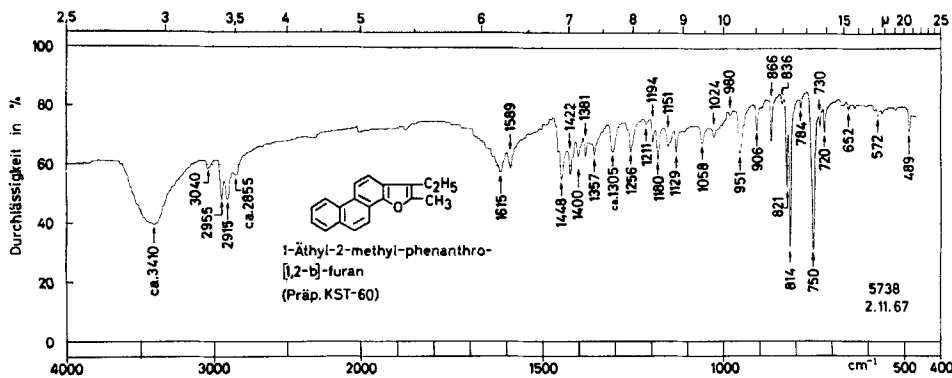


Fig. 9. IR-Absorptionsspektrum von 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (**13**)

Präp. KST-60, Smp. 82–85°, 0,4 mg fest in ca. 210 mg KBr⁴)

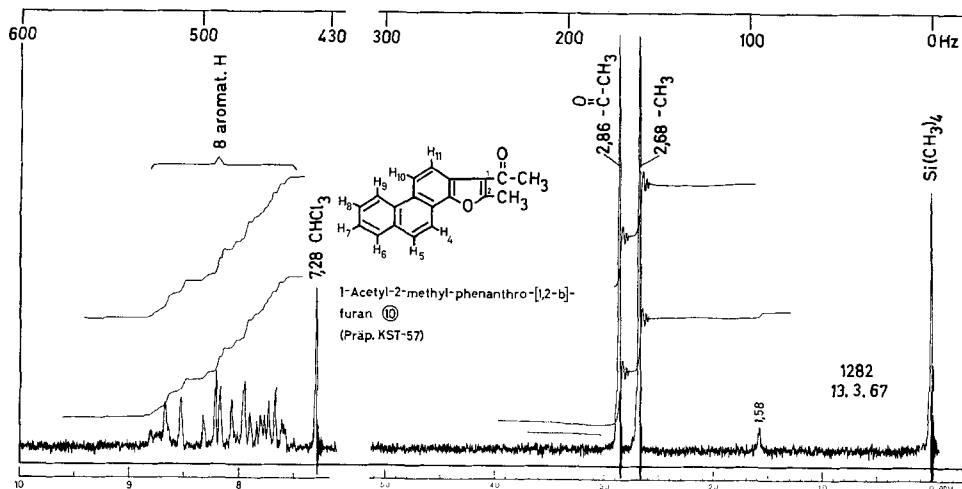


Fig. 10. NMR.-Spektrum von 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (10)
 Präp. KST-57, ca. 30 mg in 0,4 ml CDCl_3 ; aufgenommen von Herrn K. AEGETER auf einem
 VARIAN A-60 Spektrograph.

