Monatshefte für Chemie Chemical Monthlu

© by Springer-Verlag 1987

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 Methylenierung 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 Alkylidenrestes 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 und 6 wurden spektroskopisch gesichert. In welcher Form die Dimethylaminoethylseitenkette abgespalten und am benzylischen C-Atom, das aus dem *Wittig*-Reagens stammt, wieder gebunden wird, wird zur Zeit noch untersucht.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Metallierkolben werden 5 mmol des Alkyltriphenylphosphoniumbromids in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und unter Eiskühlung mit 5 mmol *n*-Butyllithium (3.1 ml einer 1.6 *N*-Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Das Eisbad wird entfernt und nach 20 min setzt man eine Lösung von 5 mmol des Ketons in 10 ml *THF* zu. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß. Anschließend gießt man die Suspension auf Wasser und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird auf Kieselgel mit Petrolether, Ethylacetat, Triethylamin (3/2/1) als Laufmittel chromatographiert.

3,4-Dimethoxy-6-(3'-dimethylaminopropyl)phenanthren (3)

Ausbeute: 19%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.36 (s, 1 H, 5-H), 7.87–7.21 (m, 6 H, arom. H), 3.96 (s, 3 H, OCH₃), 3.90 (s, 3 H, OCH₃), 2.89 (t, J = 6 Hz, 2 H benz. CH₂), 2.23 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.46–1.70 (m, 4 H, CH₂—CH₂). MS: m/e = 323 (M⁺); 3·HClO₄. F.p. 154 °C.

3,4-Dimethoxy-6-(3'-dimethylamino-1'-methylpropyl)phenanthren (4)

Ausbeute: 22%. Nicht kristallisierendes Öl. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.50 (s, 1 H, 5-H), 7.86—7.20 (m, 6 H, arom. H), 3.99 (s, 3 H, OCH₃), 3.94 (s, 3 H, OCH₃), 3.00 (q, J = 6.6, 1 H, benz. CH), 2.96—1.73 (m, 4 H, CH₂—CH₂), 2.24 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1.39 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH₃). MS: m/e = 337 (M⁺).

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

Ausbeute: 23%. ¹-H 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