

Prom. Nr. 3588

A. Synthesen in der Furanreihe
B. Synthese von Dehydroorchinol

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
PETER MÜLLER

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Mettau (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. E. Hardegger
Korreferent: Herr Prof. Dr. O. Jeger

Juris-Verlag Zürich
1964

Zusammenfassung Teil A

Bei der Aufarbeitung der soda- und bicarbonatlöslichen Anteile von *Fusarium Martii*-Kulturen hatte H. Knöpfel eine Substanz isoliert, die er Substanz S nannte, und für die er die Struktur eines 2-Acetyl-3-methoxy-4-hydroxyfurans postulierte.

Im Teil A dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Struktur von Substanz S durch Synthese zu bestätigen. Ausgehend von 2,5-Dicarbomethoxy-3,4-dimethoxyfuran wurde durch partielle Verseifung und Decarboxylierung 3,4-Dimethoxybrenzschleimsäure hergestellt, die über das Diazoketon 2-Acetyl-3,4-dimethoxyfuran lieferte. Durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol wurde die Substanz selektiv in 3-Stellung entmethyliert. Parallele Versuche mit den entsprechenden Benzyläthern führten zum 3,4-Dibenzyloxy-2-furyl-chlormethylketon, das durch Hydrierung und partielle Methylierung Substanz S neben 2-Acetyl-3-hydroxy-4-methoxyfuran hätte liefern sollen. Durch Vergleich von 2-Acetyl-3,4-dimethoxyfuran mit dem Methyläther von Substanz S war jedoch inzwischen die Strukturhypothese von Knöpfel widerlegt worden, und die Arbeiten wurden eingestellt.

Den NMR-Spektren dieser Verbindungen, die sich durch einen interessanten Nachbargruppeneffekt zwischen Carbonylfunktion und benachbarter Methoxyl- bzw. Benzyloxygruppe auszeichnen, wurde ein besonderes Kapitel gewidmet.

Zusammenfassung Teil B

Teil B befasst sich mit Versuchen, das Orchinol, welches durch frühere Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe als 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren erkannt worden war, synthetisch darzustellen. In Anlehnung an Modellversuche von Seres wurde 6-Methoxy-2-naphthylessigsäurechlorid mit dem Magnesiumsalz des Malonesters kondensiert und das Kondensationsprodukt in Polyphosphorsäure zum 2,4-Dihydroxy-3-carbäthoxy-7-methoxyphenanthren cyclisiert, welches durch Verseifung, Decarboxylierung und Methylierung in 2,4,7-Trimethoxyphenanthren übergeführt wurde. Die analoge Reaktionsfolge mit den entsprechenden Benzyläthern führte zum 2,4-Dimethoxy-7-benzyloxyphenanthren, welches durch saure Hydrolyse zum 2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren (Dehydroorchinol) gespalten werden konnte.