

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 4

S. 1233–1658

Polycyclische Verbindungen, X¹⁻³⁾

Ein einfacher Zugang zu (partiell hydrierten) funktionalisierten Benz[*a*]anthracenen

Werner Tochtermann^{*)}*, Andreas Malchow und Heinke Timm

Institute für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe) und der Universität Kiel
Olshausenstraße 40/60^{*)}, D-2300 Kiel

Eingegangen am 28. Juni 1977

Die Hexa- und Decahydrobenz[*a*]anthracene **3** und **5** sind in einem einstufigen Verfahren durch *Diels-Alder*-Reaktionen der Tetrahydrobenzo[*b*]furane **2** mit 2,3-Didehydronaphthalin (**1**) bzw. mit dem Naphthalin-endoxid **4** zugänglich. Die Reaktionsfolgen **3** → **6**, **7** und **8** sowie **5** → **9** zeigen die vielfältigen Abwandlungsmöglichkeiten der Primäraddukte **3** und **5** zu hydroxy- und oxo-substituierten (partiell hydrierten) Benz[*a*]anthracenen auf.

Polycyclic Compounds, X¹⁻³⁾

A Facile Synthesis of (Partially Hydrogenated) Benz[*a*]anthracenes with Functional Groups

The hexa- and decahydrobenz[*a*]anthracenes **3** and **5** are available in a one step synthesis by *Diels-Alder* reaction of the tetrahydrobenzo[*b*]furans **2** with 2,3-didehydronaphthalene (**1**) or with the naphthalene-endoxide **4**. The interconversions **3** → **6**, **7** and **8** and **5** → **9** show that many hydroxy- and oxosubstituted (partially hydrogenated) benz[*a*]anthracenes can be obtained from the primary adducts **3** and **5**.

Einige Benz[*a*]anthracene sind potentielle Carcinogene und Mutagene; Beispiele hierfür sind 7,12-Dimethylbenz[*a*]anthracen⁴⁾ und *trans*-3,4-Dihydroxy-3,4-dihydrobenz[*a*]anthracen⁵⁾. Aus

¹⁾ IX. Mitteil.: W. Tochtermann, G. Frey und H. A. Klein, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2018.

²⁾ Aus der Diplomarbeit (1973) und der geplanten Dissertation (1977) A. Malchow, Univ. Heidelberg.

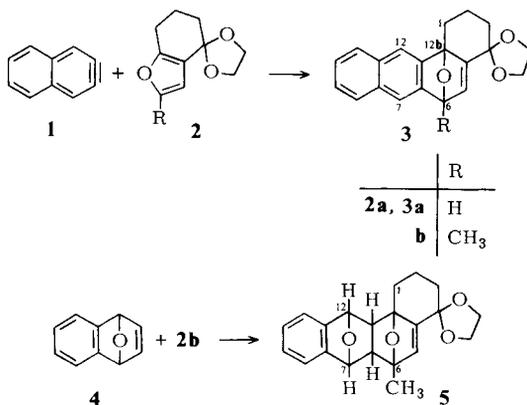
³⁾ Teilweise entnommen der Diplomarbeit H. Timm, Univ. Kiel 1977.

⁴⁾ J. E. Tomaszewski, W. B. Manning und G. M. Muschik, Tetrahedron Lett. **1977**, 971, und dort zitierte Literatur.

einer kürzlich erschienenen Mitteilung⁴⁾ über die Darstellung von Benz[*a*]anthracen-7,12-dionen aus 1,4-Naphthochinon und (α -Methyl-)Styrol geht hervor, daß deswegen Interesse an möglichst einfachen und verbesserten Wegen zur Gewinnung von Benz[*a*]anthracenen besteht⁶⁾.

Wir berichten hier über ein gleichfalls einfaches Einstufenverfahren zur Darstellung der Hexa- und Decahydrobenz[*a*]anthracene **3** und **5** sowie über deren vielfältige Abwandlungsmöglichkeiten zu hydroxy- und oxo-substituierten Derivaten (vgl. dazu auch Lit.⁴⁾). Dieser Weg ergibt sich aus der Übertragung unserer Chrysen-Synthese⁷⁾ auf Naphthalin-Derivate mit einer reaktiven Dienophil-Funktion zwischen C-2 und C-3. So gewinnt man **3a** und **3b** durch die *Diels-Alder*-(Abfang)-Reaktion von 2,3-Didehydronaphthalin (**1**)⁸⁾ mit den Tetrahydrobenzo[*b*]furanen **2a** und **2b** in 21- bzw. 18proz. Reinausb.

