

## Hofmann-Abbau an Naphth[1,2-*d*]indolen

Von

Herbert Bartsch

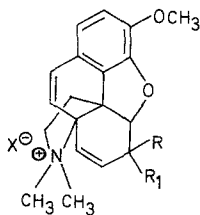
Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 25. Juni 1976)

### Hofmann Degradation of Naphth[1,2-*d*]indoles

Hofmann degradation of the naphthindole **2** yields **4**, acetaldehyde and dimethylamine. **5 b**, obtained by reduction of **3**, yields the products **6 a**, **7 a**, **7 b**, and **9** when subjected to the same conditions. The structures of the products were established by chemical and spectroscopic methods.

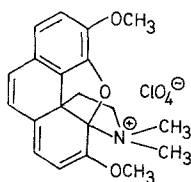
In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde das Verhalten des quartären Carbinols **1 a** gegenüber Alkalien beschrieben. **1 a** konnte weder als Jodid noch als Base unter den üblichen Bedingungen des Hofmann-Abbaus zur Reaktion gebracht werden; erst die Anwendung von methanol. Natriummethylatlösung führte zum Ziel.



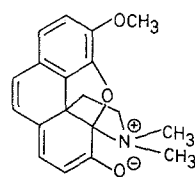
1a R=OH R<sub>1</sub>=H

X=J<sup>-</sup> od. OH<sup>-</sup>

1b R=R<sub>1</sub>=O X=CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>



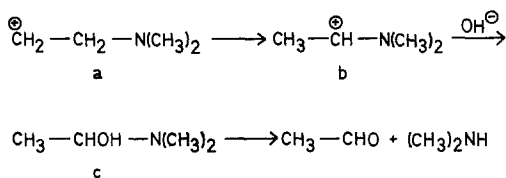
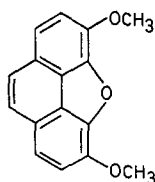
2



3

In der vorliegenden Arbeit wurde nun untersucht, wie sich das Naphth[1,2-*d*]indol-Derivat **2** bzw. dessen Reduktionsprodukt **5 b** unter Bedingungen des Hofmann-Abbaus verhalten.

Zur Darstellung von **2** — das aus verschiedenen Hasubanan-Derivaten zugänglich ist<sup>2-4</sup> —, wurde die von *Schramm*<sup>2</sup> beschriebene Methode gewählt: Aus **1 b**<sup>5</sup> wird ein Proton vom Kohlenstoffgerüst abgespalten, wodurch die Loslösung des Stickstoffs in **1 b** möglich wird und Ringschluß zu **3** eintritt. Gleichzeitige Methylierung mit Dimethylsulfat führt zur Bildung von **2**. Die Struktur von **2** wurde durch *Gruber*<sup>3</sup> spektroskopisch bewiesen.



4

Die *Hofmann*-Reaktion von **2** wurde erstmals von *Schramm*<sup>2</sup> durchgeführt; der Nachweis der isolierten Spaltungsprodukte erfolgte auf chemischem Weg.

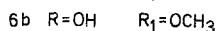
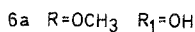
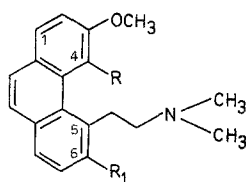
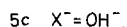
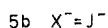
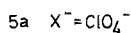
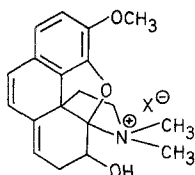
Gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen<sup>6</sup> zeigten, daß als flüchtige Spaltungsprodukte nur Dimethylamin und Acetaldehyd auftreten; Dimethylamin konnte titrimetrisch zu 95% erfaßt werden.

Das Auftreten von Acetaldehyd und Dimethylamin ist vermutlich auf eine Hydridverschiebung in dem vom Ringsystem losgelösten Kation **a** zurückzuführen. Das Kation **b** nimmt ein Hydroxyion aus der Lösung auf (c); nachfolgende hydrolytische Spaltung liefert die aufgefundenen Produkte.

