

Perhydrodibenz[*a,j*]anthracen-14-one, I

Synthese 2-substituierter Dibenz[*a,j*]anthracen-Derivate

Günther Snatzke* und Klaus Kunde

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168*)

Eingegangen am 11. September 1972

Ausgehend von (2-Methyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-ke-ton (**2**) wird über SeO₂-Oxidation oder radikalische Bromierung der CH₃-Gruppe und anschließenden Ringschluß Dibenz[*a,j*]anthracen-14(7*H*)-on (**8**) als Modellverbindung aufgebaut. Beim 7-Methyl-Homologen **19** von **2** ist der zweite Weg günstiger. Als potentielle Vorstufe der gewünschten Perhydroverbindung wurde so 14-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**47**) synthetisiert. Photochemische Cyclodehydrierung von (*E*)-2-Styrylphenanthren (**55**) gibt nur das strukturisomere Benzo[*c*]chrysen (**54**). Die intramolekulare Disproportionierung von (2-Formyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-ke-tonen zu Phthaliden verläuft unter sehr milden Bedingungen. Die NMR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert, und die bevorzugte Konformation von Di-1-naphthyl-ke-tonen mit einem Substituenten an C-2 wird daraus erschlossen.

Perhydrodibenz[*a,j*]anthracene-14-ones, I

Synthesis of 2-Substituted Dibenz[*a,j*]anthracene Derivatives

Starting from 2-methyl-1-naphthyl 1-naphthyl ketone (**2**) the model compound dibenz[*a,j*]anthracene-14(7*H*)-one (**8**) is synthesized *via* SeO₂-oxidation or radical bromination of the CH₃-group and subsequent ring closure. For the 7-methyl homologue **19** of **2** the second way is preferred. Thus methyl 14-acetoxydibenz[*a,j*]anthracene-2-carboxylate (**47**) has been prepared as potential precursor of the desired perhydro compound. Photochemical cyclodehydrogenation of (*E*)-2-styrylphenanthrene (**55**) leads only to the structural isomer benzo[*c*]chrysene (**54**). The intramolecular disproportionation of 2-formyl-1-naphthyl 1-naphthyl ketones to phthalides takes place under very mild conditions. The n. m. r. spectra of the compounds are discussed and the preferred conformation of di-1-naphthyl ketones substituted at C-2 is inferred from the spectra.

Der Cotton-Effekt innerhalb der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande eines Ketons ist experimentell¹⁾ und theoretisch²⁻⁶⁾ sehr intensiv untersucht worden. Die C_{2v}-Symmetrie des Chromophors fordert auf Grund der zugehörigen einfachsten Pseudoskalaren-Funktion⁵⁾, daß die

*) Neue Anschrift: Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhr-Universität, D-4630 Bochum, Postfach 2148.

1) W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4013 (1961).

2) A. Moscowitz, Advan. Chem. Phys. **4**, 67 (1962).

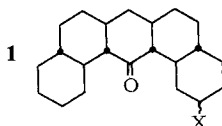
3) G. Wagnière, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3937 (1966).

4) Y.-H. Pao und D. P. Santry, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4157 (1966).

5) J. A. Schellman, J. Chem. Phys. **44**, 55 (1966).

6) E. G. Höhn und O. E. Weigang jr., J. Chem. Phys. **48**, 1127 (1968).

Beiträge verschiedener Substituenten zum Cotton-Effekt mindestens einer Quadrantenregel gehorchen; theoretische Voraussagen führen je nach Annahme über die beteiligten Orbitalfunktionen und die Art der Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem Chromophor zu einer Quadranten-, Oktanten- oder Zwölf-Sektoren-Regel. Eine der letzten beiden kann die experimentellen Ergebnisse am besten erklären, obwohl es nur sehr wenige Verbindungen gibt, bei denen Substituenten eindeutig in vorderen Oktanten liegen. Außerdem sind meist mehrere Substituenten vorhanden, Beiträge von solchen in vorderen Oktanten lassen sich daher nur durch Differenzbildung errechnen; dies gilt auch für vor kurzem publizierte Beispiele⁷⁾, die ebenfalls sehr gegen eine Quadrantenregel sprechen.



Ein sehr geeignetes Modell zur Prüfung der verschiedenen Theorien ist eine Verbindung des Typs **1**, da hierbei nur ein einziger Substituent X am achiralen Gerüst des *all-trans*-Perhydrodibenz[*a,j*]anthracen-14-ons vorhanden ist, der sicher in einen vorderen Oktanten zu liegen kommt. Eine Synthese ist über das entsprechende Anthron denkbar, welches perhydriert und zum stabilsten Stereoisomeren isomerisiert werden müßte (z. B. photochemisch in Gegenwart von HgBr₂⁸⁾). Im folgenden beschreiben wir die Darstellung des Dibenz[*a,j*]anthracen-14(7*H*)-ons (**8**) als Modellverbindung und des 14-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylesters (**47**), einer direkten Vorstufe von **1**.

Synthese von Dibenz[*a,j*]anthracen-14(7*H*)-on (**8**)

Das Anthron **8** wurde aus dem bereits bekannten Chinon **6** durch partielle Reduktion mit Aluminiumpulver⁹⁾ in konz. Schwefelsäure erhalten. **6** wurde in Anlehnung an die Vorschriften von Cook^{10, 11)} über **3a**, **4a**, **7** und **10** dargestellt, wobei die Reaktionsbedingungen aber zum Teil erheblich variiert werden mußten (für Einzelheiten siehe exp. Teil). Der Ringschluß von **3a** soll nach Cook¹⁰⁾ nur zum Umlagerungsprodukt **5** führen. Chromatographie des Rohprodukts lieferte daneben wohl auch etwas des gewünschten Chinons **6**, die Ausbeute war aber zu gering, um diesen direkten Weg präparativ einzuschlagen.

Die analoge Synthese konnte beim methyl-substituierten Homologen **19** von **2** aber nicht ausgeführt werden, da beide CH₃-Gruppen angegriffen werden und unter verschiedensten Bedingungen immer nur Gemische mehrerer unterschiedlich oxidierten Produkte erhalten werden konnten (siehe später). Um zu prüfen, ob sich die Oxidation der Methylgruppe durch eine Bromierung und anschließende Hydrolyse umgehen läßt, wurde **2** in CCl₄ mit Brom umgesetzt, wobei hauptsächlich das Dibrom-

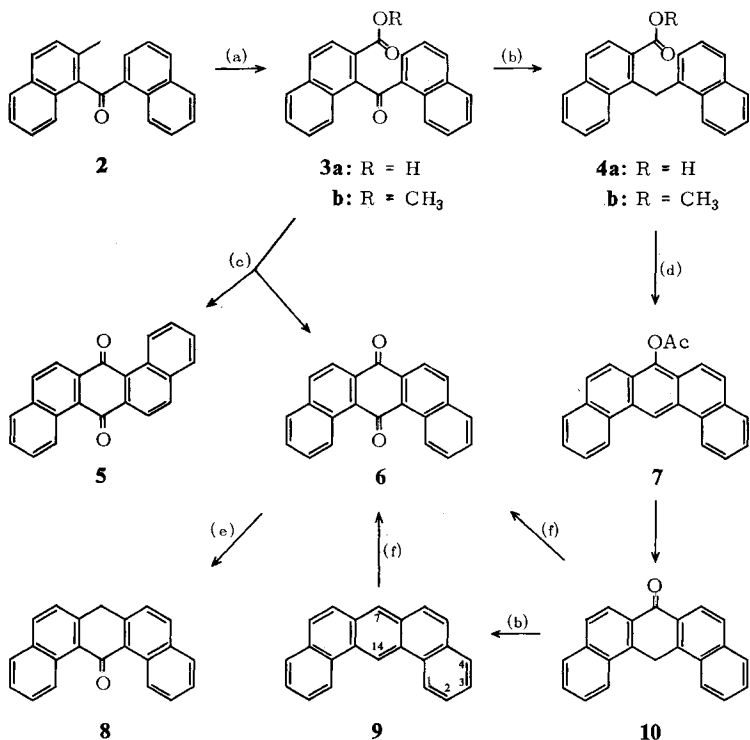
⁷⁾ D. N. Kirk, W. Klyne und W. P. Mose, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1315.

⁸⁾ M. Gorodetsky, B. Kogan und Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1094 (1970).

⁹⁾ J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1094.

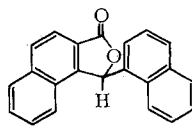
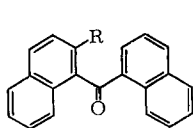
¹⁰⁾ J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1476.

¹¹⁾ J. W. Cook und E. F. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1949**, 846.



(a) SeO_2 in C_{10}H_8 . (b) $\text{Zn}/\text{OH}^\ominus$. (c) $\text{P}_4\text{O}_{10}/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. (d) $\text{ZnCl}_2/\text{Ac}_2\text{O}/\text{AcOH}$.
 (e) $\text{Al}/\text{H}_2\text{SO}_4$. (f) CrO_3/AcOH . (g) CH_3MgJ .

	R
11	CHBr_2
12	$\text{CH}(\text{OAc})_2$
13	CHO

**14**

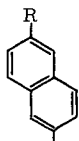
derivat **11** anfiel. Nach *Cram* und *Helgeson*¹²⁾ lassen sich die beiden Bromatome gegen einen Carbonylsauerstoff austauschen, wobei zunächst mit Silberacetat umgesetzt und dann mit Wasser hydrolysiert wird. Unter diesen Bedingungen tritt aber in etwa gleicher Menge neben **13** das Hydridverschiebungsprodukt **14** auf, das nur durch intramolekulare Disproportionierung der Dioxoverbindung **13** entstanden sein kann. Für den weiteren Verlauf der Synthese ist die Bildung des Lactons **14** aber belanglos, da sowohl **13** wie **14** mit Tollens' Reagens zu **3a** weiteroxidiert werden können. Wird die Hydrolyse nach der Umsetzung von **11** mit Silberacetat vermieden, so läßt sich dagegen das *gem*-Diacetat **12** in sehr guter Ausbeute isolieren. Bemerkenswert ist, daß diese Disproportionierung von **13** bereits in essigsaurer Lösung erfolgt, da sonst im allge-

¹²⁾ *D. J. Cram* und *R. C. Helgeson*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3519 (1966).

meinen starkes Alkali (vgl. Lit.¹³) oder Bestrahlung (vgl. Lit.¹⁴) erforderlich ist (die genannten Beispiele beziehen sich auf die Umlagerung von Phthalaldehyd zu Phthalid). Die Spektren der einzelnen Verbindungen werden — soweit nötig — später gemeinsam mit denen der 2-Substitutionsprodukte diskutiert.

