

ADOLF SIEGLITZ und WOLFRAM SCHIDLO \*)

## Über Abkömmlinge des 4.5-Methylen-phenanthrens

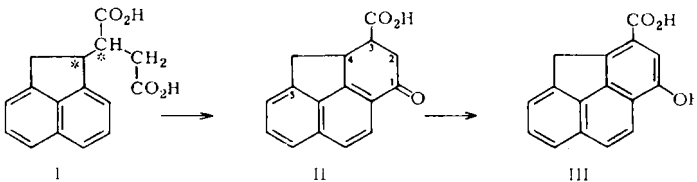
Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe  
der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. Oktober 1962)

Die Darstellung der diastereomeren Formen der Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäure und der 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3) wird beschrieben. Die letztgenannte Säure wird in 1- bzw. 3-substituierte Amino-, Hydroxy- und Carbonsäureabkömmlinge des 4.5-Methylen-phenanthrens übergeführt.

Vor kurzem wurde berichtet<sup>1)</sup>, daß ein Verfahren, 1-Hydroxy-naphthalin-carbonsäuren-(3) durch Behandeln entsprechender 1-Oxo-tetralin-carbonsäuren-(3) mit Luft in alkalischer Lösung darzustellen<sup>2)</sup>, sich in weitem Umfang zur Darstellung von Carbonsäureabkömmlingen des 3-Hydroxy-fluoranthens eignet.

Bei weiterer Bearbeitung wurde auch 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3) (II) in gleicher Weise in 1-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) (III) übergeführt.



Die Oxocarbonsäure II ist durch Ringschluß aus Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäure (I) zugänglich, die ihrerseits nach einem von J. BINAPFL<sup>3)</sup> gefundenen Verfahren aus Acenaphthen und Maleinsäure-anhydrid erhältlich ist.

Bei den von uns gewählten Bedingungen wurde dabei das zunächst entstehende Anhydrid der Säure I nicht isoliert, sondern die Säure I erhalten. Auf Grund des Vorhandenseins von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in den mit \* bezeichneten Stellen fällt I in zwei diastereomeren Formen an, so wie die ähnlich gebauten von K. ALDER und O. WOLFF<sup>4)</sup> beschriebenen diastereomeren Indanyl-(1)-bernsteinsäuren und Tetralyl-(1)-bernsteinsäuren. Die Trennung der beiden diastereomeren Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäuren (I), in deren Benennung als *cis*- und *trans*-Form, bezogen auf die gegenseitige Lage der Wasserstoffatome an den asymmetrischen

\*) Auszug aus der genehmigten Dissertat. „Über Abkömmlinge des 4.5-Methylen-phenanthrens“ Dipl.-Chem. WOLFRAM SCHIDLO, Technische Hochschule München 1962.

\*\*\*) in der Konstellation, die durch Ringschluß II liefern kann.

1) A. SIEGLITZ, H. TRÖSTER und P. BÖHME, Chem. Ber. **95**, 3013 [1962].

2) FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf. A. SIEGLITZ), Dtsch. Bundes-Pat. 1083276 v. 11. 9. 58-15. 6. 60.

3) Dtsch. Reichs-Pat. 607380 v. 13. 7. 33/6. 12. 34; Friedländer **21**, 333 [1937].

4) Liebigs Ann. Chem. **576**, 182, 200 [1952].

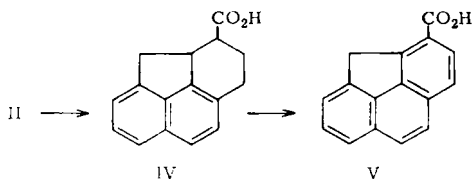
Zentren \* wir ALDER und WOLFF folgen, gelingt durch Kristallisation. Beide Säuren lassen sich zu Naphthalsäure oxydieren.

Der sterische Charakter der beiden diastereomeren Säuren I bleibt in ihren Derivaten erhalten. So lassen sich zwei Dimethylester und zwei Säureanhydride erhalten. Diese Säureanhydride ergeben beim Ringschluß zwei verschiedene Oxosäuren II vom Schmp. 222° und 239°. Da sich die Oxosäure vom Schmp. 222° nach einer früher<sup>1)</sup> beschriebenen Methode durch Lösen in Alkalien und Wiederansäuern in die Oxosäure vom Schmp. 239° umlagern läßt, ordnen wird der Säure vom Schmp. 222° die *cis*-Form und der Säure vom Schmp. 239° die stabile *trans*-Form zu. Damit sind auch die sterischen Verhältnisse der beiden Ausgangssäuren I festgelegt. Auch bei Veresterung der beiden Oxosäuren II bleibt der sterische Charakter erhalten.

Die bisher geschilderten Beobachtungen waren Ende 1958 abgeschlossen<sup>5)</sup>. Im April 1961 erschien eine Arbeit von R. H. MARTIN und G. VAN BINST, „Über 1.3-Dimethyl-4.5-methylen-phenanthren“<sup>6)</sup>. Darin wird ein Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäure-anhydrid vom Schmp. 145–146° und eine 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3) vom Schmp. 231–232° beschrieben, aus der die Autoren zwei diastereomere Methylester vom Schmp. 143–143.5° und 138–139° erhielten. Die Autoren haben auf Grund ihrer Arbeitsrichtung die sterischen Verhältnisse dieser Stoffe nicht systematisch untersucht. Bei dem Vergleich der von Herrn Prof. Dr. R. H. MARTIN übersandten Substanzproben ergab sich die Identität des Anhydrids vom Schmp. 145–146° mit dem Anhydrid unserer *cis*-Säure I, des Methylesters vom Schmp. 143–143.5° mit dem Methylester unserer *trans*-Oxosäure II und des Methylesters vom Schmp. 138–139° mit dem Methylester unserer *cis*-Oxosäure II.