Der gebildete Phenanthrenkörper wurde als 6-Methoxy-O-methylmorphenol (**4**)<sup>7</sup> identifiziert.

Ein wesentlich interessanteres Verhalten zeigte das Reduktionsprodukt **5 b** unter den Bedingungen der *Hofmann*-Reaktion. **5 a** und **5 b** sind ebenfalls aus **1 b** durch Umsetzung mit Lauge — allerdings ohne Einwirkung von Dimethylsulfat — zugänglich<sup>6</sup>. Das entstandene Enolbetain **3** wird mit Säure in das entsprechende Keton umgewandelt, das mit  $\text{NaBH}_4$  zum Carbinol reduziert werden kann. Durch Fällung mit  $\text{NaClO}_4$ -Lösung bzw.  $\text{NaJ}$ -Lösung werden **5 a** bzw. **5 b** erhalten. Die Carbinolstruktur konnte durch spektroskopische Daten gesichert werden.

Da die Einwirkung von wäßriger Lauge auf **5 a** bzw. **5 b** keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, wurde aus **5 b** mit AgOH die quartäre Base **5 c** hergestellt und diese der thermischen Zersetzung unterworfen.



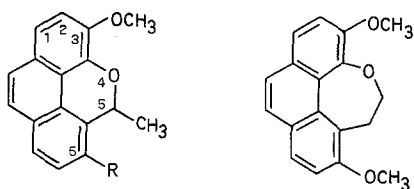
Um eine einfachere chromatographische Aufarbeitung des Substanzgemisches zu ermöglichen, wurde durch Extraktion der benzol. Lösung mit Säure und Base eine Trennung in basische, phenolische und neutrale Verbindungen vorgenommen.

Aus der Fraktion der basischen Verbindungen konnte lediglich eine Substanz in nennenswerter Menge isoliert werden. Ihre spektroskopischen Daten ließen den Schluß zu, daß ein Phenanthrenringsystem gebildet wurde; zur Entstehung dieses Systems mußte nach Loslösen des Stickstoffs vom Kohlenstoffgerüst eine Wanderung der Dimethylaminoäthylgruppe an das Kohlenstoffatom neben der ursprünglichen Bindungsstelle eingetreten sein. Die Bildung solcher — als Isothebeninderivate bezeichneten — Verbindungen wurde bereits von mehreren Autoren<sup>8-11</sup> beschrieben.

Darüber hinaus bedingt die Phenanthrenstruktur — ein hochauflösendes Massenspektrum ergab die Summenformel  $C_{20}H_{23}NO_3$  — das Vorliegen einer phenol. Hydroxylgruppe, die jedoch durch Methylierungsversuche mit Diazomethan vorerst nicht nachweisbar war. Erst Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin zeigte im  $^1H$ -NMR-Spektrum das erwartete Signal einer Acetylgruppe bei 2,40 ppm. Der Grund für die nicht durchführbare Methylierung dürfte in einer starken Wasserstoffbrücke zwischen dem phenol. Hydroxyl und dem Stickstoff der Dimethylaminogruppe zu suchen sein.

Die Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe im Phenanthrenkörper konnte erst durch Permethylierung und neuerlichen Hofmann-Abbau der quartären Base getroffen werden.

Wäre die basische Verbindung in der Struktur **6 b** vorgelegen, hätte die *Hofmann*-Reaktion über den entsprechenden Vinylkörper die Verbindungen **7 b** und **8** liefern müssen. Da jedoch nur eine Verbindung entstand, der auf Grund der spektroskopischen Daten die Struktur **9** zuzuordnen ist und die auch beim Abbau von **5 b** isoliert werden kann,



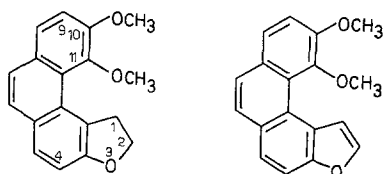
7a R=OH

7b R=OCH<sub>3</sub>

8

mußte die Hydroxylgruppe am C-6 des Phenanthrens gebunden sein. Somit war der basischen Verbindung eindeutig die Struktur **6 a** zuzuordnen.

