

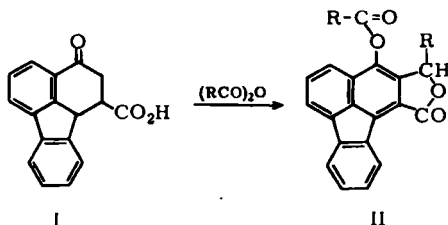
ADOLF SIEGLITZ UND PETER BÖHME*)

Acyloxy- γ -lactone des FluoranthensAus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe und Kunststoffe
der Technischen Hochschule München

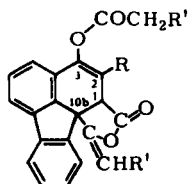
(Eingegangen am 12. Februar 1965)

3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (I) reagiert mit Acetanhydrid und Propionsäureanhydrid unter Bildung von Acyloxyphthaliden II und hydroaromatischen Acyloxy- γ -lactonen III. Letztere lassen sich unter Spaltung des Lactonrings zu 3-Oxo-10b-acyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäuren-(1) (XIII) verseifen.

Wie vor kurzem berichtet¹⁻⁴⁾, bilden 1-Oxo-tetralin-carbonsäuren-(3), insbesondere 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (I) bei der Umsetzung mit Anhydriden aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren und Kondensationsmitteln, wie wasserfreiem Alkaliacetat, Alkalibenzoat usw., Acyloxyphthalide der Formel II.



Bei Einsatz von I und hier nur bei Umsetzung mit Acet- und Propionsäureanhydrid entstehen neben den gelben Acyloxy-phthaliden II ($R = \text{CH}_3$ bzw. C_2H_5) noch je ein zweites farbloses II-Isomeres, dem die Struktur III zukommt.



- IIIa: $R = R' = \text{H}$
 b: $R = \text{H}, R' = \text{CH}_3$
 c: $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$
 d: $R = R' = \text{CH}_3$

Beweisend hierfür sind die IR- und NMR-Spektren:

Die IR-Spektren zeigen im Bereich 1600–1800/cm 3 starke Banden. Hiervon wird eine zwischen 1745 und 1765/cm auftretende Bande der C=O-Absorption der Enol-

*) Auszug aus der genehmigten Dissertat. P. BÖHME, „Über Acyloxy- γ -lactone des Fluoranthens und eine neue Synthese von Derivaten der 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1)“, Technische Hochschule München 1964.

1) Dissertat. K. POMPER, Techn. Hochschule München 1964.

2) Dissertat. W. MÜLLER, Techn. Hochschule München 1964.

3) A. SIEGLITZ, *Angew. Chem.* **76**, 384 [1964], *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 390 [1964].

4) A. SIEGLITZ, W. MÜLLER und K. POMPER, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 159 [1965].

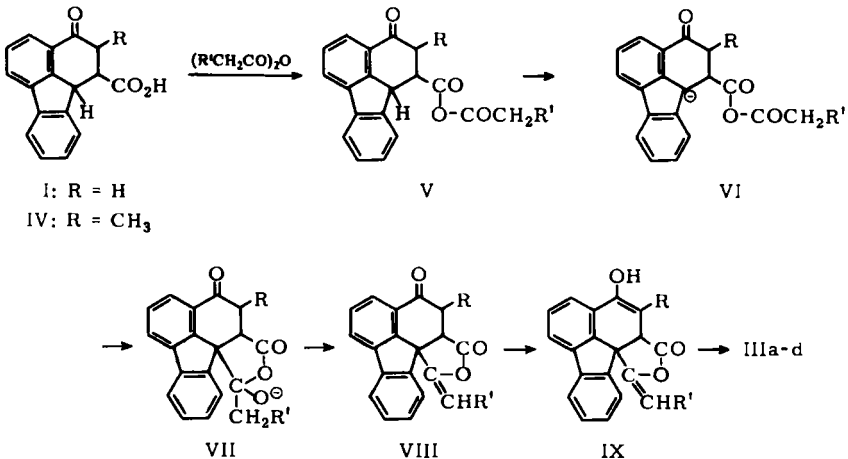
ester-Carbonylgruppe, eine Bande zwischen 1785 und 1802/cm der C=O-Lactonabsorption und eine starke Bande zwischen 1665 und 1700/cm der von der γ -Stellung des Lactonrings ausgehenden olefinischen Doppelbindung zugeschrieben. Die hypsochrome Verschiebung der letzteren beiden Banden gegenüber dem allgemeinen Erwartungsbereich um ca. 15/cm dürfte dem gleichzeitigen Vorliegen einer Vinyl-esterstruktur zuzuschreiben sein^{5,6)}.

