

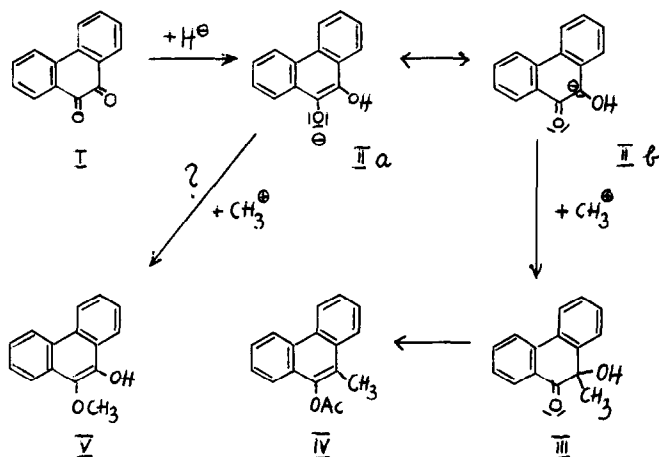
ZUM VERHALTEN QUARTÄRER METHYLGRUPPEN
 BEI DER DEHYDRIERUNG MIT PHENANTHRENCHINON (1)

H. Dannenberg und H.-H. Keller

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Received 8 April 1965)

Bei der Dehydrierung von $\Delta^{4,5,8(14)}$ -Cholestatrien mit Phenanthrenchinon (I) in siedendem Anisol dient eine sich vom Chinon ableitende Verbindung als Acceptor der 10-ständigen, angularen Methylgruppe des Steroids, denn bei reduzierender Acetylierung des Reaktionsansatzes entsteht 9-Methyl-phenanthrol-(10)-acetat (IV). Folgender Mechanismus wurde für die Bildung von IV vorgeschlagen (2):



Für diesen Mechanismus können wir nun weitere Anhaltspunkte beibringen durch Untersuchung der Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-(3) und 1,1,2-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (Kp. 104-105°/10 Torr; $n_D^{22} = 1,5507$) (4) mit Phenanthrenchinon (Molverhältnis 1:1) in siedendem Phenetol, wobei an vollaromatischen Verbindungen aus 1,1-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin 1-Methyl- und 1,2-Dimethyl-naphthalin, aus 1,1,2-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin 1,2-Dimethyl-naphthalin entsteht. Aus diesen Reaktionsansätzen läßt sich das Chinol III (Fp. 82-83°) isolieren in Ausbeuten von 21 bzw. 16 %, bezogen auf gebildetes 1-Methyl-naphthalin (Bildung aus 1,1-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin) bzw. 1,2-Dimethyl-naphthalin (Bildung aus 1,1,2-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin). Nach reduzierender Acetylierung eines entsprechenden Ansatzes von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydro-naphthalin ist auch wieder IV isolierbar (24 % bezogen auf gebildetes 1-Methyl-naphthalin).

Das Chinol III, das sich in einer Ausbeute von 2,5 % d.Th. auch durch Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Methyl-magnesiumjodid (Molverhältnis 1:0,5) in Tetrahydrofuran darstellen läßt, ist unter den Bedingungen der Chinon-Dehydrierung stabil (6); bei reduzierender Acetylierung liefert es zu 50 % IV.

Die Bildung des Chinols III bei der Dehydrierungsreaktion kann durch Übernahme eines Methyl-kations durch das primär gebildete Phenanthrenhydrochinon-Anion IIa (7) in seiner mesomeren Carbeniatform IIB gedeutet werden. Für die nach diesem Schema auch aus IIa mögliche Bildung von Phenanthrenhydrochinon-monomethyläther V, der zur Bestimmung seiner Eigenschaften nach der Methode von (8) dargestellt wurde (Fp. 104-108°), haben wir bisher keine Anhaltspunkte.

LITERATUR

- (1) XI. Mitteilung der Reihe: Dehydrierung von Steroiden;
X. Mitteilung: H. Dannenberg und H. J. Gross, Tetrahedron
(im Druck)
- (2) H. Dannenberg und H.-G. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 675, 109
(1964)
- (3) E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead und G. Lowe,
J. chem. Soc. (London) 1960, 3133
- (4) Dargestellt aus 1,1,2-Trimethyl-tetralin, s. (5) analog der
Methode von (3) zur Herstellung von 1,1-Dimethyl-1,2-
dihydro-naphthalin.
- (5) D. Price, D. Davidson und M. T. Bogert, J. org. Chem. 2, 540
(1938)
- (6) Vgl. hierzu die hohe Reaktivität von 10-Methyl-phenanthron-
(9) (das sich durch H_2O -Abspaltung aus III bilden könnte):
P. D. Gardner und H. Sarrafizadeh, J. org. Chem. 25, 641 (1960)
- (7) Zusammenfassungen über den Mechanismus der Dehydrierung mit
Chinonen: V. Franzen und H. Krauch, Chemiker-Ztg. 80, 67 (1956);
L. M. Jackman, Advances Org. Chem. 2, 329 (1960); s. a. H. Dannen-
berg, H.-G. Neumann und D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann.
Chem. 674, 152 (1964)
- (8) E. Fourneau und I. Matti, Bull. Soc. chim. France 9, 633 (1942)