Die einzige, aus der alkalischen Lösung isolierbare Verbindung zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale von 6 aromatischen Protonen, sowie die charakteristischen Signalgruppen einer CH<sub>3</sub>—CH-Teilstruktur.



9

10

Die tiefe Lage des Methinprotons (bei 6,16 ppm) war durch die Nachbarschaft von zwei stark elektronegativen Substituenten erklärbar. Das Vorhandensein nur eines Methoxylsignals, die massenspektrometrisch ermittelte Summenformel und das chemische Verhalten ließen auf eine phenol. Hydroxylgruppe schließen; somit konnte die Struktur **7 a** festgelegt werden, zumal Diazomethan quantitativ **7 b** lieferte.

**7 b**, der Methyläther von **7 a**, kann nach dem *Hofmann*-Abbau von **5 b** aus der Fraktion der neutralen Verbindungen isoliert werden. Die zweite Methoxylgruppe wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen.

**7 a** und **7 b** könnten — in Anlehnung an die Namen „Thebenol“ und „Methebenol“<sup>12</sup> — als „Isothebenol“ und „Isomethebenol“ bezeichnet werden, jedoch ist die systematische Benennung als Phenanthro[4,5-*bcd*]pyran-Derivate (R.R.I. 5233) vorzuziehen.

Die zweite isolierte, neutrale Verbindung war auf Grund der massenspektrometrischen Befunde ein Strukturisomeres von **7 b**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte zwei Triplets (bei 4,50 ppm und 3,64 ppm) sowie die Signale von 2 Methoxygruppen, so daß für die Verbindung die Struktur **9** festgelegt werden konnte. Ein weiterer, chemischer Beweis konnte durch die Dehydrierung von **9** zu **10** erbracht werden.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. *F. Vieböck* für seine wertvollen Ratschläge, die zur Lösung der Probleme maßgeblich beitrugen.

Für die Aufnahme der Spektren am Varian XL-100 danke ich Herrn Dr. *E. Haslinger* (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien), für die Aufnahme der Massenspektren Herrn Ing. *H. Begutter* (Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Wien), für die Ausführung der Mikroanalyse Herrn Dr. *J. Zak* (Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien).

### Experimenteller Teil

Zur präparativen Schichtchromatographie dienten PSC-Fertigplatten, Kieselgel F<sub>254</sub>, Merck.

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit dem *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt. Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge bzw. CHCl<sub>3</sub>-Lösung) wurden mit dem Perkin-Elmer 237, das UV-Spektrum mit dem Beckman-Spektrometer DK-2, die Massenspektren und die GC-MS-Kombination mit dem Varian MAT-111 aufgenommen. Die Aufzeichnung der 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian T-60 mit *TMS* als innerem Standard; es werden  $\delta$ -Werte (und Intensitäten) angegeben. Die 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (protonenbreitbandentkoppelt) wurden mit einem Varian XL-100 aufgenommen.

#### *5,6-Dihydro-3,8-dimethoxy-7,7-dimethyl-7H-4,7a-epoxy-naphth[1,2-*d*]indoliumperchlorat\* (2)<sup>2</sup>*

Die Suspension von 1,0 g **1 b**<sup>5</sup> in 10 ml 50proz. NaOH wird mit 3 ml Dimethylsulfat 30 Min. geschüttelt. Nach 2 Stdn. wird der Niederschlag abgesaugt, in Wasser gelöst und die alkal. Lösung mit 2*N*-Essigsäure neutralisiert. Aus der filtrierten Lösung wird mit 20proz. NaClO<sub>4</sub>-Lösung **2** gefällt. Aus Äthanol gelbe Prismen; Schmp. 227°, Ausb. 950 mg (90%).

Die Identität mit einem nach *Gruber*<sup>3</sup> hergestellten Vergleichspräparat wurde spektroskopisch und mit Hilfe des Mischschmp. bewiesen.

