

Ungewöhnliche Wichterle-Reaktionen. Eine Neue Synthese von Phenalenonen

Makoto KOBAYASHI und Takeshi MATSUMOTO

Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät der Hokkaido Universität, Sapporo 060

(Eingegangen am 9. Juni 1975)

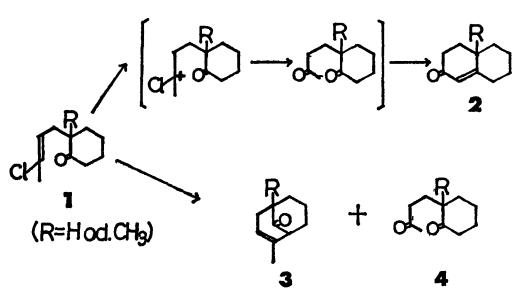
Beim Erhitzen von 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butienyl)-5-methoxy-2-tetralon (**10**) in HCO_2H in Gegenwart von HClO_4 wurde 4,7-Dimethyl-1-phenalenon (**11**) erhalten, während das Desmethoxy-Analogon, 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butienyl)-2-tetralon (**5**) ein Phenanthren-Derivat ergibt. Es wurde gezeigt, dass die Bildung von Phenalenon über die Zwischenprodukte 2,3,9,9a-Tetrahydro-7,9-dimethyl-4-methoxy-1-phenalenon (**13**) und 2,3-Dihydro-4,7-dimethyl-1-phenalenon (**17**) verläuft. Unter den gleichen Bedingungen wurde 1-(3-Chlor-2-butienyl)-5-methoxy-2-tetralon (**21**) über 2,3-Dihydro-7-methyl-4-methoxy-1-phenalenon (**23**) in 7-Methyl-4-methoxy-1-phenalenon (**24**) umgewandelt.

In einer früheren Mitteilung haben wir über eine Modifizierung der Wichterle-Reaktion berichtet und gezeigt,¹⁾ dass beim Erhitzen von an 2-C 3-Chlor-2-butienylierten Ketonen wie z. B. 2-Alkyl-2-(3-chlor-2-butienyl)-cyclohexanon (**1**) in HCO_2H in Gegenwart von HClO_4 als Katalysator Δ^2 -Cyclohexenone von Typ **2** entstehen.²⁾ Im Gegensatz dazu lieferten die Chlor-ketone unter konventionellen Reaktionsbedingungen die verzweigten Bicyclen **3** als Hauptprodukte (Schema-1).³⁾ Versuche zur Übertragung der modifizierten Bedingungen auf die arylierten, 2-(3-Chlor-2-butienyl)-ketone haben einen neuen Zugang zu Phenalenonen aufgedeckt, über den wir hier berichten.⁴⁾

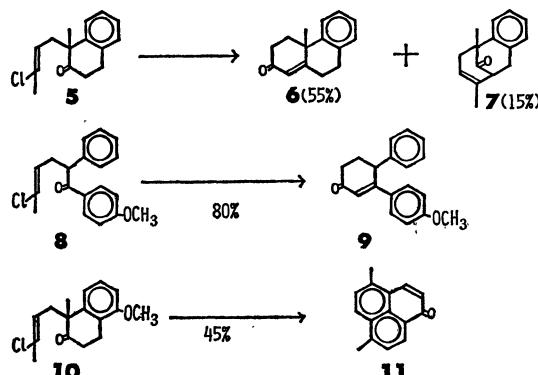
Aus 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butienyl)-2-tetralon (**5**) und 1-(3-Chlor-2-butienyl)-1-phenyl-4'-methoxy-acetophenon (**8**) wurden je die erwarteten Cyclohexenone **6** bzw. **9** erhalten (Schema-2). Im Gegensatz dazu führte die gleiche Behandlung von 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butienyl)-5-methoxy-2-tetralon (**10**) nicht zum Hydrophenanthren-Derivat, sondern zu einem stark gelb gefärbten Produkt, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$, Schmp. 118.5—119 °C. Im NMR-Spektrum dieser Substanz erscheinen zwei

