

EMIL BUCHTA und HANS KRÄTZER

Polycyclische Verbindungen, X¹⁾**5-Methyl-naphtho-[2'.1':1.2]-fluoren²⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 26. Januar 1962)

Das aus 2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren und Äthylvinyl-keton erhaltene Addukt VI wird in einer dreistufigen Reaktionsfolge in das 5-Methyl-naphtho-[2'.1':1.2]-fluoren übergeführt.

Die von O. DIELS, W. GÄDKE und P. KÖRDING³⁾ vor 35 Jahren eingeführte Methode der Selen-Dehydrierung hat bei der Konstitutionsermittlung von Steroiden wertvolle Dienste geleistet. Im Falle der Cholsäure wird — wie L. RUZICKA, G. THOMANN, E. BRANDENBERGER, M. FURTER und M. W. GOLDBERG⁴⁾ fanden — das 3'-Methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren von Chrysen, Picen und einem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 274—275° begleitet, der später von W. E. BACHMANN, J. W. COOK, C. L. HEWETT und J. IBALL⁵⁾ durch Synthese als 5-Methyl-naphtho-[2'.1':1.2]-fluoren (VIII) erkannt wurde. Spektroskopische Untersuchungen von J. W. COOK, C. L. HEWETT, A. DANSI, J. IBALL, W. V. MAYNEORD und E. ROE⁶⁾ am Naphtho-[2'.1':1.2]-fluoren hatten schon vorher auf ein Methylderivat des letztgenannten Kohlenwasserstoffs hingewiesen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine neue Synthese von VIII, das wir zum Vergleich mit einem Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung (C₂₂H₁₆) und ähnlichem Schmp. (270—293°) benötigten, und der durch Zinkstaubdestillation von 6-Oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5) entstand. Wir gingen vom 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren⁷⁾ aus, das mit Bernsteinsäure-diäthylester zur β -Carbäthoxy- β -[3.4-dihydro-phenanthryl-(1)]-propionsäure (I) kondensiert wurde.

W. S. JOHNSON und J. W. PETERSEN⁸⁾ benutzten hierfür Kalium-tert.-butylat. Trotz mehrmaliger Versuche und genauer Befolgung der Vorschrift konnten wir I nicht in farblosen Kristallen vom Schmp. 148—149° erhalten. Vielmehr ergab sich stets ein dunkelbraunes, viskoses Öl, das nach geraumer Zeit fest wurde, jedoch einen wesentlich tieferen Schmp. (etwa 121°) zeigte. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der leichten Lactonbildung der

¹⁾ IX. Mittel.: E. BUCHTA und K. MEYER, Chem. Ber. 95, 213 [1962].

²⁾ Teil der Diplomarb. H. KRÄTZER, Univ. Erlangen 1961.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 459, 1 [1927].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 16, 216, 812 [1933]; 17, 200 [1934].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1936, 54.

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1935, 1319.

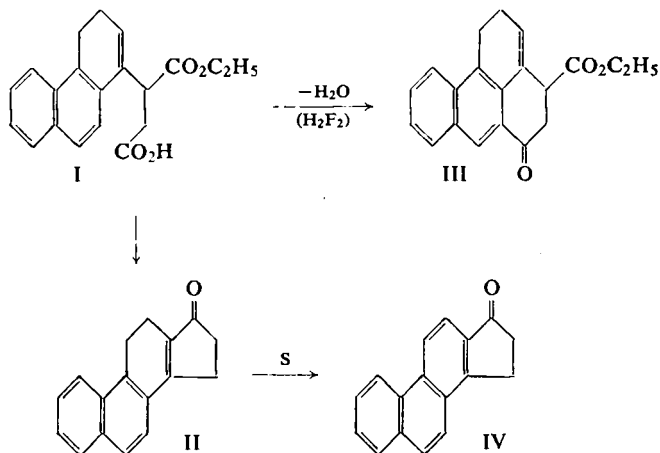
⁷⁾ Dargestellt aus γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure durch Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure (Ausb. 95% d. Th.); s. Versuchsteil.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 67, 1366 [1945].

