

# Ungewöhnliche Wichterle-Reaktionen. Eine Neue Synthese von Phenalenonen

Makoto KOBAYASHI und Takeshi MATSUMOTO

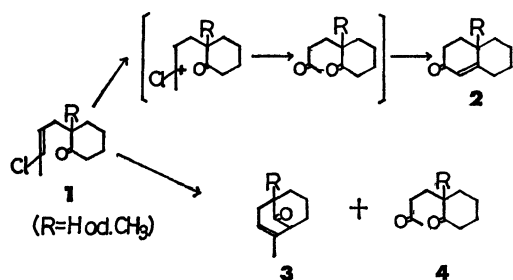
Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät der Hokkaido Universität, Sapporo 060

(Eingegangen am 9. Juni 1975)

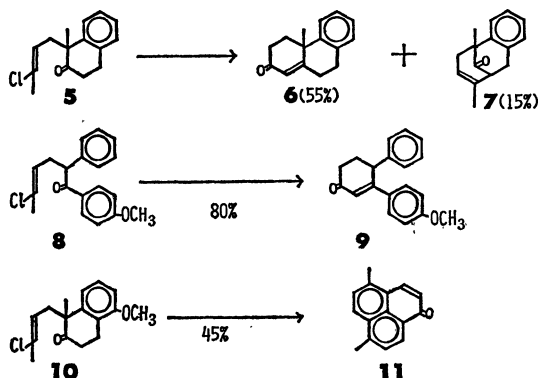
Beim Erhitzen von 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (**10**) in  $\text{HCO}_2\text{H}$  in Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  wurde 4,7-Dimethyl-1-phenalenon (**11**) erhalten, während das Desmethoxy-Analogon, 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-2-tetralon (**5**) ein Phenanthren-Derivat ergibt. 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-butenyl)-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,<sup>1)</sup> dass beim Erhitzen von an 2-C 3-Chlor-2-butenylierten Ketonen wie z. B. 2-Alkyl-2-(3-chlor-2-butenyl)-cyclohexanon (**1**) in  $\text{HCO}_2\text{H}$  in Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  als Katalysator  $\Delta^2$ -Cyclohexenone von Typ **2** entstehen.<sup>2)</sup> Im Gegensatz dazu lieferten die Chlor-ketone unter konventionellen Reaktionsbedingungen die verzweigten Bicyclen **3** als Hauptprodukte (Schema-1).<sup>3)</sup> Versuche zur Übertragung der modifizierten Bedingungen auf die arylierten, 2-(3-Chlor-2-butenyl)-ketone haben einen neuen Zugang zu Phenalenonen aufgedeckt, über den wir hier berichten.<sup>4)</sup>

Aus 1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-2-tetralon (**5**) und 1-(3-Chlor-2-butenyl)-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-butenyl)-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



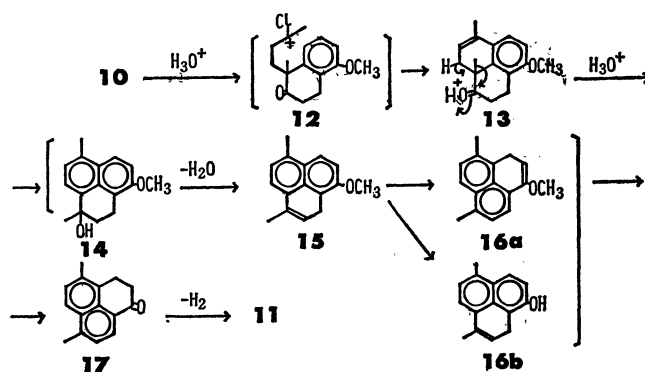
Schema 1.



Schema 2.