Singulets für aromatisch gebundene Methylgruppen bei 2.69 und 2.78 ppm sowie drei AB-Systeme zwischen 6.6—8.5 ppm.⁵⁾ Das erste mit Dubletts bei 6.65 und 7.95 ppm ist durch eine Kopplungskonstante $J=10$ Hz charakterisiert und wird den *cis*-ständigen *vic*-Protonen eines α,β -Enon-Systems zugeordnet. Das Dublett beim tiefsten Feld (8.45 ppm) gehört zum zweiten AB-Muster mit dem breiten Dublett bei 7.48 ppm ($J=7.5$ Hz), welches durch „Long-Range“ Kopplung mit einer Methylgruppe fein aufgespalten ist. Das dritte, von aromatischen *vic*-Protonen herrührende AB-System wird durch die Dubletts bei 7.38 und 8.02 ppm ($J=8.5$ Hz) angezeigt. Die IR-Absorption der Carbonylgruppe bei 1640 cm^{-1} sowie das UV-Spektrum weisen darauf hin,⁶⁾ dass diese gelbe Verbindung ein stark konjugiertes System enthält. Auf Grund dieser spektroskopischen Befunde sowie mechanistischer Überlegungen (siehe weiter unten) folgt für das gelbe Produkt die Konstitution eines 4,7-Dimethyl-1-phenalenons (**11**).

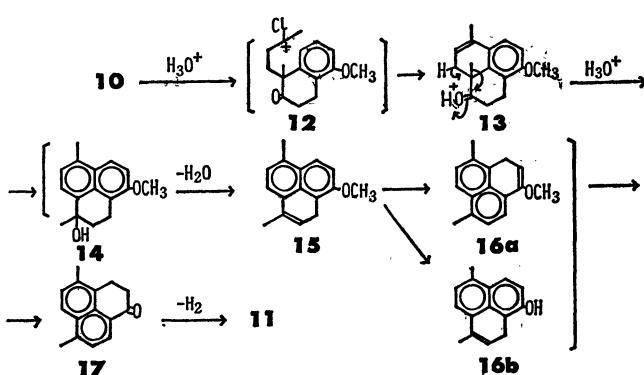
Ein denkbarer Bildungsmechanismus für **11** ist in Schema-3 wiedergegeben. Zuerst wird das Ausgangsmaterial zum Carbonium-Ion **12** protoniert, das durch eine intramolekulare Friedel-Crafts Alkylierung zum Tetrahydro-Derivat **13** cyclisiert. Aus **13** führen die Wanderung einer Methylgruppe und die nachfolgende Wasserabspaltung zum Phenalen **15**, das über **16a** gefolgt von **16b** oder über **16b** gefolgt von **16a** in den Dihydrokörper **17** übergeht. Zuletzt muss **17** unter Dehydrierung in das Phenalenon **11** umgewandelt werden,⁷⁾ weil Phenalenone trotz des 12π -konjuguierten Systems aromatische Stabilität zeigen.⁴⁾ Das hier angenommene Reaktionsbild konnte in der Tat, wie folgt, bestätigt werden. Die Behandlung des Chlor-ketons **10** mit 90% H_2SO_4 lieferte nicht ein Hydro-



Schema 1.

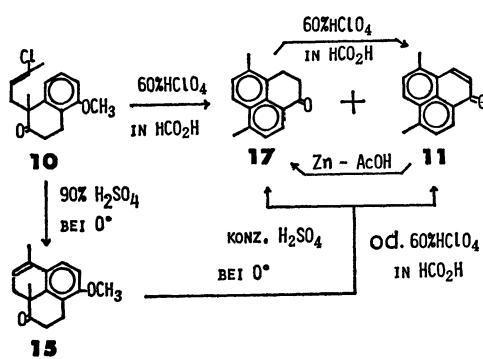


Schema 2.