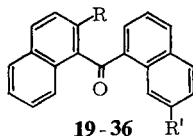
Synthese von 14-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (47)

Die Friedel-Crafts-Reaktion von 2-Methylnaphthalin (15) mit Acetylchlorid ist bereits beschrieben worden^{15,16}. Danach entsteht hauptsächlich das unerwünschte 2,6-Isomere 16 (in Nitrobenzol bei Raumtemperatur¹⁵) oder ein nur über die Oxime trennbares Gemisch von 16 und 17 (in siedendem Schwefelkohlenstoff¹⁶). Wir arbeiteten hingegen in 1,2-Dichloräthan bei 15–20°C und erhielten dabei praktisch ausschließlich das 1,7-Isomere 17, dessen Acetylgruppe in einer Haloform-Reaktion zum Carboxyl abgebaut wurde. Sein Säurechlorid wurde analog zur Darstellung von 2 mit 2-Methylnaphthalin zu 19 kondensiert, dessen Oxidation mit SeO₂ mit anschließender Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation zur Abtrennung des als Lösungsmittel verwendeten Naphthalins in alkalischem Medium zu einem komplexen Gemisch verschieden oxidierter Produkte führte. Die Charakterisierung dieser Verbindungen geschah im wesentlichen durch ihre Spektren. NaOH mußte zugesetzt werden, um ein Abdestillieren der freien Carbonsäuren zu vermeiden. Wegen der umständlichen Aufarbeitung wurde dieser Weg daher zugunsten des folgenden verlassen.

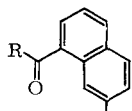


15: R = H

16: R = CH₃CO



19-36

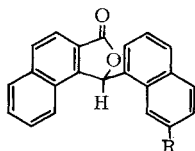


17 : R = CH₃

18a: R = OH

b: R = Cl

	R	R'		R	R'
19	CH ₃	CH ₃	28	CH(OAc) ₂	CH ₂ OAc
20	CH ₃	CHO	29	CH ₂ Br	CHBr ₂
21	CH ₃	CO ₂ CH ₃	30	CHBr ₂	CHBr ₂
22	CH ₃	CH ₂ OH	31	CH ₂ OAc	CH(OAc) ₂
23	CO ₂ CH ₃	CHO	32	CH ₂ OAc	CHO
24	CO ₂ CH ₃	CH(OCH ₃) ₂	33	CH(OAc) ₂	CH(OAc) ₂
25	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	34	CHO	CH(OAc) ₂
26	CO ₂ CH ₃	CH ₂ OH	35	CHO	CHO
27	CHBr ₂	CH ₂ Br	36	CH(OAc) ₂	CHO



	R
37	CH ₂ OAc
38	CHO
39	CO ₂ CH ₃

¹³) J. Thiele und O. Günther, Liebigs Ann. Chem. **347**, 107 (1906).

¹⁴) J. Kagan, Tetrahedron Lett. **1966**, 6097.

¹⁵) G. A. R. Kon und W. T. Weller, J. Chem. Soc. **1939**, 792.

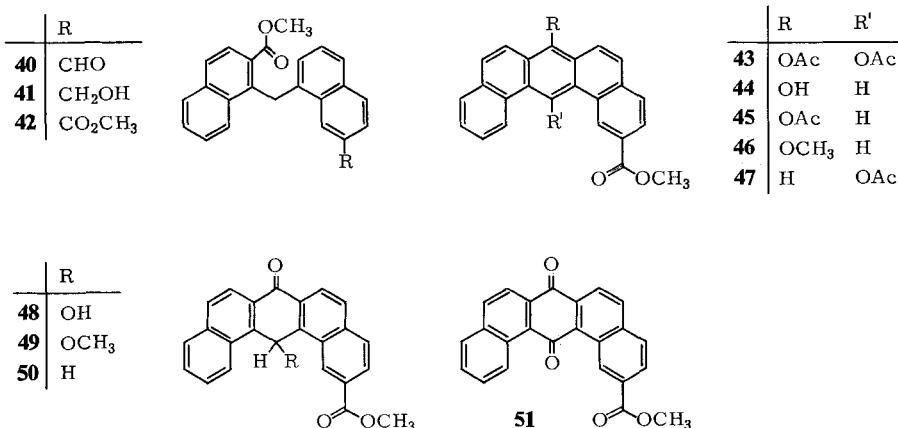
¹⁶) K. Dziewoński und M. Brand, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur. **1933**, 99.

Die Bromierung von **19** gab ein Gemisch von zwei isomeren Tribrom-Derivaten **27** und **29** sowie dem Tetrabromprodukt **30**, das sich sehr leicht chromatographisch trennen läßt. Die Struktur von **27** und **29** ergab sich aus folgenden Umsetzungen. Beide lieferten mit Silberacetat Triacetate (**28** bzw. **31**), Hydrolyse der Roh-Triacetate führte im Falle von **27** zum Lacton **37**, bei **29** hingegen zum Aldehyd **32**. **37** enthält eine CH_2OAc -Gruppierung und eine Fünfringlacton-Gruppe, die – wie früher beim Übergang von **11** zu **14** beschrieben – durch Disproportionierung eines *o*-Keto-aldehyds entstanden sein muß. **27** muß daher das 2-Dibrommethyl-Derivat und nicht das 7-Isomere sein. **32** besitzt ebenfalls eine CH_2OAc -Gruppe und daneben noch je eine Keto- und Aldehydfunktion.

Bei der Umsetzung des Tetrabromprodukts **30** mit Silberacetat in Essigsäure und Hydrolyse des Rohprodukts erhielten wir ein Gemisch von zwei Verbindungen **33** und **38**, ohne den Hydrolyseschritt konnten wir daneben noch drei weitere Substanzen **34**, **35** und **36** isolieren. Es handelt sich um Reaktionen, die völlig analog zu denen sind, die oben beschrieben wurden.

Die Oxidation von **38** ergab nach anschließender Methylierung mit Diazomethan ein Gemisch von Ketodicarbonsäurediester **25** und Lactoncarbonsäureester **39**.

Als nächstes wurde die Ketogruppe zwischen den beiden Naphthalinsystemen mit Zn-Staub in alkalischer Lösung reaktiv entfernt. **24** und **26** ergaben dabei **40** bzw. **41**, der Ketodicarbonsäurediester **25** lieferte unter den gleichen Bedingungen **42**. Bei Verwendung von Raney-Nickel¹⁷⁾ anstelle des Zinks ließ sich zwar die Ausbeute an **42** nicht erhöhen, doch konnte hierbei unverändertes Ausgangsmaterial **25** zurückgewonnen werden, was bei der erstgenannten Methode nicht gelang.



Wie bei **4a** ergibt auch der analoge Ringschluß des Verseifungsprodukts von **42** sofort ein Phenol, das nach Diazomethanbehandlung als Acetat **45** und Methyläther **46** isoliert wurde. Oxidation des **45** entsprechenden freien Phenols mit Chromtrioxid in Essigsäure ergab ein Gemisch des *p*-Chinons **51** und des Hydroxyanthrons **48**. Mit Luftsauerstoff erfolgte die Oxidation zwar nur zum *p*-Chinon **51**, verlief aber unvollständig, so daß (nach Diazomethanbehandlung) daneben noch **44** gefaßt werden

¹⁷⁾ P. L. Cook, J. Org. Chem. **27**, 3873 (1962).

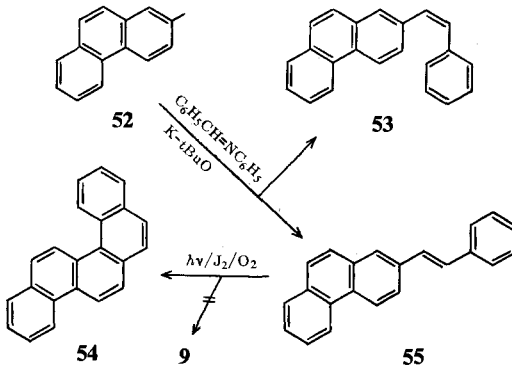
konnte. **44** besteht nach dem Dünnschichtchromatogramm aus zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Substanzen, für die die Struktur des Phenols **44** bzw. des Anthrons **50** anzunehmen ist. In Chloroformlösung existiert nach dem NMR-Spektrum ebenfalls ein solches Tautomerengleichgewicht, wohingegen im Kristallzustand nach dem IR-Spektrum (KBr) nur die Ketoform **50** vorliegt.

48 gab beim Versuch der Acetalisierung den Methyläther **49**, Acetylierung in Pyridin lieferte das Hydrochinondiaceat **43**.

Die analog zur Reduktion von **6** zum Anthron **8** mit Aluminium in Schwefelsäure vorgenommene Umsetzung des Chinons **51** wurde nicht weiter untersucht, da hierbei eine Vielzahl von Produkten entsteht. SnCl_2 in Essigsäure und $\text{HCl}^{18)}$ reduziert dagegen gezielter: nach Acetylierung des Rohprodukts erhielten wir in recht guter Gesamtausbeute das gewünschte **47** und sein Isomeres **45** im Verhältnis 1:2. Interessanterweise wird somit die stärker gehinderte Ketogruppe schneller reduziert als die leichter zugängliche. **46** sollte als Ausgangsprodukt für die Perhydrierung genauso gut geeignet sein wie das entsprechende Anthron, so daß auf Versuche zur gezielten Darstellung desselben verzichtet wurde.

Photocyclisierung von Styrylphenanthren

Das elegante Verfahren von *Siegrist* und Mitarbb.¹⁹⁾ zur Synthese von Styrolderivaten ließ noch eine andere, photochemische^{20, 21)} Methode zur Darstellung von Dibenz[*a,j*]anthracenen möglich erscheinen. *m*-Distyrylbenzol soll bei der Photocyclisierung nur das Benzo[*c*]chrysen (**54**) allein²²⁾ oder aber im Gemisch²³⁾ mit einer



kleinen Menge von **9** ergeben. Um zu prüfen, ob die Ausbeute vielleicht größer ist, wenn man von einem *cis*- (**53**) oder *trans*-2-Styrylphenanthren (**55**) ausgeht, haben wir beide in Anlehnung an Literaturvorschriften¹⁹⁾ synthetisiert. Das in besserer Ausbeute erhaltene *trans*-Styrol **55**, das mit seinem *cis*-Isomeren ohnedies unter den Photocyclisierungsbedingungen im Gleichgewicht steht, ergab auch in unseren Händen im wesentlichen nur Benzo[*c*]chrysen (**54**); **9** konnte auch durch Dünnschichtchromato-

¹⁸⁾ L. F. Fieser, Organic Experiments, S. 199, D. L. Heath & Co, Boston, 1964.

