

Darstellung und Protonenresonanz-Spektren von 1- und 2-substituierten 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracenen

Von

J. Paul und K. Schlögl

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 6. April 1972)

Preparation and Proton Magnetic Resonance Spectra of 1- and 2-Substituted 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracenes

For stereochemical investigations several 1- and 2-mono-substituted 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracenes (such as the carboxylic acids, acetyl, formyl and methyl derivatives as well as butyric acids) were prepared. *Friedel—Crafts* acylation of **1** leads to substitution predominantly in position 2; the isomeric 1-substitution products are accessible by reaction of suitable anthracene derivatives with ethylene (and subsequent transformations). Cyclizations of the butyric acids **9** yield the isomeric α -oxo-hexahydro-ethanobenzoanthracenes.

The n.m.r. spectra of the compounds described are briefly discussed; for the identification of the type of substitution the resonances of the bridgehead protons (at C-9 and C-10) are especially suitable.

Für stereochemische Untersuchungen wurden mehrere 1- und 2-substituierte 9,10-Dihydro-9,10-äthano-anthracene (wie die Carbonsäuren, Acetyl-, Formyl- und Methyl-derivate sowie -buttersäuren) dargestellt. Die *Friedel—Crafts*-Acylierung von **1** führt überwiegend zur Substitution in Stellung 2, die isomeren 1-Substitutionsprodukte sind durch Umsetzung geeigneter Anthracenderivate mit Äthylen (und entsprechende Folgereaktionen) zugänglich. Cyclisierung der Buttersäuren **9** lieferte die isomeren α -Oxo-hexahydro-äthanobenzoanthracene.

Die NMR-Spektren der beschriebenen Verbindungen werden kurz diskutiert; zur Erkennung des Substitutionstyps sind die Resonanzen der Brückenkopf-Protonen (an C-9 und C-10) besonders geeignet.

Einleitung

In aromatischen Verbindungen wird durch geeignete Überbrückung die Symmetrie soweit erniedrigt, daß (Mono)substitution im Kern zur Chiralität führt. Bisher haben wir von solchen planar-chiralen Verbindungen [2,2]Para-¹, [2,2]Meta-², [10]Paracyclophane³ und 1,6-

Methano[10]anulene⁴ näher untersucht. In diese stereochemischen Studien sollten nun auch überbrückte Anthracene einbezogen werden, wofür das 1946 erstmalig beschriebene⁵ (durch *Diels—Alder*-Reaktion aus Anthracen und Äthylen erhaltene)* 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen („1,2-Dihydrodibenzobarrelen“, **1**) als Stammsubstanz besonders geeignet erschien. In 1- und 2-Stellung (kern)monosubstituierte Derivate von **1** gehören der Punktgruppe C_1 an und müssen in optisch aktiver Form zugänglich sein**. Über Synthesen der für die (in der folgenden Mitt. beschriebenen)⁹ stereochemischen Untersuchungen benötigten Derivate — vor allem die Carbonsäuren **2 a** und **2 b** — und ihre ¹H-NMR-Spektren soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Derivate von **1** mit Substituenten in der Brücke (am C-11 und C-12) sind durch *Diels—Alder*-Reaktion geeigneter Komponenten verhältnismäßig leicht zugänglich⁶. 9,10-substituierte Derivate wurden aus den entsprechenden Anthracenen erhalten¹⁰. Sie sind von einigem pharmazeutischen Interesse¹¹. Kernsubstituierte Verbindungen wurden im Zusammenhang mit theoretischen Überlegungen (*Kirkwood—Westheimer*-Modell) beschrieben¹². Eine neuere Arbeit über die Synthese einiger in Stellung 2 substituierten Äthano-anthracene kam uns im Verlauf unserer Untersuchung zur Kenntnis¹³.