*Hofmann-Abbau von 2 mit 25proz. NaOH*

a) Nachweis der Spaltungsprodukte nach *Schramm*<sup>2</sup>.  
650 mg **2** werden in 50 ml heißem Wasser gelöst und nach Zugabe von 50 ml 50proz. NaOH erhitzt. Die wasserdampfvlüchtigen Stoffe wer-

\* Bezifferung des Ringsystems nach R. R. I. 4583.

den in 2*N*-HCl aufgefangen. Durch Destillation des Primärdestillats wird Acetaldehyd abgetrennt und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen; Schmp. 158°.

Das verbleibende Primärdestillat wird zur Trockene eingedampft. Aus der wäbr. Lösung des Rückstandes wird Dimethylamin als Chloroplatinat gefällt; Schmp. 206°.

Der im Zersetzungskolben verbliebene Rückstand wird durch Absaugen gewonnen und als 6-Methoxy-O-methylmorphenol (**4**)<sup>7</sup> identifiziert; Schmp. (aus Äthanol) 126°, Ausb. 250 mg (68%).

b) Gaschromatographischer und massenspektrometrischer Nachweis der flüchtigen Spaltungsprodukte<sup>6</sup>.

#### *Dimethylamin*

200 mg **2** werden in einer Methoxylbestimmungsapparatur mit 15 ml 25proz. NaOH erhitzt und die flüchtigen Reaktionsprodukte in 0,1*N*-HCl aufgefangen. Die saure Lösung wird im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand in einer Durchstichflasche mit 2*N*-NaOH versetzt. Eine aus der Flasche entnommene Gasprobe erweist sich gaschromatographisch als einheitlich. Das Massenspektrum ist mit einem von reinem Dimethylamin aufgenommenen Spektrum identisch.

MS:  $m/e = 45 (M^+)$ ,  $44 (M^+ - 1)$ .

Wird bei der Zersetzung quantitativ gearbeitet, kann durch Rücktitration Dimethylamin in 95proz. Ausbeute erfaßt werden.

#### *Acetaldehyd*

200 mg **2** werden in einer Durchstichflasche mit 15 ml 25proz. NaOH auf 120° erhitzt. Nach 15 Min. wird eine entnommene Gasprobe in die GC—MS-Kombination eingebracht. Unmittelbar nach Absinken des Luftsignals wird das Massenspektrum des Acetaldehyds aufgenommen.

MS:  $m/e = 44 (M^+)$ ,  $43 (M^+ - 1)$ ,  $29 (M^+ - CH_3)$ .

#### *5,6,8,9-Tetrahydro-8-hydroxy-3-methoxy-7,7-dimethyl-7H-4,7a-epoxy-naphth[1,2-d]indoliumperchlorat\* (5 a)*<sup>6</sup>

1,0 g **1 b**<sup>5</sup> wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 6 ml 2*N*-NaOH versetzt; nach 20 Min. wird mit 2*N*-HCl angesäuert und der schwach sauren, mit 15 ml Wasser verd. Lösung 600 mg NaBH<sub>4</sub> in Portionen zugegeben, wobei darauf zu achten ist, daß die Lösung durch Zugabe von 2*N*-HCl stets schwach saure Reaktion zeigt. Nach etwa 5 Stdn. ist die Reduktion beendet; die Lösung wird filtriert und aus dem Filtrat **5 a** mit überschüss. 20proz. NaClO<sub>4</sub>-Lösung ausgefällt. Schmp. (aus Wasser/Aktivkohle) 225—227°; Ausb. 680 mg (70%). Die Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist zart violettrot; Zusatz von FePO<sub>4</sub> färbt intensiv blau.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>7</sub>Cl (411,8). Ber. C 55,40, H 5,38, OCH<sub>3</sub> 7,53.

Gef. C 55,45, H 5,31, OCH<sub>3</sub> 7,68.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322 (8\ 590)$ ,  $246 (14\ 200)$ ,  $229 (13\ 090)$ .