Estercarbonsäure. Wir kamen jedoch zum Ziel, als wir die Angaben der amerikanischen Autoren etwas abänderten. Durch vorsichtiges Ansäuern des eisgekühlten Kondensationsproduktes mit verd. Salzsäure und anschließendes rasches Auswaschen der Säurespuren mittels gesätt. Natriumchloridlösung schalteten wir die Lactonbildung weitgehend aus.

Die Cyclisierung von I zum 3'-Oxo-3.4-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II) führten wir nach JOHNSON und PETERSEN⁸⁾ durch.

Einen Teil der Estercarbonsäure I behandelten wir mit wasserfreier Flußsäure. Wie W. S. JOHNSON, H. C. E. JOHNSON und J. W. PETERSEN⁹⁾ zeigten, schließen analoge Verbindungen mit wasserfreier Flußsäure bevorzugt den Sechsering. Wir erhielten den 4.5-Benzo-2.3-dihydro-perinaphthanon-(7)-carbonsäure-(9)-äthylester (III), der durch Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure zur Carbonsäure verseift wurde.



Die Dehydrierung von II zum 3'-Oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (IV) wurde von H. DANNENBERG¹⁰⁾ durch Erhitzen mit 22-proz. Pt/Kohle herbeigeführt. Wir konnten diesen Versuch nicht reproduzieren und dehydrierten deshalb mit Schwefel, wie von M. F. ANSELL und D. H. HEY¹¹⁾ für das 1'-Oxo-3.4-dihydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren beschrieben. Die Überführung von IV in das 2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (V) geschah in der üblichen Weise mit Ameisensäure-äthylester in recht guten Ausbeuten. Das anfallende Rohprodukt war so rein, daß es ohne weiteres für die nächste Reaktionsstufe verwendet werden konnte.

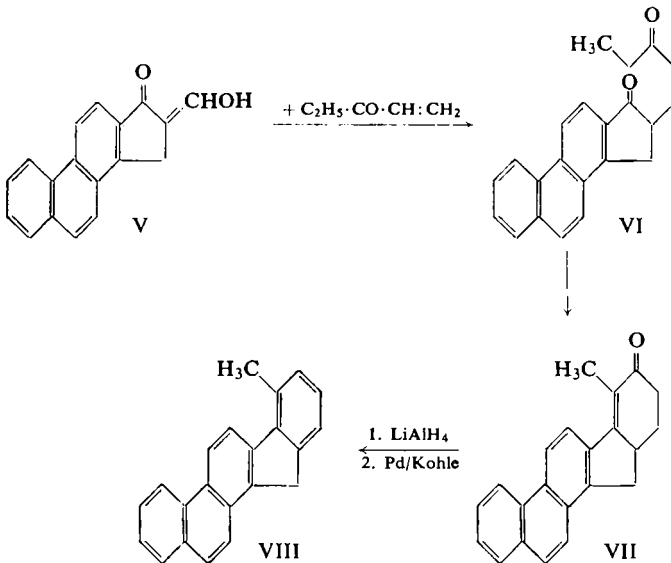
Durch eine Michael-Addition wurde aus V und Äthyl-vinyl-keton mit Triäthylamin als Katalysator unter Verlust der Formylgruppe das 3'-Oxo-2'-[3-oxo-pentyl]-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VI) erhalten, das in Dioxan mit 5-proz. wäßriger Kalilauge zum 5-Methyl-6-oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8a-tetrahydro-fluoren (VII) cyclisiert wurde. Durch Lithiumalanat-Reduktion in absol. Tetrahydrofuran entstand der entsprechende sek. Alkohol, der im Rohzustand mit 30-proz. Pd/Kohle bei 300° unter

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 1360 [1945].

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **568**, 100 [1950].

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 2880.

gleichzeitiger Wasserabspaltung zum 5-Methyl-naphtho-[2'.1':1.2]-fluoren (VIII) dehydriert wurde.