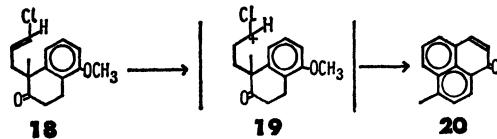
Schema 3.

phenanthren-Derivat,⁸⁾ sondern das oben als Zwischenprodukt postulierte Tetrahydro-dimethyl-methoxy-phenalenon **13**, Schmp. 78—79 °C, mit 80%-Ausbeute. Die Einwirkung von konz. H₂SO₄ (Raumtemp. 6 h.) ergab das 2,3-Dihydro-phenalenon **17**, neben dem Hauptprodukt **11**. Bei längerer Behandlung von **10** mit konz. H₂SO₄ (Raumtemp. 20 h.) fand sich nur noch das Phenalenon **11** mit 30%-Ausbeute. Außerdem wurde **13** durch Erhitzen in HCO₂H in Gegenwart von HClO₄ in das Phenalenon **11** und Dihydro-phenalenon **17** übergeführt. Bei kürzerer Behandlung des Chlorketons **10** mit HClO₄-HCO₂H wurden auch 7% der Dihydrokörper **17** neben 38% **11** erhalten. Die Konstitution der Zwischenprodukte **13** und **17** gehen aus den Analysen und spektroskopischen Daten hervor. Das NMR-Spektrum von **13** zeigt ein Singulett bei 1.15 ppm für die tertiäre Methylgruppe, ein Dublett (*J*=1.5 Hz) bei 1.99 ppm für die olefinische Methylgruppe, ein Singulett bei 3.78 ppm für die Methoxygruppe, ein AB-Signal bei 6.50 and 7.00 ppm (*J*=9 Hz) für die *o*- und *m*-Protonen des Anisolteils und ein breites Tripplett bei 5.55 ppm (*J*≈6 Hz) für das olefinische Proton, das mit der olefinsgebundenen Methylgruppe allylisch koppelt. Die Carbonylgruppe von **13** ist nicht konjugiert (1715 cm⁻¹); nach dem UV-Spektrum mit λ_{max} bei 237 nm ist die Doppelbindung zum Anisolring konjugiert.⁹⁾ Im NMR-Spektrum von **17** waren erkennbar: zwei Singulets für aromatische Methylgruppe bei 2.49 und 2.61 ppm, ein bei 2.9 und 3.3 ppm zentriertes angenährtes A₂B₂-Muster für die Äthylengruppe, ein AB-Signal bei 7.37 und 8.11 ppm (*J*=7.5 Hz) für zwei aromatische *vic*-Protonen und ein zusätzliches AB-System bei 7.40 und 7.86 ppm (*J*=9 Hz) für zwei weitere aromatische *vic*-Protonen. Die Carbonylgruppe ist mit dem Arylrest konjugiert (1685 cm⁻¹). In Übereinstimmung mit der Konstitution **17** und dem postulierten Reaktionsmechanismus, liess sich das Dimethyl-phenalenon **11** mit Zn-AcOH in guter Ausbeute zum Dihydro-phenalenon **17** reduzieren, das durch Erhitzen in HCO₂H mit HClO₄ wieder in **11** zurück verwandelt werden konnte¹⁰⁾ (Schema-4).



Schema 4.

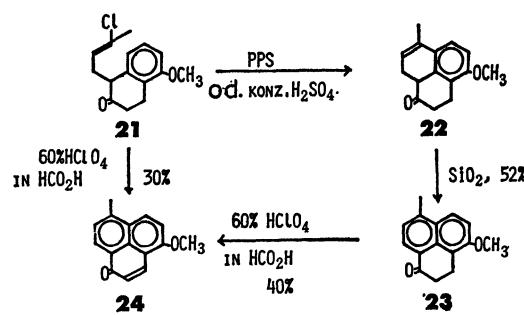
Um den Anwendungsbereich und die Grenzen dieser neuen Phenalenon-Synthese zu untersuchen, wurden nachfolgende Reaktionen durchgeführt. Nicht durch Erhitzen in HCO₂H mit HClO₄,¹¹⁾ sondern nur durch Behandlung mit konz. H₂SO₄ bei 50—60 °C oder mit FSO₃H bei Raumtemp. lieferte 1-Methyl-1-



Schema 5.

