

Eine neue Umlagerung an einem Metathebainon-Derivat mit Cyclohexa-2,5-dienon-Struktur

Von

W. Fleischhacker und F. Vieböck

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. September 1968)

4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methin (**1**) geht in alkalischer Lösung in das Naphthalin-Derivat **3** über, das unter Abspaltung von Formiat **7** liefert. Das Auftreten von **3** kann durch Isolierung von **13a** nach Reduktion mit NaBH_4 nachgewiesen werden. Die aus **3** und **7** durch Reduktion erhaltenen Alkohole **8a** und **13a** werden in saurer Lösung unter Methanol-Abspaltung zu den 2,3-Dihydro-naphtho[1,8—*bc*]pyranen **9** und **14** cyclisiert.

A New Rearrangement of a Metathebainone Derivative with a Cyclohexa-2.5-dienone Groupment

4-O-Methyl-7,8-dehydrometathebainonemethine (**1**) in alkaline solution rearranges to the naphthalene derivative **3**, which eliminates formiate to give **7**. The occurrence of **3** was confirmed by isolation of **13a** after reduction with NaBH_4 . The hydroxy compounds **8a** and **13a**, obtained by reduction, eliminate methanol and cyclize to the 2,3-dihydronaphtho[1,8—*bc*]pyrans **9** and **14**.

Wie in einer vorhergehenden Abhandlung¹ gezeigt wurde, ist 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methin (**1**) durch saure Umlagerung von Thebain-methoperchlorat, anschließende Methylierung am phenolischen Hydroxyl und „kontrollierten“ Hofmann-Abbau leicht zugänglich.

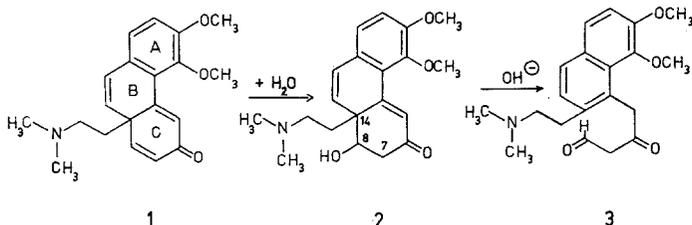
$1 \cdot \text{HClO}_4$ und $1 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ sind durch die besondere Leichtigkeit, mit der die Aromatisierung zum Phenanthren-Derivat in saurer Lösung abläuft, gekennzeichnet. Bei dieser Reaktion muß die Seitenkette vom C-14 weichen und wird vom benachbarten C-8 unter Bildung von 4-O-

Methyl-morphothebain-methin¹ gebunden. In analogen Fällen kann sie aber auch als eigenes Spaltstück auftreten.

Eine sehr interessante, ihrem Wesen nach neuartige Spaltung unter Aromatisierung des mittleren Ringes B und Öffnung des Cyclohexadienon-Ringes C wurde nun bei der Einwirkung von alkoholisch-wässriger Lauge auf $1 \cdot \text{HClO}_4$ bzw. von wäßr. Lauge auf $1 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ beobachtet. Zunächst wurden die beiden Naphthalin-Derivate $7 \cdot \text{HClO}_4$ und $7 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ in etwa 80proz. Ausbeute gefaßt. Ihre Struktur ergibt sich aus Folgendem: Die optische Aktivität der Ausgangskörper* ist nicht mehr nachweisbar, desgleichen das Vorliegen von olefinischen Doppelbindungen, da katalytisch erregter Wasserstoff nicht aufgenommen wird. Nach dem IR-Spektrum liegt eine gesättigte Keton-Gruppierung vor. Das Elektronenspektrum ist stark strukturiert und entspricht sehr weitgehend dem des 1,2-Dimethoxy-naphthalins² (Abb. 1), das aus 1,2-Diacetoxy-naphthalin³ durch Umsetzung mit Dimethylsulfat und 4*n*-NaOH in Wasserstoff-Atmosphäre hergestellt wurde. Mit alkalischer Jodlösung entsteht sehr leicht Jodoform, wie man es von einem Methylketon erwarten kann. $7 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ liefert mit NaBH_4 die Carbinol-Verbindung **8a**, die leicht acetylierbar ist.