Synthese einiger Schlüsselsubstanzen

1. Durch *Diels—Alder*-Reaktion

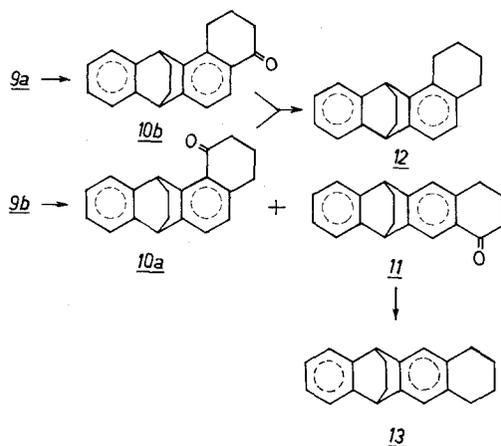
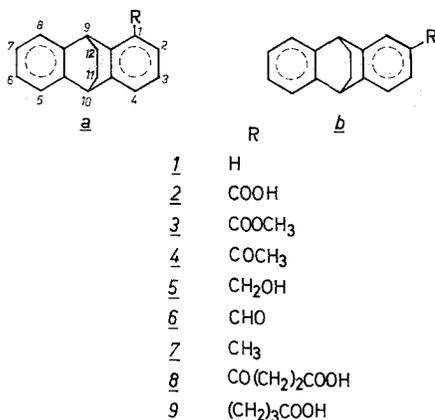
Die Diensynthese erfolgt durch Behandlung der entspr. 1- oder 2-substituierten Anthracene mit Äthylen unter Druck (vgl. exper. Teil). Die Trennung der dabei entstehenden Derivate von **1** von den Anthracenen durch Chromatographie ist wegen der sehr ähnlichen R_f -Werte schwierig bis unmöglich. Wenn man das Reaktionsgemisch jedoch mit Maleinsäureanhydrid umsetzt, können die quantitativ gebildeten Addukte der nicht umgesetzten Anthracenderivate nach Hydrolyse leicht (als saure Anteile) abgetrennt werden. Wir haben deshalb für die Darstellung der Carbonsäuren **2 a** und **2 b** die entsprechenden Anthracen-carbonsäuremethyl-ester eingesetzt (vgl.¹³); es waren dabei die Ausbeuten an den gewünschten Produkten **3** (bei einfacherer Isolierung) besser als bei Verwendung der Anthracen-carbonsäuren¹⁰.

Für die Cyclisierung (s. unten) benötigten wir die beiden isomeren Ketosäuren **8 a** und **8 b**. Während **8 b** durch Succinylierung von **1** in Stellung 2 gut zugänglich ist (s. S. 265), verläuft die entsprechende Sub-

* Weitere Synthesen von **1** sind beschrieben^{6, 7}.

** Über optisch aktive di- bis tetra-substituierte Derivate von **1** wurde kürzlich berichtet⁸.

stitution in Stellung 1 sehr unbefriedigend (geringer Umsatz, schwierige Reinigung). **8 a** konnte jedoch über den Methylester aus dem entsprechenden Anthracenderivat und Äthylen erhalten werden. Zur Darstellung der cyclischen Ketone **10** aus den entsprechenden Anthracenderivaten siehe unten, S. 267.



2. Friedel—Crafts-Acylierung von **1**

Durch Acylierung von **1** mit Acetylchlorid bzw. Bernsteinsäureanhydrid und AlCl₃ sind nur die in Stelle 2 substituierten Verbindungen (**4 b** bzw. **8 b**) gut zugänglich; auch bei der Nitrierung von **1**¹⁴ tritt die NO₂-Gruppe in die Stellung 2.

Das Lösungsmittel (Methylenchlorid oder Nitrobenzol) hat praktisch keinen Einfluß auf das Isomerenverhältnis; in beiden Fällen überwiegt das in 2 substituierte Produkt (Verhältnis **4 b** : **4 a** ~ 100 : 1).

Überschuß der Acylkomponente, Erhöhung von Reaktionstemperatur oder -dauer liefern zwar bessere Ausbeuten, ändern aber auch nichts am Isomerenverhältnis.

Im Gegensatz zu **1** führt Acylierung von Anthracen in CH_2Cl_2 überwiegend zu 1-Acyl-anthracenen¹⁵.

Zur Darstellung der gewünschten 1-substituierten Dihydroäthanoanthracene muß also die oben erwähnte *Diels—Alder*-Reaktion herangezogen werden.

Unter den *Friedel—Crafts*-Reaktionen sei noch die Umsetzung von Anthracen mit γ -Butyrolacton erwähnt¹⁶. Sie diene zur Darstellung der cyclischen Ketone **10**, von denen besonders **10 a** auf dem Weg über die Ketosäure (**8 b**) schlecht zugänglich ist. Mit Butyrolacton als Lösungsmittel und einem 4,5fachen Überschuß von AlCl_3 konnten die entsprechenden isomeren Tetrahydro-(α -oxo-benz)anthracene — wenn auch mit mäßigen Ausbeuten — einfach erhalten und dann mit Äthylen in die für die stereochemische Korrelation bedeutsamen Derivate von **1** (**10 a** und **b**) umgewandelt werden.

