

241. Beitrag zur massenspektrometrischen *retro-Diels-Alder*-Reaktion: 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren

35. Mitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen¹⁾

von Sonja Huggenberg und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(2.IX.80)

Contribution to the Mass Spectral *retro-Diels-Alder* Reaction: 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene

Summary

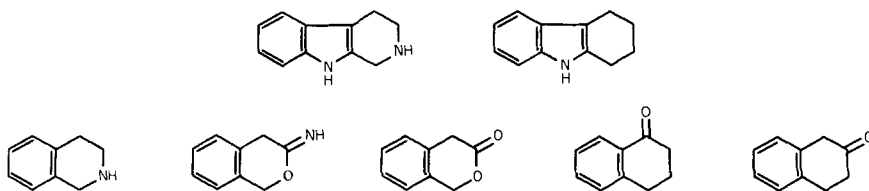
[1,4-¹³C]-1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene (**1**) was synthesized starting from [1,4-¹³C]-succinic acid. The mass spectral behavior (EI/MS., 70eV) of **1** is very similar to that of tetraline [2] concerning its loss of ethylene from the molecular ion. Similarly the fragmentation reaction of the synthetic precursors, ketones **7** and **8**, seems to partly undergo a carbon rearrangement reaction prior to the elimination of ethylene which is unlike to the behavior of α -tetralone.

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über Untersuchungen zur Abklärung des Mechanismus der massenspektrometrischen *retro-Diels-Alder*-Reaktion (*r-DA*-Reaktion) berichtet [2] [3]. Aufgrund dieser Studien können für die in *Schema 1* abgebildeten Systeme Zerfallsreaktionen angenommen werden, die unter Eliminierung der C-Atome 2 und 3 als Äthylen bzw. dessen Äquivalent erfolgen. Die sich in der Ausgangsmolekel an den genannten C-Atomen befindlichen H-Atome werden dabei mit abgespalten. Der in diesen Systemen ablaufende Zerfallsprozess steht also mit einer *r-DA*-Reaktion nicht im Widerspruch.

Demgegenüber zeigen 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) ein anderes Verhalten. Während ersteres kein Äthylen verliert, ist im Spektrum von Tetralin das $[M - C_2H_4]^+$ -Signal Basispektr. [2]. Durch Untersuchung von D- und ¹³C-markierten Tetralinen [2] [4] wurde bewiesen, dass vorgängig der Fragmentierungsreaktion H-Austauschreaktionen und Gerüstumlagerungen unter Einschluss der vier cycloaliphatischen C-Atome eintreten. In *Tabelle 1* ist die Zusammensetzung des jeweils abgespaltenen Äthylens aufgrund der ¹³C-Experimente einiger Tetralin-Derivate zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass die direkte Abspaltung von Äthylen, die die Eliminierung von C(2) und

¹⁾ 34. Mitt.: s. [1]. Auszugsweise vorgetragen an der 13. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie, 28.–30. Mai 1980 in Köln.

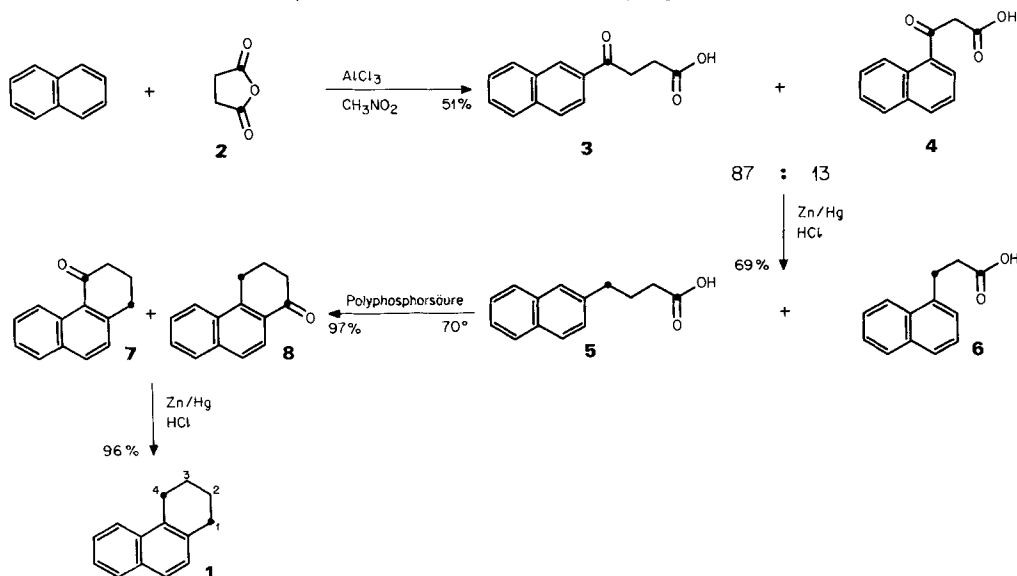
Schema 1

Tabelle 1. Äthylenverlust aus Tetralin-Derivaten basierend auf ^{13}C -Experimenten (in %)