Nach Abschluß unserer Versuche (Anfang März 1961) erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von D. NASIPURI und D. N. ROY¹²⁾, in der u. a. die Umsetzung des 3'-Oxo-2'-carbomethoxy-1.2-cyclopenteno-phenanthrens mit 1-Chlor-pentan-3-on und der Ringschluß zu VII mit einem Gemisch aus Eisessig, konz. Salzsäure und Wasser beschrieben wird. Die Überführung in den Kohlenwasserstoff VIII erfolgte wie hier beschrieben.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T HOFF-STIFTUNG danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren: 15 g fein gepulverte γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure werden in einer verschraubbaren 500-ccm-Weithals-Polyäthylflasche mit etwa 120 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt. Es bildet sich augenblicklich eine dunkelgrüne Lösung, welche bei leicht aufgesetztem Verschuß etwa 40 Stdn. bei Raumtemperatur im Abzug stehen bleibt. Nach dieser Zeit wird die überschüss. Flußsäure durch Luft abgeblasen (das Ende des Polyäthylenschlauches, welcher zum Abblasen verwendet wird, befindet sich stets 5 cm über der Lösung). Zum Schluß stellt man das Reaktionsgefäß noch in 40–50° warmes Wasser und leitet nochmals Luft ein, bis die Lösung eingedunstet ist. Es hinterbleibt ein gelbliches, bröckeliges Produkt. Spure: zurückgebliebener Flußsäure neutralisiert man vorsichtig mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung, dabei die Substanzbrocken sorgfältig zerdrückend. Sodann wird in Benzol aufgenommen und die abgetrennte alkalische Lösung noch 2 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Zur Entfernung nicht cyclisierter Ausgangssäure werden die vereinigten Benzol-Lösungen 2 mal mit gesätt. Natriumcarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt. Ab-

¹²⁾ J. chem. Soc. [London] 1961, 3361 (eingegangen am 27. Januar 1961, erschienen im August 1961).

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

schließend werden die benzolischen Auszüge mit gesätt. Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols hinterbleibt eine bräunliche Kristallmasse. Es wird 3 mal aus Methanol und 1 mal aus Ligroin umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. $94.5-96.5^\circ$ ¹³⁾; Ausb. 13 g (95% d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ (196.2) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.76 H 6.36

β -Carbäthoxy- β -(3,4-dihydro-phenanthryl-(1))-propionsäure (I): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Schlifführer und Rückflußkühler werden 7.74 g Kalium in 144 ccm absol. tert.-Butanol gelöst. In diese milchig trübe Lösung werden 23.5 g obigen Ketons spatelweise eingetragen und anschließend 39.3 g trockener *Bernsteinsäure-diäthylester* hinzugefügt. Die nunmehr dunkelgrüne Lösung wird in der mit Stickstoff gefüllten Apparatur 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur etwa 125°). Sodann wird außen mit Eiswasser gekühlt und unter heftigem Rühren mit verd. Salzsäure (25 ccm konz. Salzsäure + 125 ccm Wasser) gerade bis zur sauren Reaktion versetzt. Im Scheidetrichter wird die wäßrige, saure Schicht unter Zugabe von etwas Äther abgetrennt. Die mit gesätt. Natriumchloridlösung säurefrei gewaschene organische Phase scheidet nach kurzer Zeit einen hellen, kristallinen Bodensatz aus. Man saugt davon ab und engt das dunkelbraune Filtrat auf dem Wasserbad i. Vak. ein, aus dem sich nunmehr die Hauptmenge der *Ester-carbonsäure I* ausscheidet. Das Rohprodukt wird 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. $146.5-148^\circ$ (Lit.⁸⁾: $148-149^\circ$). Ausb. 31.5 g (81.2% d. Th.).

4,5-Benzo-2,3-dihydro-perinaphthanon-(7)-carbonsäure-(9)-äthylester (III): 2 g *Ester-carbonsäure I* werden in einem Polyäthylengefäß mit 20 ccm wasserfreier Flußsäure unter zeitweiligem Umschütteln etwa 48 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wird die überschüss. Flußsäure abgelenkt und der Rückstand mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, wobei man die bröckelige Substanz sorgfältig zerreibt. Man nimmt in Äther auf und extrahiert die wäßrig-alkalische Phase noch 2 mal mit Äther. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt (Entfernung nicht umgesetzter *Ester-carbonsäure*), mit gesätt. Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers verbleibt ein gelbbraunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle ergibt farblose Kristalle vom Schmp. $106.5-107.5^\circ$; Ausb. 1.2 g (63.7% d. Th.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.92 H 6.22