Folgeprodukte der nach 1. und 2. dargestellten Derivate von **1**

Die Carbonsäuren **2 a** und **2 b** wurden durch Verseifung der nach Methode 1 erhaltenen Methyl ester **3**, **2 b** auch durch Haloformreaktion (aus dem Acetylderivat **4 b**, gewonnen durch *Friedel—Crafts*-Acetylierung von **1**) dargestellt. Sie sind ferner durch Haloform-Abbau der oben erwähnten Ketosäuren **8 a** und **8 b** mit alkal. NaOBr gut zugänglich, was einen wesentlichen Vorteil für die stereochemische Korrelation bietet (vgl. ⁹).

LiAlH_4 -Reduktion der Carbonsäuren **2** und Oxidation der dabei erhaltenen Hydroxymethyl derivate **5** mit Ammonium-Cer(IV)nitrat (vgl. ¹⁷) führte in glatter Reaktion zu den Aldehyden **6**, die ihrerseits bei der *Clemmensen*-Reduktion die isomeren Methyl-dihydro-äthanoanthracene **7 a** und **7 b** lieferten. Umsetzung der Säuren **2 a** und **2 b** mit Methyl-lithium ergab in glatter Reaktion wieder die Acetyl derivate **4 a** bzw. **b**; dieser Weg ist (nur bei den optisch aktiven Verbindungen) für die konfigurative Korrelation von Bedeutung⁹.

Gleichfalls von Interesse im Zusammenhang mit konfigurativen Korrelationen⁹ waren die Cyclisierungen der isomeren Äthanoanthrylbuttersäuren **9 a** und **9 b**, die durch *Clemmensen*-Reduktion der erwähnten Ketosäuren **8 a** und **8 b** zugänglich sind. Während beim Ringschluß (mit Polyphosphorsäure in der Hitze) aus dem 1-Isomeren (**9 a**) nur ein cyclisches Keton (**10 b**) entstehen kann (das auch mit 62% Ausb. gebildet wurde), waren aus der isomeren Buttersäure **9 b** zwei Ring-

ketone (**10 a** und **11**) zu erwarten. Tatsächlich entstanden beide, chromatographisch gut trennbare Ketone, wobei jedoch der Ringschluß in die Position 3 (zu **11**) — wohl aus sterischen Gründen — stark überwiegt (**11** : **10 a** ~ 20 : 1). Alle drei isomeren Ketone (**10 a**, **10 b**, **11**) ließen sich nach *Clemmensen* zu den Tetramethylenderivaten (**12**, **13**) reduzieren, wobei die aus den Ketonen **10 a** und **10 b** erhaltenen Produkte (**12**) identisch waren. Der optisch aktive Kohlenwasserstoff **12** ist die Schlüsselsubstanz für die konfigurative Korrelation der 1- mit den 2-substituierten „Äthanoanthracenen“⁹.

¹H-NMR-Spektren

Im *NMR*-Spektrum von **1** sind drei Gruppen von Protonen klar zu erkennen; aromatische: H-1 bis H-8, Brückenkopf: H-9 und H-10 und Brückenprotonen H-11 und H-12. Sie absorbieren zwischen δ 7,5 und 6,9 (Multiplett, $H_{\text{arom.}}$), bei 4,29 (nicht immer aufgelöstes Triplett, $J = 1,5$ Hz) bzw. bei 1,69 (Triplett, $J_{9,10} = J_{10,11} = 1,5$ Hz).

Betr. der *NMR*-Spektren von an C-9 bis C-12 substituierten Äthanoanthracenen vgl.^{10, 18}.

Bei Substitution im Kern erleiden die Signale der benachbarten aromatischen Protonen H-1, H-2 oder H-3 (besonders bei den Carbonylderivaten, wie **3**, **4** und **6**) [paramagnetische] Verschiebungen in der erwarteten Richtung (vgl. Tab. 1).

Für die Erkennung des Substitutionstyps (an C-1 oder C-2) sind die Signale der Brückenkopf-H-Atome (H-9 und H-10) besonders geeignet. Während bei den in 2 substituierten Verbindungen H-9 und H-10 als mehr oder weniger scharfes Singlett absorbieren, werden diese Protonen im Fall der 1-substituierten Äthanoanthracene anisotrop und weisen verschiedene chem. Verschiebung (mit $\Delta \delta$ zwischen 0,3 und 1,8 ppm) auf. Die entsprechenden Daten sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Für die Aufnahme der *NMR*-Spektren danken wir Frl. *H. Martinek*. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* und im Mikrolabor. Dr. *J. Zak*, Wien, ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heizmikroskop ermittelt und sind unkorrigiert. Zur Schichtchromatographie (*DC*) wurde Kieselgel-G (*Merck*), zur Säulenchromatographie Kieselgel (0,05—0,2 mm, *Merck*) verwendet. Die Spektren wurden mit dem *NMR*-Spektrometer A-60-A (*Varian*) (vgl. Tab. 1), dem Massenspektrometer CH-7 (*Varian*-MAT) und dem *IR*-Spektrometer 237 (*Perkin-Elmer*) aufgenommen.