1 wird dabei durch Diazotierung⁹⁾ der käuflichen, technischen 3-Amino-2-naphthoesäure erzeugt. Da auch die Dienkomponenten leicht zugänglich sind^{1, 7)}, stellt die angegebene Reaktion unseres Erachtens einen besonders einfachen Zugang zum Benz[*a*]anthracen-Gerüst dar. Als weiteres, reaktives Naphthalin-Derivat kann auch das Endoxid **4**¹⁰⁾ eingesetzt werden, dessen Umsetzung mit **2b** in 12proz. Ausb. zum Decahydrobenz[*a*]anthracen **5** mit zwei Epoxybrücken führt.



⁵⁾ R. E. Lehr, M. Schaefer-Ridder und D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **42**, 736 (1977), und dort zitierte Literatur. Anmerkung bei der Korrektur (6.1.1978): Neueste Arbeiten auf diesem Gebiet: R. E. Lehr, M. Schaefer-Ridder und D. M. Jerina, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 539; R. G. Harvey und K. B. Sukumaran, ebenda **1977**, 2387; R. G. Harvey, P. P. Fu, C. Cortez und J. Pataki, ebenda **1977**, 3533; B. I. Rosen und W. P. Weber, *J. Org. Chem.* **42**, 3463 (1977); W. B. Manning, J. E. Tomaszewski, G. M. Muschik und R. I. Sato, ebenda **42**, 3465 (1977).

⁶⁾ Frühere Synthesen von Benz[*a*]anthracenen: W. E. Bachmann und J. M. Chemerda, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1023 (1938); M. S. Newman, ebenda **60**, 1141 (1938); L. F. Fieser und W. S. Johnson, ebenda **61**, 1647 (1939); R. B. Sandin und L. F. Fieser, ebenda **62**, 3098 (1940); R. Schoental, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4403; M. S. Newman und S. Otsuka, *J. Org. Chem.* **23**, 797 (1958); M. S. Newman und Z. Ud Din, ebenda **36**, 966 (1971); P. M. Brown und R. H. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 997.

⁷⁾ G. Stubenrauch, K. Reiff, U. Schumacher und W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1549; W. Tochtermann, G. Stubenrauch, K. Reiff und U. Schumacher, *Chem. Ber.* **107**, 3340 (1974).

⁸⁾ 2,3-Didehydronaphthalin (**1**) kann auch aus 2,3-Dibromnaphthalin erzeugt werden: G. Wittig und B. Reichel, unveröffentlicht (Diplomarbeit B. Reichel, Univ. Heidelberg 1958).

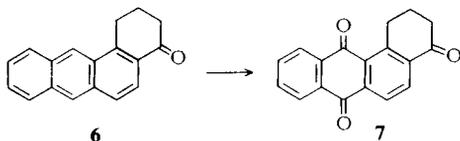
⁹⁾ L. Friedman und F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1549 (1963); *J. Org. Chem.* **34**, 3089 (1969); L. F. Fieser und M. J. Haddadin, *Can. J. Chem.* **43**, 1599 (1965).

¹⁰⁾ G. Wittig und L. Pohmer, *Chem. Ber.* **89**, 1334 (1956).

Die Konstitution der farblosen Diels-Alder-Addukte **3** und **5**, die sich aufgrund ihrer hohen Kristallisationstendenz leicht isolieren lassen, folgt aus den im Versuchsteil angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten. Gleiches gilt für alle weiteren, hier erstmals beschriebenen Verbindungen.

Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Befund, daß 7-H und 12-H in **5** als Singulett erscheinen, d. h. keine große Kopplungskonstante mit 6a-H und 12a-H zeigen, läßt den Schluß zu, daß sich **2b** von der *exo*-Seite her an **4** addiert hat. Die relative (*syn*- oder *anti*-)Stellung der 7,12- und 6,12b-Epoxy-Brücken ist dagegen noch nicht bekannt.