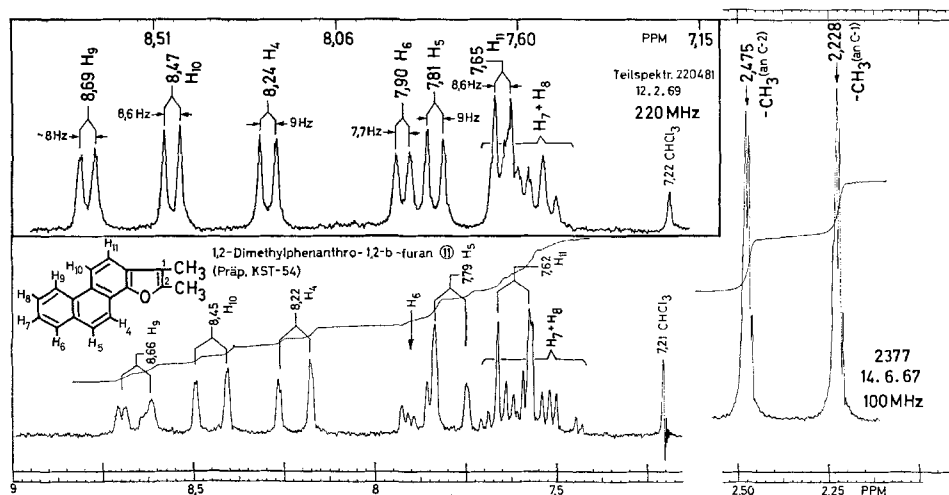


Fig. 11. NMR.-Spektrum von 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furan (11)
 Präp. KST-54 (synthetisch), Smp. 156-158°. Hier sind 2 gedehnte Teilspektren (Nr. 2377 (100
 MHz)⁵⁾ und Nr. 220481 (220 MHz)⁶⁾) wiedergegeben. Konzentration ca. 20 mg in ca. 0,4 ml CDCl_3
 bei Spektrum Nr. 2377 und ca. 50 mg in ca. 0,8 ml CDCl_3 bei Spektrum Nr. 220481. Im Gebiet
 zwischen $\delta = 2,6$ und $7,0$ ppm, sowie über 9 ppm, fanden sich keine Signale. Das Spektrum des
 Präparates KST-29 (aus Dehydrierung gewonnen (Nr. 2189, 100 MHz vom 16. 11. 1966) war genau
 gleich. Es konnte durch Doppelresonanzversuche vollständig analysiert werden. Die Resultate
 sind hier eingetragen. Das Spektrum weist grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von 4-Methoxy-
 benzo-[C]-phenanthren auf (vgl. MARTIN *et al.* [9]).

⁵⁾ Wir danken den Herren Dr. U. SCHEIDEGGER und Dr. A. MELERA, VARIAN AG, Switzerland,
 Research Laboratory, Service Center in Zürich, Klausstrasse 43, auch hier bestens für die Auf-
 nahme, Auswertung und Interpretation dieses Spektrums. Dazu diente ein VARIAN-Spektro-
 graph Modell HA-100.

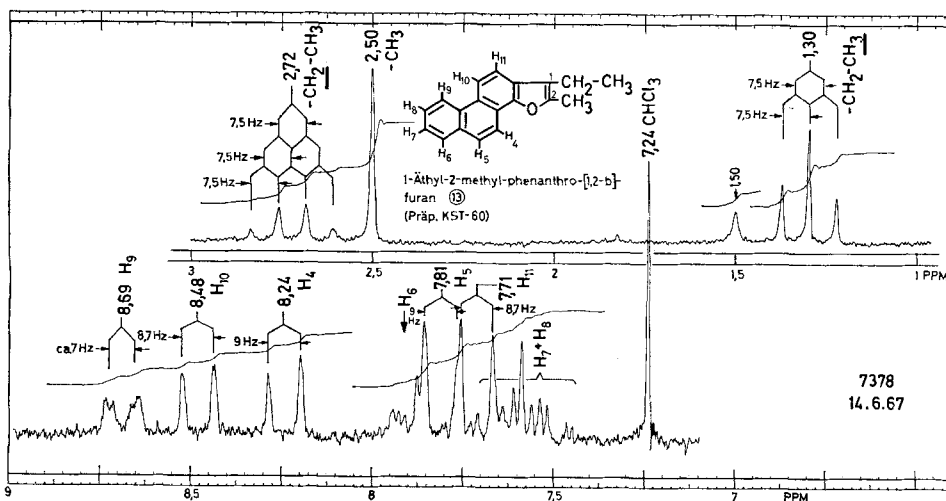


Fig. 12. NMR-Spektrum von 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (13)

Präp. KST-60 (synthetisch), Smp. 82–85°, ca. 4,5 mg in ca. 0,3 ml CDCl_3^5). Auch hier ist nur das gedehnte Teilspektrum angegeben. In den nicht reproduzierten Bereichen fanden sich keine Signale. Das Signal bei 1,50 ppm stammt von Wasser.

