

# 1,2-Alkylsubstituierte Phenanthrene und Dihydrophenanthrene

Von

H. Libert und L. Schmid

Lehrkanzel für Lebensmittel-Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1966)

Die Synthese von 1,2-Diäthylphenanthren und 1,2-Diäthyl-3,4-dihydrophenanthren wird beschrieben. Weiters werden die UV- und die IR-Spektren der genannten Verbindungen sowie von 1-Methyl-2-äthylphenanthren und 1-Methyl-2-äthyl-3,4-dihydrophenanthren angeführt.

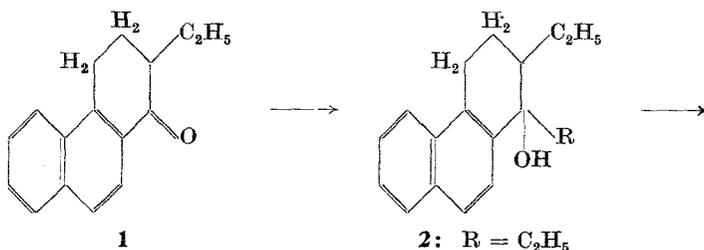
Beim Hitzeabbau des Cholesterins<sup>1, 2</sup> gelang es, eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe zu isolieren. Im Zuge der Identifizierung dieser Kohlenwasserstoffe war es notwendig, synthetisches Vergleichsmaterial beizubringen. In dieser Arbeit werden die Synthese sowie die UV- und IR-Spektren folgender Verbindungen beschrieben:

1,2-Diäthylphenanthren (5)

1,2-Diäthyl-3,4-dihydrophenanthren (3)

1-Methyl-2-äthyl-3,4-dihydrophenanthren (4)

Im einzelnen sei zu diesen folgendes bemerkt: Die bisher nur als Trinitrobenzolat bekannte Verbindung **5**<sup>3</sup> wurde nach folgendem Reaktionsschema dargestellt:



<sup>1</sup> L. Schmid und W. Waitz, Z. Ernährungswiss., Suppl. 3, 45 (1963).

<sup>2</sup> H. Libert, K. Hoffelner und L. Schmid; Die Nahrung 8, 283 (1964).

<sup>3</sup> H. Adkins und D. C. England; J. Amer. Chem. Soc. 71, 2961 (1949).

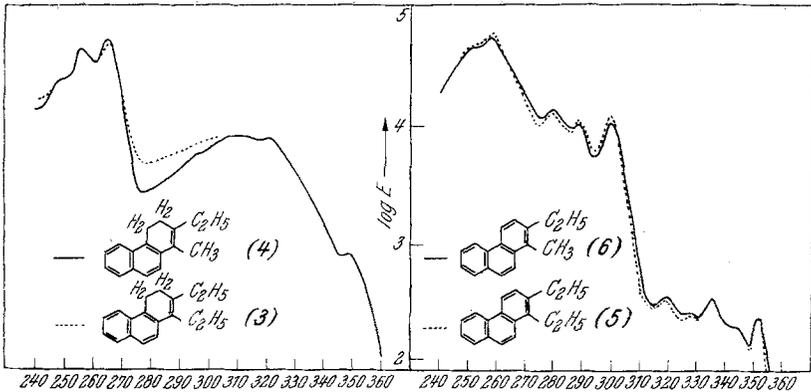
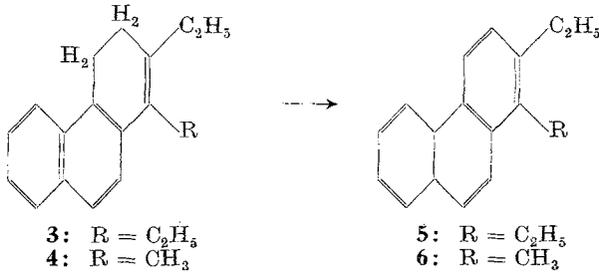


