

## JNANENDRA NATH CHATTERJEA und KRISHNA DULAL BANERJI

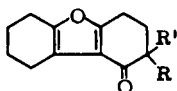
Synthese von Furanverbindungen, XXVIII<sup>1)</sup>Eine Synthese von  $\gamma$ -Brazan und Naphtho-[2'.3':1.2]-dibenzofuran

Aus dem Chemical Laboratory, Science College, Patna-5, Indien

(Eingegangen am 18. Dezember 1964)

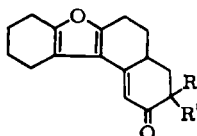
Die successive Anellierung von Ringen an 1-Oxo-octahydro-dibenzofuran mit Methylvinylketon führte schließlich zu  $\gamma$ -Brazan und Naphtho-[2'.3':1.2]-dibenzofuran. Ein  $\gamma$ -Brazan-Derivat (Zwischenprodukt) konnte mit Ammoniak bzw. Methylamin in die entsprechenden Benzo[c]carbazole übergeführt werden.

1-Oxo-octahydro-dibenzofuran **1**, leicht herstellbar aus 2-Chlor-cyclohexanon und Dihydroresorcinn<sup>2,3)</sup>, anellierte wir nach *Robinson*<sup>4)</sup>, indem wir es mit Ameisensäure-äthylester und Natriummethylat zu **2** formylierten und dieses mit Methylvinylketon in Gegenwart von Triäthylamin in guter Ausbeute zum kristallisierten Addukt **3** kondensierten. **3** cyclisierte in siedendem Alkali unter gleichzeitiger Deformylierung zu **4**, dessen UV-Spektrum mit seiner Struktur vereinbar ist. Bei der Hydrierung wurden 4–5 Moll. Wasserstoff aufgenommen; das offensichtlich uneinheitliche Produkt lieferte bei der Dehydrierung mit Palladium/Kohle  $\gamma$ -Brazan (**8**)<sup>5)</sup>. Die kontrollierte Hydrierung von **4** führte zum Keton **7**.



1: R = R' = H

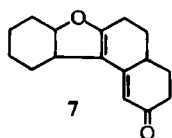
2: R = CHO, R' = H

3: R = CHO, R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

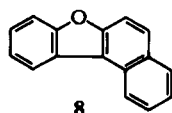
4: R = R' = H

5: R = CHO, R' = H

6: R = CHO

R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

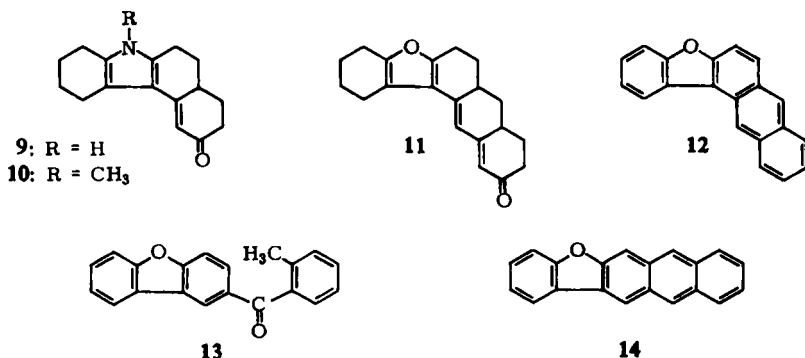
7



8

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Methylamin gab das Keton **4** in sehr guten Ausbeuten die Derivate **9** und **10**, womit ein neuer Weg zu Benzocarbazolen<sup>3)</sup> gefunden ist.

1) XXVII. Mittel.: *J. N. Chatterjea* und *N. Prasad*, *Chem. Ber.* **97**, 1252 (1964).2) a) *J. N. Chatterjea* und *R. R. Roy*, *Chem. Ber.* **92**, 998 (1959); b) *J. N. Chatterjea* und *V. N. Mehrotra*, *J. Indian chem. Soc.* **39**, 599 (1962).3) *H. Stetter* und *R. Lauterbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **655**, 20 (1962).4) *R. Robinson* et al., *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 53.5) *J. N. Chatterjea*, *J. Indian chem. Soc.* **38**, 339 (1956).