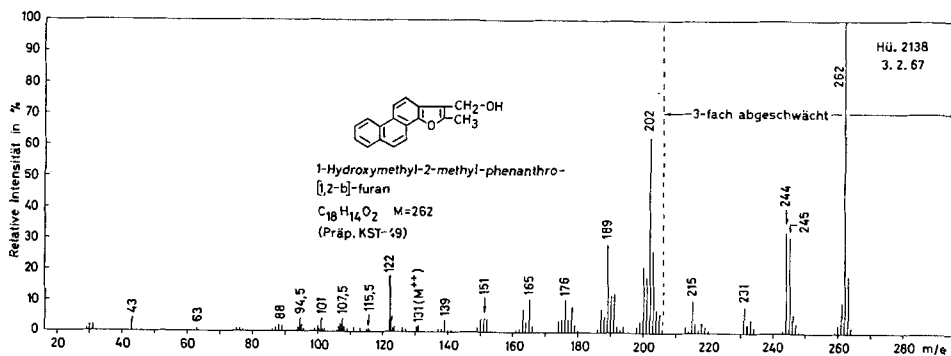
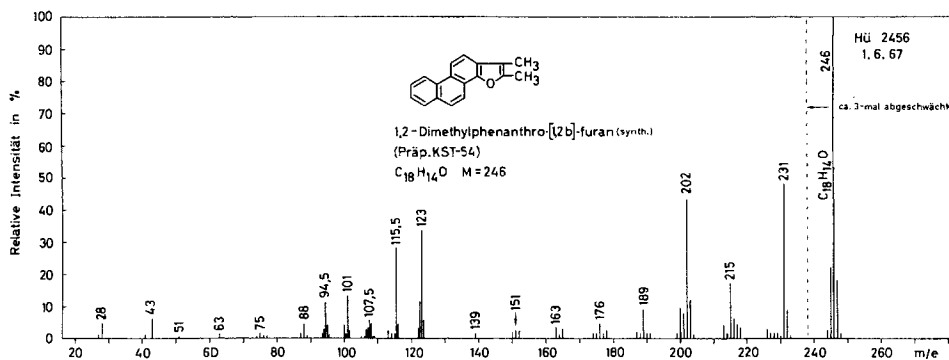


Fig. 13. Massenspektrum von 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5)

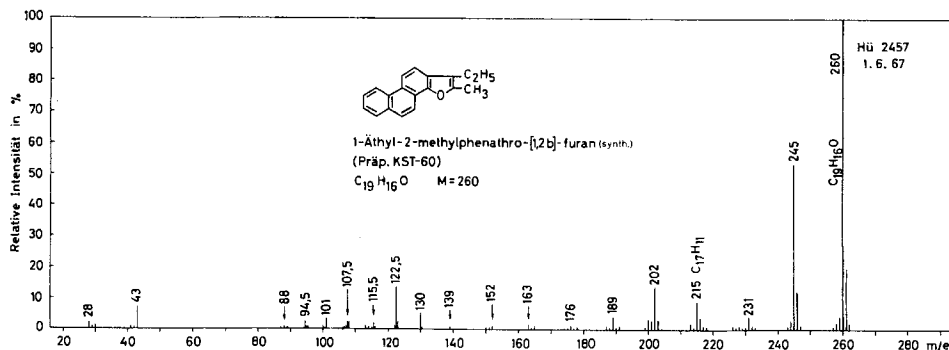
Präp. KST-49, Smp. 183–185°⁷). Versuchswise Zuordnung: 262 = M ; 245 = $M - \text{OH}$ (m^* ber. 229, gef. 229); 244 = $M - \text{H}_2\text{O}$ (m^* ber. 227,2, gef. 227); 233 = $M - 29$ (m^* ber. 207,2, gef. 207,5); 231 = $M - 31$ (?); 218 = $M - 44$ (Acetaldehyd ?); 215 = ?; 131 = 262⁺⁺; 122 = 244⁺⁺; 107,5 = 215⁺⁺. Die doppelt geladenen Ionen sind typisch für aromatische Verbindungen.

⁶) Aufgenommen von Herrn Dr. H. FRITZ auf einem VARIAN HR-SC-220 Spektrograph in CDCl_3 am Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg i.Br., Vorsteher Prof. H. J. CANTOW. Für die Aufnahme des Spektrums und die Erlaubnis, es hier veröffentlichen zu dürfen, danken wir bestens.