	$M-\text{C}_2\text{H}_4$			$M-\text{C}_2\text{H}_4$	
	Direkt $\text{C}(2) + \text{C}(3)$	Nach Umlagerung		Direkt $\text{C}(2) + \text{C}(3)$	Nach Umlagerung
	33	67		64	36
	55	45		75	25
	60	40		$M-\text{C}_3\text{H}_6$ 93	7

$\text{C}(3)$ einschliesst und formal als *r*-DA-Reaktion aufgefasst werden kann, durch Substituenten im aromatischen Teil beeinflusst wird.

Um den Einfluss eines zweiten aromatischen Kerns auf den Ablauf der Äthyleneliminierung zu untersuchen, haben wir als weiteres Beispiel 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren und $[1,4-^{13}\text{C}]$ -1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren (**1**) synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht. Die Synthese von $[1,4-^{13}\text{C}]$ -1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren (**1**) wurde entsprechend derjenigen von $[1,4-^{13}\text{C}]$ -1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin [**2**] ausgeführt (vgl. Schema 2). Ausgehend von $[1,4-^{13}\text{C}]$ -Bernsteinsäure-anhydrid (**2**) [**2**] [**5**] wurde unter *Friedel-Crafts*-Bedingungen mit Naphthalin ein Gemisch von $[1,4-^{13}\text{C}]$ -4-Oxo-4-(2'-naphthyl)-buttersäure (**3**) und $[1,4-^{13}\text{C}]$ -4-Oxo-4-(1'-naphthyl)-buttersäure (**4**) hergestellt, welches nach Reduktion mit $\text{Zn}/\text{Hg}-\text{HCl}$ das entsprechende Carbonsäure-Gemisch **5/6** lieferte. Die Cyclisierung mit Polyphosphorsäure ergab daraus das Gemisch der Oxo-1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene **7** und **8**. Die getrennt ausgeführte Reduktion ($\text{Zn}/\text{Hg}-\text{HCl}$) beider Komponenten führte zu **1**. Die Struktur der Verbindungen **1** bis **8** wurde durch ihre Spektren bestätigt. Hervorzuheben sind u.a. die IR-Spektren (KBr) der markierten und unmarkierten Carbonylverbindungen, die auffallende Unterschiede aufweisen (vgl. Tab. 2). Die anderen Absorptionsbanden-Differenzen liegen bei wenigen cm^{-1} . Bezüglich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vgl. exper. Teil. – Entgegen den in [**6**] publizierten Daten erfolgte aufgrund der Kopplungskonstanten die Zuordnung der ^{13}C -Signale.

Schema 2. Synthese von $[1,4-^{13}\text{C}]$ -1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren (**1**)

Das Elektronenstoss-Massenspektrum (70 eV, Direkteinlass) von 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren zeichnet sich u. a. dadurch aus, dass je nach Aufnahmebedingungen mehr oder weniger intensive $[M+4]^+$ - (bis 2 rel.%) und $[M-4]^+$ -Signale (bis 18 rel.%) auftreten. Dieser Effekt ist vermutlich auf eine thermische Disproportionierung der Molekeln zurückzuführen (vgl. [7]). Eine ^{13}C -Gehaltsbestimmung war deshalb an **1** nicht möglich, weshalb für eine massenspektrometrische Überprüfung die Vorstufe **3** herangezogen wurde.

Fast gleich intensiv wie der Basispeak (M^+) im Massenspektrum von **1** ist m/z 154 (Abspaltung von C_2H_4 aus dem Molekelion). Damit entspricht der Spektrarakter demjenigen von Tetralin. Im Spektrum der ^{13}C -markierten Verbindung **1** wird m/z 154 sowohl nach m/z 155 als auch nach 156 verschoben. Aus Berechnun-

Tabelle 2. Markante Verschiebungen von ^{13}C -markierten gegenüber unmarkierten Carbonylverbindungen im IR.-Spektrum (KBr, cm^{-1})

		C=O	COOH
3	markiert	1642	1660
	unmarkiert	1678	1714
5	markiert	–	1650
	unmarkiert	–	1688
7	markiert	1625	–
	unmarkiert	1655	–
8	markiert	1633	–
	unmarkiert	1670	–

gen der Pik-Intensitäten ergibt sich, dass 45% des abgespaltenen Äthylens aus $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ und 55% aus $^{12}\text{C}_1^{13}\text{C}_1\text{H}_4$ bestehen. Daraus folgt, dass **1** keine reine *r*-DA.-Reaktion eingeht, sondern vermutlich ähnlich dem Tetralin (vgl. Tab. 1 und [2]) nach mehreren Arten zerfällt. Der Anteil an einer formalen *r*-DA.-Reaktion bei ersterem ist zwar gegenüber Tetralin leicht erhöht, aber der Unterschied ist gering.