4,5-Benzo-2,3-dihydro-perinaphthanon-(7)-carbonsäure-(9): 500 mg roher *Oxoester III* werden mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure 17 Stdn. im Ölbad ($130-140^\circ$) unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine rote Lösung, in welcher farblose Brocken schwimmen. Man schüttelt mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Chloroform, Dioxan, Äther und Benzol aus, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ab. Das verbliebene gelbbraune Öl erstarrt beim Anreiben mit wenig Methanol zu einem tiefgelben Kristallbrei. Für die Analyse wird 3 mal aus 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die hellgelbe krist. Substanz wird beim Erhitzen über 200° braun und schmilzt bei $227-230^\circ$ unter Gasentwicklung. Sie löst sich leicht in kalter Natriumcarbonatlösung und fällt beim Ansäuern derselben mit Essigsäure wieder aus. Ausb. 200 mg (52.2% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.98 H 4.64

3'-Oxo-1,2-cyclopenteno-phenanthren (IV): In einem 50-ccm-Rundkolben mit Schliffsteigrohr wird ein inniges Gemisch aus 2.82 g *II* und 384 mg Schwefel langsam auf $225-230^\circ$

¹³⁾ W. E. BACHMANN und A. L. WILDS, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2084 [1940], geben $94-96^\circ$ an.

(Ölbad) gebracht. Bei etwa 180° beginnt das hellgelbe Gemisch dunkelbraun zu werden und über 200° tritt langsam Verflüssigung unter starker H₂S-Entwicklung ein. Man führt durch das Steigrohr ein langes Holzstäbchen ein und kann damit das Reaktionsgemisch während der Dehydrierung öfters durchrühren. Die Gasentwicklung ist nach etwa 1 Stde. beendet. Die noch heiße, dünnflüssige, dunkelbraune Substanz gießt man sogleich in eine Sublimierbirne um und spült die Reste mit Chloroform nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohprodukt i. Hochvak. sublimiert. Bei 0.01 Torr und einer Ölbadtemperatur von 195 bis 205° sublimiert ein hellgelbes krist. Produkt. Es bildet, 2 mal aus wenig Eisessig umkristallisiert, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 198–201° (Lit.: 195–196° bzw. 196–197°¹⁴), 198°¹⁰). Ausb. 2.08 g (75.1% d. Th.).

C₁₇H₁₂O (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 87.72 H 5.33

2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (V): In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer, Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr bereitet man aus 1.53 g Natrium und 40 ccm absol. Methanol eine Methylatlösung (3facher Überschuß). Dazu läßt man 5.5 g trockenen *Ameisensäure-äthylester* tropfen und rührt die klare Lösung 15 Min. bei Raumtemperatur. Dann wird im Wasserbad auf etwa 68° erwärmt und langsam eine heiße Lösung von 5.07 g *IV* in 500 ccm absol. Toluol zugetropft. Nachdem sich alsbald eine hellbraune, schleimige Masse abscheidet, wird diese Suspension noch weitere 4 Stdn. im Wasserbad bei etwa 68° unter Stickstoff gerührt. Man zersetzt anschließend das noch verbliebene Methylat mit 10 ccm Wasser und säuert das Ganze mit verd. Schwefelsäure an. Dabei erfolgt eine Farbänderung der festen Komponente der Suspension von Hellbraun nach Hellorange. Das Rohprodukt wird abgesaugt und bei 80° getrocknet. Für die Analyse wird 3 mal aus Äthanol umkristallisiert; die hellbraunen Kristalle schmelzen unter Rotfärbung und Gasentwicklung bei 197–198°. In viel Methanol gelöst, zeigt V mit Eisen(III)-chlorid eine olivgrüne Färbung. Für die Weiterverarbeitung kann gut das Rohprodukt verwendet werden. Ausb. 5.2 g (91.5% d. Th.).