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): H-1/H-2: s,  $\delta = 6,87 (2)$ ; OH: d,  $\delta = 6,65 (J = 5,5 \text{ Hz})$ ; H-11/H-12: AB-System, H-5:  $\delta = 6,54 (1)$ , H-4:  $\delta = 6,29 (1) (J = 9 \text{ Hz})$ ; H-10: m,  $\delta = 5,75 (1)$ ; H-8: m,  $\delta \approx 4,1 (1)$ ; OCH<sub>3</sub>: s,  $\delta = 3,87 (3)$ ; H-9: m,  $\delta \approx 3,7 (2)$ ; NCH<sub>3</sub>: s,  $\delta = 3,53 (3)$ ; NCH<sub>3</sub>: s,  $\delta = 3,47 (3)$ .

\* Bezifferung gemäß R. R. I. 4583.

*Methojodid 5 b*<sup>6</sup>. Die nach beendeter NaBH<sub>4</sub>-Zugabe filtrierte, erwärmte Lösung wird mit überschüss. konz. NaJ-Lösung versetzt. **5 b** kristallisiert in stumpfen Nadeln. Schmp. (aus Wasser/Aktivkohle) 202°; Ausb. 780 mg (75%).

#### Hofmann-Abbau von **5 b**

2,0 g **5 b** werden in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem AgOH in die quartäre Base **5 c** übergeführt. Nach dem Abdestillieren des Wassers im Vak. wird der braune Rückstand im Kugelrohr der thermischen Zersetzung unterworfen. Das bei 190°/10<sup>-3</sup> Torr erhaltene hellbraune Öl (Ausb. 600 mg) wird in Benzol aufgenommen und die benzol. Lösung mit 1*N*-HCl ausgeschüttelt (Lösung *A*). Nach zweimaligem Waschen mit Wasser extrahiert man die benzol. Lösung mit 1*N*-NaOH (Lösung *B*). Die verbleibende Lösung (*C*) wird mit Wasser alkalifrei gewaschen.

#### 5-(2-Dimethylaminoäthyl)-3,6-dimethoxy-phenanthren-4-ol (**6 a**)

Die oben erhaltene Lösung *A* wird mit 2*N*-NaOH alkalisiert und mit Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Rückstand (100 mg) der präparativen Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Triäthylamin/Methanol (85 + 10 + 5) unterworfen. Aus der Zone mit dem *R<sub>f</sub>* = 0,54 werden 70 mg **6 a** als Öl isoliert. Die Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist hellbraun; Zusatz von FePO<sub>4</sub> färbt blau.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (325,4).

MS: *m/e* = 325 (*M*<sup>+</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): arom. C: 127,398, 125,602, 123,209, 122,223, 118,944, 113,022; N—CH<sub>2</sub>: 60,711; OCH<sub>3</sub> (an C-4): 60,556; OCH<sub>3</sub> (an C-3): 56,744; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 44,645; Ar-CH<sub>2</sub>: 31,000.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): arom. H: 3 AB-System, (überlagert): δ = 7,60 bis 7,14 (6); OCH<sub>3</sub> (an C-3): s, δ = 4,00 (3); OH: s, δ = 3,84 (1); OCH<sub>3</sub> (an C-4): s, δ = 3,38 (3); (—CH<sub>2</sub>—)<sub>2</sub>: m, δ ≈ 3,0 (4); N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: s, δ = 2,50 (6).

**6 a-Acetat**. 30 mg **6 a** werden mit 1 ml Ac<sub>2</sub>O und 0,5 ml Pyridin 5 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (367,5).

MS: *m/e* = 367 (*M*<sup>+</sup>), 336 (*M*<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub>), 308 (*M*<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>COO).

IR (CHCl<sub>3</sub>): 1725 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>RCOO-Ar</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): arom. H: m, δ ≈ 7,3 (6); OCH<sub>3</sub> (an C-3): s, δ = 3,97 (3); OCH<sub>3</sub> (an C-4): s, δ = 3,35 (3); CH<sub>3</sub>—CO: s, δ = 2,40 (3); N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: s, δ = 2,10 (6).

#### 3-Methoxy-5-methyl-5H-phenanthro[4,5-*bcd*]pyran-6-ol (**7 a**)

Die alkal. Lösung *B* wird nach dem Ansäuern mit 2*N*-HCl mit Benzol extrahiert, die org. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Triäthylamin/Methanol (85 + 10 + 5) liefert aus dem Rückstand 110 mg **7 a** (*R<sub>f</sub>* = 0,30). Schmp. (aus Äthanol) 158°. Die Lösung

in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt rote Farbe; bei Zusatz von  $\text{FePO}_4$  tritt Farbumschlag über olivgrün nach stahlblau ein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266,3).