¹⁹⁾ A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer und K. Weber, Helv. Chim. Acta **52**, 2521 (1969).

²⁰⁾ C. S. Wood und F. B. Mallory, J. Org. Chem. **29**, 3373 (1964).

²¹⁾ F. B. Mallory, C. S. Wood und J. T. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3094 (1964).

²²⁾ F. Dietz und M. Scholz, Tetrahedron **24**, 6845 (1968).

²³⁾ D. D. Morgan, S. W. Horgan und M. Orchin, Tetrahedron Lett. **1970**, 4347.

graphie nicht nachgewiesen werden. Die Aussagen von *Morgan* und Mitarbb.²³⁾, die auf Grund von gaschromatographischen Analysen an Gemischen vorgenommen worden waren, ließen sich damit präparativ bestätigen.

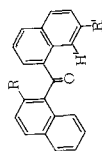
Spektren der synthetisierten Verbindungen

Die IR-Spektren zeigen keine Besonderheiten und werden daher nur im Versuchsteil erwähnt; das gleiche gilt für die Massenspektren. Die UV-Spektren von Verbindungen, die gleiche Chromophore enthalten, stimmen, wie zu erwarten, überein oder sind einander zumindest sehr ähnlich (z. B. die von **19**, **22**, **28**, **31** und **33**; ferner die von **14**, **37**, **38** und **39** sowie die von **9**, **43**, **45**, **46** und **47**). Die NMR-Spektren geben dagegen einen Hinweis auf die bevorzugte Konformation – zumindest der Dinaphthylketone – und werden daher ausführlicher diskutiert. Sie sind in den Tabellen 1–6 zusammengestellt. Von **5**, **8** und **10** konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in CDCl_3 kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Für das Gemisch von **44** und **50** erhielten wir folgende Werte: $\tau = 6.27$ (s), 1H; 6.01 (s), 2H; 3.27 (m), 1H; 1.75–1.85 (m), 11H; 0.75–1.40 (m), 1H.

Die Signale der α -Protonen des Naphthalins liegen bei etwas tieferem Feld ($\tau = 2.32$) als die der β -Protonen (2.62). Substitution in 2-Stellung durch CHO oder CO_2R verschiebt das Signal des 1-Protons um etwa 0.8 bis 1.0 ppm zu tieferem Feld, während ein 2-Methyl eine schwach diamagnetische Verschiebung zur Folge hat (+0.1 bis +0.2 ppm). Eine CH_2OH -Gruppe in 2-Position hat praktisch keinen Einfluß. Ein Substituent in 8-Stellung bewirkt dagegen immer eine paramagnetische Verschiebung des Signals des 1-Protons; für ein Alkyl beträgt sie etwa -0.3 und für eine Aldehydgruppe -1.5 ppm. Ein aromatisches CH liefert eine Verschiebung um etwa -0.9 ppm (das Signal des 4-Protons von Phenanthren liegt bei $\tau = 1.4$). Dies ergibt sich z. T. aus dem Vergleich publizierter Spektren von Naphthalin-Derivaten sowie durch Analogieschluß aus Daten entsprechend substituierter Benzol-Derivate.

Daraus folgt, daß das Signal des 14-Protons von Dibenz[*a,j*]anthracen (**9**) bei tiefstem Feld erscheinen muß, und wir schreiben ein Singulett bei $\tau -0.08$ diesem Proton zu. Ein Multipllett für 2 Protonen bei 0.98 muß dann den Protonen an C-1 und C-13 zugeordnet werden, ein Singulett bei 1.65 für 1 Proton sollte zu 7-H gehören. Alle übrigen Protonen geben Anlaß zu einem komplexen Multipllett zwischen 1.9 und 2.4. Die Einführung einer O-Acetyl-Gruppe an C-7 (**7**) verschiebt – ähnlich wie bei analoger Substitution am Benzol – das Signal des Protons an C-14 um 0.16 ppm zu höherem Feld und beeinflußt die Signale der 1- und 13-Protonen kaum. Die zusätzliche Anwesenheit eines Methoxycarbonyl-Restes an C-2 (**45**) wirkt sich auf die chemische Verschiebung des 13- und 14-Protons praktisch nicht aus, das Signal von 1-H wird dagegen um 0.6 ppm zu tieferem Feld hin verschoben. Weitere Substitution durch ein zweites O-Acetyl an C-14 (**43**) verschiebt die Signale der beiden Protonen an C-1 und C-13 um -0.6 ppm. Interessanterweise ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen dieser beiden Protonen in **43** kleiner (0.8), als beim 14-Monoacetoxy-Derivat **47** (1.1).

Erwartungsgemäß liegt das Signal der Protonen an C-1 und C-13 beim Chinon **6** bei $\tau 0.68$, und die Einführung der 2-Methoxycarbonyl-Gruppe (**51**) beeinflußt wieder


 Tab. 1. τ -Werte der Protonen der Substanzen **2**, **3b**, **19**–**26** sowie **11**, **27**, **29** und **30** (CDCl₃, TMS interner Standard)

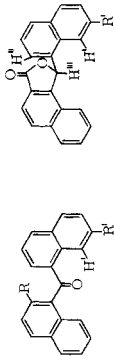
	R CO ₂ CH ₃ (s)	R CH ₃ (s)	R' CO ₂ CH ₃ (s)	R' CHO (s)	R' CH (s)	R' = CH(OMe) ₂ OMe (s)	R' CH ₂ (s)	R' = CH ₂ OH OH (s)	R' CH ₃ (s)	H' (s)	übrige Ring-H (m)
2 ^{a)}		7.70								0.58 ^{b)}	1.96–2.98
3ba)	6.42									0.45 ^{b)}	1.90–2.80
19		7.70							7.39	0.80	2.05–3.05
20		7.65		–0.30						0.05	1.81–2.80
21		7.65	5.97							–0.14	1.61–2.95
22		7.70		–0.38			5.10	7.66 ^{c)}		0.62	1.95–2.95
23	6.35				4.37					–0.10	1.73–2.70
24	6.45					6.55				0.42	1.75–2.95
25	6.41		6.00							–0.19	1.70–2.86
26	6.40						5.03	7.50 ^{c)}		0.50	1.75–2.85

	R CO ₂ CH ₃ (s)	R CH ₂ Br (s)	K CHBr ₂ (s)	K' CH ₂ Br (s)	K' CHBr ₂ (s)	H' (s)	übrige Ring-H (m)
11 ^{a)}						0.57 ^{b)}	1.80–2.90
27			3.25			0.50	1.85–2.85
29		5.47	3.26	5.22	3.06	0.50	1.90–2.80
30			3.28		3.08	0.48	1.90–2.80

a) R' = H.

b) Multipliziert.

 c) Tauscht mit D₂O aus.

Tab. 2. τ -Werte der Protonen von **12–14**, **28**, **31–39** (CDCl₃, TMS interner Standard)

Substanz	R' CO ₂ CH ₃ (s)	R' ^a (s)	R' ^b (s)	R' ^c (s)	R' CHO (s)	R ^a (s)	R ^b (s)	R ^c (s)	R CHO (s)	H' (s)	H'' (m)	übrige Ring-H (m)
12 ^d						8.19				0.60 ^e		2.00–3.00
13 ^d									-0.06	0.56 ^e		1.90–2.80
14 ^d										1.65 ^e	3.13	1.85–2.95
28			7.83	4.63		8.13				0.56		1.90–2.90
31		7.82					8.16	4.86		0.48		1.85–2.85
32					-0.27		8.18	4.82		0.07		1.80–2.80
33		7.82				8.14				0.37		1.85–2.75
34		7.80							-0.11	0.28		1.85–2.80
35					-0.30				-0.08	0.01		1.80–2.80
36					-0.26	8.12				0.07		1.80–2.75
37			7.88	4.69						1.65	3.10	1.85–2.90
38					-0.12					1.15	3.10	1.90–2.80
39	6.00									0.81	3.10	1.80–2.70

a) CH(O^cCOCH₃)₂.b) CH₂O^cCOCH₃.c) CH₂OAc.

d) R' = H.

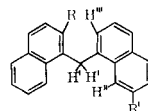
e) Multipllett.

Die Signale für die Methinprotonen der Bis(acetoxymethyl)gruppen und für die Protonen H'' fallen mit den Signalen für die „übrigen Ringprotonen“ zusammen.

im wesentlichen nur das Signal von 1-H (Verschiebung um -0.7 ppm). Für das Hydroxyanthron **48** betragen die τ -Werte dieser beiden Protonen 0.60 und 1.21. Das Signal bei τ 3.10, das 14-H entspricht und im Gegensatz zu dem der OH-Gruppe beim Ausschütteln mit D_2O natürlich nicht verschwindet, beweist, daß **48** in der angegebenen Form vorliegt und nicht als tautomeres Hydrochinon. Das Auftreten von zwei Methoxycarbonyl-Signalen im Spektrum von **44** stützt die aus dem Dünnschichtchromatogramm erschlossene Annahme eines Tautomeriegleichgewichts in Lösung.

Bei den Di-1-naphthylmethan-Derivaten **4b** und **40–42** ist die Lage des Signals der Methylenprotonen weitgehend unabhängig von der Substitution der beiden Naphthalinsysteme (τ 4.62–4.75), ebenso bleibt die chemische Verschiebung des Methoxycarbonyls an C-2 praktisch konstant (τ 6.20–6.25). Obwohl in **4b** zwei Protonen in 8-Stellung vorhanden sind, findet man aber nur das Signal für ein Proton bei τ 1.65, dem Wert, der dafür zu erwarten ist. Offenbar wird das Signal des zweiten Protons durch die Anisotropie der Estergruppe oder eines Naphthalinsystems diamagnetisch verschoben. In den Spektren von **40–42** tritt dafür ein Singulett auf, was beweist, daß es sich zumindest dabei um das Signal von 8-H aus dem in 7-Stellung substituierten Ring handelt. Durch die Aldehydgruppe von **40** wird es gegenüber dem des Hydroxymethylprodukts **41** um -0.55 , durch die Methoxycarbonylgruppe von **42** um -0.82 ppm verschoben. Ein Multiplett bei τ 3.34–3.44 muß vom β -Proton neben der CH_2 -Brücke stammen, da zwischen diesen eine long-range-Kopplung besteht.

