

Über eine neue Umlagerung unter den Bedingungen der *Wittig-Olefinierung*

Kurze Mitteilung

Michael Bös und Wilhelm Fleischhacker*

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 17. November 1986. Angenommen 2. Dezember 1986)

A New Rearrangement under the Conditions of the Wittig-Olefination
(Short Communication)

The rearrangements of the ketones **1** and **5** in the presence of a reactive phosphorus-ylide are described.

(Keywords: Phenanthrenes; Reactive phosphorus-ylides)

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Chemie von Thebainabbauprodukten [1, 2] haben wir eine neuartige Umlagerungsreaktion unter den Bedingungen der *Wittig-Olefinierung* beobachtet, über die kurz berichtet werden soll.

Es war geplant, O-Methyl-7,8-didehydrometathebainonmethin (**1**) [1] in ein gekreuzt konjugiertes Trien überzuführen. Bei der Dehydratisierung der entsprechenden tertiären Alkohole erhielt man jedoch die stickstofffreien 6-alkylierten Phenanthrene **2** [3], so daß als Alternative die Methylierung des Ketons mit Methyltriphenylphosphoniumbromid durchgeführt wurde. Erhitzt man **1** mit dem reaktiven Phosphorylid in *THF* unter Rückfluß, dann erfolgt Aromatisierung zum Phenanthren **3**. Die basische Seitenkette wird vom C-14 losgelöst und tritt am α -C-Atom des Alkyliidenrestes wieder in das Molekül ein.

Führt man die Umlagerungsreaktion mit Ethyltriphenylphosphoniumbromid durch, dann erhält man entsprechend das methylverzweigte Derivat **4**. Daß die Reaktion nicht auf **1** beschränkt ist, zeigt die Umsetzung von O-Methyl-9,10-didehydrosalutaridinmethin **5** [4] mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zu **6**. Die Strukturen der Produkte

3,4,6-Trimethoxy-7-(3'-dimethylaminopropyl)phenanthren (6)

Ausbeute: 23%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.18 (s, 1 H, 5-H), 7.13 (m, 5 H, arom. H), 4.04 (s, 6 H, OCH₃), 3.98 (s, 3 H, OCH₃), 2.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H benz. CH₂), 2.43 (m, 2 H, CH₂), 2.27 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1.9 (m, 2 H, CH₂). MS: *m/e* = 353 (*M*⁺). Pikrat F.p.: 138 °C.

Literatur

- [1] *Fleischhacker W, Vieböck F* (1969) *Monatsh Chem* 100: 163
- [2] *Fleischhacker W, Richter B* (1984) *Arch Pharm (Weinheim)* 317: 840
- [3] *Belohlavy R* (1984) Diplomarbeit, Universität Wien
- [4] *Bjeldanes LF, Rapoport H* (1972) *J Org Chem* 37: 1453