⁷) Wir danken Herrn Dr. H. HÜRZELER, Physikalaboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums.

Fig. 14. Massenspektrum von 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furan (**11**)

Präp. KST-54 (synthetisch), Smp. 156–158^o). Ein praktisch gleiches Spektrum gab das aus der Dehydrierung gewonnene Präparat KST-29, nur zeigte dieses noch eine sehr kleine zusätzliche Spitze bei m/e 260, die von einer Verunreinigung, **13**, stammte⁸⁾. Versuchswise Zuordnung: 246 = M (gef. 246,1039; $C_{18}H_{14}$ ber. 246,1408; $C_{18}H_{14}O$ ber. 246,1045); 245 = $M - 1$ (m^* ber. 244,0, gef. 244,5); 231 = $M - 15$ (CH_3 , m^* ber. 216,9, gef. 217); 215 = $M - 31$ (?) (m^* ber. 187,9, gef. 188,5); 202 (?); 189 = 215 – 26 (Acetylen, m^* ber. 166,1, gef. 166,5); 123 = 246⁺⁺; 115,5 = 231⁺⁺; 107,5 = 215⁺⁺; 101 = 202⁺⁺; 94,5 = 189⁺⁺; 88 = 176⁺⁺; Massenspektren von Furanen vgl. HEYNS *et al.* [10].

Fig. 15. Massenspektrum vom 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (**13**)

Präp. KST-60 (synthetisch), Smp. 82–85^o). Ein praktisch gleiches Spektrum gab das aus der Dehydrierung gewonnene Präparat KST-30, nur zeigte es wieder eine zusätzliche sehr schwache Spitze einer Verunreinigung bei m/e 274, entsprechend einem höheren Homologen⁸⁾. Versuchswise Zuordnung: 260 = M (gef. 260,1211 \pm 0,0015; $C_{20}H_{20}$ ber. 260,1565; $C_{19}H_{16}O$ ber. 260,1201); 245 = $M - 15$ (m^* ber. 230,9; gef. 231); 231 = $M - 29$ (C_2H_5); 215 = $M - 45$ (C_2H_5O oder $CH_3 + CH_2O$) gef. 215,0848 \pm 0,0015; ber. $C_{17}H_{11}$ 215,0861); 202 = 231 – CHO bzw. $M - C_3H_6O$. Bei tiefen m/e -Werten sind wieder zahlreiche doppelt geladene Bruchstücke sichtbar.

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. W. VETTER, Physikalabor der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel, für die Aufnahme dieses Spektrums, sowie für die genaue Vermessung der Molekelion-Spitze. Dazu diente ein ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES LTD. MS-9-Gerät mit Direktinlass-System, vgl. [11]. Das Resultat der Vermessung ist als Bruttoformel in die Figur eingesetzt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: vgl. Einleitung zum exper. Teil von [2a].

1-Äthoxycarbonyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (4). Aus An-Alk-(1:1) farblose Kristalle, Smp. 111–112/121–122° (Präp. KST-48). UV.-Spektrum vgl. Fig. 1, IR.-Spektrum vgl. Fig. 4. Zur Analyse wurde bei 0,01 Torr und 160° sublimiert und anschliessend sofort verbrannt.



1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5). Zu einer siedenden Lösung von 400 mg $LiAlH_4$ in 11 ml abs. Thf wurde unter magnetischer Rührung eine Lösung von 1,019 g 1-Äthoxycarbonyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (4) in 7 ml abs. Thf getropft (intensive Gelbfärbung); anschliessend wurde noch 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wurde mit wenig Eg, dann mit Eis versetzt, mit 2N H_2SO_4 kongosauer gestellt und 2mal mit Chf extrahiert. Die Chf-Auszüge wurden mit W, 2N Na_2CO_3 -Lösung und nochmals mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (840 mg stark fluoreszierende, grünlichgelbe Substanz) wurde an 70 g SiO_2 chromatographiert (vgl. Tab. 2).