Ebenfalls im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen stehen die NMR-Spektren der Acyloxy- γ -lactone. So zeigt z. B. das Spektrum von III a außer den Signalen der aromatischen H-Atome folgende Resonanzsignale (Chloroform):

Zuordnung:	C ² -H	=CH ₂	C ¹ -H	CH ₃
τ (ppm)	4.37 (d)	5.52 (s) 6.15 (s)	6.21 (d)	7.67 (s)
<i>J</i> (Hz)	2.5		2.5	
relat. Intensität	1	1+1	1	3

Die Reaktion wird wahrscheinlich mit der Bildung eines gemischten Säureanhydrids V eingeleitet. V bildet aufgrund des aciden „Fluoren“-Wasserstoffatoms in 10b-Stellung unter der Wirkung der Base Natriumacetat das Anion VI, das den Lactonring zunächst zu VII schließt. VII geht unter Abspaltung von OH⁻ und Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung in das γ -Lacton VIII über, das in seiner Enolform IX weiter zu 3-Acyloxy-10b-[α -hydroxy-alkenyl]-1.10b-dihydro-fluoranthren-carbonsäure-(1)-lacton (III) acyliert wird.

Auch die Umsetzung von 3-Oxo-2-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (IV) mit Acet- bzw. Propionsäureanhydrid ergibt nach dem angegebenen Schema die Lactone III c bzw. III d. Eine Reaktion in Richtung der Acyloxyphthalide (II) ist hier infolge der besetzten 2-Stellung ausgeschlossen, ebenso wie die an sich mögliche Bildung von III-Homologen durch Ringschluß in die 2-Stellung.

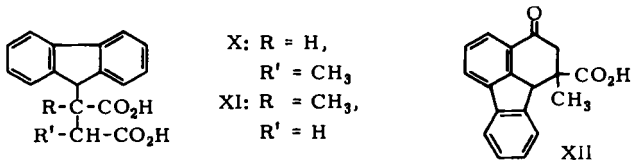


⁵⁾ J. F. GROVE und H. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1951, 877.

⁶⁾ J. F. GROVE, J. chem. Soc. [London] 1951, 883.

IV wurde in Anlehnung an ein von J. BINAPFL⁷⁾ gefundenes und von K. ALDER^{8,9)} als „direkt substituierende Addition“ bezeichnetes Verfahren durch Umsetzung von Fluoren mit Citraconsäureanhydrid dargestellt. Die bei der Reaktion entstehende α -Methyl- α' -[fluorenyl-(9)]-bernsteinsäure (X) gibt bei Ringschluß IV, die gleichfalls entstehende α -Methyl- α' -[fluorenyl-(9)]-bernsteinsäure (XI) unter den gleichen Bedingungen 3-Oxo-1-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XII).

IV kommt wie I in 2 diastereomeren Formen vor, deren *cis*-Form sich in die *trans*-Form umlagern läßt.

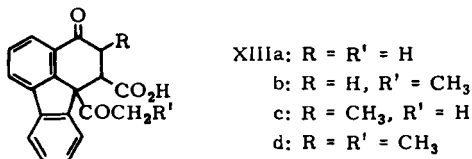


Versuche, die Lactonbildung mit XII durchzuführen, ergaben ein braunschwarzes Harz, aus dem sich kein definiertes Produkt isolieren ließ. Für diese mangelnde Reaktionsfähigkeit dürfte sterische Hinderung verantwortlich sein.

Wahrscheinlich ebenfalls aus sterischen Gründen konnten aus den Umsetzungsprodukten der Säuren I und IV mit höheren Anhydriden keine hydroaromatischen Acyloxy- γ -lactone isoliert werden. Bei I weicht dabei die Reaktion in Richtung der sterisch nicht gehinderten Acyloxyphthalide aus. IV, bei dem diese Ausweichmöglichkeit nicht mehr gegeben ist, gibt bereits bei Umsetzung mit Isobuttersäureanhydrid keine isolierbaren Produkte mehr.