Demgegenüber ist die Abspaltung bei den Ketonen **7** und **8**, verglichen mit dem eine reine *r*-DA.-Reaktion eingehenden α -Tetralon deutlich verändert: Der Verlust von 28 u aus dem Molekel-Ion von 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-1-on (**8**) setzt sich wie folgt zusammen: 16% CO, 68% $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ und 16% $^{12}\text{C}_1^{13}\text{C}_1\text{H}_4$; im Falle des isomeren Ketons **7** lauten die entsprechenden Zahlen 4% CO, 74% $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ und 22% $^{12}\text{C}_1^{13}\text{C}_1\text{H}_4$. Für dieses unerwartete verschiedene Verhalten sind vermutlich andere als Entcyclisierungsreaktionen, z. B. Reaktionen unter Nachbargruppenwechselwirkung des nicht anellierten Benzolringes, verantwortlich zu machen.

Unser Dank gilt Herrn Dr. G. E. Castillo für orientierende Vorversuche, Frau Dr. A. Lorenzi und Herrn N. Bild für Massenspektren, Dipl. chem. H. Egli für NMR.-Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Falls nicht anders angegeben, gelten: Schmelzpunkte (Smp.) auf Mettler FP-5-Gerät. – IR.-Spektren in KBr, Angaben in cm^{-1} : s = stark, m = mittel, w = schwach. Bei den gesterten Banden handelt es sich um die Absorptionen der ^{13}C -markierten Gruppen. – ^1H -NMR.-Spektren bei 90 bzw. 200 MHz (markierte Derivate) in CDCl_3 , ^{13}C -NMR.-Spektren bei 25,7 MHz in CDCl_3 und CD_3OD auf Varian XL 100, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (= 0 ppm); Kopplungskonstanten (*J*) in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, qi = Quintuplett, m = Multipl. – Massenspektren (MS.) bei 70 eV, 6 kV auf Varian MAT 711; hochaufgelöste Spektren mit dem Data-System SS-100. ^{13}C -Gehaltsbestimmungen erfolgten durch spezielle Messungen. Abkürzung: i. RV. (= im Rotationsverdampfer)

1. $[1,4\text{-}^{13}\text{C}]\text{-4-Oxo-4-(2'-naphthyl)-buttersäure}$ (**3**) und $[1,4\text{-}^{13}\text{C}]\text{-4-Oxo-4-(1'-naphthyl)-buttersäure}$ (**4**). Eine Lösung von 2,10 g (16,4 mmol) Naphthalin und 1,64 g (16,4 mmol) $[1,4\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Bernsteinsäure-anhydrid}$ (**2**, hergestellt gemäss [2] aus $[1,4\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Bernsteinsäure}$ – Merck, Sharp & Dohme, Canada, 90 Atom-% ^{13}C) in 40 ml abs. Nitromethan wurde innerhalb von 20 Min. im Eis-Bad mit 4,3 g AlCl_3 versetzt. Nach 2-tägigem Stehen bei 25° wurde das Gemisch mit Eis/Salzsäure hydrolysiert, anschliessend mit Toluol ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2CO_3 und MgSO_4 getrocknet, i. RV. eingedampft und der Rückstand 2mal aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert: 1,90 g (50,8%) **3** + **4**. Zur Analyse wurde eine Probe des Gemisches mehrfach mit Toluol digeriert und der schwer lösliche Anteil aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ umkristallisiert. Es handelte sich dabei um reines **3**.

Daten von 3: Smp. 170–172°. – IR.: 3400m (OH), 3055w, 2920w, 1660s (C=O), 1642s (C=O), 1620s (Aromat), 1595m, 1467m, 1410s, 1360m, 1304s, 1225m, 1198m, 1170s, 1145m, 1125m, 1022w, 972m, 820s, 790s, 770m, 748m, 657s. – IR. (unmarkierte Verbindung): 3430m, 3055s, 2965m, 2910m, 1714s (COOH), 1678s (C=O), 1622s, 1592m, 1462m, 1429m, 1400m, 1362m, 1250s, 1228m, 1170s, 1128m, 1022w, 965w, 935s, 928s, 810s, 748s. – ^1H -NMR.: 8,55 (d, *J* = 4, H–C(1')); 8,10–7,84 (m, 4 arom. H); 7,68–7,52 (m, 2 arom. H); 3,57–3,42 (qi-artiges m; 2 H–C(3)); 2,96–2,84 (m, 2 H–C(2)). – ^1H -NMR. (unmarkierte Verbindung): 9,80 (br. s, COOH); 8,52 (s, H–C(1')); 8,19–7,72 (m, 4 arom. H); 7,70–7,45 (m, 2 arom. H); 3,43 (t, *J* = 7, 2 H–C(3)); 2,80 (t, *J* = 7, 2 H–C(2)). – ^{13}C -NMR.: 200,6 (d, *J* = 2,3 und s (Restsignal), ^{13}C (4)); 176,8 (d, *J* = 2,3 und s (Restsignal), ^{13}C (1)); 137,2 (s, C(4a')); 135,5 (d, *J* = 54,0, C(2')); 134,2 (d, *J* = 4,0, C(8a')); 131,2 (d, *J* = 3,2, C(4')); 130,8 (s); 129,8 (s); 129,5 (d, *J* = 2,0, C(1')); 128,9 (s); 128,1 (s); 124,7 (d, *J* = 2,3, C(3')); 34,5 (d × d, *J*₁ = 42,5, *J*₂ = 1,6, C(3)); 29,1 (d × d, *J*₁ = 56,1, *J*₂ = 2,0, C(2)). – ^{13}C -NMR. (unmarkierte Verbindung): 198,8; 174,3; 137,2; 135,5; 134,1; 131,1; 130,8; 129,7; 129,6; 128,9; 128,0;