Die Fr. 55–60 von Tab. 2 (738 mg) gaben aus An-Pn 350 mg farblose Blättchen, Smp. 183–185° (Präp. KST-49). UV.-Spektrum vgl. Fig. 1, IR.-Spektrum vgl. Fig. 5, Massenspektrum vgl. Fig. 13. Die ML (385 mg), die noch eine geringe Verunreinigung enthielt, wurde unverändert bei den folgenden Reaktionen mit eingesetzt. Für die Analyse wurden die Krist. bei 0,01 Torr und 170° sublimiert und anschliessend sofort verbrannt.



1-Acetoxy-methyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (6). 40 mg 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5) wurden in 2 ml abs. Py und 1,6 ml Ac_2O 15 Std. bei 20° stehengelassen,

Tabelle 2. *Chromatographie von 840 mg Rohprodukt an 70 g SiO_2*

Fr-Nr.	Lösungsmittel 30 ml je Fr.	Eindampfrückstand		weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	
1–3	Chf-Be-(1:9)	–		
4	” ” ”	5	gelber Honig	nicht weiter untersucht
5, 6	” ” ”	57	gelbgrüne feste Substanz	im DC (Be) 2 Flecke
7	” ” ”	5	gelber Honig	” ” ”
8–33	” ” ”	20	” ”	” ” ”
34–44	Chf-Be-(3:7)	–		
45–54	Chf-Be-(1:1)	–		
55–60	” ” ”	738	gelbe Krist.	350 mg Krist. 5
Total		825		

anschliessend mit Be versetzt und im Vakuum eingedampft. Übliche Aufarbeitung (vgl. Einleitung zum exper. Teil von [2a]) gab 40 mg Rohprodukt. 2malige Kristallisation aus Alk gab 27 mg Präp. KST-50 in farblosen Blättchen vom Smp. 120–120,5°. IR.-Spektrum vgl. Fig. 6. Für die Analyse wurde bei 0,05 Torr und 160° sublimiert und anschliessend sofort verbrannt.



Versuch zur Bereitung von 1-Tosyloxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan. 150 mg 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5) wurden in 1 ml abs. Py und 0,5 ml abs. Be gelöst, bei 20° mit der Lösung von 133 mg Tosylchlorid in 2 ml abs. Be versetzt und 6 Std. bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen W versetzt und unter gelegentlichem Schütteln noch 1½ Std. bei 20° stehengelassen. Danach wurde mit Chf verdünnt, 2mal mit kalter 2N HCl, W, 10-proz. $KHCO_3$ -Lsg. und nochmals mit W gewaschen. Die wässrigen Phasen schüttelte man noch einmal mit wenig Chf aus. Die vereinigten Chf-Auszüge wurden über

Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das kristalline Rohprodukt (103 mg) war nach Smp. 171–182° und DC. (Chf-Be-(1:1)) Ausgangsmaterial. In den wässrigen Phasen hatten sich seidig glänzende Kristalle abgeschieden, die in Chf unlöslich waren. Sie wurden abfiltriert, mit Chf und wenig W gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 35 mg krist. Präp. KST-52 vom Smp. 222–224° (Zers.). Löslich waren die Kristalle in einer Mischung von W-Alk-(1:1). Für die Analyse wurden die Kristalle 5 Std. bei 0,01 Torr und 60° über P_2O_5 getrocknet. Sie waren S-frei.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{ClNO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. C 69,78	H 5,60	Cl 8,96	N 3,54%
(395,90)	Gef. „ 68,30	„ 5,80	„ 8,91	„ 3,54%

1-Chlormethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (8). – a) Mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. 479 mg 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5) wurden in 5 ml abs. Collidin gelöst und bei 20° mit einer Lösung von 1,288 g reinstem Methylsulfonsäurechlorid «puriss» von FLUKA AG, Buchs, St. Gallen) in 2 ml abs. Be versetzt. Kurz nach dem Zusammengiessen fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich gelb, orange und nach kurzer Zeit braun-schwarz verfärbte. Nach 2½ Std. wurde mit einigen Tropfen W versetzt und unter gelegentlichem Schütteln 1 Std. bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde in Chf-Ae-(1:3) gelöst, 2mal mit kalter 2N HCl, W, 10-proz. KHCO_3 -Lsg. und nochmals mit W gewaschen. Die wässrigen Phasen schüttelte man noch einmal mit wenig Chf-Ae-(1:3) aus. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhielt 380 mg Rohprodukt, das aus An 278 mg Präp. KST-53 in leicht gelblichen Blättchen vom Smp. 173–186° (Zers.) gab. Für die Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 30° über P_2O_5 getrocknet. Die Kristalle waren S-frei.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (280,76)	Ber. C 77,00	H 4,67	Cl 12,63%	Gef. C 76,82	H 4,76	Cl 12,87%
-------------------------------------------------	--------------	--------	-----------	--------------	--------	-----------