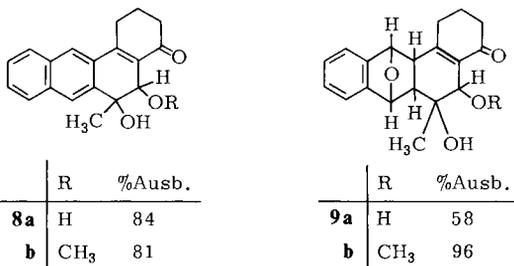
Aus der in **3** und **5** vorliegenden (als Dioxolan geschützten) Acyl-oxanorbornadien- bzw. Acyl-oxanorbornen-Struktur ergeben sich zahlreiche Abwandlungsmöglichkeiten^{11,12}. So geht **3a** durch Hydrierung und nachfolgende Säurebehandlung in das bekannte⁶ 2,3-Dihydrobenz[*a*]anthracen-4(1*H*)-on (**6**) über, das sich glatt zu dem unseres Wissens bislang unbekanntem Anthrachinon **7** oxidieren läßt.



6⁶⁾ diente kürzlich als Edukt zur Darstellung des mutagenen *trans*-3,4-Dihydroxy-3,4-dihydrobenz[*a*]anthracens⁵⁾; **7** haben wir dargestellt, da sich über Benz[*a*]anthracen-7,12-dione die besonders interessierenden Alkyl-Derivate gewinnen lassen⁴⁾.

6 und **7** können dehydriert werden, wobei die Möglichkeit besteht, die 4-Ketogruppe in eine Phenolfunktion zu überführen^{6,13)}.

3b geht in Analogie zu früheren Beispielen aus der Chrysen- und Phenanthren-Reihe mit Wasser oder Methanol in Gegenwart von wenig Mineralsäure glatt die Acyl-oxanorbornadien-Cyclohexandiold-Umwandlung^{11,12)} zu **8a** bzw. **8b** ein. Wie die gelungene Überführung von **5** in **9a** und **9b** zeigt, läßt sich diese Reaktion auch auf ein Oxanorbornen \rightarrow Cyclohexen-1,2-diol-System übertragen.



¹¹⁾ K. Reiff, U. Schumacher, G. Stubenrauch und W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1553; W. Tochtermann, K. Reiff, U. Schumacher und G. Stubenrauch, *Chem. Ber.* **107**, 3353 (1974).

¹²⁾ W. Tochtermann, G. Stubenrauch und H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **108**, 2510 (1975).

¹³⁾ S. dazu auch W. Tochtermann, R. Strickler, H. A. Klein und E. Biegi, *Chem. Ber.* **110**, 2456 (1977).

8a und **9a** liefern sowohl mit Aceton/Perchlorsäure als auch mit Aceton/wasserfreiem Kupfersulfat die entsprechenden Acetonide und sind demnach *cis*-5,6-Diole^{11, 12, 14}), die durch einen *exo*-Angriff von Wasser auf C-5 in **3** bzw. **5** entstanden sein dürften.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **9a** tritt 7-H im Vergleich zu **5** bei deutlich tieferer Feldstärke auf, was für eine bevorzugte quasi-equatoriale (quasi-axiale) Stellung der 6-OH-(5-OH)-Funktion spricht¹¹). Im Unterschied dazu ist die Stereochemie an C-5 und C-6 der Methoxy-Derivate **8b** und **9b** noch nicht geklärt.

Wie frühere Untersuchungen in der Phenanthren-Reihe zeigten¹²), gehen Verbindungen des Typs **8** mit konz. Mineralsäure in Alkoholen glatt in aromatisierte alkoxy-substituierte Polycyclen über. Insgesamt dürften somit über **3** und **5** zahlreiche Benz[*a*]anthracene von biologischem Interesse zugänglich sein, wobei die beschriebenen Reaktionsfolgen vor allem die Gewinnung der insbesondere interessierenden^{4, 5}) alkyl- und oxy-substituierten Derivate ermöglichen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, schulden wir Dank für großzügig gewährte finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 421 oder Beckman-Modell Acculab 4. — ¹H-NMR-Spektren (alle Werte in der τ -Skala): Varian A-60-A oder A-60.