(3-chlor-2-propenyl)-5-methoxy-2-tetralon(**18**) u.a. 7-Methyl-1-phenalenon(**20**), allerdings, in sehr schlechter Ausbeute (<7%).¹²⁾ Dieses Resultat zeigt, dass offensichtlich für die Phenalenon-Bildung die Stabilität der intermediären Carbonium-Ionen wie **19** sehr wichtig ist (Schema-5), und dass die Methylgruppe der Chlor-butetylgruppe in **10** für die Stabilisierung von **12** eine grosse Rolle spielt. Dadurch könnte der Anwendungsbereich auf alkylierte Phenalene beschränkt werden.

Die Behandlung von 1-(3-Chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (**21**), bei dem die anguläre Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, liefert mit HClO₄-HCO₂H ein neues Phnalenon **24**, Schmp. 138—139.5 °C (zers.), in 30%-Ausbeute.¹³⁾ Das NMR-Spektrum von **24** zeigt zwei Singulets bei 2.71 (aromatische -CH₃) und 4.02 (aromatische -OCH₃) ppm, sowie drei AB-Systeme. Das erste, zwei Doublets bei 6.57 und 8.09 ppm, ist durch *J*=10 Hz charakterisiert (CH=CH-CO); das zweite bei 7.12 und 8.04 ppm (*J*=9.5 Hz, *o*- bzw. *m*-ständiges Proton am Anisolteil); das dritte bei 8.44 und 7.32 ppm (*J*=8 Hz, *o*- bzw. *m*-ständiges Proton am Toluolteil). Die Carbonylgruppe von **24** ist stark konjugiert (1633 cm⁻¹). Dem neuen Produkt kann somit die Konstitution eines 7-Methyl-4-methoxy-1-phenalenon (**24**) zugewiesen werden. Ein möglicher Mechanismus (Schema-6) für die Genese von **24** aus **21** wurde, wie folgt, bestätigt. Das NMR-Spektrum vom durch Behandlung von **21** mit Polyphosphorsäure¹⁴⁾ oder konz. H₂SO₄ erhaltenen Rohprodukt zeigt u.a. die folgenden Signale: ein breites Singulett bei 2.00 ppm (olefinische -CH₃), ein Singulett bei 3.80 ppm (aromatische -OCH₃), ein breites Quartett bei 5.70 ppm (Proton am cyclischen Olefin; koppelt mit der olefinischen -CH₃), und ein bei 6.17 und 7.09 ppm (*J*=8 Hz, *o*- bzw. *m*-ständiges Proton am Anisolteil) zentriertes AB-System. Das Hauptprodukt ist demgemäß 2,3,9,9a-Tetrahydro-7-methyl-4-methoxy-1-phenalenon(**22**). Bei der Säulen-chromatographie des rohen **22** an SiO₂ fand aber eine Dehydrierungsreaktion statt und danach wurde nur



Schema 6.

2,3-Dihydro-7-methyl-4-methoxy-1-phenalenon (23) isoliert. Im NMR-Spektrum von **23** erkennt man ein Singulett bei 2.70 ppm(aromatische $-\text{CH}_3$), ein Singulett bei 3.98 ppm(aromatische $-\text{OCH}_3$), das 4H-Multiplett bei 2.9—3.3 ppm, bei 7.26 und 7.93 ppm ($J=9.5$ Hz, *o*- bzw. *m*-ständiges Proton am Anisolteil) zentriertes AB-Signal und zwei Doublets bei 7.25 und 8.08 ppm ($J=7.5$ Hz, *o*- bzw. *m*-ständiges Proton am Toluolteil) eines zusätzlichen AB-Systems. Der Tetrahydrokörper **22** konnte sogar durch Dünnschichtchromatographie nicht rein erhalten werden. Schliesslich liess sich der Dihydrokörper **23** durch Behandlung in HCO_2H in Gegenwart von HClO_4 zu **24** mit 40%-Ausbeute überführen. Die modifizierte Wichterle-Reaktion erweist sich somit als eine neue Darstellungsmethode für 4,7-Dialkyl- sowie 7-Alkyl-4-methoxyphenalenon.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Jasco. IR-S und die UV-Spektren in Äthanol mit dem Hitachi EPS-III gemessen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 oder CCl_4 mit den Geräten Hitachi R-20B oder JEOL. PS-100 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (interner Standard; TMS=0) angegeben. Die Mass-Spektren (Abk.: MS) wurden mit dem Hitachi RMU-6E oder RMS-4 erhalten. Die Schmp. wurden in einer Kapillare bestimmt und sind korrigiert. Für die Säulenchromatographie(SC) verwendete man Silikagel der Kanto Chemischen Industrie. Die Dünnschichtchromatogramme(DC) wurden auf Kieselgelplatten 60.PF₂₅₄, der Firma Merck ausgeführt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen 5, 8, und 10. Ein Gemisch von aromatischem Keton(5.3 mMol) und NaH(50% ölsuspension, 6.9 mMol, verwendet ohne Waschen mit *n*-Hexan) in 10 ml Benzol wurde 1 h. unter Rückfluss, Rühren und N_2 -Atmosphäre erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde 1,3-Dichlor-2-butene(*cis-trans* Gemisch, 6.9 mMol) in 10 ml Benzol zugetropft und dann die Lösung 1.5 h. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und Entfernung des Lösungsmittels chromatographierte man das Rohprodukt an der 30-fachen Menge SiO_2 mit Benzol und erhielt das ölige Chlor-keton mit 70—80%-Ausbeute.