124,7; 34,6; 29,2. – MS.: 231 (2), 230 (M^+ , 14), 229 (3), 212 (7), 157 (11), 156 (100), 155 (12), 128 (9), 127 (64), 126 (8), 101 (4), 77 (7), 75 (3), 63 (4), 62,5 (4), 50 (3). – MS. (unmarkierte Verbindung): 229 (4), 228 (23, M^+), 211 (2), 156 (17), 155 (100), 128 (12), 127 (82), 126 (12), 101 (6), 78 (2), 77,5 (4), 77 (12), 76 (4), 75 (6), 74 (3), 63 (7), 62,5 (8), 50 (3).

$C_{14}H_{12}O_3$ (228,25) Ber. C 73,67 H 5,30% Gef. C 73,79 H 5,51%

Markierungsgrad (erhalten durch Vergleich gemittelter Spektren der Molekel-Ionen): $89,8 \pm 1\%$ $^{13}C_2$.

2. $[1,4-^{13}C]-4-(2'-Naphthyl)-buttersäure$ (5) und $[1,4-^{13}C]-4-(1'-Naphthyl)-buttersäure$ (6). – Die Lösung von 605 mg reinem 3 in 34 ml 5N HCl und 4 ml Toluol wurde unter Rückfluss gekocht und portionsweise innerhalb von 5 Std. mit total 5 g Zinkamalgam und 12 ml konz. Salzsäure versetzt. Danach wurde die Lösung erschöpfend mit Toluol extrahiert, die Extrakte mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und i.R.V. eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde 2mal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 390 mg 5. Umkristallisation aus C_2H_5OH/H_2O . Smp. 94–96°. – IR.: 3440m (OH), 3040s, 3000m, 2935s, 2865m, 2730w, 2670w, 2580w, 2520w, 1688w, 1650s ($\dot{C}OOH$), 1600m (Aromat), 1507w, 1458m, 1418m, 1405m, 1360w, 1332m, 1270s, 1205s, 1188m, 1145w, 1122w, 1062w, 1017w, 948m, 915s, 895m, 860s, 812s, 745s, 647m. – IR. (unmarkierte Verbindung): 3420m, 3035s, 2940s, 2870m, 2720w, 2680w, 2600w, 1688s ($\dot{C}OOH$), 1598m, 1457m, 1432s, 1405m, 1348m, 1280s, 1212s, 947m, 915s, 893m, 858s, 820s, 745s, 668m, 647m. – 1H -NMR.: 7,86–7,67 (m, 3 arom. H); 7,60 (d, $J=3$, $H-C(1')$); 7,52–7,16 (m, 3 arom. H); 2,82 ($d \times t$, $J(H-C(4), ^{13}C(4))=128$, $J(H-C(4), H-C(3))=8$, 2 $H-C(4)$); 2,48–2,27 (m, 2 $H-C(2)$); 2,15–1,92 (m, 2 $H-C(3)$). – 1H -NMR. (unmarkierte Verbindung): 10,55 (br. s, $\dot{C}OOH$); 7,90–7,64 (m, 3 arom. H); 7,60 (s, $H-C(1')$); 7,52–7,26 (m, 3 arom. H); 2,84 (t, $J=13$, 2 $H-C(4)$); 2,40 (t, $J=10$, 2 $H-C(2)$); 2,10 (qi-artiges m, 2 $H-C(3)$). – ^{13}C -NMR.: 177,5 ($J=3,5$ und s (Restsignal), $^{13}C(1)$); 140,5 (d, $J(C(2'), C(4))=42,6$, $C(2')$); 135,3 (d, $J=4,0$, $C(8a')$); 133,7 (d, $J \approx 0,8$, $C(4a')$); 129,1 (d, $J=3,5$, $C(4')$); 128,6 (s) und 128,5 (s), $C(5')$ bzw. $C(8')$); 128,3 (d, $J=3,0$, $C(1')$); 127,6 (d, $J=2,7$, $C(3')$); 127,0 (s) und 126,3 (s) ($C(6')$ bzw. $C(7')$); 36,2 (d, $J=3,4$ und s (Restsignal), $^{13}C(4)$); 32,0 (d, $J=64,0$, $C(2)$); 27,6 ($d \times d$, $J_1=33,5$, $J_2=2,0$, $C(3)$). – ^{13}C -NMR. (unmarkierte Verbindung): 177,3; 140,4; 135,1; 133,5; 128,9; 128,5; 128,4; 128,2; 127,5; 126,8; 126,1; 36,2; 34,3; 27,7. – MS.: 217 (4), 216 (32, M^+), 215 (7), 168 (5), 166 (4), 156 (17), 155 (100), 154 (22), 153 (8), 143 (16), 142 (85), 141 (13), 140 (8), 129 (3), 128 (8), 127 (3), 116 (18), 115 (14), 63 (4). – MS. (unmarkierte Verbindung): 215 (6), 214 (42, M^+), 213 (1), 212 (6), 168 (3), 167 (7), 166 (2), 165 (8), 155 (16), 154 (85), 153 (26), 152 (16), 151 (3), 142 (21), 141 (100), 140 (4), 139 (13), 129 (9), 128 (15), 127 (7), 126 (3), 116 (5), 115 (45), 77 (5), 76 (5), 75 (5), 63 (7).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214,26) Ber. C 78,48 H 6,59% Gef. C 78,63 H 6,64%