Bezüglich des Reaktionsablaufes wurde zunächst eine Aldolspaltung zwischen C-7 und C-8 angenommen, die eine Aldehyd- und eine ungesättigte Methylketon-Gruppierung ergäbe. Die Tendenz dieses Systems zur Aromatisierung könnte zur Abspaltung der Aldehyd-Gruppe als Formiat führen. Das Auftreten von Ameisensäure in der Reaktionsflüssigkeit konnte tatsächlich in einem Ausmaß von 80 Mol-Proz. festgestellt werden.

Es ließ sich nun nachweisen, daß die Öffnung des Ringes C nicht zwischen C-7 und C-8, sondern zwischen C-8 und C-14 erfolgt, wobei 1 Mol Wasser aufgenommen wird. Formal kann man von einer Isomerisierung des 4-O-Methyl-8-hydroxy-metathebainon-methins (**2**) sprechen.



* Die spezif. Drehwerte der in der vorhergehenden Abhandlung¹ beschriebenen Verbindungen werden im Anschluß an den exper. Teil nachgetragen.

¹ W. Fleischhacker, R. Hloch und F. Vieböck, Mh. Chem. **99**, 1568 (1968).

² A. Bezdik und P. Friedländer, Mh. Chem. **30**, 271 (1909).

³ L. Fieser und M. Peters, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 793 (1931).

Das Naphthalin-System bildet sich demnach schon vor der Abspaltung der Ameisensäure, die erst in weiterer Reaktion durch Einwirkung der Lauge auf die Formylacetyl-Seitenkette entsteht.

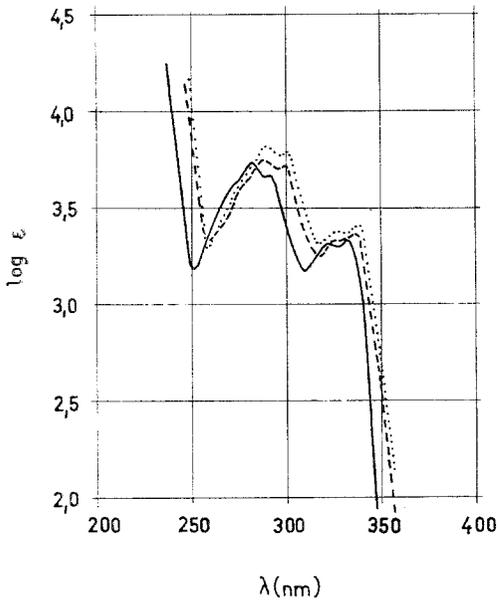


Abb. 1

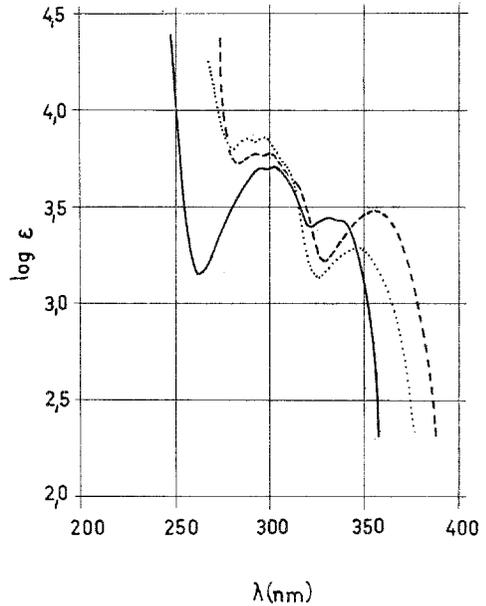


Abb. 2

Abb. 1. UV-Spektren von 1,2-Dimethoxy-naphthalin in Äthanol (—), 1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin-methoperchlorat ($7 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$) in Wasser (-----) und 1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylaminoäthyl)-8-(2,4-dihydroxy-butyl)-naphthalin-methoperchlorat (**13a**) in Wasser (.....)

Abb. 2. UV-Spektren von 9-Methoxy-2-methyl-4-(2-dimethylamino-äthyl)-2,3-dihydro-naphtho[1,8-*bc*]pyran-methoperchlorat (**9**) in Wasser (—), 9-Methoxy-2-methyl-4-vinyl-2,3-dihydro-naphtho[1,8-*bc*]pyran (**12**) in Äthanol (-----) und 1,2-Dimethoxy-7-vinyl-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin (**10**) in Äthanol (.....)

