

## 194. Heinz Dannenberg und Dorothee Dannenberg-von Dresler: Partiell hydrierte 1.2;5.6-Dibenz-aceperinaphthane und Versuche zu ihrer Dehydrierung

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 15. Februar 1956)

Aus einer Di-succinoyl-Verbindung des 3.4-Aceperinaphthans, die bei der Friedel-Crafts-Reaktion dieses Kohlenwasserstoffs mit Bernsteinsäure-anhydrid als Nebenprodukt erhalten wurde, ließen sich partiell hydrierte Verbindungen eines zweiseitig anellierten Perinaphthans, Tetrahydro- (XVII) und Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XV), darstellen. Die Dehydrierung dieser Verbindungen führte zu Kohlenwasserstoffen vom linearen und angularen Typ, deren Konstitution aber nicht völlig gesichert werden konnte. Wie bei den einseitig anellierten Perinaphthanen ist bei hohen Dehydrierungstemperaturen die Bildung der angularen Form bevorzugt.

Bei substituierten Perinaphthanen kann eine verschiedene Anordnung des aromatischen Systems im Kohlenstoffskelett Anlaß für eine Isomerie sein, die z. B. im Falle des Aceperinaphthans verwirklicht wurde<sup>1)</sup>. Bei einseitig anellierten Perinaphthanen unterscheiden sich derartige Isomere nicht nur durch die Anordnung sondern auch durch die Art des aromatischen Systems, das in Bezug auf die Perinaphthan-Struktur entweder linear oder angular angeordnet sein kann. Das einfachste und bisher einzige dargestellte linear-angular Isomerenpaar sind die beiden 1.2-Benz-aceperinaphthane I und II<sup>2,3)</sup>. Die stabilere Form dieser beiden Isomeren ist die angular Form II, denn beim Erhitzen mit Platin-Kohle-Katalysator wandelt sich die lineare Form I in diese um, und bei der Dehydrierung partiell hydrierter Vorstufen einseitig anellierter Perinaphthane ist die Entstehung der angularen Isomeren eindeutig bevorzugt. Das gilt bereits für die 1.2-Benz-aceperinaphthane und noch ausgeprägter für höher anellierte Perinaphthane wie die 1.2-Naphtho-aceperinaphthane Steranthren und Isosteranthren, von denen bisher nur die angularen Formen III bzw. IV erhalten werden konnten<sup>4)</sup>.

Auch bei Verbindungen mit dem Kohlenstoffskelett zweiseitig anellierter Perinaphthane sind lineare und angular Anordnung des aromatischen Systems möglich, doch gibt es zur linearen Form keine isomere angular Verbindung mit einem vollkommenen aromatischen System, sondern lineare und angular Formen besitzen verschiedenen Sättigungsgrad. So würde die dem

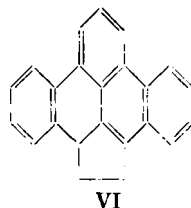
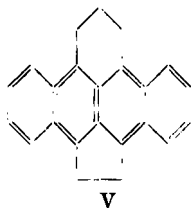
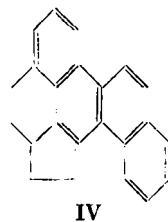
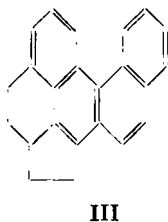
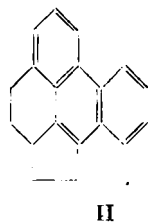
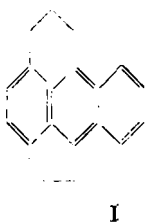
<sup>1)</sup> H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **585**, 1 [1954].

<sup>2)</sup> H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **585**, 23 [1954].

<sup>3)</sup> H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **593**, 219 [1955].

<sup>4)</sup> H. Dannenberg u. D. Dannenberg-von Dresler, Liebigs Ann. Chem. **593**, 232 [1955].

*lin.*-1.2;5.6-Dibenz-aceperinaphthan,  $C_{23}H_{18}$ , (V) entsprechende angulare Verbindung VI die Zusammensetzung  $C_{23}H_{16}$  haben, sich vom Perinaphthen (bzw. Benzanthren) ableiten und als 4.10-Ace-1.9;2.3-dibenzanthren zu bezeichnen sein. Im Hinblick auf die Bevorzugung der angularen Formen bei den einseitig anellierten Perinaphthen ist es nun von Interesse, das Verhalten von partiell hydrierten Verbindungen des 1.2;5.6-Dibenz-aceperinaphthans bei der Dehydrierung zu untersuchen.