b) Mit SOCl_2 . 105 mg 1-Hydroxymethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (5) wurden in 0,7 ml abs. Collidin gelöst, bei 0° mit der Lösung von 57 mg reinstem Thionylchlorid in 1 ml abs. Chf versetzt und 4 Std. bei 0° stehengelassen. Hierauf wurde mit etwas Eis versetzt und 2mal mit Chf-Ae-(1:3) ausgeschüttelt. Die Extrakte wusch man 2mal mit kalter 2N HCl, W, 10-proz. KHCO_3 -Lsg. und nochmals mit W, trocknete über Na_2SO_4 und dampfte im Vakuum ein. Das Rohprodukt (95,6 mg) gab aus An 44 mg Präp. KST-58 als schwach gelbliche Blättchen vom Smp. 168–174° (Zers.). Nach DC. (Chf) und Misch-Smp. waren sie identisch mit obigem Präp. KST-53. Für die Analyse wurde 4 Std. bei 0,01 Torr und 20° über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (280,76)	Ber. Cl 12,63%	Gef. Cl 10,66%
-------------------------------------------------	----------------	----------------

1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furan (11). Zu einer siedenden, trüben Lösung von 194 mg LiAlH_4 in 11 ml abs. Thf gab man unter Rühren eine Lösung von 270 mg 1-Chlormethyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (8) in 7 ml abs. Thf und kochte 1½ Std. unter Rückfluss. Danach wurde das Gemisch auf 0° abgekühlt, das überschüssige LiAlH_4 mit Eg zerstört, etwas Eis hinzugefügt und mit 2N H_2SO_4 kongosauer gestellt. Die Lösung extrahierte man 2mal mit Chf-Ae-(1:3), wusch die Extrakte mit W, 2N Na_2CO_3 -Lsg. und nochmals mit W, trocknete über Na_2SO_4 und dampfte im Vakuum ein. Man erhielt 220 mg kristallines, gelbliches Rohprodukt vom Smp. 148 bis 156°, das nach grober Reinigungschromatographie an 30 g SiO_2 (Be-Cy-(2:3)) 210 mg farbloses Material gab. Aus Chf-Me erhielt man 185 mg farblose, rechteckige Prismen vom Smp. 156–158°, Präp. KST-54; Misch-Smp. mit dem aus der Dehydrierung von Anhydrohirundigenin erhaltenen Präparat KST-29 [2b] ohne Depression. UV.-Spektrum vgl. Fig. 2, IR.-Spektrum vgl. Fig. 8, NMR.-Spektrum vgl. Fig. 11, Massenspektrum vgl. Fig. 14. Farbreaktionen vgl. Tab. 1. Für die Analyse wurden die Kristalle bei 140°/0,01 Torr sublimiert und anschliessend sofort verbrannt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246,31)	Ber. C 87,77	H 5,73%	Gef. C 87,43	H 5,86%
-----------------------------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Trinitrobenzol 12 von 1,2-Dimethyl-phenanthro[1,2-b]furan (11). 6 mg 11 und 5,8 mg Trinitrobenzol wurden in 1 ml abs. Alkohol heiss gelöst. Abkühlen gab 9,8 mg Kristalle. Umkristallisieren lieferte 7,8 mg Präp. KST-55 in gelb-orangen Nadeln, Smp. 172–174°. Für die Analyse wurde 1 Std. bei 0,01 Torr und 40° über P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ (459,42)	Ber. C 62,74	H 3,73	N 9,15%	Gef. C 63,01	H 3,71	N 9,06%
-----------------------------------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

2-Methyl-phenanthro[1,2-b]furan-1-carbonsäurechlorid (9). 420 mg 2-Methyl-phenanthro[1,2-b]furan-1-carbonsäure (3) vom Smp. 324–328° wurden mit 25 ml reinstem Thionylchlorid 1½ Std. unter Rückfluss gekocht, wobei die Kristalle nach ca. 1 Std. in Lösung gingen. Anschliessend wurde das Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 3mal mit abs. Be im Vaku-

um eingedampft. Man erhielt 453 mg eines grünlich-gelben Materials vom Smp. 192–194°, das direkt für die nächste Reaktionsstufe verwendet wurde.