Ausgehend von $1 \cdot \text{HClO}_4$ in geeigneter Verdünnung und mit geringer Laugenkonzentration zur Vermeidung einer Fällung der Base erhält man eine Reaktionsflüssigkeit, in der gemäß dem UV-Spektrum das Methin **1** allmählich verschwindet. Aus einer solchen Lösung läßt sich dann keine Base mehr ausschütteln, solange man nicht nahezu neutralisiert. Das amphotere Produkt unterliegt schon beim Einengen der Lösung einer weitgehenden Selbstkondensation, so daß es nicht gelang, eine brauchbare Substanz zu isolieren. Verdünnte Lösungen sind soweit

haltbar, daß man das UV-Spektrum aufnehmen kann, das dem von **7** sehr nahe kommt. Die schwach angesäuerte Reaktionslösung und auch eine wäßrige Lösung der frisch ausgeschüttelten Substanz geben mit Eisen(III)-ion eine starke, innerhalb einiger Stunden verschwindende rubinrote Färbung (Enolgruppierung).

Die rohen Reaktionslösungen waren für Kondensationen mit Hydrazin-Derivaten ungeeignet. Auch bei der Umsetzung mit Hydroxylamin war neben überwiegend amorph flockigen Massen nur ein geringfügiger kristallisierter Anteil, vermutlich das Isoxazol-Derivat, zu gewinnen. Sehr glatt verlief hingegen die Umsetzung mit Natriumborant, die das Diol **13a** in einer Ausbeute von 80% lieferte.

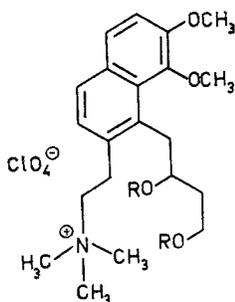
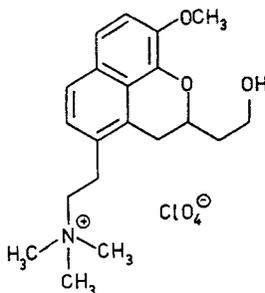
Interessant ist nun, daß sich die Öffnung des Ringes C mit Methoxid-Ion nicht bewerkstelligen läßt. Offenbar reicht die Aromatisierung als energieliefernder Vorgang allein nicht aus. Es muß noch die Enolatbildung hinzukommen und nur diese scheint zu genügen und nicht auch die Methylenolatbildung, die bei Anwendung von Methoxid-Ion eintreten könnte.

Man kann diesen Umstand bei der Darstellung von **1** aus 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat¹ ausnützen. Der Hofmann-Abbau bleibt dann beim Methin stehen, während wäßr. Alkali mit diesem allzuleicht weiter reagiert.

Bezüglich der UV-spektroskopischen Verfolgung des Ablaufes der Spaltungsreaktion ist noch Folgendes zu berichten: $1 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ reagiert noch in einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-5} m$ in 0,1*n*-NaOH bei Raumtemp. innerhalb von etwa 5 Stdn. quantitativ. Das Auftreten von isosbestischen Punkten macht es wahrscheinlich, daß im wesentlichen nur die Umwandlungsreaktion eintritt. Die Abspaltung der Formylgruppe erfolgt unter diesen Bedingungen nur außerordentlich langsam. Diese Aussage wird möglich, weil sich zeigen läßt, daß das Formylketon **3** in alkalischer Lösung ein gänzlich anderes Spektrum besitzt als in saurer. Letzteres ist dem von $7 \cdot \text{HClO}_4$ oder $7 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$ sehr ähnlich, während das erstere weniger strukturiert ist und dem der Ausgangssubstanz ($1 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4$) nähersteht. Vor allem sind die Extinktionswerte viel höher. Dieser Unterschied, der durch die wechselweise Zugabe von Säure bzw. Alkali immer wieder reproduzierbar ist, dürfte durch Enolat-Bildung an der Keto-gruppe hervorgerufen werden, und zwar so, daß die Doppelbindung zum Naphthalin-System in Konjugation steht. Möglich wäre noch, wenn auch weniger wahrscheinlich, die Ausbildung eines Bis-enolats (**6**) mit durchlaufender Konjugation.