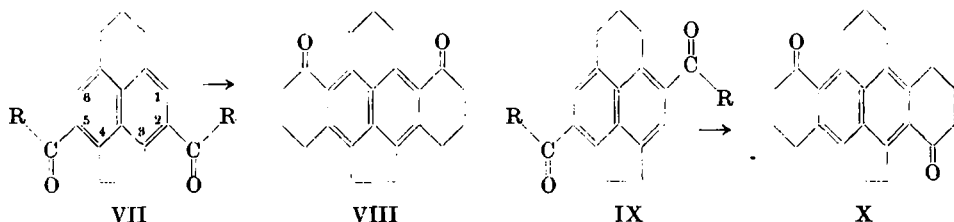
Zur Synthese des *ang.*-Steranthrens (III)<sup>4</sup>) sind wir vom 3.4-Aceperinaphthan ausgegangen, das mit Bernsteinsäure-anhydrid in Nitrobenzol-Lösung nach Friedel-Crafts umgesetzt wurde<sup>3</sup>). Dabei tritt der Succinoyl-Rest vor allem in 2-Stellung des Aceperinaphthans ein und nur in untergeordnetem Maße in die 1-Stellung (vergl. XI und XIII). Die genaue Untersuchung der Dimethylester der Reaktionsprodukte durch Chromatographie an Aluminiumoxyd hat nun ergeben, daß bei dieser Reaktion auch noch ein Di-acylierungsprodukt des Aceperinaphthans entsteht: die 3.4-Aceperinaphthan- $[\gamma, \gamma'$ -bis-( $\gamma$ -oxo-buttersäure)]-(2.5) (VII). Bei einem Mol-Verhältnis von 1:4 von Aceperinaphthan zu Bernsteinsäure-anhydrid betrug die Ausbeute 2.1% an Dimethylester (bezogen auf Aceperinaphthan). Verseifung des Esters und Reduktion nach Huang-Minlon lieferte die entsprechende Di-buttersäure, deren Säurechlorid, mit Zinntetrachlorid in Benzol-Lösung behandelt, glatt zum 1'.4''-Dioxo-oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (VIII) führt.

Rohe Präparate des Methylesters der  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[3.4-aceperinaphthyl-(2)]-buttersäure (XI)<sup>3</sup>) enthalten noch den Dimethylester VII als Verunreinigung, denn nach Verseifung, Reduktion nach Huang-Minlon und Cyclisierung findet man bei der Chromatographie der Neutralanteile an Aluminiumoxyd das Diketon VIII als Nebenprodukt.

Bei dem Di-succinoyl-Produkt können die beiden Reste nur auf entgegengesetzten Seiten des Aceperinaphthans stehen, denn nur dann kann im weiteren Verlauf der Reaktionsfolge ein zweifaches Ringketon entstehen. Eine

Entscheidung zwischen den 3 Möglichkeiten: 1.5-, 1.6- und 2.5-Stellung (vergl. Numerierung an VII), kann aus dem Vergleich der UV-Spektren des Dimylesters des Di-acylierungs-Produktes und des zweifachen Ringketones mit den Spektren der beiden Mono-acylierungs-Produkte XI und XIII und der entsprechenden Ringketone XII und XIV getroffen werden. Betrachtet man in den UV-Spektren der Monocarbonyl-Verbindungen die langwellige Absorptionsbande (oberhalb von 330  $m\mu$ ), in welcher der Einfluß der Carbonylgruppe am meisten zum Ausdruck kommt, so ergibt sich:

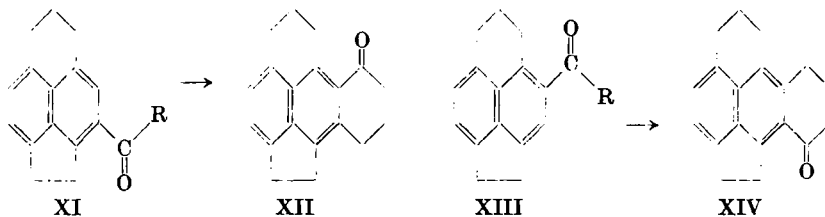
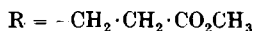
1. Sowohl bei den Ketosäuren als auch bei ihren Ringketonen absorbiert die Verbindung, bei welcher die Carbonylgruppe in *ortho*-Stellung zum partiell aromatischen Sechsring steht (XII und XIII) kürzerwellig (6–14.5  $m\mu$ ) als diejenige, bei welcher die Carbonylgruppe in *ortho*-Stellung zum Fünfring steht (XI und XIV), obwohl beide Stellungen am aromatischen System gleichwertig sind. Parallel mit dem hypsochromen Effekt geht (jeweils beim gleichen Verbindungstyp betrachtet) ein hypochromer Effekt (Verringerung der Intensität).