1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-2-tetralon (5): IR (Film): 1715, 1666 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.44 (3H, s), 1.96 ((3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.70 (1H, q, t, $J=1.5$, 7 Hz), 7.18 (4H, m); MS : 248, 250 (M^+).

1-(3-Chlor-2-butenyl)-1-phenyl-4'-methoxy-acetophenon (8): IR (Film): 1675, 1600, 1260, 1245 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.01 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 2.75 (2H, m), 3.78 (3H, s), 4.56 (1H, t, $J=7$ Hz), 5.40 (1H, q, t, $J=1.5$, 7 Hz), 7.21 (5H, s), 6.79, 7.84 (2H, AB-q, $J=8.5$ Hz); MS : 314, 316 (M^+).

1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (10): IR (Film): 1715, 1665, 1590, 1265 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.34 (3H, s), 1.94 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 2.3—3.1 (6H, m), 3.78 (3H, s), 5.52 (1H, q, t, $J=1.5$, 7 Hz), 6.5—7.1 (3H, m); MS : 278, 280 (M^+).

Analog wurde mit 1,3-Dichlor-2-propen(*cis-trans* Gemisch) **1-Methyl-1-(3-chlor-2-propenyl)-5-methoxy-2-tetralon (18)** als Öl erhalten: IR(Film): 1719, 1633, 1590, 1263 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.35, 1.38 (3H, anguläre $-\text{CH}_3$), 2.1—3.3 (6H, m), 3.80 (3H, s), 5.05—5.95 (2H, olefinische Protonen), 6.5—7.3 (3H, m); MS : 264, 266 (M^+).

1-(3-Chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (21). Eine Lösung des Pyrrolidin-enamins von 5-Methoxy-2-tetralon¹⁵ (10 mMol) und 1,3-Dichlor-2-butene (50 mMol) in 15 ml

Dioxan wurde 15 h. unter N_2 -Atmosphäre gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung mit 2 ml AcOH und 8 ml H_2O versetzt und weiter 4 h. unter Rückfluss erhitzt. Die übliche Aufarbeitung und Reinigung durch SC mit Benzol als Elutionsmittel ergaben das ölige Chlor-keton **21**(ca. 50%). Dieses Substanz ist sehr labil und zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb 24 h. vollständig; IR (Film): 1720, 1665, 1590, 1278 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.01 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 3.08 (3H, s), 5.39 (1H, q, t, $J=1.5$, 7 Hz).