1. Darstellung der Diels-Alder-Addukte **3** und **5**

a) *1,2,3,4,6,12b-Hexahydrospiro[6,12b-epoxybenz[*a*]anthracen-4,2'-[1,3]dioxolan]* (**3a**): Zu einer siedenden Lösung von 18 g (0.10 mol) des frisch dargestellten Acetals **2a**¹¹ in 50 ml trockenem THF tropft man unter Rühren innerhalb 1 h gleichzeitig eine Suspension von 11.7 g (50 mmol) 80proz. technischer 3-Amino-2-naphthoesäure¹⁵) in 200 ml und 20 ml (150 mmol) Isoamylnitrit in 50 ml THF. Nach weiteren 30 min Kochen wird abgekühlt, Wasser und Natronlauge zugegeben und dann dreimal mit je 500 ml Petrolether (30–60°C) gründlich extrahiert. Nach dem Waschen der Petroletherphase mit Wasser, Behandlung mit Aktivkohle und Trocknen über Natriumsulfat kristallisiert **3a** beim Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer aus. Die Ausbeute kann noch durch Einengen der Mutterlauge und Destillation i. Vak. (0.01 Torr) erhöht werden. Dabei gehen Isoamylnitrit (20–22°C) und überschüssiges **2a** (50–65°C) über. Nach Aufnahme des Destillationsrückstandes in Ether, Behandlung mit Aktivkohle, Einengen und Zugabe von Petrolether (30–60°C) kristallisiert weiteres **3a**. Die Umkristallisation der vereinigten Anteile aus Aceton/Petrolether (30–60°C) liefert 3.2 g (21%) farbloses **3a** vom Schmp. 176–177°C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1–2.8 (m, 6 H, arom. H), 3.28 (m, 1 H, 5-H), 4.3 (d, *J* = 2 Hz; 1 H, 6-H), 5.95–7.05 (m, 4 H des Dioxolan-Ringes), 7.05–8.15 (m, 6 H, CH₂).

C₂₀H₁₈O₃ (306.4) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.09 H 5.82

b) Das 6-Methyl-Derivat **3b** wird analog durch Verwendung des Methyl-Acetals **2b**^{7, 12}) erhalten. Nach einer zu a) zunächst analogen Aufarbeitung werden die Petroletherphase im Rotationsverdampfer eingengt, dann i. Vak. (0.1–0.05 Torr) die flüchtigen Anteile (Isoamylnitrit) und **2b** destilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen, über wenig basisches Aluminiumoxid (Akt.-St. 2–3) filtriert und dann mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Entfernen des Ethers

¹⁴) S. dazu S. H. Goh und R. G. Harvey, J. Am. Chem. Soc. **95**, 242 (1973).

¹⁵) Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie, Steinheim/Albuch. S. auch R. Möhlau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 3096 (1895).

krystallisiert man das verbleibende Öl aus Aceton/Petrolether (30–60 °C) um und gewinnt bei einem Ansatz mit 19.4 g (0.10 mol) **2b** und 10 g (43 mmol) 80proz. 3-Amino-2-naphthoesäure¹⁵⁾ 2.4 g (18%) farbloses **3b** vom Schmp. 174 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1–2.8 (m, 6H, arom. H), 3.52 (verbreitertes s, 1H, 5-H), 6.0–7.1 (m, 4H des Dioxolan-Ringes), 7.7–8.4 (m, 9H, CH₂ und CH₃ als s bei 8.06).