Ein Gemisch von 5 und 6 wurde bei der Reduktion des Gemisches bestehend aus 3 und 4 (Versuch 1) erhalten. Auf eine Gewinnung von reinem 6 wurde verzichtet.

3. $[1,4-^{13}C]-4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren$ (7) und $[1,4-^{13}C]-1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren$ (8). – In einem 50-ml-Kolben wurden 8,2 g Polyphosphorsäure auf 70–80° erwärmt, 663 mg (3,1 mmol) des Gemisches aus 5 und 6 (Versuch 2) zugegeben und 30 Min. bei 70–80° gerührt. Danach wurde auf 25° abgekühlt, mit 8 ml Eiswasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde neutral gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 130°/0,02 Torr destilliert: 590 mg (97,3%) eines Gemisches, das durch präp. HPLC. in 381 mg 7 und 58 mg 8 aufgetrennt wurde²⁾.

Daten von 7: Smp. 65,8–66,4°. – IR.: 3045w, 3030w, 2940s, 2915m, 2870w, 1658m, 1625s ($\dot{C}=O$), 1608s, 1592s (Aromat), 1558m, 1505m, 1452m, 1428s, 1378m, 1355m, 1335m. – IR. (unmarkierte Verbindung): 3050w, 3015w, 2930m, 2870w, 1655s ($\dot{C}=O$), 1615m, 1592s, 1558w, 1500m, 1453w, 1427s, 1380m,

²⁾ Für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC.) wurde ein *Varian Aerograph* 8500 verwendet, mit einer analytischen Säule: 4 mm (Innen- $\varnothing$) $\times$ 250 mm, Füllmaterial *Lichrosorb* SI 60, 5 μ m, Laufmittel: Pentan/Diäthyläther 96:4, Durchlaufgeschwindigkeit: 60 ml/h, Druck: 20 bar; präparative Säule: 16,5 mm (Innen- $\varnothing$) $\times$ 500 mm, Füllmaterial: *Lichroprep* SI 60, 25–40 μ m, Laufmittel: Pentan/Diäthyläther 96:4, Durchlaufgeschwindigkeit: 990 ml/h, Druck: ca. 10 bar, präparative Probemenge: 150–300 mg; Detektion: UV.-Detektor (*Perkin-Elmer* LC-55 B) bei 280 nm (analytisch) und 310 nm (präparativ).