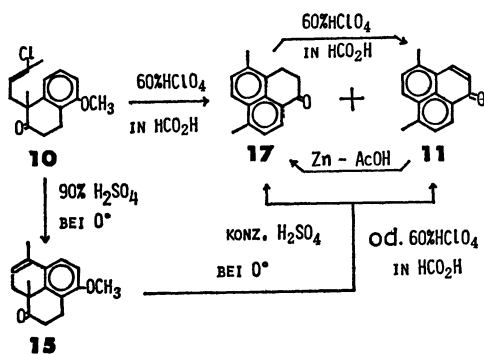
Singulets für aromatisch gebundene Methylgruppen bei 2.69 und 2.78 ppm sowie drei AB-Systeme zwischen 6.6—8.5 ppm.<sup>5)</sup> Das erste mit Dubletts bei 6.65 und 7.95 ppm ist durch eine Kopplungskonstante  $J=10$  Hz charakterisiert und wird den *cis*-ständigen *vic*-Protonen eines  $\alpha,\beta$ -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  $1640\text{ cm}^{-1}$  sowie das UV-Spektrum weisen darauf hin,<sup>6)</sup> 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 Phenalenon **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,<sup>7)</sup> weil Phenalenone trotz des  $12\pi$ -konjugierten Systems aromatische Stabilität zeigen.<sup>4)</sup> Das hier angenommene Reaktionsbild konnte in der Tat, wie folgt, bestätigt werden. Die Behandlung des Chlorketons **10** mit 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lieferte nicht ein Hydro-



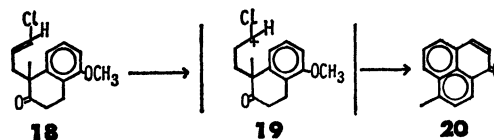
Schema 3.

phenanthren-Derivat,<sup>8)</sup> sondern das oben als Zwischenprodukt postulierte Tetrahydro-dimethyl-methoxy-phenalenon **13**, Schmp. 78–79 °C, mit 80%-Ausbeute. Die Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Raumtemp. 6 h.) ergab das 2,3-Dihydro-phenalenon **17**, neben dem Hauptprodukt **11**. Bei längerer Behandlung von **10** mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Raumtemp. 20 h.) fand sich nur noch das Phenalenon **11** mit 30%-Ausbeute. Ausserdem wurde **13** durch Erhitzen in  $\text{HCO}_2\text{H}$  in Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  in das Phenalenon **11** und Dihydro-phenalenon **17** übergeführt. Bei kürzerer Behandlung des Chlorketons **10** mit  $\text{HClO}_4$ – $\text{HCO}_2\text{H}$  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 und 7.00 ppm ( $J=9$  Hz) für die *o*- und *m*-Protonen des Anisoleils und ein breites Triplet bei 5.55 ppm ( $J\approx 6$  Hz) für das olefinische Proton, das mit der olefinisgebundenen Methylgruppe allylisch koppelt. Die Carbonylgruppe von **13** ist nicht konjugiert ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ); nach dem UV-Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}}$  bei 237 nm ist die Doppelbindung zum Anisolring konjugiert.<sup>9)</sup> 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  $A_2B_2$ -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 ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ). In Übereinstimmung mit der Konstitution **17** und dem postulierten Reaktionsmechanismus, liess sich das Dimethyl-phenalenon **11** mit  $\text{Zn-AcOH}$  in guter Ausbeute zum Dihydro-phenalenon **17** reduzieren, das durch Erhitzen in  $\text{HCO}_2\text{H}$  mit  $\text{HClO}_4$  wieder in **11** zurück verwandelt werden konnte<sup>10)</sup> (Schema-4).



Schema 4.