Durch alkoholisches Alkali unter N₂-Atmosphäre werden die Acyloxy- γ -lactone in Umkehrung der Bildung in die Ausgangsketosäuren I bzw. IV zurückgespalten. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff reagieren letztere nach einem von A. SIEGLITZ und H. TRÖSTER gefundenen Aromatisierungsverfahren^{10,11)} weiter zu den entsprechenden 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäuren-(1).

Bei Umsetzung der Acyloxy- γ -lactone mit Eisessig/Mineralsäure wird die Enolacetylgruppe verseift und der Lactonring zu den 10b-Acylverbindungen XIII der Säuren I bzw. IV gespalten.



⁷⁾ I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erf. J. BINAPFL), Dtsch. Reichs-Pat. 607 380, C. 1935 I, 2087; Frdl. 21, 335 [1937].

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 576, 182 [1952].

⁹⁾ K. ALDER, H. WOLLWEBER und W. SPANKE, Liebigs Ann. Chem. 595, 38 [1955].

¹⁰⁾ A. SIEGLITZ, H. TRÖSTER und P. BÖHME, Chem. Ber. 95, 3013 [1962].

¹¹⁾ A. SIEGLITZ und H. TRÖSTER, Chem. Ber. 96, 2577 [1963].

Ein Vergleich des NMR-Spektrums von XIIIa mit den NMR-Spektren der *cis*- und *trans*-Form von Säure I macht wahrscheinlich, daß in XIIIa die Acetylgruppe und die Carboxylgruppe zueinander in *cis*-Stellung stehen, entsprechend dem 10b-H-Atom und der Carboxylgruppe in der *trans*-Form von I. Für das zugehörige Lacton IIIa ist diese Stereochemie auch einleuchtend, da die Ringschlußreaktion VI \rightarrow VII bei einer *trans*-Stellung von 10b-H-Atom und Carboxylgruppe (beide in quasi-axialer Lage) aus räumlichen Gründen unmöglich erscheint. Da jedoch die Lactonbildung mit den *cis*- und *trans*-Formen von I und IV in gleichem Maß eintritt, muß also vor dem Ringschluß zuerst die *trans*-Form der Säuren entstehen.

Führt man die Lactonspaltung unter veresternden Bedingungen (Alkohol/Mineralsäure) durch, so erhält man die Ester obiger Ketosäuren. Sie sind identisch mit den durch Veresterung der freien Säuren erhaltenen Verbindungen.

Die IR-Spektren der Ester der Säuren XIIIa – d zeigen im Gegensatz zu den Säuren selbst eine deutliche Aufspaltung der C=O-Banden. Die längstwellige Bande bei 1685–1695/cm wird der CO-Gruppe mit Aromatenkonjugation in 3-Stellung, die kürzestwellige zwischen 1730 und 1760/cm der Estercarbonylgruppe und die mittlere bei 1705/cm der Acylgruppe in 10b-Stellung zugeschrieben.

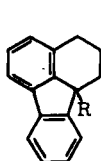
Als Vergleichsmaterial für die Zuordnung letzterer Bande wurde 10b-Acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (XIV) dargestellt, das die ν C=O-Frequenz bei 1710/cm zeigt.

XIV läßt sich als hellgelbes Öl durch Umsetzung des Säurechlorids der von E. STEINBERG, G. A. CONRAD und W. A. RUDDY¹²⁾ beschriebenen 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen-carbonsäure-(10b) (XV) mit Dimethylcadmium in einem Reinheitsgrad von 96% erhalten.

Die Darstellung von XIV über die 10b-Natrium-Verbindung des 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthens durch Umsetzung mit Acetylchlorid erwies sich als weniger geeignet.

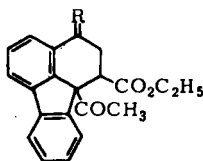
Bei Umsetzung von 3-Oxo-10b-acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-carbonsäure-(1)-äthylester (XVIa) mit 1 oder 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid entsteht jeweils nur das Monoxim XVIb. Das gleiche Oxim erhält man auch bei Umsetzung von IIIa mit Hydroxylaminhydrochlorid und der zur Bindung von HCl notwendigen Menge Natriumacetat in äthanolischer Lösung.