Da 4.5-Methylen-phenanthren ein bisher noch wenig bearbeiteter Kohlenwasserstoff ist<sup>7–13)</sup>, erschien es reizvoll, die Verbindungen II und III für die Darstellung weiterer Abkömmlinge des 4.5-Methylen-phenanthrens, vor allem solcher mit funktionellen Gruppen in den aromatischen Kernen, einzusetzen.

Beide diastereomeren Oxosäuren II lassen sich zu dem entsprechenden Paar der 4.5-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäuren-(3) (IV) reduzieren. Aus diesen



kann, am besten über die Ester, durch Palladium-Dehydrierung die vollaromatische 4.5-Methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) (V) erhalten werden. Ihr Säurechlorid liefert mit Dimethylcadmium 3-Acetyl-4.5-methylen-phenanthren (VI), für das ein

<sup>5)</sup> Diplomarb. WOLFRAM SCHIDLO, Technische Hochschule München 1959.

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. belges **70**, 355 [1961].

<sup>7)</sup> O. KRUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1000 [1934].

<sup>8)</sup> L. F. FIESER und J. CASON, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1293 [1940].

<sup>9)</sup> W. E. BACHMANN und J. C. SHEEHAN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 204 [1941].

<sup>10)</sup> W. E. BACHMANN und J. C. SHEEHAN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2598 [1941].

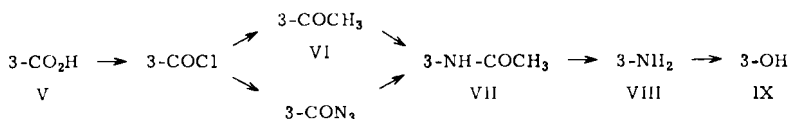
<sup>11)</sup> N. CAMPBELL und D. H. REID, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3281.

<sup>12)</sup> H. MEDENWALD, Chem. Ber. **86**, 287 [1953].

<sup>13)</sup> K. G. RUTHERFORD und M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 213 [1957].

von der Literaturangabe<sup>10)</sup> abweichender Schmp. gefunden wurde. Es ergibt beim Azidabbau 3-Acetamino-4.5-methylen-phenanthren (VII).

Noch einfacher ist dieses über das Azid der Carbonsäure V erhältlich. Verseifung der Acetaminoverbindung VII führt zu 3-Amino-4.5-methylen-phenanthren (VIII), das sich schließlich über seine Diazoverbindung in 3-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren (IX) überführen läßt. Weder VIII noch IX kuppeln mit Diazoverbindungen, verhalten sich also erwartungsgemäß wie entsprechende 2-Amino- bzw. 2-Hydroxy-naphthaline mit besetzter 1-Stellung.



Für die Darstellung der 1-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) (III) ist es zweckmäßig, das bei der Umsetzung von Acenaphthen mit Maleinsäureanhydrid anfallende Gemisch der Säuren I nach der Reinigung in das Gemisch der diastereomeren Säureanhydride überzuführen, dieses mit Natriumaluminiumchlorid zu dem Gemisch der diastereomeren Oxosäuren II zu verschmelzen, und daraus durch Behandeln mit Alkalien und folgendes Ansäuern die einheitliche *trans*-Oxosäure II zu isolieren.

Von den bearbeiteten Verfahren der Aromatisierung der Oxosäure II zur Hydroxysäure III erwies sich die Aromatisierung mit Luft in alkalischer Lösung am zweckmäßigsten. Sie ergibt nicht die in der Fluoranthenreihe gefundenen<sup>1)</sup> hohen Ausbeuten und muß mit einer Reinigung über die *O*-Benzoylverbindung verbunden werden. Versuche der Dehydrierung mit Schwefel ergaben stark verunreinigte Produkte, deren Aufarbeitung sehr verlustreich war. Bromierung in 2-Stellung mit nachfolgender Bromwasserstoffabspaltung<sup>14)</sup> ergab neben der Hydroxysäure III bromhaltige Stoffe, die auf Weiterbromierung hinweisen.

Versuche, die Hydroxysäure III zu decarboxylieren, mißlingen. Die entsprechende 1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) dagegen ließ sich, wenn auch mit geringer Ausbeute, zu 1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren decarboxylieren. Dabei wurde in einem Versuch das 1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthrenketon isoliert und durch sein Oxim charakterisiert.

Auch die Oxosäure II ließ sich nicht decarboxylieren, sondern ergab — in Analogie zu der Bildung von Fluoranthen aus 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1)<sup>1)</sup> — 4.5-Methylen-phenanthren.

Wir danken den FARBERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien.

<sup>14)</sup> R. D. HAWORTH, B. JONES und Y. M. WAY, J. chem. Soc. [London] 1943, 10; W. F. BEECH und N. LEGG, ebenda 1949, 1887.