Tabelle 1. NMR-Spektren von Áthanoanthracenen (60 MHz, TMS, δ -Werte)

Nr.	R	H-11 H-12	H-9	H-10 ^a	Ringprotonen (H-1 bis H-8)	Methylprotonen (3H) OCH ₃ COCH ₃ CH ₃	Lösungs- mittel
1	H	1,68	4,30 ^a		7,5—6,9 (8H)		CDCl ₃
2 ^a	COOH	1,74	5,78	4,40	8,0—7,8 (1H); 7,5—7,0 (6H)		CDCl ₃
2 ^b		1,74	4,42		8,1—7,8 (2H); 7,4—7,0 (5H)		
3 ^a	COOCH ₃	1,68	5,65	4,25	7,8—6,8 (7H)	3,84 (s)	CCl ₄
3 ^b		1,72	4,41		8,1—7,8 (2H); 7,5—7,0 (5H)	3,90 (s)	CDCl ₃
4 ^a	COCH ₃	1,72	5,43	4,30	7,5—6,9 (7H)	2,54 (s)	CCl ₄
4 ^b		1,70	4,33		7,9—7,5 (2H); 7,4—6,9 (5H)	2,46 (s)	CCl ₄
5 ^a	CH ₂ OH	1,61	4,59	4,23	7,3—6,8 (7H)		CCl ₄
5 ^b		1,69	4,16		7,2—6,7 (7H)		CCl ₄
6 ^a	CHO	1,72	5,66	4,33	7,5—6,9 (7H)		CCl ₄
6 ^b		1,68	4,31		7,7—6,9 (7H)		CCl ₄
7 ^a	CH ₃	1,65	4,51	4,21	7,3—6,8 (7H)	2,42 (s)	CCl ₄
7 ^b		1,72	4,29		7,4—6,8 (7H)	2,32 (s)	CDCl ₃
8 ^a	CO(CH ₂) ₂ COOH	1,70	5,28	4,36	7,6—7,0 (7H)		CDCl ₃
8 ^b		1,73	4,40		7,9—7,6 (2H); 7,4—7,0 (5H)		CDCl ₃
—	Methylester von 8a	1,70	5,29	4,37	7,6—7,0 (7H)	3,75 (s)	CDCl ₃
9 ^a	(CH ₂) ₃ COOH	1,68	4,55	4,23	7,3—6,8 (7H)		CCl ₄
9 ^b		1,67	4,26		7,35—6,75 (7H)		CDCl ₃
10 ^a		1,69	6,08	4,23	7,4—6,8 (6H)		CCl ₄
10 ^b		1,70	4,66	4,37	7,69—7,82 (d, 1H); 7,4—7,0 (5H)		CDCl ₃
11		1,73	4,38		7,94 (s, 1H); 7,4—7,0 (5H)		CDCl ₃
12		1,62	4,49	4,18	7,3—6,6 (6H)		CCl ₄
13		1,63	4,11		7,3—6,8 (6H)		CCl ₄

^a Bei 1 und den Derivaten der b-Reihe ist für die Brückenkopfprotonen H-9 und H-10 jeweils nur ein Signal zu beobachten.

9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen (= „Äthanoanthracen“) (**1**)*

Aus 15,0 g (84,5 mMol) Anthracen erhielt man bei der Umsetzung mit Äthylen im Rühr-Autoklaven in 150 ml Toluol nach 30 Stdn. (180° und 150 atm) ein Gemisch aus wenig Anthracen und viel Äthanoanthracen. Die erkaltete Reaktionslösung wurde 20 Min. mit 9 g Maleinsäureanhydrid gekocht, im Vak. eingedampft, der Rückstand mit 2*n*-NaOH gut gerührt und filtriert. Nach Waschen mit Wasser, Aufnehmen des Rückstandes in Äther, Waschen der Ätherphase mit NaOH und Wasser und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol erhielt man 13,2 g (76% d. Th.) **1**, Schmp. 142—143° (Lit.: 142—143°)⁶.

NMR: Hier und im folgenden s. Tab. 1.

Anthracen-1-carbonsäuremethylester

Darstellung nach¹⁹. Schmp. 112° (Lit.: 104°)¹⁹.