2,3,4,4a,9,10-Hexahydro-4a-methyl-phenanthren-2-on (6) und 2,5-Dimethyl-6,7-benz-bicyclo[3.3.1]-2-nonen-9-on (7). Eine Lösung von 150 mg Chlor-keton **5** in 10 ml HCO_2H wurde mit 1 ml HClO_4 versetzt und 1.5 h. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf 90 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegossen und dann mit AcOEt extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand an SiO_2 mit Benzol→Benzol/ AcOEt (9 : 1) chromatographiert, und man erhielt 70 mg **6** (55%) und 20 mg **7** (15%). Die Konstitution von **6** wurde durch Vergleich mit den Daten in der Literatur bestätigt.¹⁶

7; Schmp. 81.5—82° (*n*-Hexan-Isopropyläther); IR (Nujol): 1715, 1670 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.42 (3H, s), 1.70 (3H, d, $J=2$ Hz), 2.42 (2H, b), 2.8 (1H, m), 3.15 (2H, m), 5.15 (1H, m), 7.0 (4H); MS : 212 (M^+), 197 (M^+-15); Gef: C, 84.78; H, 7.61%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$: C, 84.87; H, 7.60%.

4-Phenyl-3-(4'-methoxy-phenyl)-cyclohexenon (9). Zu 90 mg Chlor-keton **8** in 7 ml HCO_2H fügte man 0.7 ml HClO_4 und kochte 1.5 h. unter Rückfluss. Nach der Aufarbeitung wie oben wurde das Rohprodukt durch DC[Laufmittel : *n*-Hexan-Benzol (1 : 3)] gereinigt, und man erhielt 63 mg **9**(80%); Schmp. 113—114 °C (MeOH-Isopropyläther); IR (Nujol): 1660, 1575, 1253 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.47 (4H, m), 3.73 (3H, s), 4.29 (1H, m), 6.64 (1H, s), 7.21 (5H, s), 6.76, 7.40 (2H, AB-q, $J=8.5$ Hz); MS: 278 (M^+); Gef: C, 81.82; H, 6.52%. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C, 81.98; H, 6.52%.

4,7-Dimethyl-1-phenalenon (11). *a) Aus 10:* Eine Lösung von 90 mg Chlor-keton **10** und 0.9 ml HClO_4 in 9 ml HCO_2H wurde 1.5 h. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung auf gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch präparative DC gereinigt. Man erhielt 30 mg (45%) von Dimethyl-phenalenon **11** als gelbe Kristalle; Schmp. 118.5—119 °C (CH_2Cl_2 -Isopropyläther); IR (Nujol) : 1640, 1618, 1589, 1559 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.69 (3H, s), 2.78 (3H, s), 6.65, 7.95 (2H, AB-q, $J=10$ Hz), 7.48, 8.45 (2H, AB-q, $J=7.5$ Hz), 7.38, 8.02 (2H, AB-q, $J=8.5$ Hz); UV : 255 (Schulter), 260.5 ($\epsilon=30000$), 332 ($\epsilon=5300$), 396 ($\epsilon=11800$) nm; MS : 208 (M^+), 180 (M^+-28), 165 (M^+-43); Gef: C, 86.62; H, 5.87%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$: C, 86.51, H, 5.87%. *b) Aus 17:* Zu einer Lösung von 20 mg Dihydrophenalenon **17** in 2.5 ml HCO_2H fügte man 0.2 ml HClO_4 und erhielt 1 h. auf 90°. Die übliche Aufarbeitung ergab 12 mg **11** (60%).

2,3,9,9a-Tetrahydro-7,9a-dimethyl-4-methoxy-1-phenalenon (13). 200 mg Chlor-keton **10** wurde mit 5 ml von 90% H_2SO_4 bei 0 °C versetzt. Nach 1.5 h. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung durch SC[Elutionsmittel: *n*-Hexan-Benzol(1 : 3)] wurde das ölige Rohprodukt aus *n*-Hexan-Isopropyläther-MeOH kristallisiert; Schmp. 78—79°; IR (Nujol): 1715, 1600, 1585, 1255 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.15 (3H, s), 1.99 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 3.78 (3H, s), 5.55 (1H, b, t, $J\sim6$ Hz), 6.50, 7.00 (2H, AB-q, $J=9$ Hz); UV: 273 ($\epsilon=13700$) nm; MS: 242 (M^+); Gef: C, 79.04;