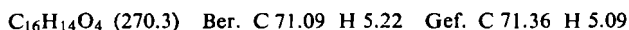
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäure (1)*: Man erhitzt 675 g *Acenaphthen* (4.5 Mol) und 150 g *Maleinsäureanhydrid* (1.5 Mol) in 450 ccm 1.2.4-Trichlorbenzol in einem mit Luftkühler, Rührer und Thermometer versehenen 2-l-Dreihalskolben 12 Stdn. bei einer von 210° bis 240° steigenden Temperatur, destilliert Trichlorbenzol und unverändertes Maleinsäure-anhydrid i. Vak. ab, gießt den Rückstand noch flüssig in eine Lösung von 100 g Natriumhydroxyd in 6 l Wasser, kocht kurz auf und filtriert kalt von unverändertem *Acenaphthen* und dunklen Nebenprodukten. Der aus dem Filtrat beim Ansäuern mit konz. Salzsäure ausfallende dunkelgefärbte Niederschlag erstarrt beim Stehenlassen. Man saugt ab, kocht den Rückstand mit 250 ccm Eisessig auf und läßt über Nacht stehen. Die kristallin abgeschiedene Rohsäure wird abgesaugt und durch mehrfaches Waschen auf der Nutsche mit kleinen Anteilen Eisessig, dann Methanol, weitgehend von dunklen Verunreinigungen befreit. Man erhält 140 bis 150 g (34–37%, bez. auf Maleinsäure-anhydrid) trockne Rohsäure.

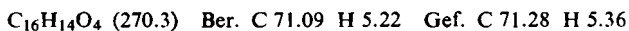
Man kristallisiert die Rohsäure aus 2.5–2.8 l der bei der nächsten Reinigungsoperation anfallenden Essigsäurelauge (Aktivkohle) um und erhält 135–140 g einer bei 182–192° (Zers.) schmelzenden Säure. Diese ergibt, nochmals aus 2.2 l 50-proz. Essigsäure (Aktivkohle) umkristallisiert, 120–125 g einer nahezu farblosen Säure vom Schmp. 188–192° (Zers.) mit für *Acenaphthyl-bernsteinsäure* stimmenden Analysenwerten.

### Trennung der diastereomeren Säuren

*cis-Säure*: Sie läßt sich aus dem Säuregemisch durch 4 maliges Umkristallisieren der jeweils schwerer löslichen Anteile aus der 4fachen Menge Eisessig abtrennen. Man kann so aus 40 g Säuregemisch 6–7 g reine *cis-Säure* vom Schmp. 205–206° erhalten. Sie kristallisiert aus der 20fachen Menge 50-proz. Essigsäure in dünnen, schimmernden, farblosen, prismatischen Plättchen.

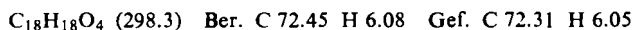


*trans-Säure*: Die erste Eisessig-Kristallisationslauge der *cis-Säure* läßt man nach Einengen auf die Hälfte langsam kristallisieren. Dabei erhält man 2 bis 3 Fraktionen, die mit wachsendem Anteil die *trans-Säure* enthalten. Durch systematisches Umkristallisieren aus Eisessig gelingt es, die *trans-Säure* weitgehend anzureichern und schließlich rein in feinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 195–196° zu erhalten. Aus der 17fachen Menge 40-proz. Essigsäure scheidet sie sich bei langsamer Kristallisation in zentimeterlangen feinen, zu großen Drusen vereinigten Nadeln aus.



### Derivate der *cis-Säure*

*Dimethylester*: Der wie üblich (Methanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erhaltene Ester kristallisiert aus der 3fachen Menge Methanol in farblosen tafelförmigen Kristallen. Schmp. 71–72°.



Bei 7stdg. Kochen mit der 5fachen Menge 10-proz. Natriummethylat vollzieht sich eine teilweise Umlagerung in die *trans-Form*. Nach Zersetzen mit Wasser, Abdestillieren des Methanols und Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt ein Säuregemisch vom Schmp. 191–195° an, aus dem nach dem oben beschriebenen Trennverfahren wiederum beide *Acenaphthyl-bernsteinsäuren* abgetrennt und durch Misch-Schmp. nachgewiesen werden konnten.

*Anhydrid*: Nach 3stdg. Kochen reiner *cis-Säure* mit der 6fachen Menge Acetanhydrid destilliert man  $\frac{3}{4}$  des Lösungsmittels ab und erhält nach Stehenlassen in der Kälte, Absaugen, Waschen mit kleinen Mengen absol. Äther und Trocknen reines *cis-Anhydrid* vom Schmp.

147–149° in farblosen rhombischen Kriställchen. Es läßt sich aus der doppelten Menge Acetanhydrid umkristallisieren.

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.16 H 4.80 Gef. C 75.98 H 4.79

*Derivate der trans-Säure*

*Dimethylester*: Darstellung wie oben. Farblose Nadelchen. Schmp. 76°.

$C_{18}H_{18}O_4$  (298.3) Ber. C 72.45 H 6.08 Gef. C 72.23 H 6.18

*Anhydrid*: Darstellung wie oben. Farblose rhombische Kriställchen. Schmp. 113–114°.