NMR (CCl₄): 9,55 (H-9, s); 8,3—7,7 (5 H, m); 7,5—7,1 (3H, m); 3,93 (OCH₃).

9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracen-1-carbonsäuremethylester (**3 a**)*

Eine Lösung von 13,5 g (57,3 mMol) Anthracen-1-carbonsäuremethylester in 150 ml trock. Toluol wurde im Autoklav mit Äthylen (50 atm) 30 Stdn. auf 180° erhitzt, wobei der Druck bis 110 atm anstieg. Nach Reinigung mit Maleinsäureanhydrid (wie bei **1** beschrieben) erhielt man 9,4 g (62% d. Th.) **3 a**, Schmp. 105° (aus Methanol).

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81,79, H 6,10. Gef. C 81,59, H 6,21.

„Äthanoanthracen“-1-carbonsäure (**2 a**)*

6,0 g (22,7 mMol) **3 a** wurden 3 Stdn. mit methanol. NaOH (5 g in 150 ml) gekocht. Durch Eindampfen, Aufnehmen in Äther und Wasser, Abtrennen, Waschen und Abdampfen der Ätherphase erhielten wir 5,3 g (93% d. Th.) **2 a**, Schmp. 218° (aus Methanol).

C₁₇H₁₄O₂. Ber. Äqu.-Gew. 250. Gef. Äqu.-Gew. 245 (Tit.).

„Äthanoanthracen“-2-carbonsäure-methylester (**3 b**, C₁₈H₁₆O₂)

Aus 8,0 g (33,9 mMol) Anthracen-2-carbonsäure-methylester (Schmp. 194—195°; Lit.: 188,5°)¹³ wurden mit Äthylen in Analogie zu **3 a** 6,5 g (72% d. Th.) **3 b**, Schmp. 117—118° (aus Methanol; Lit.: 110—111°)¹³ erhalten.

„Äthanoanthracen“-2-carbonsäure (**2 b**) durch Haloformabbau von **4 b**

Eine Lösung von 5,2 g (0,13 Mol) NaOH in 25 ml Wasser versetzte man bei 5° mit 1,99 ml (0,039 Mol) Brom, ließ dann während 30 Min. unter Rühren eine Lösung von 3,23 g (13 mMol) **4 b** in 80 ml Dioxan zutropfen und rührte dann weitere 90 Min. bei Raumtemp. Nach Zugabe von NaHSO₃ wurde mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Kristallisation des Rückstandes aus CCl₄ lieferte 2,1 g (64,5% d. Th.) Säure **2 b**,

* Im folgenden werden 9,10-Dihydro-9,10-äthanoanthracene kurz als „Äthanoanthracene“ bezeichnet.

Schmp. 232°; sie war mit einem Produkt identisch, das durch Verseifen von **3 b** erhalten worden war.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. Äqu.-Gew. 250. Gef. Äqu.-Gew. 253 (Titrl.).

Der Abbau der Ketosäure **8 b** zur Carbonsäure **2 b** verlief in analoger Weise mit 64% Ausbeute. Die Identifizierung erfolgte über den Methyl ester **3 b**.

„Äthanoanthracen“-1-carbonsäure (**2 a**) durch Haloformabbau von **8 a**

Die Reaktion wurde wie bei **4 b** beschrieben ausgeführt. Aus 59 mg **8 a** erhielt man dabei 26 mg (54% d. Th.) Säure **2 a**, deren Identität mit der oben beschriebenen Säure nach Veresterung mit CH_2N_2 durch DC- und NMR-Vergleich mit dem Ester **3 a** gesichert wurde.

Acetyl-,äthanoanthracene“ (**4 a, b**; $C_{18}H_{16}O^*$) aus Acetyl-anthracenen

Das durch Friedel—Crafts-Acetylierung von Anthracen in Nitrobenzol nach²¹ erhaltene Gemisch von 1- und 2-Acetylanthracen wurde mit Äthylen 20 Stdn. bei 160° umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie bei **1** wurden die Ketone **4 a** und **4 b** durch präparative DC in Benzol aufgetrennt (R_f -Werte 0,44 bzw. 0,25). Ausb. 68 bzw. 61% d. Th. (jeweils auf das entsprechende Acetylanthracen bezogen). Schmp. 126—127° (**4 a**) bzw. 95° (**4 b**).