Tab. 3. τ -Werte der Protonen von **4b** und **40–42**
($CDCl_3$, TMS interner Standard)



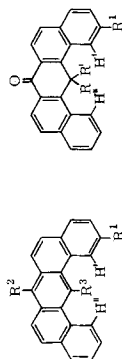
Substanz	R CO_2CH_3 (s)	R' CO_2CH_3 (s)	R' CHO (s)	R' CH_2OH (s)	R' CH_2OH (s)	H' (s)
4b ^{a)}	6.25					4.75
40	6.20		0.30			4.62
41	6.21			5.04	7.90 ^{b)}	4.72
42	6.22	5.98				4.65
	H'' (s)	H''' (m)	übrige Ring-H (m)			
4b ^{a)}	1.65 ^{c)}	3.48	1.50–3.05			
40	1.10	3.34	1.80–2.85			
41	1.65	3.35	1.95–3.05			
42	0.83	3.38	1.70–2.90			

a) $R' = H$.

b) Tauscht mit D_2O aus.

c) Multiplett.

Ähnliches gilt für die Lactone **14** und **37–39**. Die Lage des erwähnten Protonensignals 8-H ist praktisch identisch mit der bei den Dinaphthylmethan-Derivaten, wo-

Tab. 4. τ -Werte der Protonen von **6**, **7**, **9**, **43**, **45**—**49** und **51** (CDCl₃, TMS interner Standard)

6, 48, 49, 51

7, 9, 43, 45-47

Substanz	R ¹ CO ₂ CH ₃ (s)	R ² OCOCH ₃ (s)	R ² OCH ₃ (s)	R ² H (s)	R ³ H (s)	R ³ OCOCH ₃ (s)	R ³ H (s)	H'	H''	R	R'	R'	übrige Ring-H (m)
								(s)	(m)	(s)	OCH ₃ (s)	OH (s)	
6a , d)								0,68b)					1,55—2,50
7a)		7,33			0,08			1,04b)					1,96—2,44
9a)				1,65	—0,08			0,98b)					1,94—2,35
43	5,92	7,25 od. 7,32				7,25 od. 7,32		—0,25	0,55				1,70—2,40
45	5,91	7,34			0,14			0,45	1,05				1,74—2,47
46	5,96 od. 6,01		5,96 od. 6,01		0,48			0,63	1,18				1,75—2,58
47	6,03			1,97		7,32		—0,04	0,71				1,82—2,65
48	5,95							0,60	1,21	3,10		7,10c)	1,66—2,45
49	5,95							0,65	1,25	3,26			1,55—2,48
51d)	5,91							0,00	0,60				1,52—2,35

a) R¹ = H.

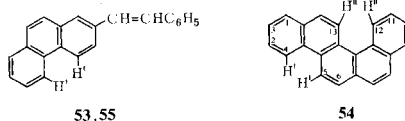
b) Multipliziert; H' und H'' isochron.

c) Tauscht mit D₂O aus.

d) RR' = O.

gegen das Signal von 2-H desselben Naphthalinsystems zwischen τ 3.10 und 3.13 liegt. Die um etwa 0.3 ppm geringere diamagnetische Verschiebung ist durch die etwas andere Konformation infolge des Lactonringschlusses bedingt.

Tab. 5. τ -Werte der Protonen von **53**–**55**
(CDCl_3 , TMS interner Standard)

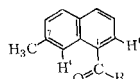


Substanz	olef. H (s)	H' (m)	H'' (m)	übrige Ring-H (m)
53	3.30	1.30–1.70		2.10–3.00
54		1.20–1.45	0.95–1.17a)	2.00–2.60
55^{b)}		1.30–1.55		2.10–2.80

a) Es ist nicht sicher, ob dieses Multiplett wirklich von den Protonen an C-12 und C-13 stammt, wie es der Vergleich mit den Spektren von **53** und **55** nahelegt.

b) Die Signale der olefinischen Protonen fallen hier mit denen der „übrigen Ringprotonen“ zusammen.

Tab. 6. τ -Werte der Protonen von **17** und **18a, b**
(CDCl_3 , TMS interner Standard)

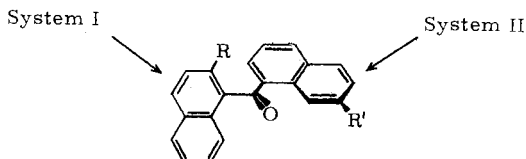


Substanz	7-CH ₃ (s)	R CH ₃ (s)	R OH (s)	H' (s)	H'' (m)	übrige Ring-H (m)
17a)	7.45	7.29		1.35		1.95–2.75
18a	7.41		–1.75	1.12	1.64	1.90–2.85
18b^{b)}	7.50			1.45–1.65		1.95–2.88

a) Das Signal von H'' fällt mit denen der „übrigen Ringprotonen“ zusammen.

b) Die Signale von H' und H'' fallen zu einem Multiplett zusammen.

Bei den Dinaphthylketonen ist es aus sterischen Gründen völlig unmöglich, daß beide aromatische Ringsysteme mit der Carbonylgruppe koplanar angeordnet sind. Es lassen sich daher zwei prinzipielle Konformationen diskutieren: entweder ist ein System mit dem Carbonyl-C(=O) (weitgehend) koplanar und das andere völlig entkoppelt, oder beide Naphthalinringe weisen etwa den gleichen Torsionswinkel um die Bindungen zum C(=O) auf (C_2 -Symmetrie des Gerüsts). Die NMR-Spektren sind nur mit der ersten Annahme vereinbar, und wie aus Molekülmodellen ersichtlich, ist dabei das 7-substituierte (bzw. das nicht substituierte) Naphthalingerüst („II“) koplanar mit dem C(=O), das 2-substituierte („I“) hingegen orthogonal zur Ebene des Carbonyls (Abb.). Damit kommen 8-H sowie der Substituent an C-2 des Systems I in den abschirmenden Bereich der Carbonylgruppe, dagegen 8-H von System II in



Bevorzugte Konformation eines Di-1-naphthylketons. R \neq H, R' kann auch H sein

den entschirmenden, wie z. B. bei 1-Naphthaldehyd. Tatsächlich findet man bei allen Verbindungen nur das Signal für ein Proton unterhalb $\tau = 0,8$, das als Singulett auftritt, wenn System II an C-7 substituiert ist. Gleiche Gruppen an C-2 (System I) und C-7 (System II) erfahren bei allen Verbindungen im ersteren Fall jeweils eine stärkere Abschirmung als im letzteren (vgl. Tab. 7). Die Art des 2-Substituenten (System I) ist auf die chemische Verschiebung von 8-H (System II) kaum von Einfluß; so bewirkt ein Methoxycarbonyl eine nur um etwa 0.2 ppm stärkere Entschirmung als eine andere Gruppe an C-2 (System I). Der Einfluß des 7-Substituenten (System II) auf die chemische Verschiebung von 8-H (System II) ist genau der gleiche, wie früher bei den anderen Verbindungen diskutiert.

Tab. 7. Chemische Verschiebung verschiedener Substituenten an C-2 (System I) und C-7 (System II) am Di-1-naphthylketon-Gerüst

Substituent	Formel	τ -Werte bei Substitution an C-2 (System I)	Formel	τ -Werte bei Substitution an C-7 (System II)
CH ₃	2, 19, 20, 21, 22	7.65 bis 7.70	19	7.39
CHO	13, 34, 35	-0.11 bis -0.06	20, 23, 32, 35, 38	-0.38 bis -0.26
CO ₂ CH ₃	3b, 23-26	6.35 bis 6.45	21, 25	5.97 bis 6.00
CHBr ₂	11, 27, 30	3.25 bis 3.28	29, 30	3.06 bis 3.08
CH ₂ Br	29	5.47	27	5.22
CH ₂ OAc	31, 32	4.82 bis 4.86	28	4.63
CH ₂ OCOCH ₃	31, 32	8.16 bis 8.18	28	7.83
CH(OCOCH ₃) ₂	12, 28, 33, 36	8.12 bis 8.19	31, 33	7.82

G. S. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sehr für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, K. K. dem *Stipendienfonds des Verbands der Chemischen Industrie* und der *Fritz-ter-Meer-Stiftung* für die Gewährung von Stipendien.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit) von Perkin-Elmer, die NMR-Spektren in CDCl₃ mit einem A-60 (Varian) oder einem HX-90 (Spectrospin), die Massenspektren mit einem MS 9 (AEI) oder einem CH4 (Varian-MAT)*), und die UV-Spektren mit einem Cary 14-Spektrophotometer aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach *Weygand* (Leitz) bestimmt. Zur Anfärbung der Dünnschichtchromatogramme (Kieselgel G) wurde mit Chromschwefelsäure besprüht und dann einige min auf 200°C erhitzt. Verwendete Systeme: I: Benzol/Chloroform/Aceton (90:10:1); II: Benzol/Chloroform/Aceton (90:10:4); III: Benzol/Chloroform/Aceton (90:10:6); IV: Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform (4:1); V: Benzol/Cyclohexan (9:1). Zur präparativen Dünnschichtchromatographie dienten Platten der Größe 20 cm × 20 cm, die mit 25 g Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) beschichtet wurden. Aktivierung für analytische

*) Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber* aus unserem Institut danken wir sehr für Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren.

und präparative Platten durch mehrstündiges Erhitzen auf 120°C. Säulenchromatographien wurden an Kieselgel (Gebr. Herrmann, Köln) der Korngröße 60–125 µm ausgeführt. Die C,H-Analysen verfertigte das Mikroanalytische Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

Carbonsäuren wurden als Methylester isoliert und identifiziert. Dazu wurde eine 1-proz. Lösung oder Suspension in trockenem Methanol mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethanol-Lösung versetzt und nach völligem Umsatz (Kontrolle durch DC) i. Vak. zur Trockne gebracht.