Demnach verläuft diese Oximierung ebenso wie die Eisessig/Mineralsäure-Spaltung und die veresternde Spaltung von IIIa komplex.



XIV: R = COCH₃

XV: R = CO₂H



XVIa: R = O

b: R = NOH

c: R = N-NH-C₆H₃(NO₂)₂-2.4

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5445 [1954].

Analog bildet XVIa bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nur ein Monohydrizon (XVIc). Nach B. SEIDL¹³⁾ liegen die Absorptionsmaxima der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von Ketonen mit Aromatenkonjugation bei 388 m μ , die der Verbindungen ohne Aromatenkonjugation bei 366 m μ . Das Absorptionsmaximum von XVIc liegt bei 379 m μ , was für eine Hydrazonbildung an der 3-Oxogruppe spricht (Zum Vergleich: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthen absorbiert bei 381 m μ , das von 9-Acetyl-fluoren bei 359 m μ und das von 10b-Acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen bei 360 m μ).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens-carbonsäure-(1) (I) wurde entsprechend der Literatur^{9,14)} dargestellt und gegebenenfalls in die beiden diastereomeren Formen aufgetrennt.

3-Acetoxy-10b-[α -hydroxy-vinyl]-1.10b-dihydro-fluoranthens-carbonsäure-(1)-lacton (IIIa): Man erhitzt 264 g (1.00 Mol) *I* mit 1500 ccm *Acetanhydrid* und 150 g wasserfreiem Natriumacetat 20 Min. unter Rückfluß, läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Aus dem Rohprodukt (200 g) erhält man nach zweimaliger Umkristallisation aus der 12-fachen Menge Eisessig 108 g (32.7%) *II* ($R = CH_3$) in gelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 229–230° (Lit.⁴⁾: 229–230°). Aus den Eisessiglaugen erhält man weitere 57 g (17.3%) *IIIa*, aus Äthanol farblose breitflächige Kristalle vom Schmp. 196°.

$C_{21}H_{14}O_4$ (330.3) Ber. C 76.36 H 4.27 Gef. C 76.45 H 4.30

3-Oxo-10b-acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens-carbonsäure-(1) (XIIIa): Zu einer siedenden Lösung von 50 g *IIIa* in 300 ccm Eisessig werden innerhalb von 30 Min. 125 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* getropft. Nach einer weiteren Stde. Rückflußkochen kristallisieren 44.3 g (95.6%) *XIIIa* in farblosen Nadeln vom Schmp. 210–211°.

$C_{19}H_{14}O_4$ (306.3) Ber. C 74.50 H 4.61 Gef. C 74.35 H 4.68

Methylester (durch spaltende Veresterung von IIIa): 1.0 g *IIIa* werden in 120 ccm absol. *Methanol* mit 12 ccm konz. *Schwefelsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der erkalteten Lösung erhält man 0.84 g Substanz; aus 60 ccm *Methanol*/Tierkohle farblose Kristalle, Schmp. 164–165°, identisch mit der durch Veresterung von *XIIIa* erhaltenen Verbindung.

$C_{20}H_{16}O_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.98 H 5.19

Äthylester XVIa: Der wie üblich (*Äthanol*/ H_2SO_4) aus *XIIIa* hergestellte Ester bildet aus der 70-fachen Menge *Methanol* farblose Nadeln vom Schmp. 135–136°.

$C_{21}H_{18}O_4$ (334.4) Ber. C 75.44 H 5.43 Gef. C 75.68 H 5.53

Äthylester-oxim XVIb aus IIIa: 13.2 g *IIIa* werden mit 1100 ccm *Äthanol*, 6.0 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 12 g Natriumacetat 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird ausgefallenes NaCl abgesaugt, das Filtrat auf $\frac{1}{8}$ seines Vol. eingeeengt, die ausgefallene Substanz (8 g) abgesaugt und mehrmals aus der 20-fachen Menge *Äthanol*/Tierkohle umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 194–196°.

$C_{21}H_{19}NO_4$ (349.4) Ber. C 72.19 H 5.48 N 4.01 Gef. C 72.35 H 5.48 N 3.94

Die Verbindung ist in Schmp. und Misch-Schmp. mit der durch Oximierung von *XVIa* erhaltenen identisch.