2-Acetyl-,äthanoanthracen“ (**4 b**) aus **1**

Eine Mischung von 8,0 g (60 mMol) $AlCl_3$ und 3,14 g (40 mMol) Acetylchlorid in 150 ml absol. CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei 0° langsam mit 4,12 g (20 mMol) **1** versetzt und weitere 90 Min. gerührt. Zersetzen mit Eis und verd. HCl, Abtrennen der organ. Phase, Waschen mit Wasser, Abdampfen und Chromatographie des Rückstandes an 300 g Kieselgel mit Benzol lieferte 2,3 g (46% d. Th.) **4 b**, Schmp. 94—95°, neben Spuren von **4 a** und Disubstitutionsprodukten. **4 b** war mit dem oben beschriebenen Produkt identisch (DC, NMR).

1- und 2-Hydroxymethyl-,äthanoanthracene“ (**5 a, 5 b**; $C_{17}H_{16}O^*$)

Je 250 mg (1 mMol) „Äthanoanthracen“-carbonsäure (**2 a** bzw. **2 b**) wurden 1 Stde. mit einem Überschuß $LiAlH_4$ in sied. Äther reduziert. Durch präparative DC in CH_2Cl_2 isolierte man 210 mg (89% d. Th.) **5 a**, Schmp. 95—96° bzw. 200 mg (85% d. Th.) **5 b**, Schmp. 93—94° (jeweils aus wenig Äther umkrist.).

1- und 2-Formyl-äthanoanthracene (**6 a, 6 b**; $C_{17}H_{14}O^*$)

180 mg (0,76 mMol) **5 a** wurden in 20 ml 50proz. Essigsäure mit einem 10proz. molaren Überschuß einer Ammonium-cer(IV)-nitratlösung (0,5 m) in 50proz. Essigsäure unter Zugabe von 5 ml Äther oxidiert. Ätherextraktion, Abdampfen und präparative DC des Rohproduktes in Benzol ($R_f \approx 0,45$) lieferte 150 mg (84% d. Th.) **6 a** als Öl.

Das isomere **6 b** wurde in analoger Weise aus 190 mg **5 b** erhalten. Ausb.: 165 mg (92% d. Th.), Schmp. 108—110° (aus Äther). $R_f \approx 0,4$ (Benzol).

* Die angegebene Bruttoformel wurde durch CH-Bestimmung gesichert.

1- und 2-Methyl-,äthanoanthracene (7 a, 7 b; C₁₇H₁₆*)

Dazu wurden je 125 mg (0,53 mMol) 6 a bzw. 6 b mit 1,0 g amalgam. Zinkstaub in einer Mischung aus 5 ml Toluol, 10 ml konz. HCl und 2 ml Wasser 3 Stdn. gekocht und wie oben aufgearbeitet. Reinigung durch präparative DC in PÄ lieferte 80 mg (68% d. Th.) 7 a, Schmp. 69—70°, 87 mg (74% d. Th.) 7 b, Schmp. 94—95°. Die Strukturen wurden durch die NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) und die Massenspektren (Molgew.-Peaks bei 220 und erwartete Fragmentierung) bewiesen.

β-(1-,Äthanoanthroyl“)-propionsäuremethylester (Ester von 8 a; C₂₁H₂₀O₃)*

Die nach²⁰ dargestellte β-(1-Anthroyl)-propionsäure wurde mit Diazomethan in Äther verestert. C₁₉H₁₆O₃.*

NMR (CDCl₃): 9,36 (1H, s); 8,33 (1H, s); 8,2—7,8 (4H, m); 7,6—7,3 (3H, m); 3,70 (COOCH₃); 3,40 (2H, t); 2,84 (2H, t).

Aus 7,8 g (26,7 mMol) dieses Esters wurden in 150 ml Toluol bei Umsetzung im Autoklaven (150°, 150 atm Äthylen, 35 Stdn.) 4,8 g (56% d. Th.) des Methylesters von 8 a erhalten. Die Reinigung der Äthano-Verbindung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel (500 g) mit Benzol; R_f (DC in Benzol): 0,30, Schmp. 97—99° (aus Methanol).

β-(1-,Äthanoanthroyl“)-propionsäure (8 a)

Verseifung durch 1stdg. Erhitzen von 2,8 g des Methylesters mit 3 g NaOH in 80 ml Methanol lieferte nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol 2,4 g (89,5% d. Th.) der Ketosäure 8 a, Schmp. 199°.

C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78,41, H 5,92. Gef. C 77,95, H 5,97.