„Übliche Aufarbeitung“: Neutralstoffe werden im angegebenen Lösungsmittel aufgenommen, dieses mit verd. Salzsäure und dann mit verd. NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und mit K₂CO₃ oder MgSO₄ getrocknet. Danach wird i. Vak. zur Trockne gebracht. Bei Säuren wird die Ausschüttelung mit NaHCO₃ beim Waschvorgang unterlassen.

(2-Methyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-**keton** (**2**): 30 g 2-Methylnaphthalin in 50 ml 1,2-Dichloräthan wurden bei 15–20°C zu einer Lösung von 30 g AlCl₃ und 30 g 1-Naphthoylchlorid in 150 ml 1,2-Dichloräthan getropft. Man rührte noch 1 h und ließ über Nacht stehen. Nach Zersetzung mit Eiswasser wurde mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet, i. Hochvak. destilliert (Sdp. 198°C/0.05 Torr) und aus Ligroin/Chloroform (9:1) kristallisiert: 33.3 g (72%) grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 171°C (Lit.²⁴): 170–171°C), *R_F* 0.62 (I).

UV (CH₃CN): 224 nm (ε 99000), 240 (20400, sh), 313 (10660). – IR (CHCl₃): 1657 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 296 (M⁺).

1-(1-Naphthoyl)-2-naphthoesäure (**3a**) und ihr Methylester **3b**: 3 g Methylketon **2** wurden in einem mit Luftkühler versehenen Rundkolben in 10 g siedendem Naphthalin gelöst und unter Rühren portionsweise mit insgesamt 3 g SeO₂ versetzt (1/2 h). Nach weiteren 30 min wurde abgekühlt, mit 100 ml 5-proz. Natronlauge versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Der filtrierte wäßrig-alkalische Rückstand wurde mit 15 ml konz. Salzsäure angesäuert, das ausgefallene Rohprodukt aus wäßr. Essigsäure umkristallisiert (Aktivkohlezusatz): 1.9 g (58%) farblose Nadeln, Schmp. 241°C (Lit.^{10,11}): 241–242°C).

UV (Methanol): 213 nm (ε 62000), 235 (65000), 288 (9000, sh), 297 (10000), 321 (9300). – IR (CH₃Cl): 1755, 1710, 1665 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 326 (M⁺).

Der Methylester **3b** wurde wie angegeben mit CH₂N₂ bereitet: farblose Nadeln aus Methanol/Wasser vom Schmp. 184°C. *R_F* 0.43 (I).

UV (CH₃CN): 212 nm (ε 53000), 240 (61500), 290 (8600, sh), 298 (9800), 311 (9300). – IR (CHCl₃): 1720, 1665 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 340 (M⁺).

1-(1-Naphthylmethyl)-2-naphthoesäure (**4a**) und ihr Methylester **4b**: 3.3 g **3a** wurden in 150 ml 1 N KOH mit 10 g Zinkstaub 48 h unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte erkaltete Lösung wurde mit 20 ml konz. Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Rohprodukt wie üblich methyliert. Nach Chromatographie an Kieselgel (mit Ligroin/Aceton 99:1) und Kristallisation aus Methanol/Wasser 1.63 g (50%) farblose Nadeln (**4b**) vom Schmp. 123°C. *R_F* 0.61 (I).

UV (CH₃CN): 223 nm (ε 103000), 273 (12000), 283 (14000), 290 (10800), 318 (1350). – IR (CHCl₃): 1720 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 326 (M⁺).

Zur Verseifung wurden 100 mg des Methylesters **4b** in einer Mischung von 20 ml 2-proz. Kalilauge und 5 ml Dioxan suspendiert und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die gekühlte Lösung wurde mit 5 ml konz. Salzsäure angesäuert, die wie üblich mit Äther aufgearbeitete rohe Säure **4a** ergab nach Kristallisation aus Methanol/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 207°C (Lit.^{10,11}): 207–208°C). *R_F* 0.61 (II).

²⁴) E. Clar, Ber. Deut. Chem. Ges. **62**, 355 (1929).

UV (Methanol): 223 nm (ϵ 99000), 274 (11 350, sh), 284 (13900), 294 (11 350), 318 (1940). — IR (CHCl₃): 1725, 1692 cm⁻¹. — MS: m/e = 312 (M⁺).

*Dibenz[*a,h*]anthracen-7,14-chinon (5) und Dibenz[*a,j*]anthracen-7,14-chinon (6)*: 500 mg **3a** wurden in 10 ml Nitrobenzol unter Rühren mit 1 g P₄O₁₀ 45 min auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 ml Wasser zugegeben, dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Das ausgefallene Rohprodukt wurde gut getrocknet und i. Vak. (Badtemp. 220°C) sublimiert; die Trennung von **5** und **6** erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Ligroin/Benzol (99:1), danach wurde aus Acetonitril umkristallisiert: **5**: 255 mg (54%) orangerote Nadeln vom Schmp. 255°C (Lit.^{10,11}): 255–256°C). R_F 0.67 (I).

UV (CH₃CN): 218 nm (ϵ 41 400), 237 (27 100, sh), 295 (46 000), 332 (4 400), 387 (4 600). — IR (CHCl₃): 1660 cm⁻¹. — MS: m/e = 308 (M⁺).

6: 45 mg (9.5%) orangerote Nadeln, Schmp. 227°C (Lit.^{10,11}): 225–226°C). R_F 0.64 (I).

UV (CH₃CN): 218 nm (ϵ 55 600), 234 (28 000), 280 (22 100), 297 (43 000), 325 (58 500), 355 (3 760). — IR (CHCl₃): 1664 cm⁻¹; (KBr): 1659 cm⁻¹. — MS: m/e = 308 (M⁺).

*7-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen (7)*: 1 g rohe Säure **4a** wurde in einem Gemisch aus 20 ml Eisessig und 15 ml Acetanhydrid mit 0.2 g wasserfreiem ZnCl₂ 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml Wasser ausgefällt und das rohe **7** nach scharfem Trocknen über Kieselgel chromatographiert. Nach Kristallisation aus Ligroin/Aceton (20:1) 0.85 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 255°C (Lit.^{10,11}): 255–256°C). R_F 0.48 (I).

UV (CH₃CN): 225 nm (ϵ 47 000), 251 (22 700), 287 (80 500), 299 (127 000), 325 (15 300). — IR (CHCl₃): 1770 cm⁻¹. — MS: m/e = 336 (M⁺).

*Dibenz[*a,j*]anthracen-14(7H)-on (8)*: 100 mg **6** wurden unter Eiskühlung mit 5 ml konz. Schwefelsäure und darauf mit 20 mg Aluminiumpulver versetzt. Man ließ 3 h bei Raumtemp. stehen, versetzte unter Kühlung mit 50 ml Wasser und chromatographierte das ausgefallene und gut getrocknete Rohprodukt über Kieselgel [Ligroin/Benzol (49:1) entfernt unpolare Nebenprodukte, Ligroin/Benzol/Aceton (980:20:1) eluiert **8**]. Nach Kristallisation aus Chloroform 41 mg (42%) gelbe Kristalle vom Schmp. 275°C (Zers.). R_F 0.41 (I).

UV (CHCl₃): 265 nm (ϵ 8 800, sh), 337 (5 200), 355 (4 050, sh). — IR (KBr): 1650 cm⁻¹. — MS: 294.1045 (M⁺, ber. für C₂₂H₁₄O: 294.1045).

*Dibenz[*a,j*]anthracen (9) und Dibenz[*a,j*]anthracen-7(14H)-on (10)*: 500 mg **7** wurden in 20 ml trockenem Benzol suspendiert und zu einer Grignard-Lösung, bereitet aus 0.5 g Mg und 2.9 g Methyljodid in 20 ml Äther, getropft. Danach wurde der Äther abdestilliert und das Reaktionsgemisch noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man zersetzte noch heiß mit 20 ml 2 N HCl und arbeitete mit Benzol auf, wobei sich **10** bereits ausschied. Nach Kristallisation aus viel Benzol 360 mg (84%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 290°C (Zers.). R_F 0.19 (I).

UV (CHCl₃): 280 nm (ϵ 9 400), 310 (3 900), 360 (1 200). — IR (KBr): 1663 cm⁻¹. — MS: 294.1051 (M⁺, ber. für C₂₂H₁₄O: 294.1045).

Zur Reduktion wurde bei einem analogen Ansatz (aus 340 mg **7**) nach Abdestillieren des Äthers mit 100 ml heißem Toluol versetzt und dann erst mit 15 ml konz. Salzsäure hydrolysiert. Die zweimal mit heißem Wasser gewaschene organische Schicht wurde mit 800 mg Zinkstaub und 20 ml 2 N NaOH 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde mit 25 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit Benzol wie üblich aufgearbeitet: **9**, 183 mg (66%) farblose Nadeln aus Benzol/Methanol vom Schmp. 196°C (Lit.^{10,11}): 197–198°C). R_F 0.66 (III).

UV (Isooctan): 225 nm (ϵ 41 000), 258 (36 000), 285 (73 000), 296 (126 000), 321 (17 000). — MS: m/e = 278 (M⁺).

Chinon 6 aus 9 oder 10: 0.3 mmol **9** (95 mg) oder **10** (100 mg) wurden als Suspension in 20 ml Eisessig und 5 ml Wasser mit 150 mg CrO₃ 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 50 ml Wasser zugegeben, das ausgefallene Rohprodukt wurde nach scharfer Trocknung aus Acetonitril umkristallisiert und erwies sich als identisch mit dem aus **3a** erhaltenen Chinon: 81 mg (79%).

(2-Dibrommethyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-keton (11): Zu 2.96 g **2** in 150 ml CCl₄ wurden in einem mit Rückflußkühler, Quecksilberhochdruck-Tauchlampe und Tropftrichter versehenen Rundkolben in der Siedehitze 3.2 g Brom in 7 ml CCl₄ getropft. Man hielt noch 6 h am Sieden und brachte dann nach Zusatz von Kieselgel (12 g) i.Vak. zur Trockne. Nach Chromatographie an Kieselgel wurden 3.1 g (52%) rohes Dibromketon **11** erhalten, das sofort weiter verarbeitet wurde. R_F 0.48 (IV). — MS: m/e = 452 und Isotopenpeaks (M⁺).