Der Reaktionsablauf dürfte dadurch eingeleitet werden, daß an C-8 ein Hydroxid-Ion gebunden wird. Dabei entstehen einander sehr nahe-stehende Anionen (**4** und **5**). Unter Abgabe eines Protons wird nach-stehende Elektronenverschiebung unter Lösung der Bindung 8,14 möglich:

Die Carbinole **8a** und **13a** spalten beim Erhitzen in wäßr. Säure nicht Wasser, sondern in innerer Reaktion Methanol ab, wobei die Naphtho[1,8-*bc*]pyran-Derivate **9** und **14** entstehen.

**13a** R = Hb R = CH₃CO**14**

Hiebei genügen schon sehr milde Bedingungen. Bedient man sich eines Methoxylbestimmungs-Apparates mit zwei hintereinandergeschalteten Siedekölbchen und erhitzt **8a** in 1*m*-Jodwasserstoffsäure, dann kann man die methanolhaltigen Dämpfe durch den zweiten Kolben mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure leiten und in der üblichen Weise weiterverfahen. Dabei wird genau 1 Mol Methanol abgespalten und in Methyljodid übergeführt.

9 lieferte beim *Hofmann*-Abbau das stickstofffreie 9-Methoxy-2-methyl-4-vinyl-2,3-dihydro-naphtho[1,8-*bc*]pyran (**12**). Die Struktur von **12** ergab sich aus dem NMR-Spektrum durch das Vorhandensein von 2 Benzyl-Protonen ($\delta = 3,20\text{ppm}$) und die Aufspaltung des Signals der 2-CH₃-Gruppe zu einem Dublett ($\delta = 1,58$; $J = 6$ Hz). Bei Vorliegen des isomeren 8-Methoxy-2-äthyl-3-vinyl-2*H*-naphtho[1,8-*bc*]furans ließe sich nur 1 Benzyl-Proton nachweisen und das Signal der C—CH₃-Gruppe wäre triplettisch aufgespalten.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Schmelzpunkte wurden mit dem *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer 237, die der UV-Spektren mit dem Beckman DK-2. Zur Messung der optischen Rotation wurde ein Perkin-Elmer Polarimeter 141 verwendet. Herrn Dr. *W. Silhan* danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Gerät. Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* ausgeführt.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin-perchlorat (7 · HClO₄)

a) *Aus 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat*¹

1,0 g 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat in 40 ml Äthanol werden mit 40 ml 2*n*-NaOH 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Bereits beim Vermischen tritt Gelbfärbung ein, die beim Erwärmen vorerst noch zunimmt. Nach etwa 5 Min. erfolgt dann langsame Aufhellung, die Lösung ist jedoch auch nach Beendigung der Reaktion noch immer schwach gelb. Man destilliert das Äthanol im Vak. ab und extrahiert mit Benzol. Die benzol. Lösung wird mit 2*n*-NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vak. eingedampft. Die farblose, ölige Base, die nicht kristallisiert, wird in 2,5 ml 1*n*-HCl gelöst und mit 1 g NaClO₄ versetzt. Aus Äthanol farblose, derbe Prismen, Schmp. 151,5—152,5°. Ausb. 850 mg (87%).

b) *Aus 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methin-perchlorat (1 · HClO₄)*¹

1,0 g 1 · HClO₄ in 20 ml Wasser werden mit 20 ml Äthanol und 40 ml 2*n*-NaOH 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog a). Schmp. 151,5—152,5°, Ausb. 720 mg (74%).

Die Lösung von 0,2 mg 7 · HClO₄ in 1 ml 60proz. HClO₄ ist violettstichig und wird auf Zusatz von 0,5 mg FePO₄ kurz gelb und dann violettrot. In konz. H₂SO₄ gibt 7 · HClO₄ vorerst eine hellgelbe Lösung, die bald orange wird. Zugabe von FePO₄ bewirkt Farbumschlag nach Blaugrün, das beim Erwärmen in ein bleibendes Violett mit roter Fluoreszenz übergeht.

UV (Wasser): λ_{max} 338 nm (ε = 2300), 300,5 (5200), 289 (5700); λ_{min} 258 nm (ε = 2200).

IR (KBr): ν_{CO} 1715 cm⁻¹.