β-(2-,Äthanoanthroyl“)-propionsäure (8 b)

Eine Mischung von 9,3 g (70 mMol) AlCl₃, 3 g (30 mMol) Bernstein-säureanhydrid und 150 ml absol. CH₂Cl₂ wurde 30 Min. gerührt, hierauf 4,12 g (20 mMol) 1 langsam zugesetzt und weitere 90 Min. unter Eiskühlung gerührt. Nach Zersetzen mit Eis-Salzsäure haben wir die CH₂Cl₂-Lösung mit Wasser gewaschen, eingedampft und den Rückstand an 300 g Kieselgel mit Äthanol—Benzol—Ammoniak—Wasser (60:40:5:5) aufgetrennt. Dabei erhielt man 2,3 g (38,5% d. Th.) 8 b, Schmp. 155° (aus Methanol). Es entstanden nur Spuren des 1-Isomeren 8 a, jedoch ein größerer Anteil von stärker adsorbierten Disubstitutionsprodukten.

C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78,41, H 5,92. Gef. C 78,25, H 5,99.

γ-(1-,Äthanoanthroyl“)-buttersäure (9 a; C₂₀H₂₀O₂)*

0,6 g (1,96 mMol) der Ketosäure 8 a wurden mit 4 g amalgam. Zn-Staub in einem Gemisch aus 3 ml Wasser, 8 ml Toluol und 12 ml konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung auf Säure lieferte 390 mg (68% d. Th.) 9 a als Öl.

Die isomere γ-(2-,Äthanoanthroyl“)-buttersäure (9 b) wurde in analoger Weise dargestellt. Aus 677 mg (2,21 mMol) 8 b erhielt man 480 mg (74,5% d. Th.) ölige Säure 9 b.

* Die angegebene Bruttoformel wurde durch CH-Bestimmung gesichert.

Oxo-hexahydro-äthanobenzo[a und b]anthracene (10 a, 10 b, 11)

350 mg (1,2 mMol) der Säure **9 a** wurden mit 20 g Polyphosphorsäure innig gemischt, 40 Min. unter gelegentlichem Rühren auf 80—90° erhitzt, anschließend mit Eiswasser zersetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Durch präparative DC mit Benzol—Äthanol (30 : 1; *R_f* ~ 0,6) erhielten wir 204 mg (62% d. Th.) **10 b**, Schmp. 195—196° (aus Methanol). Das Keton war mit einem aus 4-Oxotetrahydrobenzo[a]anthracen¹⁵ und Äthylen erhaltenen Produkt identisch.

10 b: C₂₀H₁₈O. Ber. C 87,56, H 6,61. Gef. C 87,55, H 6,76.

Bei der analogen Cyclisierung von 579 mg (1,98 mMol) **9 b** erhielt man ein Gemisch zweier Ketone, das durch präparative DC in Benzol aufgetrennt werden konnte. Aus der Zone mit *R_f*-Wert 0,38 erhielt man 18 mg (3,3% d. Th.) 1-Oxo-hexahydrobenzo[a]-derivat **10 a**, Schmp. 127—129°.

Die zweite Zone (*R_f* ~ 0,18) enthielt 338 mg (62,5% d. Th.) 1-Oxo-1,2,3,4,6,11-hexahydro-6,11-äthano-naphthacen (**11**), Schmp. 169—170° (aus Methanol).

11: C₂₀H₁₈O. Ber. C 87,56, H 6,61. Gef. C 86,37, H 6,71.

Isomere Oxo-tetrahydrobenzo[a]anthracene

Eine Mischung von 17,8 g (0,1 Mol) Anthracen, 80 ml γ -Butyrolacton und 60 g (0,45 Mol) fein gepulv. AlCl₃ wurde unter Rühren 4,5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Kühlen zersetzten wir mit verd. HCl und Eis, entfernten restliches Lacton durch Wasserdampfdestillation, saugten das dunkle, körnige Produkt ab und extrahierten es zur Trennung von Anthracen mit Äther im Extraktor. Die rote Ätherlösung wurde eingedampft, der Rückstand zur weiteren Entfernung von Anthracen aus Methanol umkristallisiert. Eine Auftrennung des Rohproduktes (2,7 g) konnte an 300 g Kieselgel erreicht werden. Zuerst haben wir restliches Anthracen mit *P* \bar{A} und *P* \bar{A} —Benzol (1 : 1) eluiert, dann zwei gelbe Zonen mit Benzol und Benzol—Äther (50 : 1). Die erste enthielt 238 mg 1,2,3,4-Tetrahydro-1-oxobenzo[a]anthracen (**10 a**), Schmp. 109—113° (Lit. 114—114,5°)²⁰; es war mit einem Produkt identisch, das durch Succinoylierung von Anthracen in Nitrobenzol, *Clemmensen*-Reduktion und Cyclisierung der -2-buttersäure erhalten worden war¹⁵.