$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}}$  378  $m\mu$   
(s. Abbild. 1)  
 $\log \epsilon$  4.00

381  $m\mu$

3.80



$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}}$  367.5  $m\mu$   
 $\log \epsilon$  3.70

377  $m\mu$

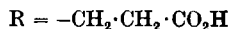
3.63

353  $m\mu$

3.47

383  $m\mu$

3.68

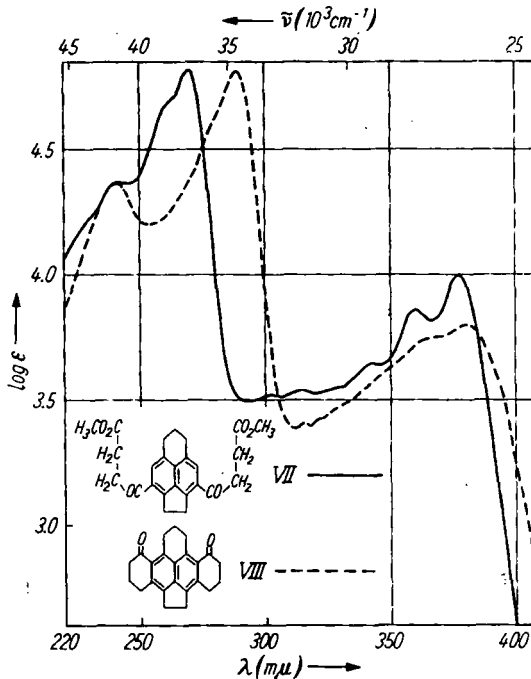


Diese spektralen Unterschiede können in Übereinstimmung mit den Ausbeuten an XI und XIII bei der Acylierung des Aceperinaphthans (das Verhältnis beträgt etwa 10:1) nur so gedeutet werden, daß die Methylengruppe des partiell aromatischen Sechsrings sterisch hindernd auf die *ortho*-ständige Carbonylgruppe wirkt.

2. Die Ringketone XII und XIV absorbieren 16–24  $\mu$  längerwellig als die Ketosäuren mit entsprechender Stellung der Carbonylgruppen am Aceperinaphthan (XIII und XI), was vor allem auf einen weiteren Alkylsubstituenten am Aceperinaphthan zurückzuführen ist.

3. Beim Übergang von der Ketosäure zum Ringketon nimmt die Intensität der Absorptionsbande ab, wenn von einer Ketosäure mit ungehinderter Carbonylgruppe ausgegangen wird (XI  $\rightarrow$  XII), im umgekehrten Falle (XIII  $\rightarrow$  XIV) aber zu.

Die Spektren des Dimethylesters des Di-acylierungs-Produktes und des zweifachen Ringketons (s. Abbild. 1) sind zwar von ganz anderem Typ als diejenigen der Mono-carbonyl-Verbindungen (sie haben mehr Ähnlichkeit

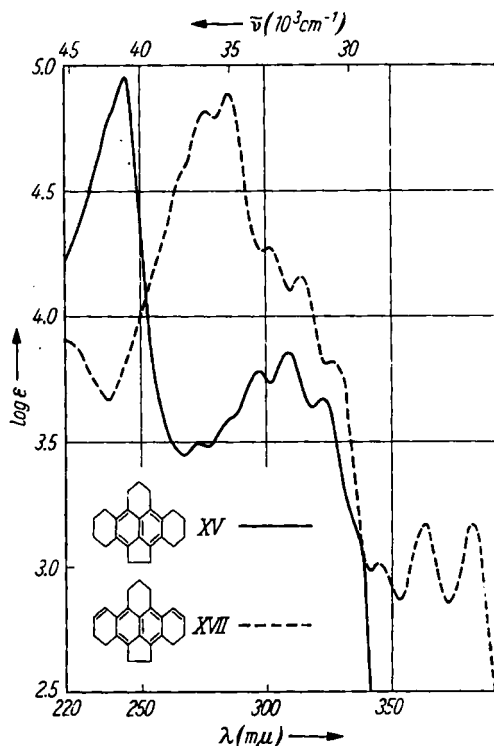


Abbild. 1. UV-Spektren von VII und VIII (Lösungsmittel: Äthanol)

mit den Spektren von Anthracen-Derivaten als mit denjenigen von Naphthalin-Derivaten), die bei den Mono-carbonyl-Verbindungen beobachteten Effekte sollten sich aber gleichartig auswirken, da das chromophore System des Naphthalins ungehindert ist<sup>5)</sup>. Der Vergleich der Spektren der beiden Di-carbonyl-Verbindungen VII und VIII miteinander ergibt nun nur einen ge-