C₁₉H₂₆NO₃ · ClO₄. Ber. C 54,87, H 6,30, N 3,37, Cl 8,53, O 26,93, CH₃O 14,92.
Gef. C 54,83, H 5,95, N 3,54, Cl 9,01, O 26,42, CH₃O 14,75.

Oxim: Aus Methanol farblose Nadelchen, Schmp. 140—141°.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin-methoperchlorat (7 · CH₃ClO₄)

a) *Aus 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat*¹

1,0 g 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat in 40 ml Äthanol werden mit 40 ml 2*n*-NaOH 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Äthanol wird mit Benzol extrahiert. Die benzol. Lösung schüttelt man mit 2*n*-NaOH, wäscht mit Wasser alkalifrei, trocknet über Na₂SO₄ und dampft im Vak. ein. Der Rückstand wird mit 0,6 ml frisch destilliertem Dimethylsulfat, 6 ml Wasser und 6 ml 1*m*-Na₂CO₃-Lösung versetzt. Nach etwa 30 Min. gibt man portionenweise 2 g NaClO₄ zu, worauf sich farblose Kriställchen abscheiden. Rohausb. 835 mg (83%). Aus 80proz. Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 238,5—239°. Ausb. 735 mg (73%).

b) *Aus 4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methin-methoperchlorat (1 · CH₃ClO₄)*¹

1,0 g 1 · CH₃ClO₄ werden in 25 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 25 ml 2*n*-NaOH versetzt. Nach 6 Tagen gibt man 1 g

NaClO₄ zu und saugt die mißfarbigen Kristalle ab*; Rohausb. 860 mg (88%). Aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle farblose Nadeln, Schmp. 238—239°. Ausb. 660 mg (68%).

Die Farbreaktionen von 7 · CH₃ClO₄ in konz. H₂SO₄ bzw. HClO₄ entsprechen denen von 7 · HClO₄.

UV (Wasser): λ_{max} 337 nm (ε = 2300), 300 (5300), 288,5 (5700); λ_{min} 259 nm (ε = 2200).

IR (KBr): ν_{CO} 1720 cm⁻¹.

C₂₀H₂₈NO₃ · ClO₄. Ber. C 55,87, H 6,56, N 3,26, Cl 8,25, O 26,05, CH₃O 14,44.
Gef. C 56,01, H 6,41, N 3,65, Cl 8,39, O 25,52, CH₃O 14,35.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin-methojodid (7 · CH₃J)

Die bei der Darstellung von 7 · HClO₄ anfallende ölige Base 7 wird in CH₃J gelöst, worauf sich Kriställchen abscheiden. Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 254—255°; Ausb. 78%.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-hydroxy-propyl)-naphthalin-methoperchlorat (8a)

2,0 g 7 · CH₃ClO₄ werden in 100 ml Methanol und 40 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 1 g NaBH₄ versetzt. Nach 15 Stdn. neutralisiert man sorgfältig mit 4*n*-HClO₄ und destilliert das Methanol im Vak. ab, worauf sich farblose Kristalle vom Schmp. 231—233° abscheiden (Rohausb. 1,90 g, 95%). Aus 80proz. Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 232 bis 233°, Ausb. 1,52 g (76%).

Die Lösung von 8a in konz. H₂SO₄ ist gelbgrünstichig und wird auf Zusatz von 0,5 mg FePO₄ grün.

UV (Wasser): λ_{max} 337,5 nm (ε = 2350), 301 (5600), 290 (6050); λ_{min} 259 nm (ε = 1860).

IR (KBr): ν_{OH} 3570 cm⁻¹.

C₂₀H₃₀NO₃ · ClO₄. Ber. C 55,62, H 7,00, N 3,24, CH₃O 14,37.
Gef. C 55,60, H 6,58, N 3,69, CH₃O 14,46.

Bestimmung der durch 1*m*-HJ verseifbaren Methoxyl-Gruppe:

1 OCH₃. Ber. 7,19. Gef. 7,30.

* Bestimmung der Ameisensäure: Man engt das Filtrat nach Zusatz von 4 ml 60proz. HClO₄ im Vak. auf das halbe Volumen ein. Die Ameisensäure wird dann in der Apparatur nach Friedrich⁴ unter Zutropfen von 4 ml 85proz. H₃PO₄ überdestilliert. Verbrauch 0,1*n*-NaOH: ber. 22,73 ml; gef. 18,20 ml (80,0%). Die austitrierte Lösung wird mit 2 g Natriumacetat und 3 g HgCl₂ 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt und das ausgeschiedene Hg₂Cl₂ gravimetrisch bestimmt.