Abb. 1. UV-Spektren

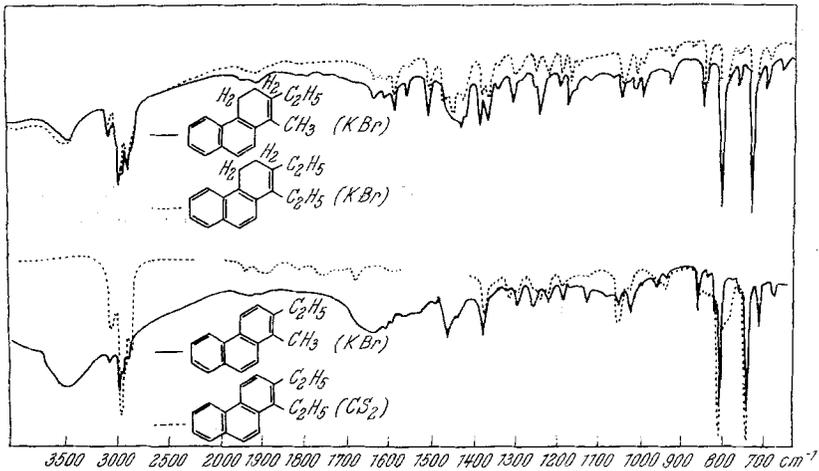


Abb. 2. IR-Spektren

Verbindung 4 wurde zwar bereits synthetisiert<sup>4</sup>, jedoch nur als Öl beschrieben. Es gelang uns, diese Substanz in kristallisierter Form rein darzustellen. Die UV- und IR-Spektren sind in Abb. 1 bzw. Abb. 2 dar-

gestellt. Für Vergleichszwecke ist noch das UV- und das IR-Spektrum des 1-Methyl-2-äthylphenanthrens **6**<sup>4</sup> beigegeben.

Die IR-Aufnahme erfolgte an einer Schwefelkohlenstofflösung oder an einem Kaliumbromidpreßling; die UV-Aufnahme in Methanollösung.

### Experimenteller Teil

#### 1,2-Diäthyl-3,4-dihydrophenanthren (3)

Die Benzollösung von 5 g 1-Keto-2-äthyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (**1**<sup>4</sup>) wurde zu einer Grignardlösung (aus 120 ml Äther, 5,5 g Äthylbromid und 1,21 g Magnesium) getropft und das Gemisch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung ergab nach der üblichen Aufarbeitung 5,6 g des Carbinols **2**. Die Dehydratisierung von **2** erfolgte durch halbstündiges Kochen mit 20 ml 95proz. HCOOH. Kugelrohrdestillation bei 140°—160° C unter 0,8 Torr ergab 4,8 g (92% d. Th.) farbloses Öl; weiße Kristalle aus Methanol, Schmp. 49,5°—50° C.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91,47, H 8,53. Gef. C 91,63, H 8,44.

#### 1,2-Diäthylphenanthren (5)

4,3 g **3** wurden mit 6 g rotem Se durch 25 stdg. Erhitzen auf 300° C dehydriert. Nach Aufnehmen in Äther und Eindampfen destillierten im Kugelrohr bei 140° C—150° C unter 0,3 Torr 3,8 g (89% d. Th.) gelbliches Öl. Weiße Kristalle aus Methanol, Schmp. 63,5°—63,9° C.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,41, H 7,71.

Schmp. des *Trinitrobenzolats* 141,5°—142° C (gelb)<sup>5</sup>. Schmp. des *Trinitrofluorenonkomplexes* 154,5°—155,9° (rot).

#### 1-Methyl-2-äthyl-3,4-dihydrophenanthren (4)

Zur Reindarstellung von **4** wurde das nach<sup>4</sup> dargestellte ölige Rohprodukt mehrmals aus Methanol kristallisiert. Schmp. 82,5°—83,3° C.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91,84, H 8,16. Gef. C 91,85, H 8,17.

<sup>4</sup> R. D. Haworth, C. R. Mavin und G. Sheldrick; J. Chem. Soc. [London] 1934, 461.

<sup>5</sup> H. Adkins und D. C. England<sup>3</sup> fanden 137°—138° C.