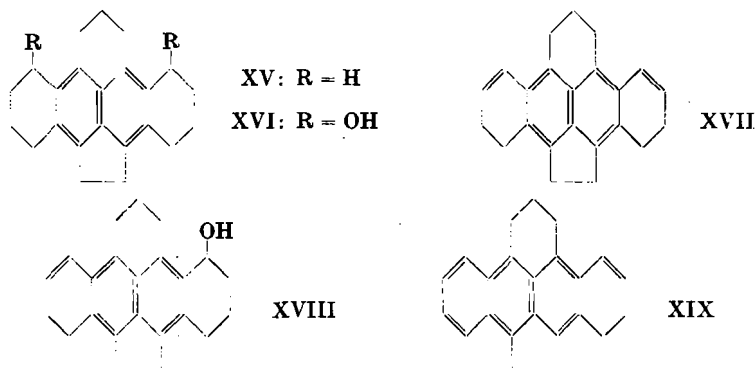
<sup>5)</sup> Im Gegensatz zum Oktamethyl-naphthalin, dessen langwellige Absorptionsbande weitgehend strukturlos ist (B. J. Abadir, J. W. Cook u. D. T. Gibson, J. chem. Soc. [London] 1953, 8), zeigen die Spektren der gleichfalls oktasubstituierten Naphthaline Oktahydro-1.2; 5.6-dibenz-aceperinaphthan (XV, Abbild. 2) und seine 1.4''-Dihydroxy-Verbindung (XVI) ausgesprochene Struktur und entsprechende Einzelbanden wie Ace-naphthen, Aceperinaphthan und ihre Alkylsubstitutionsprodukte (s. folgende Arbeit).

ringen bathochromen Effekt (3–6  $\mu$ ) beim Übergang von der Di-succinoyl-Verbindung zum zweifachen Ringketon und einen ausgeprägten hypochromen Effekt ( $-0.20$ ). Da letzterer kennzeichnend ist für eine sterische Hinderung der Carbonylgruppen im zweifachen Ringketon, bedeutet der geringe bathochrome Effekt, daß der Einfluß der Stellung der Carbonylgruppen und der Einfluß der zusätzlichen Alkylsubstitutionen sich weitgehend kompensiert haben. Mit diesem Verhalten läßt sich aber nur die Konstitution des Verbindungspaares VII und VIII vereinbaren. Die Entstehung der Di-succinoyl-Verbindung VII ist auch im Hinblick auf das Mengenverhältnis der gebildeten Monosuccinoyl-Verbindungen (s. o.) am wahrscheinlichsten. -- Bei den Dicarboxyl-Verbindungen IX und X sollte sich beim Ringschluß der Einfluß auf die Intensität kompensieren (beide Verbindungen enthalten 2 „gleichartige“ Carbonylgruppen), der Substitutionseffekt sollte aber sehr deutlich sein. Bei einer 1.6-Di-succinoyl-Verbindung wäre beim Übergang zum zweifachen Ringketon sogar ein hyperchromer Effekt bei einem stark ausgeprägten bathochromen Effekt zu erwarten, da Aufhebung der sterischen Hinderung beider Carbonylgruppen und Substitutionseffekt sich addieren.



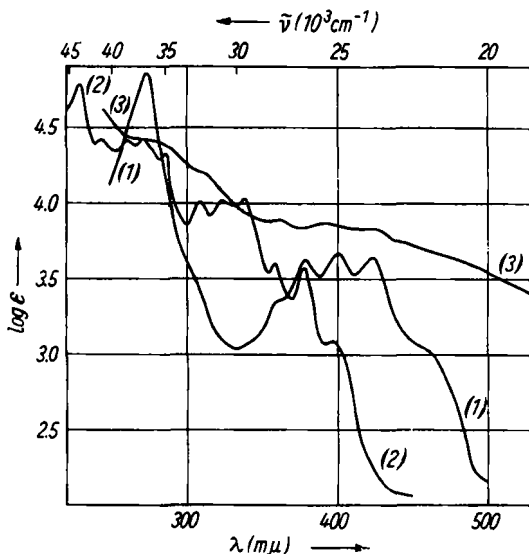
Abbild. 2. UV-Spektren von XV und XVII (Lösungsmittel: Äthanol)

Die Reduktion des zweifachen Ringketones VIII nach Huang-Minlon führt zum Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XV; UV-Spektrum s. Abbild. 2), die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum



1'.4'' - Dihydroxy - oktahydro - 1.2 ; 5.6 - dibenz - aceperinaphthan (XVI). Bei der Chromatographie der Mutterlaugen dieses Dioles an Aluminiumoxyd wurden außerdem noch die Wasserabspaltungsprodukte Tetrahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XVII; UV-Spektrum s. Abbild. 2) und 1'-Hydroxy-hexahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XVIII; dieses konnte nur durch das UV-Spektrum, das demjenigen des chromophorgleichen 3'.4'-Dihydro-*lin.*-1.2-benz-aceperinaphthans<sup>3)</sup> entspricht, charakterisiert werden) erhalten.