1348m, 1330s. - $^1\text{H-NMR.}$: 9,40 ($d, J=9, \text{H-C(5)}$); 7,92 ($d, J=8, 1 \text{ arom. H}$); 7,78 ($d, J=8, 1 \text{ arom. H}$); 7,63 ($t \times d, J_1=8, J_2=1, 1 \text{ arom. H}$); 7,48 ($t \times d, J_1=8, J_2=1, 1 \text{ arom. H}$); 7,30 ($d \times d, J_1=9, J_2=4, \text{H-C(10)}$); 3,10 ($d \times t, J_1=128, J_2=6, 2 \text{ H-C(1)}$); 2,87-2,66 ($m, 2 \text{ H-C(3)}$); 2,28-2,07 ($m, 2 \text{ H-C(2)}$). - $^1\text{H-NMR.}$ (200 MHz, unmarkierte Verbindung): 9,43 ($d, J=9, \text{H-C(5)}$); 7,94 ($d, J=8, 1 \text{ arom. H}$); 7,82 ($d \times d, J_1=8, J_2=1, 1 \text{ arom. H}$); 7,65 ($t \times d, J_1=8, J_2=1, 1 \text{ arom. H}$); 7,52 ($t \times d, J_1=8, J_2=1, 1 \text{ arom. H}$); 7,35 ($d, J=9, \text{H-C(10)}$); 3,16 ($t, J=6, 2 \text{ H-C(1)}$); 2,79 ($t, J=6, 2 \text{ H-C(3)}$); 2,19 ($qi, J=6, 2 \text{ H-C(2)}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 200,5 ($d, J=3,6 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, ^{13}\text{C(4)}$); 146,8 ($d \times d, J_1=40,3, J_2=2,9, \text{C(10a)}$); 134,3 ($d \times d, J_1=3,7, J_2=1,4, \text{C(10)}$); 132,9 ($d, J=3,5, \text{C(4b)}$); 131,7 ($d \times d, J_1=3,5, J_2=1,0, \text{C(8a)}$); 128,9 (s); 128,4 (s); 127,4 ($d, J=51,5, \text{C(4a)}$); 127,3-126,8 ($m, \text{C(5)+C(9)}$); 125,9 (s); 40,1 ($d \times d, J_1=40,0, J_2=2,5 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, \text{C(3)}$); 31,6 ($d, J=3,5 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, ^{13}\text{C(1)}$); 23,1 ($d \times d, J_1=32,5, J_2=1,6, \text{C(2)}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (unmarkierte Verbindung): 200,0; 146,5; 133,9; 132,6; 131,2; 128,6; 128,0; 127,1; 126,8; 126,5; 125,6; 41,0; 31,5; 22,9. - MS.: 199 (13), 198 (82, M^+); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}$, 197 (21); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}$, 171 (13); $^{12}\text{C}_{10}^{13}\text{C}_2\text{H}_9\text{O}$, 170 (100); $^{12}\text{C}_{10}^{13}\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$, 169 (33; $ca, 16\%$ $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}$; $ca, 84\%$ $^{12}\text{C}_{11}^{13}\text{C}_1\text{H}_8\text{O}$), 168 (12); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_{11}$, 167 (6), 166 (13); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_9$, 153 (8); $^{12}\text{C}_{11}^{13}\text{C}_1\text{H}_8$, 142 (13), 141 (96), 140 (52), 139 (7), 83 (6), 82,5 (6), 70,5 (10), 70 (9), 69,5 (5), 63 (6). - MS. (unmarkierte Verbindung): 197 (13), 196 (80, M^+), 195 (3), 181 (4), 179 (4), 169 (13), 168 (100), 167 (9), 166 (4), 165 (12), 153 (4), 152 (7), 141 (12), 140 (86), 139 (36), 83 (4), 82,5 (5), 82 (5), 76 (5), 70 (9), 69,5 (8), 69 (5), 63 (7). $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ (196,25) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 85,41 H 6,35%