(2-Diacetoxymethyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-keton (12) und (2-Formyl-1-naphthyl)-1-naphthyl-keton (13): 900 mg **11** wurden mit 1.3 g Silberacetat in 60 ml Eisessig 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurde filtriert, mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet und an Kieselgel chromatographiert: 520 mg **12** (75%) vom Schmp. 151–153°C (aus Methanol), R_F 0.22 (I).

UV (Dioxan): 226 nm (ϵ 86800), 245 (21900, sh) 322 (9750). — IR (CHCl₃): 1754, 1650 cm⁻¹. — MS: m/e = 412 (M⁺).

In unpolaren Fraktionen der Chromatographie wurden 64 mg (10%) des Aldehyds **13** gefunden, der aus Acetonitril Kristalle vom Schmp. 205–207°C ergab. R_F 0.4 (I).

UV (Dioxan): 212 nm (ϵ 59500), 247 (51300), 253.5 (54700), 298 (12300), 308 (10800, sh), 328 (9520, sh). — IR (CHCl₃): 1690, 1652 cm⁻¹. — MS: m/e = 310 (M⁺).

C₂₂H₁₄O₂ (310.3) Ber. C 85.14 H 4.55 Gef. C 85.20 H 4.30

Hydrolyse von 11 zu 13 und 14: 2.26 g **11** wurden in 150 ml Eisessig mit 1.67 g Silberacetat 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mit 5 ml Wasser versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet und an Kieselgel mit Benzol oder Cyclohexan/Aceton (93:1) chromatographiert. Man erhielt zunächst 0.56 g (36%) Aldehyd **13**, der in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmte.

Weitere Fraktionen ergaben 0.48 g (31%) *1-[Hydroxy(1-naphthyl)methyl]-2-naphthoesäurelacton (14)* vom Schmp. 196–198°C (Methanol). R_F 0.31 (I).

UV (Dioxan): 223 nm (ϵ 107000), 238 (71100), 274 (12200, sh), 282.5 (14520), 293 (11760), 315 (2240), 330 (2810). — IR (CHCl₃): 1760, 1750 cm⁻¹. — MS: m/e = 310 (M⁺).

C₂₂H₁₄O₂ (310.3) Ber. C 85.14 H 4.55 Gef. C 85.45 H 4.19

Methyl-(7-methyl-1-naphthyl)-keton (17): 142 g 2-Methylnaphthalin in 100 ml 1,2-Dichloräthan wurden bei 15–20°C unter Rühren zu einer Lösung von 150 g AlCl₃ und 70 g Acetylchlorid in 300 ml 1,2-Dichloräthan getropft. Man rührte noch 1 h, ließ über Nacht stehen, goß auf Eis und arbeitete wie üblich mit Chloroform auf: 132 g (71%) gelbes Öl, Sdp. 170–172°C/12 Torr (Lit.¹⁶): Sdp. 176°C/14 Torr. R_F 0.46 (I), Retentionszeit 11.5 min (3% XE 60 auf Gaschrom P, 6 ft, Einlaß 270°C, Ofen 170°C, FID 270°C).

UV (n-Heptan): 215 nm (ϵ 36800), 220 (34800, sh), 240 (19200, sh), 305 (5350). — IR (CHCl₃): 1669 cm⁻¹. — MS: m/e = 184 (M⁺).

7-Methyl-1-naphthoesäure (18a) und ihr Chlorid 18b: Eine Lösung von 18.4 g **17** in 100 ml Dioxan wurde unter Eiskühlung und Rühren bei 0–10°C zu einer Lösung von 40 g NaOH und 48 g Brom in 200 ml Wasser getropft. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., trennte das entstandene Bromoform ab, versetzte die Lösung mit 10 g Natriumpyrosulfit und säuerte

dann mit 100 ml konz. Salzsäure an. Das ausgefallene Rohprodukt **18a** wurde aus Methanol/Wasser kristallisiert: 15.7 g (84%) farblose Nadeln vom Schmp. 147°C (Lit.¹⁶): 147°C). R_F 0.57 (II).

UV (Methanol): 223 nm (ϵ 47300), 296 (5600), 325 (2860, sh). — IR (CDCl₃): 1725, 1688 cm⁻¹. — MS: m/e = 186 (M⁺).

55.8 g dieser Säure wurden mit 53.5 g SOCl₂ 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des unumgesetzten SOCl₂ wurde das Chlorid **18b** destilliert: 48.7 g (79%), Sdp. 160°C/8 Torr, Schmp. 31°C. — IR (CHCl₃): 1755 cm⁻¹.

2,7'-Dimethyl-di-1-naphthyl-ke-ton (**19**): 30 g 2-Methylnaphthalin in 50 ml 1,2-Dichloräthan wurden bei 15–20°C unter Rühren zu einer Lösung von 30 g AlCl₃ und 32 g **18b** in 150 ml 1,2-Dichloräthan getropft. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., ließ dann über Nacht stehen und goß auf Eiswasser. Nach üblicher Aufarbeitung mit Chloroform wurde i. Vak. destilliert (Sdp. 225°C/0.4 Torr) und aus Methanol umkristallisiert: 35 g (72%) Nadeln vom Schmp. 123°C. R_F 0.62 (I).

UV (CH₃CN): 223 nm (ϵ 94500), 245 (17500, sh), 290 (6700, sh), 322 (8600). — IR (CHCl₃): 1657 cm⁻¹. — MS: m/e = 310 (M⁺).

SeO₂-Oxidation von 19: 6.2 g **19** wurden, wie oben für **2** beschrieben, in 30 g Naphthalin mit 13.2 g SeO₂ oxidiert. Nach Methylierung des sauren Anteils und Chromatographie an Kieselgel erhielt man:

0.14 g (2%) *8-(2-Methyl-1-naphthoyl)-2-naphthoesäure-methylester* (**21**) vom Schmp. 147–148°C (Methanol). R_F 0.41 (I). — UV (Dioxan): 225.5 nm (ϵ 114000), 248.5 (30700), 313 (11330). — IR (CHCl₃): 1720, 1660 cm⁻¹. — MS: m/e = 354 (M⁺).

0.71 g (9%) *1,8'-Carbonyldi-2-naphthoesäure-dimethylester* (**25**) vom Schmp. 164°C (Methanol). R_F 0.44 (II). — UV (Dioxan): 228 nm (ϵ 68500, sh), 242 (79700), 288 (10740, sh), 299 (12610), 312.5 (12000), 338.5 (7850). — IR (CHCl₃): 1720, 1667 cm⁻¹. — MS: m/e = 398 (M⁺).

C₂₅H₁₈O₅ (398.4) Ber. C 75.37 H 4.55 Gef. C 75.58 H 4.45.

0.25 g (3%) *1-(7-Dimethoxymethyl-1-naphthoyl)-2-naphthoesäure-methylester* (**24**) vom Schmp. 130°C (Methanol). R_F 0.38 (II). — UV (Dioxan): 215 nm (ϵ 60200), 241.5 (70200), 287.5 (10440), 299 (11250), 314 (10700). — IR (CHCl₃): 1720, 1667 cm⁻¹. — MS: m/e = 414 (M⁺).

Benzol/Aceton (99:1) eluierte 0.5 g (7%) *1-(7-Hydroxymethyl-1-naphthoyl)-2-naphthoesäure-methylester* (**26**) vom Schmp. 182–184°C (Methanol). R_F 0.12 (III). — UV (Dioxan): 215 nm (ϵ 66000), 240 (70000), 288 (9290), 298.5 (10250), 323 (10400). — IR (CHCl₃): 1720, 1665 cm⁻¹. — MS: m/e = 370 (M⁺).

Chromatographie des Neutralteils an Kieselgel mit Benzol/Chloroform (99:1) ergab zunächst 1.98 g (31%) *8-(2-Methyl-1-naphthoyl)-2-naphthalincarbaldehyd* (**20**) vom Schmp. 174–175°C (Benzol). R_F 0.43 (I). — UV (Dioxan): 226 nm (ϵ 97300), 256.5 (30150), 262.5 (29000), 313 (11860), 348 (4500, sh). — IR (CHCl₃): 1698, 1660 cm⁻¹. — MS: m/e = 324 (M⁺).

Benzol/Aceton (99:1) eluierte anschließend 0.12 g (2%) *(7-Hydroxymethyl-1-naphthyl)-(2-methyl-1-naphthyl)-ke-ton* (**22**) vom Schmp. 141–143°C (CCl₄). R_F 0.22 (III). — UV (Dioxan): 225.5 nm (ϵ 104200), 247.5 (22100), 294 (7650, sh), 322 (9550). — IR (CHCl₃): 1650 cm⁻¹. — MS: m/e = 326 (M⁺).

Das Verhältnis der Ausbeuten von **25**, **26** und **24** war stark abhängig von der Dauer der Wasserdampfdestillation, dagegen kaum von der Dauer der SeO₂-Oxidation.

Hydrolyse des Acetals 24 zum Aldehyd 23: 207 mg **24** wurden in 20 ml Dioxan und 19 ml Wasser bei Raumtemp. mit 1 ml konz. Salzsäure 10 min stehengelassen, danach wurde im Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt und im Exsikkator über KOH getrocknet: Schmp. 160–162°C (Aceton), 184 mg (Ausb. quantitativ). R_F 0.46 (II).

UV (Dioxan): 242 nm (ϵ 72 700), 261 (34 000, sh), 289 (11 220, sh), 299 (13 300), 312.5 (12 560), 336 (7 540), 349 (5 050, sh). — IR (CHCl₃): 1720, 1700, 1668 cm⁻¹. — MS: m/e = 368 (M⁺).

Radikalische Bromierung von 19: Wie oben für die Darstellung von **11** beschrieben, wurden 9.3 g **19** in 400 ml CCl₄ mit 19.2 g Brom in 15 ml CCl₄ bromiert. Chromatographie an Kieselgel lieferte die drei Bromderivate **30**, **27** und **29**, die nicht unersetzt kristallisiert werden konnten.

2,7-Bis(dibrommethyl)di-1-naphthyl-ke-ton (30), 9.6 g (51%), R_F 0.57 (IV). — MS: m/e = 622 und Isotopenpeaks (M⁺).

(7-Brommethyl-1-naphthyl)-(2-dibrommethyl-1-naphthyl)-ke-ton (27), 0.36 g (2.2%), R_F 0.47 (IV). — MS: m/e = 544 und Isotopenpeaks (M⁺).