HCOOH. Ber. 104,63 mg; Gef. 84,23 mg (80,50%).

⁴ A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, 1. Aufl., S. 163; Deuticke, Leipzig und Wien, 1933.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2-acetoxy-propyl)-naphthalin-methoperchlorat (8b)

135 mg **8a** werden mit 10 ml Ac_2O 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vak. zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in Äthanol auf. Aus wenig Äthanol farblose Kriställchen, Schmp. 198—199°, Ausb. 120 mg (81%).

UV (Wasser): λ_{max} 338 nm ($\epsilon = 2230$), 301 (5300), 290 (5700); λ_{min} 259 nm ($\epsilon = 1760$).

IR (KBr): ν_{CO} 1733 cm^{-1} .

$C_{22}H_{32}NO_4 \cdot ClO_4$. Ber. C 55,75, H 6,81, N 2,95, Cl 7,48, O 27,01, CH_3O 13,10.
Gef. C 55,27, H 6,63, N 2,87, Cl 6,70, O 26,66, CH_3O 13,06.

9-Methoxy-2-methyl-4-(2-dimethylamino-äthyl)-2,3-dihydro-naphtho[1,8-bc]-pyran-methoperchlorat (9)

500 mg **8a** werden mit 25 ml 5*n*-HCl 1 Stde. am Wasserbad erhitzt, worauf sich lange farblose Nadeln abscheiden. Aus 50proz. Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 266—267° (Zers.). Ausb. 360 mg (78%).

Die Lösung von **9** in konz. H_2SO_4 ist schwach grüngelb und wird auf Zusatz von $FePO_4$ dunkelgrün.

UV (Wasser): λ_{max} 331 nm ($\epsilon = 2800$), 303 (5150); λ_{min} 262 nm ($\epsilon = 1400$).

IR (KBr): keine OH-Bande.

$C_{19}H_{26}NO_2 \cdot ClO_4$. Ber. C 57,07, H 6,55, N 3,50, Cl 8,87, O 24,01, CH_3O 7,76.
Gef. C 56,77, H 6,53, N 3,31, Cl 9,04, O 24,04, CH_3O 7,83.

1,2-Dimethoxy-7-vinyl-8-(2-oxo-propyl)-naphthalin (10)

2,0 g **7** $\cdot CH_3ClO_4$ in 60 ml Wasser werden mit 15 ml 10*n*-NaOH 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man schüttelt mit Benzol aus, trocknet über Na_2SO_4 und dampft im Vak. zur Trockne ein. Das zurückbleibende gelbstichige Öl kristallisiert beim Aufnehmen in Methanol. Die Reinigung kann durch Destillation (Sdp.₁ 90—110°) bzw. durch Umkristallisieren aus 60proz. Methanol unter Verwendung von Aktivkohle erfolgen. Farblose Prismen, Schmp. 67—68°, Ausb. 1,04 g (83%).

Die Lösung von **10** in konz. H_2SO_4 ist graugrün und wird auf Zusatz von $FePO_4$ grün.

UV (Äthanol): λ_{max} 346 nm ($\epsilon = 1950$), 297 (7250).

IR (KBr): ν_{CO} 1720 cm^{-1} .

$C_{17}H_{18}O_3$. Ber. C 75,53, H 6,71, CH_3O 22,96.
Gef. C 75,29, H 6,70, CH_3O 22,49.

1,2-Dimethoxy-7-vinyl-8-(2-hydroxy-propyl)-naphthalin (11a)

300 mg **8a** in 20 ml Wasser werden portionenweise mit 5 ml 10*n*-NaOH versetzt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man extrahiert mit Benzol, trocknet über Na_2SO_4 und dampft im Vak. zur Trockne ein. Das farblose, violett fluoreszierende Öl wird in wenig Methanol gelöst, worauf sich beim Kühlen farblose Kristalle abscheiden. Aus 70proz. Methanol farblose Nadeln, Schmp. 95°, Ausb. 166 mg (88%).