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.16 H 4.80 Gef. C 76.24 H 4.77

*Oxydation zu Naphthalsäure*: Man tropft bei Raumtemperatur in die Lösung von 2.5 g *cis*- oder *trans*-Säure und 2.0 g Natriumhydroxyd in 130 ccm Wasser die Lösung von 11.8 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser, saugt vom Mangandioxyd ab, säuert mit konz. Salzsäure an, saugt die Ausscheidung tags darauf ab, kocht sie mit Äthanol auf, saugt ab und sublimiert. Das Produkt erweist sich durch Analyse. Schmp. und Misch-Schmp. 272.5° und durch die in konz. Schwefelsäurelösung auftretende Fluoreszenz identisch mit Naphthalsäure-anhydrid.

*1-Oxo-4,5-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3) (II) cis-Säure*: Man trägt innerhalb von 15 Min. unter Rühren in die auf 130° erhitze Schmelze von 27.6 g Aluminiumchlorid (0.21 Mol) und 10.3 g Natriumchlorid (0.18 Mol) 15.0 g *cis*-Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäureanhydrid (Schmp. 147–149°) (0.06 Mol) ein und hält 5 Min. auf 130°. Nach Erkalten wird mit 150 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure zersetzt, abgesaugt, mit Wasser säurefrei gewaschen und das getrocknete Produkt, 14.8 g vom Schmp. 214–217°, aus 100 ccm Eisessig (Aktivkohle) umkristallisiert. Nach nochmaliger Kristallisation aus 450 ccm 40-proz. Essigsäure bildet die Säure farblose, glimmerähnliche Plättchen vom Schmp. 221–222°.

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.16 H 4.80 Gef. C 76.21 H 4.98

Durch Erhitzen über den Schmp. (35 Min., 224–228°) geht die Säure in ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Säure über, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig beide Formen isoliert werden konnten.

Die *cis*-Oxosäure wurde durch folgende, in üblicher Weise dargestellten Abkömmlinge charakterisiert:

*Methylester*: Aus der 20fachen Menge Methanol farblose rhombische Kriställchen. Schmp. 141–142°. Depression mit dem entsprechenden *trans*-Ester auf 115–135°.

*Äthylester*: Aus der 3fachen Menge Äthanol farblose verfilzte Nadelchen. Schmp. 115°.

*Semicarbazon des Äthylesters*: Aus der 80fachen Menge Äthanol blaßgelbe Kriställchen. Schmp. 227° (Zers.). Depression mit der entsprechenden *trans*-Verbindung auf 204–207°. Von den drei Verbindungen liegen richtige Analysen vor.

*trans-Säure*: Man verfährt wie bei der *cis*-Säure und erhält aus dem *trans*-Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäure-anhydrid (Schmp. 113–114°) die aus 50-proz. Essigsäure in schimmernden farblosen Plättchen vom Schmp. 238–239° kristallisierende *trans*-Oxosäure.

$C_{16}H_{12}O_3$  (252.3) Ber. C 76.16 H 4.80 Gef. C 76.08 H 4.86

Die *trans*-Oxosäure wurde durch folgende in üblicher Weise dargestellten Abkömmlinge charakterisiert:

*Methylester*: Aus der 15fachen Menge Methanol feine farblose Nadelchen. Schmp. 144 bis 146°.

*Äthylester*: Aus der 6fachen Menge Äthanol wohlausgebildete, fast farblose Nadeln. Schmp. 121.5—123°.

*Semicarbazon des Äthylesters*: Aus der 220fachen Menge Essigester blaßgelbes Kristallpulver. Schmp. 227° (Zers.). Von den drei Verbindungen liegen richtige Analysen vor.

*Darstellung der trans-Oxosäure aus dem Gemisch der diastereomeren Acenaphthyl-(1)-bernsteinsäuren*: Man kocht 270 g Säuregemisch vom Schmp. 188—192° (s. o.) mit 11 Acetanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß, destilliert 850 ccm Flüssigkeit ab, saugt nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank das auskristallisierte Gemisch der Säureanhydride ab, wäscht mit wenig Äther nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Ausb. 200—210 g. Schmp. 95 bis 105°.

Man verschmilzt das trockne Anhydridgemisch, wie oben beschrieben, mit Natriumaluminiumchlorid zu 190—200 g Oxosäuregemisch, kocht dieses mit 70 g Natriumhydroxyd und 1800 ccm Wasser 12 Stdn. unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser, fällt mit konz. Salzsäure, saugt ab und kristallisiert aus 2/35-proz. Essigsäure um. Man erhält 160—170 g (etwa 65%) *trans*-Oxosäure vom Schmp. 236—239°. Die Umlagerung von *cis*-Oxosäure bzw. die Umwandlung des Gemisches der diastereomeren Oxosäuren in *trans*-Oxosäure erfolgt ebenso durch 12stdg. Kochen mit 0.5 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Versuche, den Ringschluß mit Polyphosphorsäure durchzuführen, verliefen weniger günstig.