¹³⁾ Dissertat. Univ. München 1957.

¹⁴⁾ E. BERGMANN und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1917 [1949].

Äthylester-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] XVIc: In üblicher Weise durch Umsetzung von *XVIa* mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol. Lösung. *XVIc* bildet aus der 130-fachen Menge Benzol eine amorphe, orangefarbene Substanz vom Schmp. 260–261°.

$C_{27}H_{22}N_4O_7$ (514.5) Ber. C 62.74 H 4.29 N 10.84 Gef. C 63.10 H 4.64 N 10.81

Äthylester-semicarbazon: Aus *XVIa* durch Umsetzung mit *Semicarbazidhydrochlorid* und Natriumacetat in Äthanol. Lösung. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 214–215°.

$C_{22}H_{21}N_3O_4$ (391.4) Ber. C 67.51 H 5.41 N 10.74 Gef. C 67.46 H 5.31 N 10.78

3-Propionyloxy-10b-[α -hydroxy-propenyl]-1.10b-dihydro-fluoranthren-carbonsäure-(1)-lacton (IIIb): 52.8 g *I* werden mit 20 g wasserfreiem *Natriumpropionat* und 200 ccm *Propionsäureanhydrid* 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Man arbeitet wie bei *IIIa* auf und erhält 34.5 g (48.4%) *II* ($R = C_2H_5$) in gelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 194–194.5° (Lit.⁴): 194–194.5°.

Durch Aufarbeitung der Eisessiglaugen erhält man 13.5 g (18.9%) *IIIb*, aus 75-proz. Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 156–156.5°.

$C_{23}H_{18}O_4$ (358.4) Ber. C 77.08 H 5.06 Gef. C 76.95 H 5.06

3-Oxo-10b-propionyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XIIIb): Darstellung analog *XIIIa* aus *IIIb*. Ausb. 77.8%, blaßgelbe Spieße vom Schmp. 200–202°.

$C_{20}H_{16}O_4$ (320.4) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.75 H 4.98

Methylester: Der in üblicher Weise (*Methanol/H₂SO₄*) dargestellte Ester bildet aus Methanol farblose Rhomben vom Schmp. 155–157°.

$C_{21}H_{18}O_4$ (334.4) Ber. C 75.44 H 5.43 Gef. C 75.34 H 5.37

Äthylester: Der durch spaltende Veresterung von *IIIb* erhaltene Ester bildet aus Äthanol farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 127°.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.89 H 5.84

Äthylesteroxim: Das durch Umsetzung des *Äthylesters* mit *NH₂OH·HCl* und Natriumacetat in Äthanol. Lösung erhaltene *Oxim* bildet aus Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 197–198°.

$C_{22}H_{21}NO_4$ (363.4) Ber. C 72.69 H 5.83 N 3.86 Gef. C 72.63 H 5.92 N 4.02

Umsetzung von Fluoren mit Citraconsäureanhydrid: 300 g (1.8 Mol) *Fluoren* werden mit 100 g (0.90 Mol) *Citraconsäureanhydrid* 60 Stdn. bei 220° gerührt. Man läßt die Schmelze auf 100° abkühlen, gießt in eine heiße Lösung von 40 g Soda in 2l Wasser, kocht unter Rühren auf und saugt vom unveränderten Fluoren ab. Das alkalische Filtrat wird mit konz. Salzsäure angesäuert, der schwarzbraune Niederschlag in Äther aufgenommen, die Ätherschicht mit 1 n NaOH ausgeschüttelt, die alkalische Schicht mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und kalt angesäuert. Der ausgefallene ölige Niederschlag verfestigt sich beim Anreiben mit Eisessig, wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet: 56 g (21%).

Durch fraktionierte Kristallisation aus 50-proz. Essigsäure erhält man:

14.7 g *α -Methyl- α -[fluorenyl-(9)]-bernsteinsäure (XI)*, farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 224–226° (Zers.).

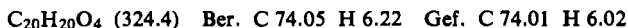
$C_{18}H_{16}O_4$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.94 H 5.52

28.0 g *α -Methyl- α -[fluorenyl-(9)]-bernsteinsäure (X)*, farblose, trübe Nadeln (aus 50-proz. Essigsäure), Schmp. 148–150° (Zers.).