Die Lösung von **11a** in konz. H_2SO_4 ist blaßgelb und wird auf Zusatz von $FePO_4$ blaugrün.

UV (Äthanol): λ_{\max} 346 nm ($\epsilon = 2000$), 297 (7350).

IR (KBr): ν_{OH} 3565 cm^{-1} .

NMR-Spektrum in CDCl_3 ($TMS = 0$): $\delta = 1,28$ (C— CH_3); 2,08 (OH); 3,52 (*Ar*— CH_2); 3,90, 3,97 (2 OCH_3); 4,48 (CH—O); 5,55 (2 olef. H); 7,20 (1 olef. H); 7,53 (4 *Ar*—H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 74,97, H 7,40, CH_3O 22,79.

Gef. C 75,03, H 7,51, CH_3O 23,12.

1,2-Dimethoxy-7-vinyl-8-(2-acetoxy-propyl)-naphthalin (11b)

100 mg **11a** werden mit 15 ml Ac_2O 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vak. zur Trockne ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Bei 110—130°/1 Torr geht ein gelbstichiges, violett fluoreszierendes Öl über, das nach Befeuchten mit Methanol im Eisschrank kristallisiert. Aus 70proz. Methanol farblose, quadratische Blättchen. Schmp. 76,5—77°, Ausb. 90 mg (78%).

Die Farbreaktion in konz. H_2SO_4 entspricht der von **11a**.

IR (KBr): ν_{CO} 1725 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 72,59, H 7,05, CH_3O 19,74.

Gef. C 71,84, H 7,07, CH_3O 19,90.

9-Methoxy-2-methyl-4-vinyl-2,3-dihydro-naphtho[1,8-bc]pyran (12)

350 mg **9** in 80 ml Wasser werden mit 20 ml 2*n*-NaOH 45 Min. zum Sieden erhitzt. Man extrahiert mit Benzol, schüttelt mit Wasser bis zur Alkalifreiheit, trocknet über Na_2SO_4 und dampft im Vak. ein. Das zurückbleibende gelbstichige Öl kristallisiert beim Aufnehmen in Methanol. Umkristallisieren aus Methanol liefert blaßgelbe Kriställchen, die bei 84° schmelzen. Ausb. 200 mg (95%).

Die Lösung von **12** in konz. H_2SO_4 ist gelbgrün und wird auf Zusatz von FePO_4 tiefgrün.

UV (Äthanol): λ_{\max} 356 nm ($\epsilon = 3030$), 300,5 (6050); λ_{\min} 283 nm ($\epsilon = 5350$).

NMR-Spektrum in CDCl_3 ($TMS = 0$). $\delta = 1,58$ (C— CH_3); 3,10 (*Ar*— CH_2); 3,96 (OCH_3); 4,35 (CH—O); 5,58 (2 olef. H); 6,95 (1 olef. H); 7,40 (4 *Ar*—H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 79,98, H 6,71, CH_3O 12,92.

Gef. C 79,83, H 6,90, CH_3O 13,04.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2,4-dihydroxybutyl)-naphthalin-methoperchlorat (13a)

500 mg **1** · CH_3ClO_4 in 245 ml Wasser werden mit 5,0 ml 2*n*-NaOH 40 Min. auf 55° (Badtemp.) erhitzt. Die ursprünglich leuchtend gelbe Lösung wird dabei blaß rötlichgelb. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 0,1 g NaBH_4 , neutralisiert mit 5,0 ml 2*n*-HCl und gibt weitere 0,3 g NaBH_4 portionenweise zu. Nach 6 Stdn. dampft man im Vak. auf das halbe Volumen ein, behandelt mit Aktivkohle, versetzt mit 3 g NaClO_4 und engt neuerlich im Vak. bis auf etwa 50 ml ein, wobei langsame Kristallisation einsetzt. Nach Kühlung im Eisschrank saugt man ab und wäscht die Kristalle zuerst mit gesätt. NaClO_4 -Lösung und dann mit Eiswasser. Das Rohprodukt schmilzt bei 202—202,5°.

Ausb. 420 mg (80%). Aus Äthanol farblose Nadelchen, Schmp. 203°, Ausb. 365 mg (70%).