*4.5-Methylen-phenanthren aus trans-Oxosäure II*: Man verreibt 12 g *trans*-Oxosäure innig mit 80 g Naturkupfer C, 170 g Bariumoxyd und 50 g Seesand und erhitzt die Mischung in 3 Anteilen im Säbelkolben im Wasserstrahlvakuum. Dabei destilliert ein rötlichbraunes Öl, das bei Erkalten erstarrt. Man löst das Destillat in 50 ccm Äthanol (Aktivkohle), filtriert, verdunstet das Lösungsmittel, löst den Rückstand, 0.55 g farblose Plättchen vom Schmp. 96—100°, in 20 ccm Äthanol, versetzt mit der Äthanol. Lösung von 0.6 g Pikrinsäure und erhält 0.68 g *Pikrat* in rotorangen Nadeln. Schmp. nach 2maliger Kristallisation aus 15 ccm Äthanol 164—166° (Lit.: 166°<sup>7)</sup>, 165.8—166°<sup>9)</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (419.3) Ber. C 60.16 H 3.12 N 10.02 Gef. C 60.24 H 3.34 N 9.78

Man zerlegt das *Pikrat* durch gelindes Erwärmen mit 0.5 *n* NaOH, saugt den Kohlenwasserstoff ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Farblose schimmernde Plättchen. Schmp. 113.5—114.5°.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub> (190.4) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.41 H 5.53

Die Identität mit *4.5-Methylen-phenanthren*<sup>15)</sup> wurde durch Misch-Schmp. (Lit.: 116°<sup>7)</sup>, 114.3—115.3°<sup>9)</sup>, 114—115°<sup>12)</sup>) und Vergleich der IR-Spektren bewiesen.

*4.5-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3) (IV) cis-Säure*: Man kocht 50 g (0.2 Mol) *cis*-Oxosäure II mit 240 g amalgamierten Zinkspänen, 350 ccm Wasser, 400 ccm konz. Salzsäure, 200 ccm Xylol und 10 ccm Eisessig 36 Stdn. unter Rückfluß und gibt während dieser Zeit anteilweise noch 300 ccm konz. Salzsäure und 250 g Zinkspäne zu, saugt das Reaktionsprodukt ab, löst es in 500 ccm Eisessig, filtriert vom Zink und fällt aus dem Filtrat mit Wasser die *cis*-Tetrahydrosäure aus. Ausb. 41 g (87%). Nach Kristallisation aus der 8fachen Menge 90-proz. Essigsäure, dann der 12fachen Menge Äthanol und der 10fachen Menge 50-proz. Essigsäure bildet die Säure winzige farblose Nadelchen vom Schmp. 207 bis 209°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.82 H 5.92

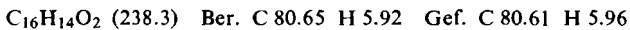
<sup>15)</sup> Wir danken der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich, für die Überlassung der Vergleichssubstanz.

Die *cis*-Tetrahydrosäure wurde charakterisiert durch *Methylester*: Aus der 20fachen Menge Methanol lange, dünne, farblose Nadeln. Schmp. 94–96°.

*Äthylester*: Aus der 6fachen Menge Äthanol kleine farblose Nadelchen. Schmp. 64–66°.

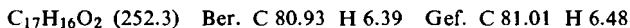
Von den beiden Estern liegen richtige Analysen vor.

*trans*-Säure: Man erhält sie wie die entsprechende *cis*-Säure durch CLEMMENSEN-Reduktion aus der *trans*-Oxosäure II. Vorteilhafter ist die Darstellung nach dem Verfahren von HUANG-MINLON<sup>16)</sup>. Dazu löst man 5.0 g *trans*-Oxosäure II mit 3 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 4 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Glykol durch längeres Erwärmen auf dem Dampfbad, destilliert ab bis die Temperatur der Reaktionsmischung auf 175° gestiegen ist, kocht 6 Stdn. unter Rückfluß (lebhaft Gasentwicklung), verdünnt mit der doppelten Menge Wasser und fällt mit konz. Salzsäure. 4.3 g Rohsäure (91%), Schmp. 238–242°. Nach Kristallisation aus der 12fachen Menge 90-proz. Essigsäure bildet die Säure dünne farblose Nadeln vom Schmp. 247–249°.



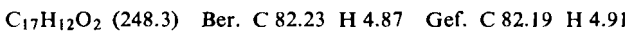
Der für die folgende Dehydrierung verwendete

*trans*-4.5-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester wurde in üblicher Weise (Methanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dargestellt. Er kristallisiert aus der 15fachen Menge Methanol in dünnen farblosen Nadeln vom Schmp. 106–107°.

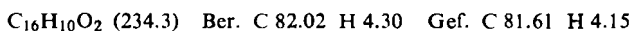


4.5-Methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) (V)

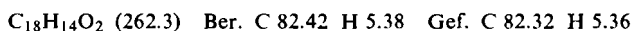
*Methylester*: Man löst 40.0 g *trans*-Tetrahydrocarbonsäure-methylester in 400 ccm frisch dest. Cymol, kocht nach Zugabe von 25 g 5-proz. Palladium-Kohle 40 Stdn. unter Rückfluß, saugt heiß ab, engt die Cymollösung auf  $\frac{1}{4}$  ein, saugt kalt ab und erhält 32.4 g (81%) 4.5-Methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester in farblosen Plättchen vom Schmp. 111–113°. Nach 2maliger Kristallisation aus der 40fachen Menge Methanol steigt der Schmp. auf 114–115°.



4.5-Methylen-phenanthren-carbonsäure-(3): Man kocht 32.4 g *Methylester* rückfließend in 60 ccm Eisessig mit 380 ccm 50-proz. Schwefelsäure bis das Reaktionsprodukt nach etwa 2 Stdn. erstarrt, saugt ab, zerkleinert die Rohsäure, behandelt sie zur Entfernung der Schwefelsäure mehrfach mit Wasser und kristallisiert aus der 70fachen Menge 60-proz. Essigsäure (Aktivkohle) um. Man erhält 27 g (72%, bez. auf Tetrahydrosäure-methylester) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 286–287°.