Aus dem Tetrahydro-Derivat XVII ließ sich nach dem Behandeln mit Platin-Kohle in siedendem  $\alpha$ -Methyl-naphthalin ein Kristallinat vom Schmp. 232° mit einem UV-Spektrum vom Typ linear anellierter Kohlenwasserstoffe (s. Abbild. 3), aus dem Oktahydro-Derivat XV durch Erhitzen mit Platin-



Abbild. 3. (1) Dehydrierungsprodukt der Tetrahydro-Verbindung XVII: Dihydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (z. B. XIX) (Chloroform); (2) Dehydrierungsprodukt der Oktahydro-Verbindung XV: 4.10-Ace-1.9;2.3-dibenz-anthren (VI) (Äthanol); (3) Rotes amorphes Produkt der Dehydrierung von XV (Chloroform)

Kohle auf 265° ein Kristallinat vom Schmp. 228° mit einem UV-Spektrum vom Typ angular anellierter Kohlenwasserstoffe erhalten (s. Abbild. 3). Beide Verbindungen, von denen zur Bestimmung der Zusammensetzung nicht genügend reines Material vorlag, wurden aus den rohen Dehydrierungsprodukten durch Chromatographie an Aluminiumoxyd abgetrennt; sie erwiesen sich als empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und gingen beim Versuch sie un-  
zukristallisieren z. Tl. in rote amorphe Produkte über. Wahrscheinlich gleichartige rote Produkte mit UV-Spektren ohne ausgeprägte Bandenstruktur (s. Abbild. 3) wurden bei beiden Dehydrierungen als Hauptprodukte isoliert.

Da es sich bei dem aus dem Tetrahydro-Derivat XVII erhaltenen Dehydrierungsprodukt vom linearen Typ weder um einen Kohlenwasserstoff mit einem Anthracen-System noch um einen solchen mit einem Tetracen-System (*lin.*-1.2;5.6-Dibenz-aceperinaphthan (V)) handeln kann – denn die Banden seines UV-Spektrums, insbesondere die längstwellige Bande der *p*-Bandengruppe (424  $\mu$ ), liegen zu langwellig für ein entsprechendes Anthracen-Derivat (Tetrahydro-*lin.*-steranthren: 408  $\mu$ .<sup>4</sup>) und zu kurzweilig für ein Tetracen-Derivat (Tetracen 471  $\mu$ .<sup>6</sup>) –, dürfte diese Verbindung sehr wahrscheinlich ein Dihydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (z.B. XIX) sein.

Das aus dem Oktahydro-Derivat XV erhaltene Dehydrierungsprodukt vom angularen Typ läßt sich auf Grund seines UV-Spektrums als 4.10-Ace-1.9;2.3-dibenz-anthren (VI) identifizieren, denn sein UV-Spektrum ist unter Berücksichtigung der zusätzlichen Alkylsubstitution sowohl in Bezug auf die Lage als auch auf die Intensität der verschiedenen Bandengruppen vom gleichen Typ wie dasjenige des entsprechenden Grundkohlenwasserstoffs 1.9;2.3-Dibenz-anthren<sup>7</sup>), und ebenso wie dieses ist es sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff<sup>7</sup>).

Wenn aus Substanzmangel auch keine weiteren Dehydrierungsversuche angestellt werden konnten, so geht aus den durchgeführten Untersuchungen doch eindeutig hervor, daß bei zweiseitig anellierten Perinaphthanen ebenso wie bei einseitig anellierten Perinaphthanen bei hoher Dehydrierungstemperatur die Bildung der angularen Form bevorzugt ist.

Hrn. Prof. Dr. A. Butenandt danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit herzlich. Fr. G. Schild haben wir für die Aufnahme der UV-Spektren, Fr. I. Köhler für die Aufnahme der IR-Spektren zu danken. Dem Verband der chemischen Industrie hat der eine von uns (H. D.) für eine Forschungsbeihilfe zu danken.

#### Beschreibung der Versuche

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, die IR-Spektren mit dem selbstregistrierenden IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Die Mikroanalysen wurden von Dr. A. Schoeller, Kronach (Oberfranken), durchgeführt. Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert.

3.4-Aceperinaphthan- $[\gamma, \gamma'$ -bis-( $\gamma$ -oxo-buttersäure)]-(2.5)-dimethylester (VII): Von dem Säure-Gemisch, das bei der Umsetzung von 3 g 3.4-Aceperinaphthan

<sup>4</sup>) E. Clar, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1952.    <sup>7</sup>) E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 611 [1943].

mit 4 g Bernsteinsäure-anhydrid (Mol.-Verhältnis ca. 1:2.5) in Nitrobenzol-Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstand<sup>3</sup>), wurde 1 g mit Methanol-Schwefelsäure verestert. Bei der Chromatographie des Estergemisches (920 mg) in Benzin-Lösung an Aluminiumoxyd wurde nach Elution der Methyl ester der  $\gamma$ -Oxo- $\gamma$ -[3.4-aceperinaphthyl]-buttersäuren (XI und XIII) mit Benzin, Benzin-Benzol-(3:1) und -(1:1) in den letzten Benzin-Benzol-(1:1)-Anteilen eine kristallisierte Fraktion gewonnen, die nach mehrfachem Umlösen aus Benzol-Benzin (einmal Behandlung mit Tierkohle) einige mg des Dimethylesters VII in drusenartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 130° nach Sintern bei 124–125° ergab (wahrscheinlich enthält das Präparat noch etwas einer Mono-succinoyl-Verbindung).