H, 7.70%. Ber. für $C_{16}H_{15}O_2$: C, 79.31; H, 7.49%.
2,3-Dihydro-4,7-dimethyl-1-phenalenon (17). a) Reduktion von **11** mit Zn-AcOH: Eine Lösung von 20 mg **11** in 2.5 ml AcOH wurde mit 110 mg Zn-Pulver versetzt und bei 80—95 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung durch präparative DC[Laufmittel: Benzol] erhielt man 16 mg **17**(80%). Nach Kristallisieren aus CH₂Cl₂-Isopropyläther schmolz die Substanz bei 82.5—83.5 °C; IR(Nujol): 1685, 1610, 1575 cm⁻¹; NMR(CDCl₃): 2.49(3H, s), 2.61(3H, s), 2.9(2H, m), 3.3(2H, m), 7.37, 8.11(2H, AB-q, *J*=7.5 Hz), 7.40, 7.86(2H, AB-q, *J*=9 Hz); UV: 221(ϵ =52500), 251(ϵ =32800), 345(ϵ =9450) nm; MS: 210(M⁺), 195(M⁺—15), 167(M⁺—43); Gef: C, 85.48; H, 6.70%. Ber. für $C_{15}H_{14}O$: C, 85.68; H, 6.71%.

b) Aus **10**: Eine Lösung von 370 mg **10** in 17 ml HCO₂H wurde mit 3 ml HClO₄ versetzt und 12 h. bei Raumtemp. stehengelassen, dann langsam bis zu Siedepunkt erwärmt, und zuletzt 1 h. unter Rückfluss gekocht. Die Trennung des Rohprodukts durch SC[Elutionsmittel: CHCl₃] ergab 20 mg **17**(7%) und 105 mg **11**(38%).

c) Durch Behandlung von **13** mit konz. H₂SO₄: Eine Lösung von 100 mg **13** in 0.2 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0 °C mit 0.3 ml konz. H₂SO₄ versetzt und 6 h. bei Raumtemp. gerührt, 8 mg **17**(9%) und 25 mg **11**(29%) wurden abgetrennt.

d) Aus **13** mit HClO₄-HCO₂H: Zu 56 mg **13** in 5 ml HCO₂H fügte man 0.5 ml HClO₄ und erhitzte die Lösung 1.5 h. auf 90—95°, wobei 6 mg **17**(12%) und 10 mg **11**(21%) erhalten wurden.

7-Methyl-1-phenalenon (18). Zu 90 mg Chlor-keton **18** in 0.2 ml CH₂Cl₂ fügte man 0.5 ml FSO₃H und rührte 2 h. bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung erhielt man 45 mg als Rückstand. Die Auf trennung des Rohprodukts durch DC[Laufmittel: CHCl₃] lieferte 5 mg(*ca.* 7%) nicht völlig reines Monomethyl-phenalenon **20**; IR(CHCl₃): 1643, 1623, 1585, 1565 cm⁻¹ NMR(CDCl₃): 2.82(3H, s), 6.66(1H, d, *J*=9.5 Hz), 7.5—7.8 (4H), 8.19(1H, m) 8.49(1H, d, *J*=7.5 Hz); MS: 194(M⁺), 166(M⁺—28).

2,3-Dihydro-7-methyl-4-methoxy-1-phenalenon (23). Zu Polyphosphorsäure aus 1.7 g P₂O₅ und 1.2 ml H₃PO₄ fügte man eine Lösung von 100 mg **21** in 0.3 ml CH₂Cl₂ und rührte 1.5 h. bei Raumtemp. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser verdünnt und wurde mit CHCl₃ extrahiert. Die Reinigung durch SC[Elutionsmittel: CHCl₃] lieferte 45 mg **23**(52%); Schmp. 87—87.5 °C (CH₂Cl₂-n-Hexan-Isopropyläther); IR(Film): 1680, 1614, 1583, 1270 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 2.70(3H, s), 2.9(2H), 3.3(2H), 3.98(3H, s), 7.26, 7.93(2H, AB-q, *J*=9.5 Hz), 7.25, 8.08(2H, AB-q, *J*=7.5 Hz); UV: 228(ϵ =52000), 253(ϵ =35000), 322(ϵ =5500), 358(ϵ =8700) nm; MS: 226(M⁺), 211(M⁺—15), 195(M⁺—31), 183(M⁺—43); Gef: C, 79.30; H, 6.37%. Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$: C, 79.62; H, 6.24%. Das reine Tetrahydro-Derivat **22** liess sich nicht isolieren. Die Behandlung von **21** mit konz. H₂SO₄ ergab eine niedrigere Ausbeute an **23**.