C₂₁H₂₀O₃ (320.4) Ber. C 78.73 H 6.29 Gef. C 78.80 H 6.35

c) 6-Methyl-1,2,3,4,6,6a,7,12,12a,12b-decahydrospiro[6,12b;7,12-diepoxybenz[a]anthracen-4,2'-[1,3]dioxolan] (**5**): 54.1 g (0.28 mol) Acetal **2b**¹²⁾ und 20 g (0.14 mol) 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalin (**4**)^{9, 10)} werden 45 h in trockenem Benzol unter Rückfluß erhitzt, dann das Benzol im Rotationsverdampfer entfernt und überschüssiges **2b** i. Vak. (Sdp. 80–85 °C/0.05 Torr) destilliert. Der in Ether aufgenommene Rückstand liefert nach Behandlung mit Aktivkohle und teilweisem Ersatz des Lösungsmittels durch Petrolether (30–60 °C) 5.6 g (12%) vom Schmp. 229–231 °C (aus Aceton/Petrolether 30–60 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.7–3.0 (m, 4H, arom. H), 3.92 (s, 1H, 5-H), 4.69 und 4.71 (jeweils s und 1H, 7-H und 12-H), 5.9–6.6 (m, 4H des Dioxolan-Ringes), 7.45–8.35 (m, insgesamt 11H, H an C-1, C-2, C-3, C-6a, C-12a und CH₃ als s bei 8.29).

C₂₁H₂₂O₄ (338.4) Ber. C 74.53 H 6.55 Gef. C 74.31 H 6.54

2. Hydrierung, Dehydratisierung und Oxidation von **3a** bzw. **6**

a) 2,3-Dihydrobenz[a]anthracen-4(1H)-on (**6**): Nach 10 min. Hydrierung von 1.0 g (3.3 mmol) **3a** in 50 ml trockenem Dioxan mit 350 mg 10proz. Platin/Aktivkohle in weiteren 50 ml Dioxan filtriert man vom Katalysator, gibt 5 ml 2 N HCl zu und erwärmt 30 min auf 80 °C. Durch Umkristallisation des Rückstandes dieser Lösung aus Essigester/Petrolether (30–60 °C) fallen 381 mg (48%) **6** vom Schmp. 195–196 °C (Lit.⁶⁾ 196–197 °C) an.

IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.35 und 1.65 (jeweils s und 1H, 7-H und 12-H), 1.8–2.6 (m, 6H, restliche arom. H), 6.54 (m, 2H an C-1), 7.0–8.0 (m, 4H an C-2 und C-3).

b) Zu einer Suspension von 615 mg (2.5 mmol) **6** in 10 ml 90proz. Essigsäure tropft man innerhalb von 30 min 1.25 g (12.5 mmol) Chromsäureanhydrid in 10 ml 60proz. Essigsäure und erwärmt anschließend 1 h auf 80 °C. Anschließend wird der Ansatz in das gleiche Volumen Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Essigester/Petrolether (30–60 °C) umkristallisiert. Ausb. 405 mg (59%) gelbes 2,3-Dihydrobenz[a]anthracen-4(1H),7,12-trion (**7**). Schmp. 199 °C.

IR (KBr): 1660 und 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.4–2.4 (m, 6H, arom. H), 6.2–6.6 (m, 2H an C-1), 7.05–7.5 (m, 2H an C-3), 7.5–8.15 (m, 2H an C-2).

C₁₈H₁₂O₃ (276.3) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.04 H 4.31

Die Oxidation kann mit rohem **6**, das nach Entfernen des Lösungsmittels anfällt (vgl. a)), vorgenommen werden.

3. Darstellung der 5,6-Diol-Derivate **8** und **9**

Die Darstellung von **8** und **9** erfolgt analog zu früher^{11, 12)} publizierten Vorschriften. Im folgenden sind nur noch die Edukt-, Lösungsmittel- und Säure-Mengen sowie die Versuchsdauer (jeweils Kochen unter Rückfluß) angegeben.

a) *cis*-5,6-Dihydroxy-6-methyl-2,3,5,6-tetrahydrobenz[a]anthracen-4(1H)-on (**8a**): 250 mg (0.78 mmol) **3b**, 30 ml THF/Wasser (1:1), 0.3 ml 20proz. Schwefelsäure, 15 min, Ausb. 192 mg (84%) fast farbloses **8a** vom Zers.-P. 233–238 °C (aus Essigester/Petrolether 30–60 °C).

IR (KBr): 3540 (scharf, OH), 3300–3520 (breit, OH), 1643 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}2.85$ (m, 6H, arom. H), 5.23 (s, 1H, 5-H), 6.8–8.1 (m, 8H, CH_2 und 2OH, austauschbar), 8.62 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.4) Ber. C 77.53 H 6.16 Gef. C 77.44 H 6.44

b) *Acetonid von 8a*: Darstellung analog zu Lit.¹²⁾. Ausb. mit Aceton/Perchlorsäure 58%, mit Aceton/wasserfreiem Kupfersulfat 51% an dem bei 207–208°C schmelzenden Acetonid (aus Cyclohexan).

IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=O); kein OH. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.7\text{--}2.9$ (m, 6H, arom. H), 5.01 (s, 1H, 5-H), 6.68–8.1 (m, 6H, CH_2), 8.42, 8.52 und 8.90 (jeweils s und 3H, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (334.4) Ber. C 79.01 H 6.63 Gef. C 78.82 H 6.75

b) *6-Hydroxy-5-methoxy-6-methyl-2,3,5,6-tetrahydrobenz[a]anthracen-4(1H)-on (8b)*: 961 mg (3 mmol) **3b**, 100 ml Methanol, 2 Tropfen 20proz. Schwefelsäure, 45 min, Ausb. 752 mg (81%) farbloses **8b** vom Schmp. 139–140°C (aus Aceton/Petrolether 40–60°C).

IR (KBr): 3480 (scharf, OH), 1650 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.6\text{--}2.62$ (m, 6H, arom. H), 5.52 (s, 1H, 5-H), 6.65 (s, 3H, OCH_3), 6.45–8.05 (m, 7H, CH_2 und OH, austauschbar), 8.63 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.83 H 6.42

c) *7,12-Epoxy-cis-5,6-dihydroxy-6-methyl-2,3,5,6,6a,7,12,12a-octahydrobenz[a]anthracen-4(1H)-on (9a)*: 2.0 g (5.9 mmol) **5**, 60 ml THF/Wasser (1:1), 10 Tropfen 20proz. Schwefelsäure, 45 min, Ausb. 1.07 g (58%) farbloses **9a** vom Zers.-P. 200–205°C (aus Aceton/Petrolether 40–60°C).

IR (KBr): 3470, 3370 (OH), 1675 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5\text{--}2.92$ (m, 4H, arom. H), 4.27 (s, 1H, 7-H), 4.78 (s, 1H, 12-H), 5.60 (d, $J = 11.5$ Hz, nach H/D-Austausch s, 1H, 5-H), 6.23 (s, 1H, austauschbar, OH an C-6), 6.50 (d, $J = 11.5$ Hz, austauschbar, 1H, OH an C-5), 7.2–8.21 (m, 8H, CH_2 und 6a-H, 12a-H), 8.97 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 73.04 H 6.47

d) *Acetonid von 9a*: Darstellung analog zu Lit.¹²⁾. Ausb. mit Aceton/Perchlorsäure 66%, mit Aceton/wasserfreiem Kupfersulfat 57% an dem bei 242°C (Zers.) schmelzenden, farblosen Acetonid (aus Aceton/n-Pentan).

IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5\text{--}3.0$ (m, 4H, arom. H), 4.13 (s, 1H, 7-H), 4.70 (s, 1H, 12-H), 5.10 (s, 1H, 5-H), 7.10–8.25 (m, 8H, CH_2 und 6a-H, 12a-H), 8.37, 8.43, 8.72 (jeweils s und 3H, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.65 H 6.98

e) *7,12-Epoxy-6-hydroxy-5-methoxy-6-methyl-2,3,5,6,6a,7,12,12a-octahydrobenz[a]anthracen-4(1H)-on (9b)*: 2.0 g (5.9 mmol) **5**, 200 ml Methanol, 2 Tropfen 20proz. Schwefelsäure, 45 min, Ausb. 1.85 g (96%) farbloses **9b** vom Schmp. 220–221°C (aus Aceton/Petrolether 40–60°C).

IR (KBr): 3470 (scharf, OH), 1670 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.57\text{--}2.96$ (m, 4H, arom. H), 4.49 (s, 1H, 7-H), 4.73 (s, 1H, 12-H), 5.77 (verbreitertes s, 1H, 5-H), 6.46 (s, 1H, austauschbar, OH), 6.49 (s, 3H, OCH_3), 7.05–8.23 (m, 8H, CH_2 und 6a-H, 12a-H), 8.98 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.32 H 6.94

[209/77]