Die Lösung von **13a** in konz. H_2SO_4 ist grünstichig gelb und wird auf Zusatz von $FePO_4$ tiefgrün.

UV (Wasser): λ_{max} 337,5 nm ($\epsilon = 2550$), 301 (6150), 290 (6600); λ_{min} 259 nm ($\epsilon = 2000$).

IR (KBr): ν_{OH} 3410, 3490 cm^{-1} .

$C_{21}H_{32}NO_4 \cdot ClO_4$. Ber. C 54,60, H 6,98, N 3,03, Cl 7,67, O 27,71, CH_3O 13,44.
Gef. C 54,52, H 7,08, N 2,94, Cl 7,93, O 27,60, CH_3O 13,26.

1,2-Dimethoxy-7-(2-dimethylamino-äthyl)-8-(2,4-diacetoxybutyl)-naphthalin-methoperchlorat (13b)

150 mg **13a** werden mit 10 ml Ac_2O 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vak. zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in wenig Äthanol auf, worauf sich violettstichige Kristalle bilden. Schmp. 181—182°, Ausb. 160 mg (90%). Aus Äthanol unter Verwendung von Aktivkohle farblose Kriställchen, Schmp. 181—183°; Ausb. 135 mg (76%).

UV (Wasser): λ_{max} 338 nm ($\epsilon = 2230$), 301 (5200), 290 (5630); λ_{min} 259,5 nm ($\epsilon = 1730$).

IR (KBr): ν_{CO} 1732, 1750 cm^{-1} .

$C_{25}H_{36}NO_6 \cdot ClO_4$. Ber. C 54,99, H 6,65, N 2,57, Cl 6,49, O 29,30, CH_3O 11,37.
Gef. C 54,72, H 6,50, N 2,65, Cl 6,51, O 29,60, CH_3O 11,52.

9-Methoxy-2-(2-hydroxy-äthyl)-4-(2-dimethylamino-äthyl)-2,3-dihydro-naphtho[1,8-bc]pyran-methoperchlorat (14)

Man löst 100 mg **13a** in 1,85 ml konz. HCl in der Kälte. Nach 2 Stdn. versetzt man portionenweise mit 1,6 g $NaHCO_3$ und 0,5 g $NaClO_4$, worauf sich das klebrige Rohprodukt abscheidet (Schmp. 156—165°). Durch Umlösen aus absol. Methanol unter Verwendung von Aktivkohle erhält man farblose Kriställchen, die bei 163,5—165° schmelzen. Ausb. 50 mg (54%).

IR (KBr): ν_{OH} 3420 cm^{-1} .

$C_{20}H_{28}NO_3 \cdot ClO_4$. Ber. C 55,88, H 6,56, N 3,26, Cl 8,25, O 26,05, CH_3O 7,22.
Gef. C 55,88, H 6,32, N 3,43, Cl 8,29, O 25,81, CH_3O 7,31.

Spezifische Drehwerte von Substanzen, die in einer vorhergehenden Abhandlung¹ beschrieben sind

4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methin-methoperchlorat ($1 \cdot CH_3ClO_4$)
 $[\alpha]_D^{23}$: — 340° ($c = 0,5$; Wasser).

4-O-Methyl-7,8-dehydro-metathebainon-methoperchlorat
 $[\alpha]_D^{23}$: — 35,2° ($c = 0,5$; Wasser).

7,8-Dehydro-metathebainon-methoperchlorat
 $[\alpha]_D^{23}$: — 74,4° ($c = 1,0$; Wasser).

8-Methoxy-metathebainon-methoperchlorat
 $[\alpha]_D^{23}$: — 223° ($c = 0,5$; Wasser).

8-Äthoxy-metathebainon-methoperchlorat

$[\alpha]_{\text{D}}^{23}$: — 216° ($c = 0,5$; Wasser).

4-O-Methyl-8-methoxy-metathebainon-methoperchlorat

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: — 194° ($c = 0,5$; Wasser).

Metathebainon-methoperchlorat

$[\alpha]_{\text{D}}^{23}$: — 231° ($c = 0,5$; Wasser).

4-O-Methyl-metathebainon-methoperchlorat

Farblose Nadeln, Schmp. 265—266° (Braunfärbung).

$[\alpha]_{\text{D}}^{24}$: — 209° ($c = 0,5$; Wasser).