1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (10). In einen 25-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr gab man 5 ml abs. Ae und 117 mg Mg-Späne (käufliche Mg-Späne frisch mit Ae entfettet, getrocknet, mit verdünnter NaOH angeätzt, mit W gewaschen, im Vakuum bei 60° getrocknet und mit wenig Jod aktiviert). Hierauf leitete man langsam einen Strom von gasförmigem CH₃Br in die Lösung ein. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Lösung langsam gerührt, bis sich alles Mg umgesetzt hatte, dann wurde gekühlt, mit 466 mg wasserfreiem CdCl₂ versetzt und 1 Std. unter Rühren am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Äthers fügte man 8 ml abs. Be zu und destillierte von diesem wieder ca. 4 ml ab. Zu der Suspension gab man in der Wärme eine Lösung von 453 mg Säurechlorid **9** in 8 ml abs. Be und kochte anschliessend noch 1 Std. unter Rühren am Rückfluss. Dann liess man abkühlen, versetzte mit etwas Eis und gab 2N H₂SO₄ bis zur kongosauren Reaktion hinzu. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch 2mal mit Be extrahiert. Die Be-Extr. wurden mit W, 2N Na₂CO₃-Lsg. und noch 2mal mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhielt 436 mg gelbes Rohprodukt, das an 70 g SiO₂ chromatographiert wurde (vgl. Tab. 3).

Die Fr. 17–24 von Tab. 3 (198 mg) gaben aus An-Me 137 mg Krist. Präp. KST-57 in farblosen Nadeln vom Smp. 185–187°. UV.-Spektrum vgl. Fig. 2, IR.-Spektrum vgl. Fig. 7 und NMR.-Spektrum vgl. Fig. 10. Für die Analyse wurde 4 Std. bei 50°/0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet.

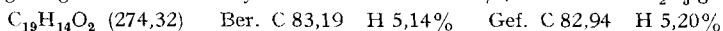
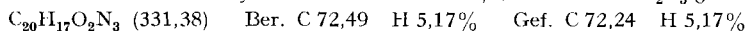


Tabelle 3. *Chromatographie von 436 mg Rohprodukt an 70 g SiO₂*

Fr-Nr.	Lösungsmittel 23 ml je Fr	Eindampfrückstand		weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	
1–3	Be-Chf-(1:1)	–		
4–8	" " "	40	gelb, fest	nicht weiter untersucht
9–16	" " "	60	" "	" " "
17–24	" " "	198	farbl., krist.	137 mg farbl. Krist. 10
25	" " "	23	gelbl. krist.	mit ML von Fr. 17–24 vereinigt
26–30	" " "	15	gelb, fest	nicht weiter untersucht
31–37	" " "	–		
38–50	" " "	90	" "	" " "
		Total 426		

Die Fr. 25 von Tab. 3 (23 mg) zeigte im DC. dieselbe Zusammensetzung wie die Fr. 17–24 und wurde deshalb mit der MJ., der vorhergehenden Fr. 17–24 vereinigt und bei der folgenden Reaktion mit eingesetzt.