MS:  $m/e = 266$  ( $M^+$ ), 251 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 236 ( $M^+ - 2 \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): arom. C: 126,943, 124,101, 123,414, 119,232, 117,631, 114,570; C-5: 70,546;  $\text{OCH}_3$  (an C-3): 57,128;  $\text{CH}_3$  (an C-5): 21,518.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): arom. H: s,  $\delta = 7,47$  (2), *AB*-Syst.:  $\delta_A = 7,51$  (1),  $\delta_B = 7,05$  (1) ( $J_{AB} = 8$  Hz), *AB*-Syst.:  $\delta_A = 7,34$  (1),  $\delta_B = 7,24$  (1) ( $J_{AB} = 8$  Hz); OH: s (breit),  $\delta \approx 7,3$  (1); H-5: qu,  $\delta = 6,16$  (1) ( $J = 6,5$  Hz);  $\text{OCH}_3$ : s,  $\delta = 4,00$  (3);  $\text{CH}_3$  (an C-5): d,  $\delta = 1,56$  (3) ( $J = 6,5$  Hz).

### 3,6-Dimethoxy-5-methyl-5H-phenanthro[4,5-bcd]pyran (7b)

a) Aus Lösung C. Die verbliebene benzol. Lösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der Rückstand (360 mg) wird unter Zuhilfenahme der präparativen Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol in zwei Fraktionen aufgetrennt. Die weitergewanderte Zone ( $R_f = 0,43$ ) liefert 120 mg **7b**. Schmp. (aus Äthanol) 75—76°. **7b** zeigt die gleichen Farbreaktionen wie **7a**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (280,3).

MS:  $m/e = 280$  ( $M^+$ ), 265 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 250 ( $M^+ - 2 \text{CH}_3$ ), 235 ( $M^+ - 3 \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): arom. C: 126,979, 123,974, 123,827, 119,133, 114,479, 111,871; C-5: 70,328;  $\text{OCH}_3$  (an C-3): 57,028;  $\text{OCH}_3$  (an C-6): 55,800;  $\text{CH}_3$  (an C-5): 21,566.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): arom. H: s,  $\delta = 7,43$  (2), *AB*-Syst.:  $\delta_A = 7,61$  (1),  $\delta_B = 7,11$  (1) ( $J_{AB} = 8,5$  Hz), *AB*-Syst.:  $\delta_A = 7,29$  (1),  $\delta_B = 7,21$  (1) ( $J_{AB} = 8,5$  Hz); H-5: qu,  $\delta = 6,14$  (1) ( $J = 6,5$  Hz);  $\text{OCH}_3$  (an C-3): s,  $\delta = 4,00$  (3);  $\text{OCH}_3$  (an C-6): s,  $\delta = 3,90$  (3);  $\text{CH}_3$  (an C-5): d,  $\delta = 1,52$  (3) ( $J = 6,5$  Hz).

b) Aus **7a**. Die Lösung von 30 mg **7a** in Methanol/Wasser (10:1) wird mit äther.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung bei Zimmertemp. bis zur Beendigung der  $\text{N}_2$ -Entwicklung versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. bleibt ein Öl, das bald durchkristallisiert. Die Ausb. an **7b** ist quantit.; Schmp. (aus Äthanol) 75°.

Die Identität mit nach a) erhaltenem **7b** wird spektroskopisch bewiesen. Der Mischschmp. zeigt keine Depression.

### 10,11-Dimethoxy-1,2-dihydro-phenanthro[3,4-b]furan (9)

a) Aus Lösung C. Bei der unter **7b** beschriebenen präparativen Schichtchromatographie wird die zweite Fraktion aus der startnäheren Zone ( $R_f = 0,37$ ) gewonnen. **9** wird als farbl. Öl, Ausb. 120 mg, erhalten. Die Lösung in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist erst braun, dann olivgrün; Zusatz von  $\text{FePO}_4$  färbt blau, allmählich flaschengrün.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (280,3).