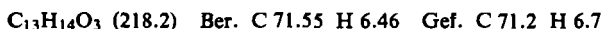


Um die Anellierung zu wiederholen, stellten wir aus 4 wie oben 5 her. Dieses gab nach Kondensation mit Methylvinylketon und Cyclisierung des Adduktes 6 das pentacyclische Keton 11, charakterisiert durch das schokoladenbraune 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Die Struktur von 11 wird durch das UV-Spektrum gestützt. Ferner reduzierte man die Verbindung mit Lithiumalanat zum Carbinol und dehydrogenierte mit Palladium/Kohle zum Anthracen 12, identisch mit dem von *Buu-Hoi* und *Lavit*<sup>6)</sup> durch Elbs-Reaktion mit dem Keton 13 erhaltenen Anthracen-Derivat. Die Struktur des dabei gleichzeitig gebildeten Isomeren 14 ist bereits durch Synthese gesichert<sup>7)</sup>.

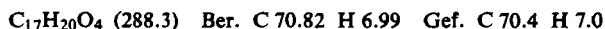
#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*1-Oxo-2-formyl-1.2.3.4.6.7.8.9-octahydro-dibenzofuran* (2): Zu der gekühlten Mischung von 7.5 g frisch dest. trockenem *Ameisensäure-äthylester* in 50 ccm absol. Benzol und gepulvertem *Natriummethylat* (aus 2.3 g Natrium) gab man unter Aufwirbeln 9.5 g *1-Oxo-octahydro-dibenzofuran* in 60 ccm absol. Benzol. Dann wurde mechanisch geschüttelt, bis die Mischung gallertartig war, und 12 Stdn. in den Kühlschrank gestellt. Nach Behandeln mit Eiswasser und Entfernen der wäßr. Schicht extrahierte man die Benzollösung zweimal mit verd. Natronlauge und säuerte die vereinigten wäßr. Lösungen mit verd. Salzsäure an. Die *Hydroxymethylenverbindung* (9.3 g) gab aus Benzol/Petroläther blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 103–104°.



*Addukt 3*: Man gab überschüss. rohes *Methylvinylketon* zu 9.3 g 2 in 100 ccm Benzol und dazu 5–8 Tropfen *Triäthylamin*, schüttelte ungefähr 15 Min., ließ dann 3 Tage bei 27–30° stehen, verdünnte mit Äther und entfernte nichtumgesetztes Material durch wiederholte Extraktion mit Natriumcarbonatlösung. Zur Entfernung polymerisierter Produkte wurde die organische Schicht filtriert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhielt man 9.5 g rohes *Addukt* aus Petroläther als farblose leichte Flocken vom Schmp. 72°. Fünfmalige Kristallisation gab ein analysenreines Produkt, Schmp. 82°.

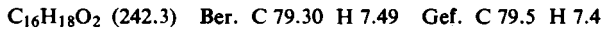


*2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-γ-braza*n (4): Zu 9.5 g 3 in 300 ccm Methanol wurde das gleiche Vol. 2-proz. *Kaliumhydroxyd*-Lösung gegeben und die Mischung 8 Stdn. in Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad schwach unter Rückfluß erhitzt. Am nächsten

<sup>6)</sup> Ng. Ph. *Buu-Hoi* und D. *Lavit*, J. chem. Soc. [London] 1959, 38.

<sup>7)</sup> J. N. *Chatterjea* und V. N. *Mehrotra*, J. Indian chem. Soc. 40, 203 (1963).

Tag verdünnte man mit 800 ccm Wasser, extrahierte wiederholt mit Äther und Benzol, filtrierte die organische Schicht und trocknete sie mit  $MgSO_4$ . Entfernen der Lösungsmittel gab ein Öl, das mit Methanol verrieben und stehengelassen wurde. Das erhaltene, mit etwas klebrigem Material verunreinigte Festprodukt (7.0 g) gab aus Methanol 5.5 g *Keton 4*, Schmp. 116–121°. Die analysenreinen, cremefarbenen, kubischen Kristalle schmolzen bei 122–123°.