Semicarbazon von 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (15). 1,2 g krist. Natriumacetat-trihydrat und 0,96 g Semicarbazoniumchlorid wurden in einer Reibschale innig verrieben, bis sich ein dünnflüssiger Brei bildete, den man mit ca. 10 ml Me versetzte und filtrierte. Das Filtrat versetzte man mit der Lösung von 72 mg 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (**10**) in ca. 40 ml abs. Me bei 50°. Das Gemisch wurde 15 Min. auf 40–50° erwärmt und anschliessend 18 Std. bei 20° stehengelassen. Während dieser Zeit schieden sich feine Kristalle ab. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zufügen von Me, Eindampfen im Vakuum bis zur Trockne, Zugeben von W und Absaugen der ausgeschiedenen Kristalle. Die Kristalle wusch man mit W und trocknete sie im Vakuum (83 mg). Das Rohprodukt wurde mit 2,5 ml abs. Alk ausgekocht, heiss filtriert, mit wenig Alk gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 75 mg Präp. KST-59 als fast farblose Blättchen vom Smp. 296–300°. Für die Analyse wurde 2 Std. bei 60°/0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet.



1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (13). 102 mg Semicarbazon von 1-Acetyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (**15**) wurden mit einer Lösung von 75 mg Na in 2 ml abs. Alk in einem

Bombenrohr unter Vakuum eingeschmolzen und 4 Std. auf 170° erhitzt. Anschliessend wurde mit etwas W versetzt und mit 2N H₂SO₄ kongosauer gemacht. Dann extrahierte man mit viel Be und wusch die Extrakte einmal mit W, einmal mit 2N Na₂CO₃-Lsg. und noch 2mal mit W, trocknete über Na₂SO₄ und dampfte im Vakuum ein. Das Rohprodukt (90 mg) wurde an 30 g SiO₂ chromatographiert (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4. *Chromatographie von 90 mg Rohprodukt an 30 g SiO₂*

Fr-Nr.	Lösungsmittel 9 ml je Fr.	Eindampfrückstand		weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	
1–7	Cy-Be-(4:1)	–		
8–11	" " "	11,2	farbl. Krist.	8,5 mg Krist. 13
12, 13	" " "	3	gelbl., teilw. krist.	nach DC. (Cy-Be-(4:1)) 2 Flecke
14–20	" " "	5,5	gelber Honig	nicht weiter untersucht
21–32	" " "	–		
33–40	Be	–		
41–49	Chf	–		
50–58	Chf-Me-(4:1)	70,5	orange-gelber Schaum	" " "
Total		90,2		

Die Fr. 8–11 von Tab. 4 (11,2 mg) gaben aus Pn bei 0° 8,5 mg Präp. KST-60 als farblose Blättchen vom Smp. 82–85°; Misch-Smp. mit dem aus der Dehydrierung von Anhydrohirundigenin erhaltenen Präp. KST-30 [2b] ohne Depression. UV.-Spektrum vgl. Fig. 2, IR.-Spektrum vgl. Fig. 9, NMR.-Spektrum vgl. Fig. 12, Massenspektrum vgl. Fig. 15 und Farbreaktionen vgl. Tab. 1.

Trinitrobenzolat von 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (14). 3 mg von 1-Äthyl-2-methyl-phenanthro[1,2-b]furan (**13**) und 3 mg Trinitrobenzol wurden in 1 ml abs. Alk heiss gelöst. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und einmal aus abs. Alk umkristallisiert. Man erhielt 3,6 mg Präp. KST-66 in gelb-orangen Nadeln vom Smp. 152–154°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. REICHSTEIN & J. BAUD, *Helv.* **20**, 892 (1937).
- [2] K. STÖCKEL, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, a) *1. Mitt. Helv.* **52**, 1175 (1969), b) *3. Mitt. ibid.* **52**, 1429 (1969).
- [3] S. TANAKA & S. KAWAI, *Nippon Kagaku Zasshi* **80**, 1183 (1959) [*Chem. Abstr.* **55**, 4466 i (1961)].
- [4] A. L. WILDS, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1421 (1942).
- [5] T. REICHSTEIN & W. SCHINDLER, *Helv.* **23**, 669 (1940); T. REICHSTEIN & H. G. FUCHS, *Helv.* **23**, 684 (1940).
- [6] G. DARZENS, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **152**, 1314 (1911).
- [7] J. CASON, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2078 (1946).
- [8] HUANG-MINLON, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2487 (1946).
- [9] R. H. MARTIN, N. DEFAY & F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* **21**, 2435 (1965).
- [10] K. HEYNS, R. STUTE & H. SCHARMANN, *Tetrahedron* **22**, 2223 (1966).
- [11] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv.* **48**, 674 (1965).