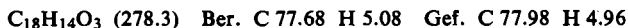
$C_{18}H_{16}O_4 \cdot H_2O$ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 Gef. C 68.61 H 5.58

X geht beim Umkristallisieren unter Austritt von 2 Moll. Wasser *sehr* leicht in das Anhydrid über.

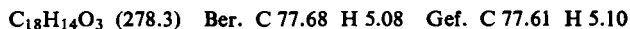
Dimethylester von XI: Der in üblicher Weise (*Methanol/H₂SO₄*) aus XI erhaltene Ester bildet aus der 10-fachen Menge Methanol farblose Balken vom Schmp. 82°.



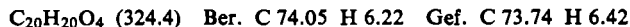
Anhydrid von XI: 3.5 g XI werden mit 14 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Erkalten ausfallende Substanz (2.7 g) gibt aus Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 107°.



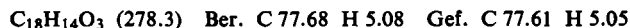
3-Oxo-1-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens-carbonsäure-(1) (XII): 4.17 g des *Anhydrids* von XI werden innerhalb von 3 Min. in eine 130° heiße Schmelze von 2.36 g NaCl und 7 g *AlCl₃* eingetragen. Nach weiteren 5 Min. erstarrt die Schmelze zu einem schwarzbraunen Klumpen, der nach dem Erkalten zerkleinert und mit 30 ccm konz. Salzsäure zersetzt wird. Die gelbe flockige Substanz wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (4.1 g = 98.3%) gibt nach zweimaligem Umkristallisieren aus der 10-fachen Menge Benzol XII in farblosen Nadeln, die beim Trocknen zu einer stumpfen Substanz vom Schmp. 151° zerfallen.



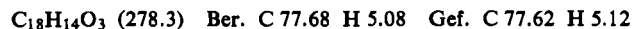
Dimethylester von X: Aus X mit *Methanol/H₂SO₄*, farblose Kristalle vom Schmp. 86.5 bis 87.5° (Methanol).



Anhydrid von X: 3.0 g X werden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm *Acetanhydrid* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Einengen der gelben Lösung kristallisieren 2.0 g grobe Kristalle aus, die aus wenig Eisessig umgelöst bei 149–151° schmelzen.



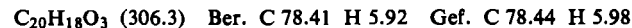
3-Oxo-2-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens-carbonsäure-(1) (IV), cis-Form: 4.17 g X werden innerhalb von 15 Min. in eine 130° heiße Schmelze von 2.63 g NaCl und 7 g *AlCl₃* eingetragen. Die braune Schmelze wird weitere 10 Min. bei gleicher Temperatur gerührt und wie unter XII aufgearbeitet. 4.05 g (97%) stumpfe unregelmäßige Kristalle (aus 60-proz. Essigsäure) vom Schmp. 205–210°.



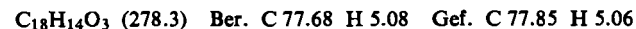
cis-Methylester: Mit *Methanol/H₂SO₄* dargestellt, aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 134–135°.



cis-Äthylester: Mit *Äthanol/H₂SO₄* gewonnen, aus Äthanol farblose Spieße vom Schmp. 147–148°.



Umlagerung der cis-Säure IV in die trans-Säure IV: 500 mg *cis-Säure IV* werden in 10 ccm 1.5 n *Na₂CO₃* 30 Min. unter *N₂* bei 90° gehalten. Nach dem Erkalten wird mit 20-proz. Essigsäure angesäuert, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die *trans-Säure IV* kristallisiert aus Benzol/Petroläther in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadelchen vom Schmp. 170–172°.



trans-Methylester: Mit *Methanol/H₂SO₄* aus der *trans-Form* von *IV*, farblose Spieße vom Schmp. 115–116° (Methanol).