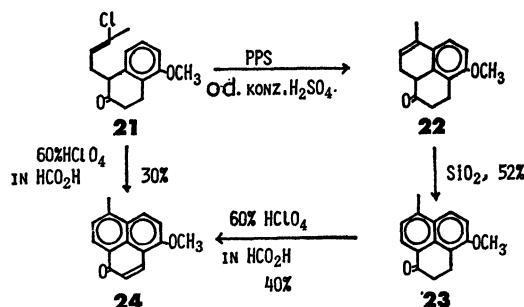
Um den Anwendungsbereich und die Grenzen dieser neuen Phenalenon-Synthese zu untersuchen, wurden nachfolgende Reaktionen durchgeführt. Nicht durch Erhitzen in  $\text{HCO}_2\text{H}$  mit  $\text{HClO}_4$ ,<sup>11)</sup> sondern nur durch Behandlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 50–60 °C oder mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  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%).<sup>12)</sup> 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-butenylgruppe in **10** für die Stabilisierung von **12** eine grosse Rolle spielt. Dadurch könnte der Anwendungsbereich auf alkylierte Phenalenone 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  $\text{HClO}_4$ – $\text{HCO}_2\text{H}$  ein neues Phenalenon **24**, Schmp. 138–139.5 °C (zers.), in 30%-Ausbeute.<sup>13)</sup> Das NMR-Spektrum von **24** zeigt zwei Singulets bei 2.71 (aromatische  $-\text{CH}_3$ ) und 4.02 (aromatische  $-\text{OCH}_3$ ) ppm, sowie drei AB-Systeme. Das erste, zwei Dubletts bei 6.57 und 8.09 ppm, ist durch  $J=10$  Hz charakterisiert ( $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ ); 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 ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ). 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 Polyphosphorsäure<sup>14)</sup> oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen Rohprodukt zeigt u.a. die folgenden Signale: ein breites Singulett bei 2.00 ppm (olefinische  $-\text{CH}_3$ ), ein Singulett bei 3.80 ppm (aromatische  $-\text{OCH}_3$ ), ein breites Quartett bei 5.70 ppm (Proton am cyclischen Olefin; koppelt mit der olefinischen  $-\text{CH}_3$ ), 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  $\text{SiO}_2$  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 Anisoleil) zentriertes AB-Signal und zwei Dubletts 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  $\text{HCO}_2\text{H}$  in Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  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  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$  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.PF<sub>254</sub>, 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  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde 1,3-Dichlor-2-buten (*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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ).

**1-(3-Chlor-2-butenyl)-1-phenyl-4'-methoxy-acetophenon (8):** IR (Film): 1675, 1600, 1260, 1245  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ).

**1-Methyl-1-(3-chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (10):** IR (Film): 1715, 1665, 1590, 1265  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ).

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  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ).

**1-(3-Chlor-2-butenyl)-5-methoxy-2-tetralon (21).** Eine Lösung des Pyrrolidin-enamins von 5-Methoxy-2-tetralon<sup>15)</sup> (10 mMol) und 1,3-Dichlor-2-buten (50 mMol) in 15 ml

Dioxan wurde 15 h. unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung mit 2 ml AcOH und 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 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  $\text{HCO}_2\text{H}$  wurde mit 1 ml  $\text{HClO}_4$  versetzt und 1.5 h. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf 90 ml gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und dann mit AcOEt extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol  $\rightarrow$  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.<sup>16)</sup>