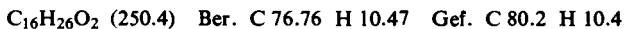


UV-Absorption (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  228–231  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  4.77), 247 (4.54), 272 (5.19), 322 (5.32). 4 gab leicht das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Essigester analysenreine, glänzende, rotbraune Nadeln, Schmp. 240°.



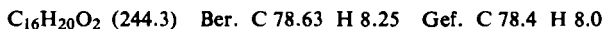
#### *Katalytische Hydrierung von 4*

a) 0.5 g 4 in frisch dest. Essigester hydrierte man bei Raumtemperatur und Normaldruck in Gegenwart von 0.2 g Pd/Kohle (5-proz.). Der *Wasserstoff* wurde in der ersten Stde. mäßig schnell, dann 1 1/2 Stdn. langsam aufgenommen. Gesamtaufnahme von feuchtem Wasserstoff 210 ccm (ber. für 4 Doppelbindungen 185.2 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels destillierte man das zurückbleibende zähe Öl bei 0.8 Torr und erhielt ein im wesentlichen aus stereoisomeren Alkoholen bestehendes dickes, farbloses Öl, nach der Analyse verunreinigt mit den entsprechenden Hydrogenolyseprodukten (OH→H).



*Dehydrierung*: Das vorstehende *Reduktionsprodukt* wurde mit 0.2 g Pd/Kohle (10-proz.) 4 Stdn. in einem Metallbad auf 300° erhitzt, dann das organische Material wiederholt mit Benzol extrahiert und die Lösung durch Aluminiumoxyd (neutral, aktiviert) filtriert. Nach Konzentrieren des Filtrates gab der Rückstand ein bewegliches, öliges, violett fluoreszierendes Destillat, das als  $\gamma$ -*Brazan* identifiziert wurde. Orangefarbenes Pikrat<sup>5)</sup>: Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Substanz 124–125° (aus Äthanol).

b) *Kontrollierte Hydrierung*: 0.5 g 4 in Essigester hydrierte man mit 0.15 g Pd/Kohle (10-proz.) bei Raumtemperatur, stoppte die Reaktion nach Aufnahme von 1 Moläquiv.  $H_2$ , filtrierte vom Katalysator und destillierte das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende, nicht kristallisierende, viskose Öl gab ein Destillat (7) mit Sdp.<sub>0.8</sub> 260°.

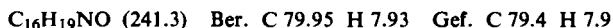


UV-Absorption (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  269  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  4.54), 319–322 (4.52).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Seidige, tief dunkelrote Nadeln vom Schmp. 255.5° (Zers.).



*2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-7H-benzo[c]carbazol (9)*: Die Mischung aus 0.20 g gepulvertem Keton 4 und 1 ccm gesätt. Lösung von trockenem *Ammoniak* in absol. Methanol wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle 4 Stdn. auf 100° und dann 40 Stdn. auf 175–180° erhitzt (Bombe). Nach Entfernen von Lösungsmittel und Ammoniak Schmp. des Rohproduktes (0.10 g) aus Äthanol 295–298° (unter Sublimation). Einige weitere Kristallisationen lieferten 9 in glänzenden bräunlichen Blättchen vom Schmp. 305°.



*2-Oxo-N-methyl-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-7H-benzo[c]carbazol (10)*: Analog wurden 0.20 g Keton 4 mit 1 ccm *Methylamin*-Lösung in absol. Methanol 4 Stdn. bei 100° und 40 Stdn. bei 175–180° erhitzt. Das nach Entfernen von Methylamin und Methanol erhaltene Rohprodukt gab aus alkohol. Lösungen keine Kristalle. Man filtrierte deshalb das Produkt in Benzol durch  $Al_2O_3$ . Nach Konzentrieren des gelblichen Filtrates und Behandeln mit einer

Spur Petroläther schieden sich langsam Kristalle aus (85 mg), Schmp. 185—188°. Zur Analyse wurde 3 mal aus denselben Lösungsmitteln umkristallisiert, Schmp. 188—190°, blaßgelbe Prismen.