$C_{19}H_{16}O_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.51 Gef. C 78.27 H 5.48

3-Acetoxy-2-methyl-10b-[α -hydroxy-vinyl]-1.10b-dihydro-fluoranthren-carbonsäure-(1)-lacton (IIIc): 1.4 g *IV* werden mit 0.75 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm *Acetanhydrid* 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die braungelbe Lösung wird nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser bis zur vollständigen Verseifung des *Acetanhydrids* gerührt, die ausgefallene hellbraune Substanz abgesaugt, gewaschen, getrocknet (1.65 g = 96%) und zweimal aus der 20-fachen Menge 80-proz. Essigsäure umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 200–202°.

$C_{22}H_{16}O_4$ (344.4) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.76 H 4.78

3-Oxo-2-methyl-10b-acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XIIIc): Darstellung entsprechend *XIIIa*: Aus 580 mg *IIIc* erhält man 500 mg (92.4%) *XIIIc* in farblosen Blättchen (aus 50-proz. Essigsäure) vom Schmp. 194–197°.

$C_{20}H_{16}O_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.80 H 4.73

Methylester: Mit *Methanol/H₂SO₄* aus *XIIIc*, farblose Prismen vom Schmp. 157° (Methanol).

$C_{21}H_{18}O_4$ (334.4) Ber. C 75.44 H 5.43 Gef. C 75.28 H 5.38

3-Propionyloxy-2-methyl-10b-[α -hydroxy-propenyl]-1.10b-dihydro-fluoranthren-carbonsäure-(1)-lacton (III'd): Durch Umsetzung von 1.4 g *IV* mit 0.95 g wasserfreiem Natriumpropionat und 10 ccm *Propionsäureanhydrid* erhält man nach 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. Rückflußkochen und Aufarbeitung wie bei *IIIc* 1.8 g (95%) *III'd*. Aus der 17-fachen Menge 80-proz. Essigsäure/Tierkohle farblose prismatische Blättchen vom Schmp. 180–181°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.57 H 5.42

3-Oxo-2-methyl-10b-propionyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XIII'd): Darstellung analog *XIIIa* aus *III'd*. Ausb. 95% farblose Nadelchen (aus 50-proz. Essigsäure) vom Schmp. 203–205°.

$C_{21}H_{18}O_4$ (334.4) Ber. C 75.43 H 5.43 Gef. C 75.20 H 5.56

Methylester: Mit *Methanol/H₂SO₄* aus *XIII'd* erhalten, aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 155–156°.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 76.06 H 5.83

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(10b) (XV) wurde nachl. i. c.¹²⁾ dargestellt.

10b-Acetyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren (XIV): Zu einer Grignard-Lösung aus 0.98 g (40 mg-Atom) *Magnesium* und 5.58 g (40 mMol) *Methyljodid* in 25 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung portionsweise 3.66 g (20 mMol) wasserfreies *Cadmiumchlorid* gegeben und 45 Min. unter Rückfluß erwärmt. Der Äther wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 30 ccm absol. Benzol versetzt und bei Raumtemperatur unter Stickstoff innerhalb von 30 Min. die Lösung des *Säurechlorids* (aus 5.0 g *XV*) in 30 ccm Benzol zugetropf. Nach einer Stde. Rückflußkochen wird mit kalter verd. Salzsäure versetzt, die wäbr. Schicht abgetrennt und die benzol. nacheinander mit Wasser, 2-proz. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Benzols zurückbleibende hellrote Öl wird mit 30 ccm absol. Methanol versetzt, leicht erwärmt und von ungelösten roten Schmierungen abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Methanols und Trocknen i. Hochvak. hinterbleibt *XIV* als hellgelbes Öl (3.3 g = 63%). *XIV* zeigt im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1710/cm. Aus der Acetylbestimmung ergibt sich der Anteil von *XIV* im Öl zu 96%.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XIV: 7.2 g der *Acetylverbindung XIV* in 350 ccm Äthanol und 112 ccm einer äthanol.-phosphorsauren Lösung von 28 mMol *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* werden 2 Stdn. unter mäßigem Rückfluß erhitzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach einigen Stdn. fällt eine orangefarbige, schmierige Substanz aus, die abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet wird (5.2 g). Zweimalige Umkristallisation aus Äthanol/Benzol (1:1) ergibt gelbe Prismen vom Schmp. 185–186.5°.

$C_{24}H_{20}N_4O_4$ (428.5) Ber. C 67.28 H 4.70 N 13.08 Gef. C 67.16 H 4.61 N 13.06

[53/65]