7-Methyl-4-methoxy-1-phenalenon (24). a) Aus **21**: Eine Lösung von 155 mg **21** in 10 ml HCO₂H wurde mit 1.5 ml HClO₄ versetzt, allmählich erwärmt und zuletzt 1 h. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und Abtrennung erhielt man 40 mg **24**(30%), die durch Sublimation(100°/3 Torr) gereinigt wurden; Schmp. 138—139.5° (zers.); IR(Nujol): 1633, 1589, 1578, 1270 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 2.71(3H, s), 4.02(3H, s), 6.57, 8.09(2H, AB-q, *J*=10 Hz), 7.12, 8.04(2H, AB-q, *J*=9.5 Hz), 7.32, 8.44(2H, AB-q, *J*=8 Hz); UV: 266(ϵ =21000), 331.5(ϵ =4500), 433 (ϵ =11300) nm; MS: 224(M⁺), 209(M⁺—15), 196(M⁺—28), 181(M⁺—43); Gef: C, 79.06; H, 5.62%. Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$: C, 80.33; H, 5.39%.

b) Aus **23**: Zn einer Lösung von 18 mg **23** in 1.8 ml HCO₂H fügte man 0.15 ml HClO₄ und erhitzte 1.5 h. unter Rückfluss. Die übliche Aufarbeitung lieferte 7 mg **24** (40%).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Musso (Universität Karlsruhe) für die Durchsicht des Manuskripts.

Literaturen und Anmerkungen

- 1) M. Kobayashi und T. Mastumoto, *Chem. Lett.*, **1973**, 957.
- 2) Es wurden 99—100% HCO₂H und 60% wässrige HClO₄ verwendet.
- 3) S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **21**, 780(1954); J. A. Marshall und D. J. Schaeffer, *J. Org. Chem.*, **30**, 3462(1965).
- 4) Übersicht über Phenalenon, D. H. Reid, *Quart. Rev.*, **19**, 274(1956).
- 5) Vgl. NMR-Spektrum von 4,7-Dimethoxy-1-phenalenon, M. Jarco, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4644 (1968).
- 6) IR- und UV-Spektren von Phenalenonen, N. H. Cromwell und G. V. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 872 (1953); R. D. Campell und N. H. Cromwell, *ibid.*, **79**, 3456 (1957).
- 7) Ähnliche Dehydrierungsreaktion, z. B., O. I. Fedrova, G. S. Grienco und V. I. Maskimov, *Zh. Org. Khim.*, **1968**, 1219; *Chem. Abstr.*, **69**, 96945 k (1968); L. J. Chinn und H. L. Dryden, Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 3904 (1961).
- 8) Die Behandlung von **5** und **8** mit konz. H₂SO₄ bei 0 °C ergab **7** (47%) bzw. 1,5-Diketon.
- 9) L. Dorfman, *Chem. Rev.*, **53**, 47 (1953).
- 10) Die Reduktion in Anwesenheit von Sauerstoff ergab schlechte Ausbeuten.
- 11) Das Ausgangsmaterial wurde zurückerhalten.
- 12) Die Konstitution wurde auf Grund spektroskopischer Daten abgeleitet.
- 13) Der Dihydrokörper **23** liess sich dünnenschichtchromatographisch nachweisen.
- 14) Die Behandlung von **10** mit Polyphosphorsäure ergab bei Raumtemp. **13** und bei 50—60 °C **17** als Hauptprodukt.
- 15) T. Matsumoto und A. Suzuki, Dieses Bulletin, **34**, 274 (1961).
- 16) E. Wenkert und T. E. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2318 (1956).