(2-Brommethyl-1-naphthyl)-(7-dibrommethyl-1-naphthyl)-ke-ton (29), 1.7 g (10.5%), R_F 0.34 (IV). — MS: m/e = 544 und Isotopenpeaks (M⁺).

(7-Acetoxy-methyl-1-naphthyl)-(2-diacetoxy-methyl-1-naphthyl)-ke-ton (28): 0.25 g **27** wurden, wie für die Umsetzung von **11** zu **12** und **13** beschrieben, mit Silberacetat umgesetzt und chromatographiert. Ausb. 0.16 g (65%), Schmp. 124–126°C (Methanol). R_F 0.28 (II).

UV (Dioxan): 225 nm (ϵ 98 300), 246 (23 200, sh), 322 (10 300). — IR (CHCl₃): 1760, 1734, 1650 cm⁻¹. — MS: m/e = 484 (M⁺).

1-[(7-Acetoxy-methyl-1-naphthyl)hydroxy-methyl]-2-naphthoesäure-lacton (37): 0.55 g **27** wurden, wie oben für die Umsetzung von **11** zu **13** und **14** beschrieben, mit Silberacetat umgesetzt und dann hydrolysiert. Die Aufarbeitung lieferte 0.29 g (77%) Kristalle vom Schmp. 154°C (Acetonitril). R_F 0.35 (II).

UV (Dioxan): 227.5 nm (ϵ 104 000), 239 (66 400, sh), 275 (10 880, sh), 283 (13 000), 293.5 (10 960), 315.5 (2 120), 320.5 (1 730, sh), 330.5 (2 540). — IR (CHCl₃): 1758, 1746 cm⁻¹. — MS: m/e = 382 (M⁺).

(2-Acetoxy-methyl-1-naphthyl)-(7-diacetoxy-methyl-1-naphthyl)-ke-ton (31) und 8-(2-Acetoxy-methyl-1-naphthoyl)-2-naphthalincarbaldehyd (32): 0.55 g **29** wurden mit Silberacetat, wie bei der Umsetzung von **11** zu **12** und **13** beschrieben, behandelt. Nach der Säulenchromatographie erhielt man 0.30 g (61%) **31** und 0.08 g (20%) **32**. **31**: Schmp. 127–128°C nach Kristallisation aus Methanol. R_F 0.30 (II).

UV (Dioxan): 225.5 nm (ϵ 98 400), 245 (26 000, sh), 315 (10 560). — IR (CHCl₃): 1755, 1733, 1650 cm⁻¹. — MS: m/e = 484 (M⁺).

32 konnte nur als Öl erhalten werden. R_F 0.40 (II). — IR (CHCl₃): 1731, 1689, 1651 cm⁻¹. — MS: m/e = 382 (M⁺).

32 wird auch bei der wie oben beschrieben vorgenommenen Acetolyse mit nachfolgender Hydrolyse als einziges Produkt (52% Ausb.) aus **29** erhalten.

2,7-Bis(diacetoxy-methyl)di-1-naphthyl-ke-ton (33), *1-(7-Diacetoxy-methyl-1-naphthoyl)-2-naphthalincarbaldehyd (34)*, *1,8'-Carbonyldi-2-naphthalincarbaldehyd (35) und 8-(2-Diacetoxy-methyl-1-naphthoyl)-2-naphthalincarbaldehyd (36)*: 6.26 g **30** wurden, wie für die Umsetzung von **11** zu **12** und **13** beschrieben, mit Silberacetat behandelt. Nach zweimaliger Säulenchro-

matographie wurden erhalten: 0.35 g (10%) **35**: dieser Dialdehyd zersetzte sich bereits beim Versuch der Kristallisation. R_F 0.40 (II). — MS: $m/e = 338$ (M^+). — 0.53 g (14%) **34**: Schmp. 192–195°C (Methanol). R_F 0.27 (II). — UV (Dioxan): 227 nm (ϵ 95300), 260 (28100), 265 (28100), 317.5 (11860), 350 (4770). — IR ($CHCl_3$): 1759, 1689, 1654 cm^{-1} . — MS: $m/e = 440$ (M^+). — 2.1 g (39%) **33**: Schmp. 168–170°C (CCl_4). R_F 0.20 (II). — UV (Dioxan): 226 nm (ϵ 97200), 243 (27000, sh), 250 (25100, sh), 315 (10980). — IR ($CHCl_3$): 1760, 1650 cm^{-1} . — MS: $m/e = 542$ (M^+). — 0.8 g (19%) **36**: Schmp. 186–188°C (Methanol). R_F 0.30 (II). — UV (Dioxan): 225.5 nm (ϵ 94700), 252 (27200), 259 (26600, sh), 317.5 (11770), 349 (4740, sh). — IR ($CHCl_3$): 1755, 1686, 1650 cm^{-1} . — MS: $m/e = 440$ (M^+).

Acetolyse mit nachfolgender Hydrolyse von 30 zu 1-[(7-Formyl-1-naphthyl)hydroxymethyl]-2-naphthoesäure-lacton (38) und 36: 6.26 g **30** wurden, wie für die Umsetzung von **11** zu **13** und **14** beschrieben, mit Silberacetat acetyliert und dann hydrolysiert. Säulenchromatographie mit Benzol/Aceton (99:1) ergab 2.57 g (80%) Lacton **38** und 0.06 g (2%) **36**. Letzteres war identisch mit dem vorstehend erhaltenen Material. — **38**: Schmp. 198–200°C (CCl_4). R_F 0.38 (II).

UV (Dioxan): 241 nm (ϵ 96500), 250 (46600, sh), 287 (15400), 294 (15200), 315 (3530), 331 (4930), 343 (2620). — IR ($CHCl_3$): 1755, 1690 cm^{-1} . — MS: $m/e = 338$ (M^+).

1-[Hydroxy(7-methoxycarbonyl-1-naphthyl)methyl]-2-naphthoesäure-lacton (39): 6.8 g **38** in 300 ml Dioxan und 250 ml Wasser wurden mit 6 g NaOH und 13.5 g Silbernitrat in 50 ml Wasser versetzt und 10 min zum Sieden erhitzt. Es wurde noch heiß filtriert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml heißer verd. Natronlauge gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. weitgehend eingeeengt, der zurückbleibende Sirup dann mit 200 ml Wasser verdünnt und mit 25 ml konz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Nach Veresterung mit Diazomethan und Säulenchromatographie mit Benzol/Chloroform (99:1) wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert, in dem **39** sehr schwer löslich ist. Man erhielt so 5.7 g (71%) **25**, identisch mit dem oben beschriebenen Produkt, und 0.63 g (9%) **39**: Schmp. 254–257°C (Acetonitril). R_F 0.43 (II).

UV (Dioxan): 240 nm (ϵ 107400), 283 (13660), 294.5 (12830), 317 (3080), 331 (4050). — IR ($CHCl_3$): 1757, 1745, 1712 cm^{-1} . — MS: $m/e = 368$ (M^+).

1-(7-Hydroxymethyl-1-naphthylmethyl)-2-naphthoesäure-methylester (41): 0.37 g **26** wurden mit 1 g Zinkstaub und 1.7 g KOH in 50 ml Dioxan/Wasser (1:1) 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte noch heiß und wusch den Rückstand zweimal mit je 10 ml verd. Kalilauge. Nach Einengen i. Vak. wurde in 20 ml Wasser gelöst und mit 4 ml konz. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Nach Methylierung mit Diazomethan und Säulenchromatographie mit Benzol 0.08 g (23%) **41** vom Schmp. 166–167°C (Methanol). R_F 0.19 (III).

UV (Dioxan): 228.5 nm (ϵ 101600), 281 (11220, sh), 285 (13400), 294 (11560, sh), 321 (1940), 333 (1630, sh). — IR ($CHCl_3$): 1709 cm^{-1} . — MS: $m/e = 356$ (M^+).

1-(7-Formyl-1-naphthylmethyl)-2-naphthoesäure-methylester (40): 0.41 g **24**, analog umgesetzt, ergaben 0.08 g (22%) **40** vom Schmp. 178°C (Aceton/Chloroform). R_F 0.34 (I).

UV (Dioxan): 239 nm (ϵ 73400), 253 (57400), 289 (15090), 310 (14670), 337 (5100), 350.5 (4370). — IR ($CHCl_3$): 1715, 1697 cm^{-1} . — MS: $m/e = 354$ (M^+).

1,8'-Methylendi-2-naphthoesäure-dimethylester (42)

a) 4 g **25** wurden analog reduziert: 0.93 g (24%) vom Schmp. 198–199°C (Methanol). R_F 0.42 (I).

UV (Dioxan): 238.5 nm (ϵ 95 500), 278 (10 570, sh), 287.5 (13 520), 298 (12 480), 325.5 (4420), 339 (4510). — IR (CHCl₃): 1720 cm⁻¹. — MS: m/e = 384 (M⁺).

C₂₅H₂₀O₄ (384.4) Ber. C 78.11 H 5.24 Gef. C 78.18 H 5.12

b): 4 g **25** wurden mit 4 g NaOH in 400 ml Dioxan/Wasser (1:1) 1/2 h unter Rückfluß erhitzt, dann wurde heiß filtriert und das Filtrat i. Vak. weitgehend eingengt. Man nahm in 100 ml Wasser auf, versetzte mit 6 g NaOH und erwärmte auf 90°C. Unter Rühren wurden portionsweise 10 g einer Ni/Al-Legierung (wie zur Herstellung von Raney-Nickel) langsam zugegeben, dann wurde noch 1 h bei 90°C gerührt. Man filtrierte noch heiß und wusch den Rückstand zweimal mit je 100 ml heißer, verd. Natronlauge. Die vereinigten Filtrate wurden in 100 ml halbkonz. Salzsäure gegossen, der Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen und dann luftgetrocknet. Nach Veresterung mit Diazomethan und Säulenchromatographie mit Benzol erhielt man 0.98 g (26%) **42**, das mit dem nach Methode a) dargestellten Produkt identisch war.

Elution mit Benzol/Chloroform (99:1) lösten 0.94 g (24%) Ausgangsmaterial von der Säule.