$C_{25}H_{26}O_6$  (422.6) Ber. C 71.08 H 6.20 Gef. C 71.93 H 6.32

UV-Spektrum (in Äthanol, s. Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 242 und 270 m $\mu$  (4.37 bzw. 4.82); 343, 360 und 378 m $\mu$  (3.64, 3.86 bzw. 4.00).

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\lambda_{\nu}(CO_2K)$  5.80  $\mu$ ,  $\lambda_{\nu}(CO)$  5.98  $\mu$ ;  $\lambda_{\gamma}$  11.83  $\mu$  (schwach; pentasubstituierter Typ).

In einem anderen Ansatz von 5 g Aceperinaphthan und 10 g Bernsteinsäure-anhydrid (Mol.-Verhältnis ca. 1:4) wurden bei der Chromatographie des Gemisches der Methyl ester der Succinoylierungsprodukte aus den späteren Benzin-Benzol-Eluaten nach Umkristallisieren aus Benzol-Benzin 230 mg des Dimethylesters VII vom Schmp. 128–130° erhalten (2.1% d. Th.).

3.4-Aceperinaphthan-[ $\gamma$ , $\gamma'$ -dibuttersäure]-(2.5): 230 mg Dimethylester VII wurden in einer Lösung von 450 mg Kaliumhydroxyd in 3 ccm Diäthylenglykol zur Verseifung 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 0.5 ccm Hydrazinhydrat versetzt, dann 30 Min. auf ca. 140°, 30 Min. auf ca. 180° und schließlich nach Abdestillieren von Wasser und überschüssigem Hydrazinhydrat noch 3 Stdn. auf ca. 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die mit Wasser verdünnte Reaktionsmischung zur Entfernung von Neutralanteilen mit Benzol ausgeschüttelt. Die alkalische wäßrige Phase lieferte beim Ansäuern einen Niederschlag (181 mg), der nach Umlösen aus Xylol die 3.4-Aceperinaphthan-[ $\gamma$ , $\gamma'$ -dibuttersäure]-(2.5) vom Schmp. 184–186° (Sintern bei 176°) ergab; Ausb. 120 mg (80% d. Th.).

$C_{23}H_{26}O_4$  (366.4) Ber. C 75.38 H 7.15 Gef. C 75.81 H 6.74

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 240 m $\mu$  (4.90); (288) und 298 m $\mu$  (3.81 bzw. 3.86); 317.5 und 333 m $\mu$  (3.61 bzw. 3.57).

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\lambda_{\nu}(CO_2H)$  5.92  $\mu$ ;  $\lambda_{\gamma}$  11.42  $\mu$  (schwach; pentasubstituierter Typ).

1'.4''.Dioxo-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (VIII): a) 102 mg 3.4-Aceperinaphthan-[ $\gamma$ , $\gamma'$ -dibuttersäure]-(2.5) wurden in 8 ccm thiophenfreiem Benzol durch Zusatz von 600 mg Phosphorpentachlorid und lstdg. Stehenlassen in das Di-säurechlorid übergeführt. Nach Kühlung der Lösung in Eiswasser wurden 1.2 ccm Zinntetrachlorid, in 2 ccm Benzol gelöst, hinzugefügt. Nach 1 Stde. bei 0° und 1/2 Stde. bei ca. 20° wurde mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolauszug wurde mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Als Rückstand der getrockneten Benzol-Lösung verblieben 45 mg eines Kristallisates, das, aus Benzol umgelöst, das Dioxo-oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan VIII vom Schmp. 228° ergab.

b) 3.73 g eines Rohproduktes von  $\gamma$ -[3.4-Aceperinaphthyl-(2)]-buttersäure<sup>3</sup>) wurden nach Überführung mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid durch Zinntetrachlorid cyclisiert. Die Neutralfraktion wurde in Benzin-Benzol-(3:1)-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Benzin-Benzol-(3:1)-Eluat lieferte (nach Umlösen aus Benzol-Benzin) 2.1 g 1'-Oxo-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-1.2-benz-aceperinaphthan (XII). Die anschließende Elution mit Benzin-Benzol-(1:1) ergab als Rückstand 415 mg eines Kristallisates, das nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol reines 1'.4''-Dioxo-okta-



hydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (VIII) in hellgelben Kristallen vom Schmp. 228–230° lieferte.