Daten von 8: Smp. 91,8-93,4°. - IR.: 3045w, 2940m, 2890w, 2870w, 1675m, 1633s ($\dot{\text{C}}=\text{O}$), 1595s (Aromat), 1570m, 1457m, 1428m, 1374m, 1350m, 1325m. - IR. (unmarkierte Verbindung): 3045w, 2950m, 2890w, 2870w, 1670s ($\text{C}=\text{O}$), 1627m, 1591s, 1568m, 1455m, 1430m, 1377m, 1352m, 1330m. - $^1\text{H-NMR.}$: 8,30-8,05 ($m, 2 \text{ arom. H}$); 8,00-7,82 ($m, 1 \text{ arom. H}$); 7,73 ($d, J=8, 1 \text{ arom. H}$); 7,68-7,50 ($m, 2 \text{ arom. H}$); 3,39 ($d \times t, J (^{13}\text{C(4)/H-C(4)})=127, J(\text{H-C(4)/H-C(3)})=6, 2 \text{ H-C(4)}$); 2,68-2,62 ($m, 2 \text{ H-C(2)}$); 2,48-2,11 ($m, 2 \text{ H-C(3)}$). - $^1\text{H-NMR.}$ (200 MHz, unmarkierte Verbindung): 8,26-8,07 (m); 7,96-7,83 (m); 7,77 ($d, J=10$); 7,72-7,52 (m); 3,40 ($t, J=6, 2 \text{ H-C(4)}$); 2,76 ($t, J=7, 2 \text{ H-C(2)}$); 2,31 ($qi, J=6$). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 198,5 ($d, J=3,1 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, ^{13}\text{C(1)}$); 143,0 ($d \times d, J_1=41,2, J_2=3,0, \text{C(4a)}$); 135,9 ($d \times d, J_1=2,3, J_2=1,0, \text{C(4b)}$); 131,6 ($d, J=3,7, \text{C(8a)}$); 130,1 ($d, J=52,0, \text{C(10a)}$); 128,9 (s); 128,3 (s); 127,0 ($d, J=3,5 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, \text{C(9)}$); 126,8 (s); 124,9 ($d, J=3,8 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, \text{C(5)}$); 122,9 ($d \times d, J_1=2,5, J_2=1,3, \text{C(10)}$); 38,4 ($d \times d, J_1=41,0, J_2=2,5, \text{C(2)}$); 25,7 ($d, J=3,2 \text{ und } s \text{ (Restsignal)}, ^{13}\text{C(4)}$); 22,7 ($d \times d, J_1=33,0, J_2=1,1, \text{C(3)}$). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (unmarkierte Verbindung): 198,1; 142,6; 135,4; 131,1; 129,8; 128,6; 128,0; 126,7; 126,5; 124,6; 122,6; 38,3; 25,8; 22,7. - MS.: 199 (16), 198 (100, M^+); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{O}$, 197 (29); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{11}\text{O}$, 183 (5), 171 (8), 170 (68); $^{12}\text{C}_{10}^{13}\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$, 169 (35; $ca, 50\%$ $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_{12}$, $ca, 50\%$ $^{12}\text{C}_{11}^{13}\text{C}_1\text{H}_8\text{O}$), 168 (19); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_{11}$, 167 (7), 166 (16); $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}_1\text{H}_9$, 155 (14); $\text{C}_{12}\text{H}_{11}$, 154 (17); $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, 153 (14), 142 (14); $^{12}\text{C}_9^{13}\text{C}_2\text{H}_8$, 141 (97); $^{12}\text{C}_9^{13}\text{C}_2\text{H}_7$, 140 (52); $^{12}\text{C}_{10}^{13}\text{C}_1\text{H}_8$, 139 (7), 83 (6), 82,5 (7), 70,5 (11), 70 (10), 69,5 (6), 63 (7). - MS. (unmarkierte Verbindung): 197 (16), 196 (98, M^+), 195 (9), 181 (7), 179 (5), 169 (11), 168 (91), 167 (17), 166 (5), 165 (19), 154 (17), 153 (20), 152 (13), 141 (14), 140 (100), 139 (43), 83 (5), 82,5 (6), 82 (9), 76 (9), 70 (14), 69,5 (12), 69 (8), 63 (10).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ (196,25) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 85,43 H 5,84%

4. [1,4- ^{13}C]-1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren (1). Entsprechend Vorschrift 2 wurden 54 mg 8 mit $ca. 2 \text{ g}$ Zinkamalgam in 5N HCl reduziert und aufgearbeitet. Der Rückstand ergab nach Destillation im Kugelrohr bei 80°/1,5 $\times 10^{-5}$ Torr 48 mg (96%) 1. Ebenfalls 1 (147 mg) lieferte die Reduktion von 480 mg 7 unter gleichen Bedingungen. Beide Präparate sind identisch (DC-, ^1H - und ^{13}C -NMR.-Evidenz). Smp. des kristallisierten Destillates 31-33°. - UV. (95,5proz. Äthylalkohol): $\lambda \text{ max}$: 230 nm ($\log \epsilon = 4,80$), 253 (3,58), 276 (3,70), 282 (3,72), 309 (3,17), 316 (3,11), 323 (3,16); $\lambda \text{ min}$: 203 (4,10), 248 (3,53), 258 (3,56), 278 (3,70), 306 (3,14), 314 (3,07), 319 (3,16); $\lambda \text{ Schulter}$: 291 (3,92); $\lambda \text{ Inflexion}$: 215 (4,41), 225 (4,70), 266 (3,62), 271 (3,67), 284 (3,72). - IR. (Film): 3045m, 3010w, 2930s, 2860s, 2830m, 1637w, 1600m, 1576w, 1512s, 1450m, 1433s, 1392s, 1335w. - IR. (Film; unmarkierte Verbindung): 3045s, 3010m, 2937s, 2855s, 2835s, 1624m, 1598s, 1573m, 1510s, 1448m, 1432s, 1390s, 1336w. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,98 ($d \times d, J_1=8, J_2=1, \text{H-C(5)}$); 7,78 ($d \times d, J_1=8, J_2=1, \text{H-C(8)}$); 7,60 ($d, J=10, \text{H-C(9)}$); 7,45 (qi -artiges $m, \text{H-C(6)}$ und H-C(7)); 7,20 ($d \times d, J_1=10, J_2=4, \text{H-C(10)}$); 3,12 ($d \times t, J_1=126, J_2=6 \text{ und } t \text{ (Restsignal)}, 2 \text{ H-C(4)}$); 2,90 ($d \times t, J_1=126, J_2=6 \text{ und } t \text{ (Restsignal)}, 2 \text{ H-C(1)}$); 2,05-1,76 ($m, 2 \text{ H-C(2)}$ und 2 H-C(3)). - $^1\text{H-NMR.}$ (unmarkierte Verbindung): 7,94 ($d, J=8$); 7,77 ($d \times d, J_1=8, J_2=1$); 7,58 ($d, J=9$); 7,52-7,34 (qi -artiges m); 7,18 ($d, J=9$); 3,09 ($t, J=6$); 2,88 ($t, J=6$); 2,02-1,76 (m). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 134,5 ($d, J=41,7, \text{C(10a)}$); 132,8 ($d \times d, J_1=2,5,$