**7;** Schmp. 81.5–82° (*n*-Hexan-Isopropyläther); IR (Nujol): 1715, 1670  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ), 197 ( $\text{M}^+-15$ ); 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  $\text{HCO}_2\text{H}$  fügte man 0.7 ml  $\text{HClO}_4$  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  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ); 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  $\text{HClO}_4$  in 9 ml  $\text{HCO}_2\text{H}$  wurde 1.5 h. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung auf gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -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 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Isopropyläther); IR (Nujol): 1640, 1618, 1589, 1559  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 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 ( $\text{M}^+$ ), 180 ( $\text{M}^+-28$ ), 165 ( $\text{M}^+-43$ ); 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  $\text{HCO}_2\text{H}$  fügte man 0.2 ml  $\text{HClO}_4$  und erhitzte 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%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 0 °C versetzt. Nach 1.5 h. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit  $\text{CHCl}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.15 (3H, s), 1.99 (3H, d,  $J=1.5$  Hz), 3.78 (3H, s), 5.55 (1H, b, t,  $J\sim 6$  Hz), 6.50, 7.00 (2H, AB-q,  $J=9$  Hz); UV: 273 ( $\epsilon=13700$ ) nm; MS: 242 ( $\text{M}^+$ ); 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  $N_2$ -Atmosphäre gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung durch präparative DC[Laufmittel: Benzol] erhielt man 16 mg **17** (80%). Nach Kristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ -Isopropyläther schmolz die Substanz bei 82.5–83.5 °C; IR(Nujol): 1685, 1610, 1575  $cm^{-1}$ ; NMR( $CDCl_3$ ): 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( $\epsilon=52500$ ), 251( $\epsilon=32800$ ), 345( $\epsilon=9450$ ) 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  $HCO_2H$  wurde mit 3 ml  $HClO_4$  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:  $CHCl_3$ ] ergab 20 mg **17** (7%) und 105 mg **11** (38%).

c) Durch Behandlung von **13** mit konz.  $H_2SO_4$ : Eine Lösung von 100 mg **13** in 0.2 ml  $CH_2Cl_2$  wurde bei 0 °C mit 0.3 ml konz.  $H_2SO_4$  versetzt und 6 h. bei Raumtemp. gerührt, 8 mg **17** (9%) und 25 mg **11** (29%) wurden abgetrennt.

d) Aus **13** mit  $HClO_4$ - $HCO_2H$ : Zu 56 mg **13** in 5 ml  $HCO_2H$  fügte man 0.5 ml  $HClO_4$  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 (20).** Zu 90 mg Chlor-keton **18** in 0.2 ml  $CH_2Cl_2$  fügte man 0.5 ml  $FSO_3H$  und rührte 2 h. bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung erhielt man 45 mg als Rückstand. Die Auftrennung des Rohprodukts durch DC[Laufmittel:  $CHCl_3$ ] lieferte 5 mg (ca. 7%) nicht völlig reines Monomethyl-phenalenon **20**; IR( $CHCl_3$ ): 1643, 1623, 1585, 1565  $cm^{-1}$ ; NMR( $CDCl_3$ ): 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  $P_2O_5$  und 1.2 ml  $H_3PO_4$  fügte man eine Lösung von 100 mg **21** in 0.3 ml  $CH_2Cl_2$  und rührte 1.5 h. bei Raumtemp. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser verdünnt und wurde mit  $CHCl_3$  extrahiert. Die Reinigung durch SC[Elutionsmittel:  $CHCl_3$ ] lieferte 45 mg **23** (52%); Schmp. 87–87.5 °C ( $CH_2Cl_2$ - $n$ -Hexan-Isopropyläther); IR(Film): 1680, 1614, 1583, 1270  $cm^{-1}$ ; NMR( $CDCl_3$ ): 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( $\epsilon=52000$ ), 253( $\epsilon=35000$ ), 322( $\epsilon=5500$ ), 358( $\epsilon=8700$ ) 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.  $H_2SO_4$  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  $HCO_2H$  wurde mit 1.5 ml  $HClO_4$  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( $CDCl_3$ ): 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( $\epsilon=21000$ ), 331.5( $\epsilon=4500$ ), 433( $\epsilon=11300$ ) nm; MS: 224( $M^+$ ), 209( $M^+ - 15$ ), 196( $M^+ - 28$ ), 181( $M^+ - 43$ ); Gef: C, 79.06; H, 5.62%. Ber. für  $C_{15}H_{13}O_2$ : C, 80.33; H, 5.39%.

b) Aus **23**: Zn einer Lösung von 18 mg **23** in 1.8 ml  $HCO_2H$  fügte man 0.15 ml  $HClO_4$  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%  $HCO_2H$  und 60% wässrige  $HClO_4$  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.  $H_2SO_4$  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 dünnschichtchromatographisch 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).