MS:  $m/e = 280$  ( $M^+$ ), 265 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): arom. C: 128,481, 126,077, 123,501, 123,267, 113,362, 111,319; C-2: 72,029;  $\text{OCH}_3$  (an C-11): 60,590;  $\text{OCH}_3$  (an C-10): 56,627; C-1: 34,885.



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): arom. H: 3 *AB*-Syst., (überlagert):  $\delta = 7,64$  bis  $7,14$  (6); H-2: t,  $\delta = 4,50$  (2) ( $J_{1,2} = 8$  Hz); OCH<sub>3</sub> (an C-10): s,  $\delta = 4,00$  (3); H-1: t,  $\delta = 3,64$  (2) ( $J_{1,2} = 8$  Hz); OCH<sub>3</sub> (an C-11): s,  $\delta = 3,52$  (3).

b) Aus **6 a**. 40 mg **6 a** werden in Methanol mit 1 ml CH<sub>3</sub>J 5 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand in Wasser gelöst und **6 a** · CH<sub>3</sub>J mit frisch gefälltem AgOH in die quartäre Base **6 a** · CH<sub>3</sub>OH umgewandelt. Das Wasser wird im Vak. abgedampft und der Rückstand der thermischen Zersetzung im Kugelrohr unterzogen. Bei 180°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert ein Öl, aus dem durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Triäthylamin/Methanol (85 + 10 + 5) 25 mg **9** ( $R_f = 0,60$ ) gewonnen werden. Die Identität mit dem nach a) dargestellten **9** wird spektroskopisch nachgewiesen.

#### 10,11-Dimethoxy-phenanthro[3,4-*b*]furan (**10**)

Die Lösung von 20 mg **9** in CHCl<sub>3</sub> wird mit 20 mg 10proz. Pd/C versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand 48 Stdn. auf 110° erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. **10** wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels quantit. als farbloses Öl erhalten.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (278,3).

MS:  $m/e = 278$  ( $M^+$ ), 263 ( $M^+ - CH_3$ ).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): arom. H: m,  $\delta \approx 7,8$ — $7,3$  (8); OCH<sub>3</sub> (an C-10): s,  $\delta = 4,03$  (3); OCH<sub>3</sub> (an C-11): s,  $\delta = 3,42$  (3).

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Bartsch und F. Vieböck, Mh. Chem. **105**, 340 (1974).
- <sup>2</sup> G. Schramm, Dissertation, Univ. Wien, 1960.
- <sup>3</sup> H. Gruber, Dissertation, Univ. Wien, 1972; W. Fleischhacker und H. Gruber, in Vorbereitung.
- <sup>4</sup> G. Heinisch, V. Klintz und F. Vieböck, Mh. Chem. **102**, 530 (1971).
- <sup>5</sup> W. Reusser und F. Vieböck, Mh. Chem. **102**, 1101 (1971).
- <sup>6</sup> H. Bartsch, Dissertation, Univ. Wien, 1973.
- <sup>7</sup> W. Fleischhacker und F. Vieböck, Mh. Chem. **96**, 1512 (1965).
- <sup>8</sup> C. Schöpf, T. Pfeifer und H. Hirsch, Ann. Chem. **492**, 213 (1931).
- <sup>9</sup> K. Goto, H. Shishido und K. Takubo, Ann. Chem. **497**, 289 (1932).
- <sup>10</sup> Ch. Bertgen, W. Fleischhacker und F. Vieböck, Chem. Ber. **100**, 2992 (1967).
- <sup>11</sup> Ch. Bertgen, W. Fleischhacker und F. Vieböck, Chem. Ber. **100**, 3002 (1967).
- <sup>12</sup> M. Freund, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2961 (1894); **30**, 1357 (1897); **32**, 168 (1899).

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
 Mag. pharm. Dr. H. Bartsch  
 Pharmazeutisch-Chemisches Institut  
 Universität Wien  
 Währinger Straße 10  
 A-1090 Wien  
 Österreich