$J_2 = 1,0$, C(4b)); 132,3 ($d, J = 2,0$, C(8a)); 131,6 ($d, J = 41,5$, C(4a)); 128,5 (s , C(8)); 128,4 ($d \times d, J_1 = 5,5$, $J_2 = 2,2$, C(10)); 125,9 (s , C(6) oder C(7)); 125,7 ($d, J = 3,5$, C(9)); 124,8 (s , C(7) oder C(6)); 122,9 ($d, J = 3,8$ und s (Restsignal), C(5)); 30,5 ($d, J = 2,2$, $^{13}\text{C}(1)$); 25,7 ($d, J = 2,3$, $^{13}\text{C}(4)$); 23,1 ($d \times d, J_1 = 33,0$, $J_2 = 1,5$ und Restsignal, C(2)); 22,9 ($d \times d, J_1 = 33,5$, $J_2 = 2,0$ und Restsignal, C(3)). - ^{13}C -NMR. (unmarkierte Verbindung): 134,4; 132,7; 132,3; 131,6; 128,5; 128,4; 125,8; 125,7; 124,8; 122,9; 30,5; 25,7; 23,3; 23,0. - MS.: 186 (1), 185 (16), 184 (100, M^+), 183 (36), 182 (6), 181 (5), 180 (9), 179 (3), 178 (3), 170 (2), 169 (10), 168 (16), 167 (18), 166 (11), 165 (3), 157 (4), 156 (35), 155 (57), 154 (26), 153 (12), 152 (4), 151 (2), 143 (5), 142 (29), 141 (5), 140 (3), 130 (1), 129 (4), 128 (4), 127 (2), 117 (1), 116 (5), 115 (4), 102 (1), 92 (5), 91,5 (2), 91 (4), 90,5 (3), 90 (9), 89,5 (2), 89 (6), 88,5 (1), 88 (1), 87 (1), 84,5 (2), 84 (6), 83,5 (9), 83 (8), 82,5 (4), 82 (1), 78 (3), 77,5 (3), 77 (14), 76,5 (7), 76 (5), 75 (3), 74 (1), 71 (1), 70,5 (2), 70 (2), 69 (1), 65 (3), 64,5 (2), 64 (6), 63,5 (2), 63 (5), 62 (1), 57 (2), 55 (2), 54 (1), 53 (1), 52 (3), 51 (5), 50 (2). - MS. (unmarkierte Verbindung): 186 (2), 183 (15), 182 (100, M^+), 181 (20), 180 (3), 179 (8), 178 (18), 177 (3), 176 (5), 168 (3), 167 (26), 166 (17), 165 (28), 164 (2), 155 (13), 154 (97), 153 (39), 152 (24), 151 (7), 150 (3), 143 (2), 142 (6), 141 (41), 139 (5), 129 (3), 128 (7), 127 (3), 126 (2), 115 (10), 91 (4), 90 (3), 89 (11), 88 (4), 87 (2), 83 (5), 82,5 (7), 82 (5), 77 (5), 76,5 (2), 76 (14), 75 (4), 74 (3), 69,5 (2), 64 (2), 63 (6), 51 (4), 50 (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182,26) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,97 H 7,71%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Süess & M. Hesse, *Org. Mass Spectrom.* 14, 304 (1979).
- [2] R. Gretler, E. Askitoğlu, H. Kühne & M. Hesse, *Helv.* 61, 1730 (1978).
- [3] G. Neukomm & M. Hesse, *Helv.* 60, 2431 (1977).
- [4] H. F. Grützmacher & M. Puschmann, *Chem. Ber.* 104, 2079 (1971); M. I. Gorfinkel, N. S. Bugreeva & I. S. Isaev, *Izvest. Sibir. Akad. Nauk SSR.* 7, 88 (1974); R. Stolze & H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.* 13, 25 (1978); K. Levsen, F. Borchers, R. Stolze & H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.* 13, 510 (1978).
- [5] R. L. Shriner & C. H. Struck, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 560 (1943).
- [6] K. S. Seshadri, R. G. Ruberto, D. M. Jewell & H. P. Malone, *Fuel* 57, 111 (1978).
- [7] H. J. Veith & M. Hesse, *Helv.* 52, 2004 (1969).