NMR (CCl₄): 10,09 (1H, s); 8,3—7,0 (7H); 3,09 (2H, t); 2,74 (2H, t); 2,45—2,05 (2H, m). C₁₈H₁₄O.

Die zweite Zone lieferte 176 mg 1,2,3,4-Tetrahydro-4-oxobenzo[a]-anthracen (**10 b**), Schmp. 195° (Lit. 196—197°)²⁰. Diese Verbindung war identisch mit dem Produkt, das durch Succinoylierung von Anthracen in CH₂Cl₂, *Clemmensen*-Reduktion und Cyclisierung der 1-Buttersäure dargestellt worden war¹⁵. Die *R_f*-Werte der beiden Ketone (DC in Benzol) sind 0,48 bzw. 0,11.

Umsetzung dieser Anthracenderivate mit Äthylen unter Druck (vgl. z. B. bei **1**) lieferte die beiden isomeren „Äthanoanthracene“ **10 a** und **10 b** (Ausb. 67,5 bzw. 64% d. Th.), die mit den oben beschriebenen Produkten nach Schmp., DC und *NMR* identisch waren.

1,2,3,4,7,12-Hexahydro-7,12-äthanobenzo[a]anthracen (12)

Je 150 mg (0,55 mMol) der Ketone **10 a** und **10 b** wurden mit 3 g amalgam. Zinkstaub in einer Mischung von 5 ml Wasser, 10 ml Toluol und 15 ml

konz. HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Einengen, Extraktion mit CH_2Cl_2 und präparative DC in *PÄ*-Benzol (3 : 1; $R_f \sim 0,7$) ergab 85 mg bzw. 91 mg (60 bzw. 64% d. Th.) **12**, Schmp. 130—132° (aus Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,02, H 7,87.

Bei der analogen Reduktion von 120 mg (0,44 mMol) **11** erhielt man 82 mg (72% d. Th.) 1,2,3,4,6,11-Hexahydro-6,11-äthanonaphthacen (**13**); Schmp. 137—138° (aus Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 91,80, H 7,82.

Literatur

- ¹ H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Tetrahedron* **26**, 511 (1970).
- ² B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, vorgetragen beim deutsch-österreich. Chemikertreffen, Wien, 17.—19. Mai 1972. *Ann. Chem.*, **766**, 16 (1972).
- ³ H. Eberhardt und K. Schlögl, *Ann. Chem.* **760**, 157 (1972).
- ⁴ U. Kuffner und K. Schlögl, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1773; *Mh. Chem.* **103**, 1320 (1972).
- ⁵ C. L. Thomas, US-Pat. Nr. 2 406 645 (1946), *Chem. Abstr.* **41**, 487 d (1947).
- ⁶ St. J. Cristol und N. L. Hause, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2193 (1952).
- ⁷ R. Miller und M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1798 (1963).
- ⁸ M. J. Brienne und J. Jacques, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris (Sér. C) **272**, 1889 (1971).
- ⁹ J. Paul und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **104**, 274 (1973).
- ¹⁰ M. Wilhelm und P. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1385 (1969).
- ¹¹ Siehe z. B. J. R. Boissier und R. Ratouis, *Fr. Pat. M.* 5,884 (1968), *Chem. Abstr.* **71**, 49651 t (1968); M. Wilhelm, *Schweiz. Pat.* 505782 (1971), *Chem. Abstr.* **75**, 88387 p (1971).
- ¹² R. Golden und L. M. Stock, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5928 (1966); E. J. Grubbs und R. Fitzgerald, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4901.
- ¹³ E. J. Grubbs, R. Fitzgerald, R. E. Phillips und R. Petty, *Tetrahedron* **27**, 935 (1971).
- ¹⁴ H. Tanida und H. Ishitobi, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 807.
- ¹⁵ J. W. Cook und A. M. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1938**, 505.
- ¹⁶ C. E. Olson und A. R. Bader, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 899 (1963).
- ¹⁷ W. Trahanovsky und L. B. Young, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5777.
- ¹⁸ R. Zürcher, *Chimia* **17**, 175 (1963); K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, *Chem. Ber.* **97**, 2798 (1964).
- ¹⁹ S. Akiyama, S. Misumi und M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1826 (1962).
- ²⁰ R. Schoental, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4403.
- ²¹ A. Lüttringhaus und F. Kacer, *Deutsches Pat.* 493688 (1930), *Chem. Abstr.* **24**, 2757 (1930).