Ringschluß von 42: 3.84 g **42** wurden zunächst verseift; dazu wurden sie mit 4 g NaOH in 400 ml Dioxan/Wasser (1:1) 1/2 h unter Rückfluß erhitzt, die noch heiße Lösung wurde filtriert und i. Vak. weitgehend eingengt. Man nahm den Rückstand in 100 ml Wasser auf und säuerte mit 15 ml konz. Salzsäure an. Der dann luftgetrocknete Niederschlag wurde mit 0.5 g wasserfreiem ZnCl₂ in 400 ml Eisessig und 50 ml Acetanhydrid 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man fügte noch heiß 20 ml Wasser zu, engte i. Vak. weitgehend ein, versetzte nochmals mit 200 ml Wasser und filtrierte das Rohprodukt. Nach Lufttrocknen und Veresterung mit Diazomethan wurde mit Benzol chromatographiert. Man erhielt 3.16 g (80%) 7-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**45**) vom Schmp. 264–266°C (geschlossenes Rohr) (aus Acetonitril). R_F 0.30 (I).

UV (Dioxan): 235 nm (ϵ 49 600), 250 (31 700), 261 (33 100), 271 (32 600), 290 (36 600, sh), 300 (53 800), 312 (65 500), 327 (20 500, sh), 345 (17 000), 361 (10 870), 377.5 (1 520), 400 (458). — IR (KBr): 1747, 1704 cm⁻¹. — MS: m/e = 394 (M⁺).

C₂₆H₁₈O₄ (394.4) Ber. C 79.18 H 4.58 Gef. C 79.04 H 4.41

Daneben eluierte man noch 0.18 g (5%) 7-Methoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**46**) vom Schmp. 185–186°C (geschlossenes Rohr) (aus Acetonitril). R_F 0.55 (I). — UV (Dioxan): 212 nm (ϵ 37 500), 236 (47 000), 253.5 (30 200), 262 (32 300), 270 (30 600), 294 (40 500, sh), 302.5 (51 700), 315 (62 000), 329 (19 400, sh), 349.5 (15 670), 364 (10 260), 381 (2 660), 403 (1 100). — IR (KBr): 1710 cm⁻¹. — MS: m/e = 366 (M⁺).

Außerdem ließen sich noch 0.19 g (5%) Ausgangsmaterial wiedergewinnen.

*7,14-Diacetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (43)*: 368 mg **48** (siehe unten) und 2 mg 4-(Dimethylamino)pyridin²⁵⁾ wurden in 5 ml Acetanhydrid und 15 ml Pyridin 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann gab man nacheinander 50 ml Chloroform, 30 g Eis und (unter Eiskühlung) 25 ml konz. Salzsäure zu. Die wie üblich mit Chloroform isolierte Verbindung (450 mg, quantitativ) kristallisierte aus Acetonitril und schmolz (im geschlossenen Rohr) bei 283–285°C.

UV (Dioxan): 212 nm (ϵ 29 900), 235.5 (45 000), 252 (26 600), 264 (29 900, sh), 272.5 (37 500), 291.5 (29 350), 302.5 (55 100), 315.5 (76 400), 334.5 (16 500, sh), 350.5 (15 960), 365.5 (10 100), 373 (1 950), 407 (820). — IR (KBr): 1742, 1710 cm⁻¹. — MS: m/e = 452 (M⁺).

²⁵⁾ W. Steglich und G. Höfle, Angew. Chem. **81**, 1001 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 981 (1969).

Oxidation von verseiftem 45 mit Luftsauerstoff: 3.94 g **45** wurden mit 4 g NaOH in 400 ml Dioxan/Wasser (1:1) $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen leitete man 4 d Luft, die vorher mit konz. Kalilauge gewaschen wurde, durch die Lösung. Dann wurde mit 15 ml konz. Salzsäure angesäuert, der luftgetrocknete Niederschlag mit Diazomethan verestert und mit Benzol chromatographiert. Man isolierte dabei: 0.1 g (3%) **46** (identisch mit dem oben beschriebenen Produkt); 1.96 g (54%) 7,14-Dioxo-7,14-dihydrodibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**51**) vom Schmp. 265–267°C (geschlossenes Rohr) (aus Acetonitril). R_F 0.40 (I).

UV (Dioxan): 224.5 nm (ϵ 62100), 285.5 (30000, sh), 294 (31400, sh), 303 (44600), 331 (6800), 359 (3730, sh), 407.5 (1900, sh). — IR (KBr): 1715, 1643 cm^{-1} . — MS: $m/e = 366$ (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (366.4) Ber. C 78.68 H 3.85 Gef. C 78.33 H 3.75

Mit Benzol/Aceton (98 : 2) wurden dann 1.43 g (41%) 7-Oxo-7,14-dihydrodibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**50**) eluiert: Schmp. 277–279°C (geschlossenes Rohr) (aus Acetonitril). R_F 0.20 und 0.24 (III).

UV (Dioxan): 224 nm (ϵ 55250), 279 (38350), 305 (10570, sh), 355 (3270, sh). — IR (KBr): 1710, 1649 cm^{-1} . — MS: $m/e = 352$ (M^+).

Oxidation von verseiftem 45 mit CrO_3 : 3.94 g **45** wurden, wie oben beschrieben, verseift, die freie Carbonsäure wurde dann mit 5 g CrO_3 in 200 ml Eisessig und 50 ml Wasser 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man fällte nach dem Erkalten mit 500 ml Wasser aus und veresterte den gut luftgetrockneten Niederschlag mit Diazomethan. Nach Säulenchromatographie mit Benzol erhielt man 0.97 g (26%) **51** (identisch mit dem durch Luftsauerstoffoxidation gewonnenen Produkt), dann 0.87 g (24%) 14-Hydroxy-7-oxo-7,14-dihydrodibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (**48**) vom Schmp. 237–239°C (geschlossenes Rohr) (aus Acetonitril). R_F 0.26 (II).

UV (Dioxan): 223 nm (ϵ 82500), 235 (41300, sh), 275.5 (54900), 295 (17000, sh), 346 (3430). — IR (KBr): 1706, 1680, 1645, 1630 cm^{-1} . — MS: $m/e = 368$ (M^+).

*14-Methoxy-7-oxo-7,14-dihydrodibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (49):* 368 mg **48** und 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden in einem Gemisch aus 5 ml Orthoameisensäure-trimethylester und 15 ml Methanol 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurde i. Vak. eingedampft und mit Benzol chromatographiert. Man erhielt 357 mg (93%) **49** vom Schmp. 187–189°C (geschlossenes Rohr) (aus Methanol). R_F 0.40 (I).

UV (Dioxan): 223 nm (ϵ 84000), 235 (43200, sh), 276 (56800), 295 (17300, sh), 342 (3340), 349 (3360). — IR (KBr): 1713, 1645 cm^{-1} . — MS: $m/e = 382$ (M^+).

*14-Acetoxydibenz[*a,j*]anthracen-2-carbonsäure-methylester (47):* 3.66 g **51** und 7.28 g Zinn(II)-chlorid-monohydrat wurden in einem Gemisch von 5 ml konz. Salzsäure und 500 ml Eisessig 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach weitgehendem Einengen i. Vak. wurde der Rückstand nach Zusatz von 5 mg 4-(Dimethylamino)pyridin in 30 ml Acetanhydrid und 150 ml Pyridin 24 h bei Raumtemp. acetyliert. Man engte i. Vak. weitgehend ein und arbeitete wie üblich mit Chloroform auf. Nach Chromatographie mit Benzol eluierte man zunächst 1.0 g (26%) **47** vom Schmp. 187–189°C (geschlossenes Rohr) (aus Methanol). R_F 0.33 (I).

UV (Dioxan): 235 nm (ϵ 44100), 253 (28200), 260 (29400), 273 (34900), 291 (34900, sh), 301 (55300), 313 (70400), 330 (19340, sh), 346 (16000), 361 (9830), 379 (1393), 402 (541). — IR (KBr): 1760, 1710 cm^{-1} . — MS: $m/e = 394$ (M^+). — Anschließend ließen sich 1.8 g (48%) an **45** ablösen, die mit dem aus **42** erhaltenen Produkt identisch waren.

2-Styrylphenanthren (53 und 55): 1.92 g 2-Methylphenanthren (**52**) und 1.9 g *N*-Benzylidenanilin wurden mit 2.3 g *K-tert*-Butylat in 100 ml Dimethylformamid $2\frac{1}{2}$ h unter Rühren auf

95°C erwärmt. Nach Kühlen wurde mit 300 ml Wasser, dann mit 150 ml 10proz. Salzsäure versetzt. Der luftgetrocknete Niederschlag wurde mit Cyclohexan chromatographiert, das dabei gemeinsam abgelöste Gemisch der Stereoisomeren durch präparative Dickschichtchromatographie (Cyclohexan/Benzol 10:1, zweimalige Entwicklung) weiter aufgetrennt. Man erhielt so 0.14 g (5%) (*Z*)-2-Styrylphenanthren (**53**) vom Schmp. 75–76°C (Äthanol). R_F 0.41 (V).

UV (Dioxan): 219 nm (ϵ 35200, sh), 248.5 (34000), 272.5 (40600, sh), 281.5 (45100), 294.5 (34800), 312 (19100). — MS: m/e = 280 (M^+).

Weiter erhielt man (*E*)-2-Styrylphenanthren (**55**), 2.23 g (79%), Schmp. 210–211°C (Äthanol/Dioxan). R_F 0.32 (V). — UV (Dioxan): 219.5 nm (ϵ 25050), 234.5 (14100, sh), 243.5 (13900), 273.5 (33500, sh), 282.5 (48200), 300.5 (48700), 316 (38900, sh), 327 (49600), 342 (35450, sh), 372 (1750). — MS: m/e = 280 (M^+).

$C_{22}H_{16}$ (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.23 H 5.68

Benzo[c]chrysen (**54**): 280 mg **55** und 25.4 mg Jod wurden in 450 ml Benzol mit dem ungefilterten Licht einer wassergekühlten Quecksilberhochdruck-Tauchlampe solange bestrahlt, bis das Ausgangsmaterial verbraucht war (ca. 5 h). Die Lösung wurde mit 0.5 g Kieselgel versetzt, eingengt und dann mit Cyclohexan chromatographiert: 2.24 g (81%) **54** vom Schmp. 126°C (Äthanol). R_F 0.40 (V).

UV (Äthanol): 222 nm (ϵ 32150), 231.5 (29300), 245 (17800), 262 (16730), 282 (53100), 291.5 (80800), 320 (30800), 346 (445, sh), 367 (483), 385.5 (308). — MS: m/e = 278 (M^+).

$C_{22}H_{14}$ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.81 H 5.22

[340/72]