$C_{23}H_{22}O_2$  (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.58 H 6.72

UV-Spektrum (in Äthanol; s. Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 241 und 289  $m\mu$  (4.36 bzw. 4.81); (365) und 381  $m\mu$  (3.74 bzw. 3.80).

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\lambda_{\nu(CO)}$  6.03  $\mu$ ; im Gebiet der  $\gamma$ -Schwingungen oberhalb von 11  $\mu$  tritt nur eine schwache Bande bei 11.44  $\mu$  auf, die aber eine geringere Intensität hat als die Banden dieses Bereiches in den IR-Spektren der Di-buttersäuren.

1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4'' - Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XV): 328 mg 1'.4''-Dioxo-oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (VIII), 600 mg Kaliumhydroxyd, 6 ccm Diäthylenglykol und 0.6 ccm Hydrazinhydrat wurden auf 150° erhitzt. Da nach 1 Stde. das Diketon noch nicht in Lösung gegangen war, wurde die erkaltete Reaktionslösung mit weiteren 40 ccm Diäthylenglykol, 6 g Kaliumhydroxyd und 4 ccm Hydrazinhydrat versetzt, dann jeweils 1 Stde. auf 150° und auf 180° und schließlich 3 Stdn. auf 250–260° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der neutral gewaschenen und getrockneten Benzol-Lösung (1.9 g!) wurde in Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Rückstände der Benzin- und Benzin-Benzol-(3:1)-Eluate (1.3 g!) lieferten beim Verreiben mit Benzin 160 mg Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan vom Schmp. 208–209°, und die Mutterlauge ergab nach Abdestillieren eines dünnflüssigen Ölesi. Hochvak. bis 150° und nochmaliger Chromatographie des Destillationsrückstandes weitere 20 mg des Kohlenwasserstoffs (Gesamt-ausb. 180 mg = 53% d. Th.). Das reinste Präparat kristallisierte nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Benzin in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 210–211°.

$C_{23}H_{26}$  (302.4) Ber. C 91.33 H 8.67 Gef. C 91.56 H 8.63

UV-Spektrum (in Äthanol; Abbild. 2):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 244  $m\mu$  (4.95); 273  $m\mu$  (3.50); 297, 309 und 323  $m\mu$  (3.78, 3.86 bzw. 3.67); geringe Inflexion bei 336  $m\mu$  (ca. 3.15).

IR-Spektrum (fest in KBr): oberhalb von 11  $\mu$  nur Banden sehr schwacher Intensität.

1'.4''-Dihydroxy-1'.2'.3'.4'.1''.2''.3''.4''-oktahydro-(XVI), 1'-Hydroxy-1'.2'.3'.4'.1''.2''-hexahydro-(XVIII) und 3'.4'.1''.2''-Tetrahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XVII): 502 mg fein pulverisiertes Diketon VIII wurden im Verlaufe von 12 Stdn. in eine Suspension von 400 mg  $LiAlH_4$  in 50 ccm siedendem absol. Äther unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß extrahiert; dann wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die neutral gewaschene und getrocknete Äther-Benzol-Lösung lieferte als Rückstand 494 mg eines Kristallises, das sich nur unter großen Verlusten umkristallisieren ließ, wobei die Mutterlauge sich schnell dunkel färbten. Nach Umlösen aus Benzol und mehrfachem Umlösen aus Chloroform wurden schließlich 25 mg des reinen Diols XVI vom Schmp. 195° (Plättchen) erhalten.

$C_{23}H_{26}O_2$  (344.4) Ber. C 82.59 H 7.84 Gef. C 82.28 H 7.96

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 245  $m\mu$  (5.01); 267 und 276.5  $m\mu$  (3.58 bzw. 3.62); 299, 312 und 325  $m\mu$  (3.76, 3.86 bzw. 3.71); 337  $m\mu$  (3.43).

IR-Spektrum (fest in KBr):  $\lambda_{\nu(OH)}$  3.07  $\mu$ ; oberhalb von 11  $\mu$  nur Banden sehr schwacher Intensität.

Der getrocknete Rückstand der vereinigten Kristallisationsmutterlauge (ca. 450 mg) wurde in Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert; eluiert wurde mit Benzin, Benzin-Benzol-Gemischen, Benzol und Aceton. Das Benzin-Eluat und die ersten Anteile des Benzin-Benzol-(3:1)-Eluates lieferten als Rückstand 73 mg eines Kristallises, das nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform/Aceton (einmal mit Tierkohle behandelt) Tetrahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XVII) vom Schmp. 198° (feine, schwach gelbe Nadeln) lieferte.

