

Prom. Nr. 3528

# Über Orchinol und verwandte Verbindungen

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
JOSEF SERES  
dipl. Ing.-Chem. ETH  
Ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. E. Hardegger  
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Eschenmoser

Juris-Verlag Zürich  
1964

## ZUSAMMENFASSUNG

Zahlreiche Orchideen bekämpfen phytopatogene Wurzelpilze durch Bildung von Abwehrstoffen. Als erster Stoff dieser Art wurde in unserem Laboratorium von M. Schellenbaum und H. Corrodi Orchinol isoliert und bis auf die Stellung einer phenolischen Hydroxylgruppe aufgeklärt. Beim Orchinol und weiteren in zwischenbekannt gewordenen Verbindungen mit gleicher Wirkung handelt es sich durchwegs um 9,10-Dihydrophenanthrenderivate. Es wurden deshalb grosse Anstrengungen unternommen, auf synthetischem Weg die noch unbekannte Stellung der phenolischen Hydroxylgruppe des Orchinols abzuklären, sowie durch Synthese isomerer Verbindungen einen Einblick in die strukturelle Abhängigkeit der biologischen Wirksamkeit zu erhalten.

Die vorliegende Dissertation gibt zunächst einen Ueberblick über die bisherigen, diesbezüglichen Arbeiten von H. R. Biland und N. Rigassi. Es wurde ein Iso-dehydro-orchinol, das 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren dargestellt, über dessen biologische Aktivität aber noch nichts bekannt ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst, ausgehend vom 6,8-Dimethoxy-tetralon-(1), ein weiteres Iso-dehydro-orchinol dargestellt, das 2,4-Dimethoxy-8-hydroxy-phenanthren. Analog der von N. Rigassi ausgearbeiteten Synthese von 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren wurde dann aus dem bekannten 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-tetralon-(1) das 1,3,4-Trimethoxy-6-hydroxy-9-methyl-phenanthren dargestellt.

Da es sich bei Orchinol und verwandten Naturstoffen um 9,10-Dihydrophenanthrenderivate handelt, wurde versucht, die bisher erhaltenen Phenanthrenderivate nach bekannter Methode mit Natrium und Amylalkohol in 9,10-Stellung zu reduzieren. Die Versuche verliefen beim 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-phenanthren erfolgreich, nicht aber beim 2,4-Dimethoxy-8-hydroxy-phenanthren.

Da vor kurzem in Amerika chlorierte Hexahydrophenanthrene von unbekannter Konstitution und hoher biologischer Aktivität gefunden worden sind, wurde auch versucht, durch Chlorierung von natürlichem Orchinol und von synthetischem 2,4-Dimethoxy-6-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren, deren biologische Aktivität zu steigern. In beiden Fällen konnten nur Di- und Trichloride unbekannter Konstitution gefasst werden. Die Resultate sämtlicher biologischen Prüfungen sind noch ausstehend.

Die weiteren Arbeiten befassten sich mit der Synthese von Orchinol. Erfolgreich wurde zunächst nach vier verschiedenen Bromierungsmethoden versucht, das 6,8-Dimethoxy-tetralon-(1) in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe zu bromieren. Es konnten bloss Kernmonobromide oder Polybromide isoliert werden. Der zweite Versuch führte ausgehend vom 6,8-Dimethoxy-tetralon-(1) über eine Acetylen-Addition an die Carbonylgruppe, Reduktion nach Lindlar und Wasserabspaltung zu einem Dien, welches sowohl mit Acrolein als auch mit Vinylacetat umgesetzt werden konnte. Durch katalytische Dehydrierung wurden das 2,4-Dimethoxyphenanthren und 2,4-Dimethoxy-7-acetoxy-phenanthren erhalten. In sehr schlechter Ausbeute gelang es aus 2,4-Dimethoxy-7-acetoxy-phenanthren durch energische Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid wenig 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-phenanthren, synthetisches Dehydroorchinol, zu erhalten.

Im Bestreben, eine ergiebigere Synthese zu finden, wurde nun aus Clevesäure-(1,6) 1-Carbäthoxy-3,4-dihydro-6-methoxy-naphthalin dargestellt, welches aber nicht mit Acetessigester kondensiert werden konnte.

Zum Schluss wurde  $\beta$ -Naphthyllessigsäure über 5 Stufen zum 2,4-Dimethoxyphenanthren aufgebaut. Die analogen Versuche, die aus 6-Hydroxy- $\beta$ -naphthyllessigsäure zu Orchinol führen sollten, konnten aus Zeitgründen nicht mehr ausgeführt werden.