*Äthylester*: Der durch Dehydrierung von *cis*-Tetrahydrosäure-äthylester mit Palladium-Kohle erhaltene Ester bildet nach Kristallisation aus der 25fachen Menge Äthanol feine farblose Nadelchen vom Schmp. 94–95°.



*Chlorid*: 23.4 g *Carbonsäure V* werden mit 100 ccm *Thionylchlorid* unter Rückfluß siedend gelöst. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Säurechlorid, 24.2 g, wird sofort weiterverarbeitet.

*Azid*: 24.2 g *Säurechlorid* werden in 340 ccm Aceton und 210 ccm Dioxan durch gelindes Erwärmen gelöst und unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 7.7 g *Natriumazid*

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 [1946].

in 60 ccm Wasser versetzt. Nach Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Azid als hellgelber kristalliner Niederschlag ab. Ausb. 23.8 g (95%). Schmp. 119–121° (Zers.).

*3-Acetyl-4.5-methylen-phenanthren (VI)*: Man läßt zu 4.2 g Magnesiumspänen unter etwas absol. Äther die Lösung von 7.2 g *Methyljodid* in 25 ccm absol. Äther langsam zutropfen, kühlt mit Eis/Kochsalz, gibt 4.89 g *Cadmiumchlorid* in kleinen Anteilen zu, kocht 45 Min. am Rückflußkühler, entfernt den Äther, versetzt mit 150 ccm absol. Benzol, und läßt die Lösung von 10.4 g *Säurechlorid* (aus 10 g Säure) in 230 ccm absol. Benzol bei 25° zutropfen. Der Ansatz färbt sich gelb. Man erwärmt 1 Stde. und zersetzt mit Eis und verd. Salzsäure. In der Grenzschicht Benzol/Wasser scheiden sich 3.8 g nicht umgesetzte Carbonsäure V ab. Nach Abdestillieren der Benzollösung hinterbleibt ein beim Anreiben mit Benzol erstarrendes braunes Öl. Nach Absaugen und Behandlung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung erhält man 3.8 g kristallines *Keton VI*.

Nach 3 maligem Umkristallisieren aus wenig Benzol fällt es in blaßgelben Kriställchen vom Schmp. 110–112° an (Lit.<sup>10</sup>): 93.5–96.5°.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O (232.3) Ber. C 87.91 H 5.21 Gef. C 88.12 H 5.39

*Oxim*: Man kocht 120 mg *Keton VI* mit 50 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 100 mg Bariumcarbonat in 30 ccm Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß, engt auf 10 ccm ein und kühlt. Das in blaßgelben Kriställchen abgeschiedene Oxim schmilzt nach 2 maliger Kristallisation aus Äthanol bei 149–150°.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO (247.5) Ber. N 5.66 Gef. N 5.34

### *3-Amino-4.5-methylen-phenanthren (VIII)*

#### *Acetylverbindung (VII)*

a) aus *3-Acetyl-4.5-methylen-phenanthren (VI)*: Man gibt zu der Lösung von 1.0 g *Keton* in 7 g Trichloressigsäure bei 70–80° in kleinen Anteilen 0.45 g *Natriumazid*, hält das bald erstarrende Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. bei 70–80°, gibt Wasser zu, saugt ab und kristallisiert aus 90 ccm 70-proz. Essigsäure (Aktivkohle) um. 0.82 g verfilzte farblose Nadelchen. Schmp. nach Kristallisation aus 60-proz. Essigsäure 236°.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO (247.5) Ber. C 82.57 H 5.29 N 5.66 Gef. C 82.25 H 5.43 N 5.78

b) aus *4.5-Methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)-azid*: Man kocht 0.6 g *Azid* in 8 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß, saugt nach Erkalten ab (0.45 g) und kristallisiert aus der 120fachen Menge 60-proz. Essigsäure (Aktivkohle) um. Die Verbindung ist mit der nach a) erhaltenen identisch. Größere Ansätze ergeben unscharf schmelzende Rohprodukte, die offenbar auch Diacetylaminokörper enthalten. Sie lassen sich jedoch wie die Monoacetylverbindung zum Amin verseifen.

*3-Amino-4.5-methylen-phenanthren (VIII)*: Man verseift 5.00 g *Acetylverbindung VII* durch 5 stdg. Kochen mit 135 ccm Äthanol und 100 ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß. Das als seidigglänzender Niederschlag abgeschiedene Amin-hydrochlorid wird kalt abgesaugt und getrocknet. 4.94 g, Schmp. 282–288° (Zers.). Beim Aufkochen mit 100 ccm 5*n* NaOH wird das Amin gebildet. Man nimmt es in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand durch mehrstündiges Kochen in 350 ccm Petroläther, filtriert von Verunreinigungen und erhält nach Einengen das *Amin* in glänzenden blaßgelben Kristallen. Ausb. 2.65 g. Nach wiederholter Kristallisation aus Petroläther schmilzt es bei 91–92°.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N (205.3) Ber. C 87.77 H 5.40 N 6.82 Gef. C 87.83 H 5.41 N 6.73

*Urethan*: Man erhitzt 0.5 g *Carbonsäureazid* in 50 ccm Äthanol 6 Stdn. rückfließend zum Sieden, filtriert und engt auf 20 ccm ein. Das in wolligen farblosen Nadelchen



ausgeschiedene *Urethan*, 0.3 g, wird 3 mal aus der 60fachen Menge Äthanol umkristallisiert, Schmp. 160—161°.