C₁₈H₁₂O₂ (260.3) Ber. C 83.06 H 4.65 Gef. C 82.86 H 4.70

3'-Oxo-2'-[3-oxo-pentyl]-1.2-cyclopenteno-phenanthren (VI): 2 g *V* werden in der Kälte in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst. Nach Zugabe von 2.5 g *Äthyl-vinyl-keton*, einer Spatelspitze Hydrochinon und 15 Tropfen Triäthylamin wird die dunkelbraune Lösung verschlossen und 3 Tage bei Raumtemperatur belassen. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes chromatographiert man die Lösung an einer basischen Aluminiumoxydsäule (Aluminiumoxyd nach WOELM; Aktivitätsstufe I). Die Säule wird mit Methanol nachgewaschen und zu den gesammelten Lösungen werden etwa 130 ccm Wasser gegeben. Die sich abscheidenden bräunlichen Flocken werden abgesaugt, bei 80° getrocknet und für die Analyse 3 mal aus Äthanol umkristallisiert; hellbraune Kristalle vom Schmp. 165–166°. Ausb. 1.93 g (79.7% d. Th.).

C₂₂H₂₀O₂ (316.4) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.29 H 6.38

5-Methyl-6-oxo-naphtho-[2.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren (VII): 1.17 g *VI* (1 mal aus Äthanol umkristallisiert) werden in 80 ccm Dioxan in der Wärme gelöst. Gibt man hierzu 50 ccm 5-proz. Kalilauge, so fallen sofort schwach braune Flocken aus, die bei 3¹/₂ stdg. Erhitzen im Wasserbad wieder teilweise in Lösung gehen. Nach dem Erhitzen stellt man das Reaktionsgemisch in ein Eisbad und vermehrt dadurch die Menge des ausgefallenen VII. Ausb. — nach dem Trocknen bei 80° — 800 mg (72.1% d. Th.). Dreimaliges Umkristallisieren aus Eisessig ergibt fast farblose Kristalle vom Schmp. 245–247° (Lit.¹²): 252°).

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.04 H 6.10

¹⁴) W. E. BACHMANN, M. C. KLOETZEL, R. A. GREGG und E. F. PRATT, J. Amer. chem. Soc. 59, 2207 [1937]; 65, 2314 [1943].

5-Methyl-naphtho-[2.1':1.2]-fluoren (VIII): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler läßt man einer Suspension von 3 g LiAlH_4 in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran eine Lösung von 1.13 g VII in 235 ccm absol. Tetrahydrofuran langsam zutropfen und rührt die braune Lösung auf dem Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Kühlung im Eisbad zersetzt man vorsichtig, tropfenweise mit 4–5 ccm Wasser. Nach Zugabe von verd. Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion trennt sich der Kolbeninhalt — sehr rasch nach Zusatz von etwas Äther — in eine wäßrige Phase und eine hellgelbe Tetrahydrofuran-Schicht. Die erstere wird mit einem Tetrahydrofuran/Äther-Gemisch nochmals ausgeschüttelt. Nach Vereinigung der organischen Phasen und Entfernung der Lösungsmittel verbleibt eine dunkelgelbe, klare, viskose Masse, die durch Anreiben undurchsichtig gelb wird. Man nimmt das Ganze in Benzol auf und zieht das Benzol i. Vak. wieder ab; der hellgelbe, feste, wenn auch leicht schmierige Rückstand dürfte den entsprechenden sek. Alkohol darstellen. Er wird in einem kleinen Spitzkölbchen mit 200 mg 30-proz. Pd/Kohle vermengt und die Luft im Kölbchen durch Stickstoff ersetzt. Man läßt den Kolben solange im Ölbad bei 150–180°, bis sich am unteren Teil des aufgesetzten Steigrohres keine Wassertröpfchen mehr kondensieren (30 Min.). Dann erhitzt man noch 1 Stde. im Salzbad auf 300°. Das erkaltete Produkt kocht man 3–4 mal mit je 40 ccm Benzol aus, filtriert von der Pd/Kohle ab und zieht das Lösungsmittel im Wasserbad ab. Der Rückstand wird in etwa 10 ccm absol. Benzol gelöst und an einer basischen Aluminiumoxyd-Säule (Woelm; Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Die nunmehr blaßgelbe Lösung wird vorsichtig eingedunstet und der feste Rückstand i. Hochvak. sublimiert (Ölbadtemperatur bis 270°; 0.01 Torr). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol erhält man farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 274.5–276° (Lit.: 274–275°⁴), 275–276°⁵), 274–275°¹²); Ausb. 500 mg (46.4% d. Th., bezogen auf VII).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.51 H 5.71