$C_{17}H_{21}NO$  (255.3) Ber. C 79.95 H 8.29 Gef. C 79.5 H 8.2

*2-Oxo-3-formyl-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro- $\gamma$ -brazan* (5): Zur Mischung aus einer gekühlten Suspension von feingepulvertem *Natriummethylat* (aus 0.25 g Natrium) in 10 ccm absol. Benzol und 0.8 ccm *Ameisensäure-äthylester* gab man 1.2 g 4 in 20 ccm Benzol, rührte 30 Min., stellte 14 Stdn. in den Kühlschrank (10°), gab dann 5 ccm Wasser zu und filtrierte. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Ausgangsmaterial einige Male gründlich mit Benzol gewaschen, das Natriumsalz (mäßig löslich in Wasser) mit Eisessig behandelt, bis die Mischung deutlich sauer war, dann diese mit Wasser verdünnt und gekühlt. Gelbe, harte Kristalle (1.0 g) schieden sich ab, Schmp. 135—138°. Nach mehreren Kristallisationen aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 139°. Die Verbindung gibt eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{17}H_{18}O_3$  (270.3) Ber. C 75.50 H 6.71 Gef. C 75.68 H 6.64

*Addukt 6*: Man gab zu 1.0 g Formylderivat 5 in 50 ccm absol. Benzol 3.0 g *Methylvinylketon* (Überschuß) sowie 10 Tropfen *Triäthylamin*, schüttelte gründlich 15—20 Min. und ließ 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Nach Behandeln mit starker Natriumcarbonat-Lösung trennte man die Benzolschicht ab, filtrierte sie und destillierte das Lösungsmittel ab. Beim Behandeln mit Petroläther wurde das zurückbleibende Öl (0.6 g) fest. Aus Äthanol leicht cremefarbene, verfilzte Nadeln, Schmp. 134—135°.

$C_{21}H_{24}O_4$  (340.4) Ber. C 74.06 H 7.11 Gef. C 74.51 H 7.02

*7'-Oxo-2.3.4.6.7.8.9.4'.4'a.5'.6'.7'-dodecahydro-naphtho-[2'.3':1.2]-dibenzofuran* (11): Man kochte 1.1 g Addukt 6 in 75 ccm Methanol mit 75 ccm 2-proz. wäßr. *Kalilauge* 12 Stdn. rückfließend unter Stickstoff. Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte 11 (0.65 g) in gelben Nadeln, Schmp. 163—165°. Das Filtrat gab nach Verdünnen und Extrahieren mit Äther weiteres Rohketon, dieses aus Methanol 0.2 g mäßig reines Keton. Die Analysenprobe bildete nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 169.5°.

$C_{20}H_{22}O_2$  (294.4) Ber. C 81.64 H 7.54 Gef. C 81.82 H 7.50

UV-Absorption (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  230 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.67), 363 (5.40).

Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* wurde aus äthanol. Lösung als schmutzig schokoladenfarbene Masse gewonnen. Die aus Nitrobenzol erhaltenen tief schokoladenbraunen Kristalle zersetzen sich oberhalb von 270° unter Dunklerwerden.

$C_{26}H_{26}N_4O_5$  (474.5) Ber. N 11.80 Gef. N 11.58

*Naphtho-[2'.3':1.2]-dibenzofuran* (12): Eine Lösung des pentacyclischen Ketons 11 (100 mg) in 60 ccm absol. Äther wurde mit überschüss. *Lithiumalanat* (50 mg) behandelt. Nach Aufarbeiten erhielt man das *Carbinol* als gelbes, nicht kristallisierendes Harz. Es wurde, gemischt mit 0.1 g Pd/Kohle, 4 Stdn. in einem Metallbad auf 300—360° erhitzt. Das gelbe Sublimat (12) kam aus Essigsäure in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 170—173°, die mit Schwefelsäure eine charakteristische Farbreaktion gaben. Die von *Buu-Hoi* und *Lavit*<sup>6)</sup> aus 2-[*o*-Toluy]l]-dibenzofuran durch Elbs-Reaktion dargestellte Verbindung, blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 173°, zeigte in Schwefelsäure Halochromie. [575/64]