$C_{18}H_{15}NO_2$  (277.4) Ber. C 77.97 H 5.45 N 5.04 Gef. C 78.28 H 5.42 N 4.80

*3-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)-azo]-4.5-methylen-phenanthren*: Man diazotiert 0.41 g *Amin VIII* (2 mMol) wie üblich in salzsaurer Lösung und kuppelt die Diazoniumsalzlösung mit einer durch Essigsäure abgestumpften alkalischen  $\beta$ -*Naphthol*-Lösung. Man saugt den Farbstoff ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert 2 mal aus je 60 ccm Eisessig um. Mikroskopisch kleine bordeauxrote Nadelchen. Schmp. 227—230° (Zers.).

$C_{25}H_{16}N_2O$  (360.4) Ber. N 7.77 Gef. N 7.57

Lösung in konz. Schwefelsäure tiefblauviolett. Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde in absol. Äthanol gelöst, die Lösung im Zeiss-Spektralphotometer RPQ 20 vermessen. Absorptionsmaximum bei 498 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.672$ ),  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l.

### *3-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren (IX)*

*O-Benzoyl-Verbindung*: Man diazotiert 2.05 g *Amin VIII* (10 mMol) in 40 ccm Eisessig, 40 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung mit der berechneten Menge 5 *n* NaNO<sub>2</sub>, rührt die intensiv-gelbe Diazoniumsalzlösung 30 Min. nach, läßt sie tropfenweise in 400 ccm siedende 3.5 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einlaufen, saugt kalt ab, löst das Phenol in warmer 2 *n* NaOH, filtriert, fällt mit konz. Salzsäure, löst wieder in 40 ccm *n* NaOH, schüttelt mit 3 ccm *Benzoylchlorid*, saugt die *Benzoylverbindung* ab und kristallisiert sie mehrfach aus der 12fachen Menge Äthanol um. Farblose Kristalle. Schmp. 124—125°.

$C_{22}H_{14}O_2$  (310.1) Ber. C 85.13 H 4.55 Gef. C 85.28 H 4.61

*3-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren (IX)*: Man läßt 0.8 g *Benzoylverbindung* mit 40 ccm 2 *n* NaOH und 40 ccm Aceton bis zur erfolgten Lösung sieden, destilliert das Aceton ab, säuert mit konz. Salzsäure an und kristallisiert das hellgraue Rohprodukt, 0.6 g vom Schmp. 159—161°, mehrfach aus der 25fachen Menge Benzol um. Winzige farblose Nadelchen. Schmp. 163—164°.

$C_{15}H_{10}O$  (206.3) Ber. C 87.37 H 4.88 Gef. C 87.50 H 5.20

*1-Hydroxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3) (III)*: Man erhitzt eine Lösung von 10.0 g *trans-Oxosäure II* in 140 ccm 2 *n* NaOH und 70 ccm Wasser unter Durchleiten von Luft 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden, verdünnt mit Wasser, fällt aus der Lösung mit konz. Salzsäure das braune Reaktionsprodukt aus, saugt ab und löst es in 200 ccm *n* NaOH. Man tropft unter Rühren 15 ccm *Benzoylchlorid* zu, saugt die abgeschiedene *Benzoylverbindung* ab, spaltet sie durch Kochen mit 40 ccm *n* NaOH, verdünnt die klare Lösung mit Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an und saugt zur Abtrennung von Benzoesäure heiß ab. Man erhält 3.65 g (36%) nahezu reine *Hydroxysäure*. Nach Kristallisation aus Eisessig bildet sie kleine blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 310—315° (Zers.).

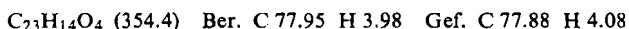
$C_{16}H_{10}O_3$  (250.3) Ber. C 76.79 H 4.02 Gef. C 76.38 H 4.32

Aus den Laugen der *Benzoylverbindung* können 4.0 g unveränderte *trans-Oxosäure II* zurückgewonnen werden.

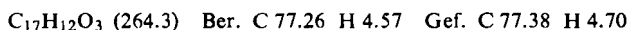
*O-Acetyl-Verbindung*: Erhalten durch 8 stdg. Kochen von 0.5 g *III* mit 15 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat. Die nach Einengen auskristallisierte Verbindung wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Blaßgelbe Nadelchen. Schmp. 279—281°.

$C_{18}H_{12}O_4$  (292.3) Ber. C 73.97 H 4.13 Gef. C 73.80 H 4.21

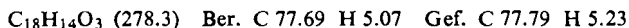
*O-Benzoyl-Verbindung* (s. o.): Sie bildet nach Kristallisation aus Eisessig verfilzte farblose Nadeln. Schmp. 303–306° (Zers.).



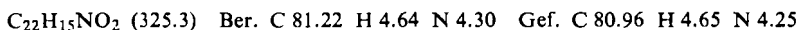
*Methylester* (Methanol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): Aus der 50fachen Menge Methanol schwach gelbgrünliche Nadelchen. Schmp. 237–239°.



*Äthylester* (Äthanol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): Aus der 30fachen Menge Äthanol glänzende farblose Nadeln. Schmp. 253–255°.