$C_{23}H_{22}$  (298.4) Ber. C 92.57 H 7.43 Gef. C 91.65, 91.63 H 7.58, 7.43

UV-Spektrum (in Äthanol; s. Abbild. 2):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 276 und 285  $m\mu$  (4.82 bzw. 4.89); 302, 315 und 327  $m\mu$  (4.27, 4.16 bzw. 3.82); 345, 364 und 382  $m\mu$  (3.01, 3.17 bzw. 3.17).

IR-Spektrum (fest in KBr): intensive Bande bei 13.51  $\mu$ .

Die Rückstände der Benzin-Benzol-(1:1)-Eluate kristallisierten auch, doch konnte daraus keine vollkommen reine, einheitliche Verbindung erhalten werden. Ein vollkommen durchkristallisierter Rückstand einer dieser Fraktionen muß auf Grund seines UV-Spektrums weitgehend aus dem 1'-Hydroxy-hexahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (XVIII) bestanden haben.

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) 245  $m\mu$  (4.58)\*); 257.5, 266 und 275  $m\mu$  (4.60, 4.63 bzw. 4.55); 300, 312 und 325  $m\mu$  (3.96, 4.05 bzw. 3.94); 345 und 364  $m\mu$  (3.80 bzw. 3.76).

\*) Bande sehr wahrscheinlich von etwas Diol XVI herrührend.

Dehydrierung des Tetrahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthans (XVII): Die kristallisierten, vereinigten Rückstände der bei der Chromatographie des Diols XVI erhaltenen Fraktionen (ca. 400 mg; vor allem Tetrahydro-Verbindung XVII) wurden in 5 ccm  $\alpha$ -Methyl-naphthalin mit 100 mg 22-proz. Platin-Kohle-Katalysator 40 Min. zum Sieden erhitzt; dann wurde das Methyl-naphthalin durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Kolbenrückstand wurde mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten benzolischen Lösung wurde in Benzin gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzin wurden zuerst ein öliges Produkt, dann 35 mg eines gelben Kristallisates, beim Eluieren mit Benzin-Benzol-(3:1) hellrote kristalline Produkte (Gemische) und beim weiteren Eluieren mit Benzin-Benzol-(1:1) und mit Benzol dunkelrote amorphe Produkte mit einem UV-Absorptionsspektrum ohne ausgeprägte Bandenstruktur (ähnlich Kurve 3 in Abbild. 3; s. u.) erhalten.

Die 35 mg Kristallisat ergaben beim Umlösen aus Benzin gelbe Nadeln vom Schmp. 230–232°; beim nochmaligen Umkristallisieren wurde ein rötliches Produkt mit uncinheitlicher Kristallform vom Schmp. 220° erhalten (eine Analyse wurde von diesem Präparat daher nicht gemacht).

UV-Spektrum (in Chloroform; s. Abbild. 3, Kurve 1):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) 273  $m\mu$  (4.86); (358), 379, 401, 424 und (458)  $m\mu$  (3.34, 3.63, 3.67, 3.64 bzw. 3.04).

Auf Grund des UV-Spektrums muß es sich bei dieser Verbindung um ein Dihydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthan (z. B. XIX) handeln.

Dehydrierung des Oktahydro-1.2;5.6-dibenz-aceperinaphthans (XV): 138 mg Oktahydro-Verbindung XV (Schmp. 208–210°) wurden unter Stickstoff mit 96 mg 22-proz. Platin-Kohle-Katalysator 30 Min. auf 265° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Benzol gelöst. Diese Lösung wurde durch eine kurze Säule von Aluminiumoxyd filtriert, wobei mit Benzol nachgewaschen wurde. Der getrocknete Rückstand des Filtrates wurde in Benzin gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die erste Fraktion des Benzin-Benzol-(3:1)-Eluates lieferte 10 mg eines hellgelben Kristallisates, die weiteren Fraktionen und vor allem die Benzin-Benzol-(1:1)- und die Benzol-Fraktion rote Produkte (UV-Spektrum s. Kurve 3 der Abbild. 3), aus denen durch Umlösen keine einheitliche Verbindung erhalten werden konnte.

Die 10 mg Kristallisat, bei dem es sich auf Grund seines UV-Spektrums um 4.10-Ace-1.9;2.3-dibenz-anthren (VI) handeln muß, ließ sich aus Cyclohexan umkristallisieren: Schmp. 228° (ab 220° Rotfärbung).

UV-Spektrum (in Äthanol; s. Abbild. 3, Kurve 2):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) 229  $m\mu$  (4.78); 243, 260, 272 und 286  $m\mu$  (4.42, 4.42, 4.41 bzw. 4.33); 308, 323 und 339  $m\mu$  (4.01, 4.02 bzw. 4.03); 359, 378 und 397  $m\mu$  (3.60, 3.57 bzw. 3.09).

IR-Spektrum (fest in KBr): intensive  $\gamma$ -Schwingungen bei 13.40 und 13.61  $\mu$ .