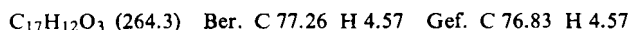


*Anilid*: Man tropft in die heiße Lösung von 1.5 g *III* und 1.2 g *Anilin* in 750 ccm Xylol die Lösung von 0.8 g Phosphortrichlorid in 20 ccm Xylol, kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel i. Vak., dann mit Wasserdampf völlig ab, saugt ab, löst in 150 ccm siedendem Eisessig, filtriert und engt ein. Das Anilid kristallisiert in glänzenden zitronengelben Nadelchen, die nach Kristallisation aus 20 ccm Eisessig bei 254–256° schmelzen.

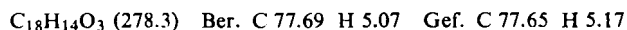


Methylester, Äthylester und Anilid kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu rotbraunen Azofarbstoffen.

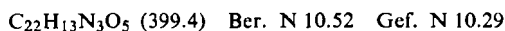
*1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)*: Man methyliert 5.00 g *III* in 220 ccm 2*n* NaOH unter Rühren tropfenweise mit überschüssigem *Dimethylsulfat* (40 ccm), erwärmt kurz, saugt den abgeschiedenen Methoxy-methylester ab und verseift ihn durch Lösen in 70 ccm Methanol und Kochen mit 140 ccm 10*n* NaOH. Nach Ansäuern der klaren Lösung und Absaugen erhält man 4.85 g Methoxysäure. Sie bildet, aus 400 ccm 90-proz. Essigsäure (Aktivkohle) umkristallisiert, farblose Schüppchen vom Schmp. 302–304°.



*Methylester* (s. o.): Aus der 50fachen Menge Methanol farblose Kristalle. Schmp. 126 bis 127°.

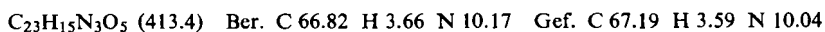


*1-Hydroxy-2-[4-nitro-benzolazo]-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)*: Der wie üblich durch Vereinigung einer Lösung von *Echtrotsalz GG* (= *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz) mit einer alkalischen Lösung von *III* erhaltene Farbstoff bildet, aus Xylol umkristallisiert, rotbraune Nadelchen vom Schmp. 230–231° (Zers.).



Lösung in konz. Schwefelsäure purpurviolett. Das Absorptionsspektrum des in Xylol gelösten Farbstoffs wurde wie oben vermessen. Absorptionsmaxima bei 525  $\mu\text{l}$  ( $\log \epsilon = 4.146$ ) und bei 460  $\mu\text{l}$  ( $\log \epsilon = 4.290$ ),  $c = 10^{-5}$  Mol/l.

*1-Hydroxy-2-[4-nitro-benzolazo]-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)-methylester*: Der entsprechende, durch Kuppeln einer Pyridinlösung des *Hydroxysäure-methylesters* mit *Echtrotsalz GG*<sup>17)</sup> erhaltene Farbstoff bildet, aus Xylol umkristallisiert, rote Kriställchen vom Schmp. 244°.



Lösung in konz. Schwefelsäure blautichig-bordeauxrot. Absorptionsmaxima bei 515  $\mu\text{l}$  ( $\log \epsilon = 4.289$ ) und bei 420  $\mu\text{l}$  ( $\log \epsilon = 4.406$ ),  $c = 2.43 \cdot 10^{-5}$  Mol/l.

<sup>17)</sup> vgl. die Chem. Ber. 95, 3022 [1962] gegebene Vorschrift.

*1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren*: Man erhitzt 1.5 g *1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)* mit 0.7 g basischem Kupfercarbonat und zwei Spatelspitzen Naturkupfer C in 10 ccm 2.6-Dimethyl-chinolin innerhalb von 30 Min. auf 290°, verdünnt nach Erkalten mit 100 ccm Äther, schüttelt zweimal mit je 50 ccm 2*n* HCl und 50 ccm 2*n* NaOH durch, filtriert, trocknet mit Natriumsulfat und verjagt den Äther. Man nimmt den halbfesten Rückstand in Methanol auf und erhält daraus blaßgelbe Kriställchen vom Schmp. 96–98°.

$C_{16}H_{12}O$  (220.8) Ber. C 87.26 H 5.49 Gef. C 86.89 H 5.52

*1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthrenketon*: Bei einem Versuch wurden 1.5 g *1-Methoxy-4.5-methylen-phenanthren-carbonsäure-(3)* mit 3 Spatelspitzen basischem Kupfercarbonat innerhalb von 30 Min. auf 290–300° erhitzt und noch 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten, das dunkle Reaktionsprodukt nach Erkalten fein zerrieben, mit Petroläther ausgekocht, filtriert und auf 30 ccm eingeeengt. Man erhielt kurze zitronengelbe Nadelchen, die nach Kristallisation aus Äthanol bei 187–189° schmolzen.

$C_{16}H_{10}O_2$  (234.3) Ber. C 82.15 H 4.30 Gef. C 82.01 H 4.58

Die C=O-Gruppe gibt sich im IR-Spektrum durch eine Carbonylbande bei 1705/cm zu erkennen.

*Oxim*: Man kocht 100 mg *Keton* mit 50 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 100 mg Bariumcarbonat in 10 ccm Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß. Die filtrierte, auf 5 ccm eingeeengte Lösung liefert 45 mg verfilzte blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 233–235°.

$C_{16}H_{11}NO_2$  (249.3) Ber. N 5.62 Gef. N 5.69