

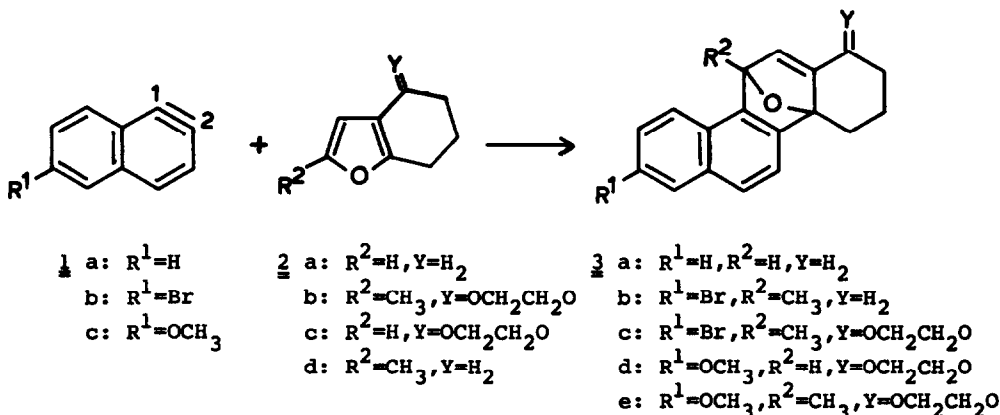
DARSTELLUNG VON HEXAHYDROCHRYSEN-DERIVATEN<sup>1)</sup>

Gerd Stubenrauch, Klaus Reiff, Ute Schumacher und Werner Tochtermann<sup>x)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und Fachbereich Organische und Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 9 March 1973; received in UK for publication 19 March 1973)

10.11-Dehydro-5H-dibenzo|a,d|cycloheptenon-5 und verwandte heterocyclische Systeme mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung haben sich als wertvolle Zwischenstufen für die rationelle Darstellung zahlreicher benzologer Cycloheptatriene und analoger Heterocyclen erwiesen<sup>2)</sup>. Wir berichten hier über eine ähnliche Einstufensynthese von Hexahydrochrysen-Derivaten durch Umsetzung der 1.2-Dehydronaphthaline 1 mit Dienen des Typs 2.

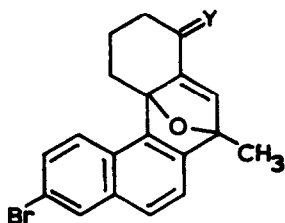


Die Zwischenstufen 1a-1c wurden aus den entsprechenden 1-Brom-naphthyl-2-tosylaten und n-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei Gegenwart von 2 erzeugt (-70°; anschließendes Auftauen auf Raumtemp.). Diese Methode<sup>3)</sup> ist vorteilhaft, da die benötigten Tosylate bequem aus  $\beta$ -Naphthol zugänglich sind. So erhält man z.B. 1.6-Dibrom-naphthyl-2-tosylat durch Tosylierung von 1.6-Dibrom-naphthol-2<sup>4)</sup>, 1-Brom-6-methoxy-naphthyl-2-tosylat durch Bromierung von 6-Methoxy-naphthol-2<sup>5)</sup> (Brom in  $CHCl_3$  bei 0°) und anschließende Tosylierung.<sup>6)</sup>

Diene des Typs 2 ( $Y=H_2, O$ ) waren grundsätzlich bekannt<sup>7)</sup>; die Einführung einer Dioxolan-Gruppe in 2b gelingt z.B. durch einstündiges Erhitzen des Ketons ( $Y=O$ ) mit Äthylenglykol, Orthoameisensäuretrimethylester (ca. 1:1:2) und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator.

Aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Naphthalin-Vorstufen von 1 wurde zur Abfangreaktion von 1 nur ein 2-4-facher Überschuß an Dien 2 verwendet; auch so betragen die Reinausbeuten an 3 noch ca. 15% d.Th. Dieser Syntheseweg dürfte daher im Vergleich zu den üblichen Verfahren zum Aufbau solcher Polycyclen in zahlreichen Fällen Vorteile bieten. Außerdem sind die Addukte 3 vielseitig abwandlungsfähig. Die Konstitution 3<sup>8)</sup> wurde durch Überführung von 3a (Hydrierung, Dehydratisierung) in 1.2.3.4-Tetrahydrochrysen<sup>9)</sup>, von 3b (Hydrierung, Dehydratisierung, Entfernung des Broms mit n-Butyllithium und Wasser) in 11-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochrysen<sup>10)</sup>, von 3d (Hydrierung und Dehydratisierung) in 8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochrysenon-1<sup>11)</sup> gesichert.

Die aus 1 und 2 ebenfalls zu erwartenden Oxanorbornadiene mit Benzo|c|phenanthren - Struktur (4) konnten wir bei der Darstellung von 3b nachweisen (Isolierung von 11-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochrysen<sup>10)</sup> und 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrobenzo|c|phenanthren (Schmp. 149-150°) aus dem Rohaddukt-Gemisch 3b/4b nach Abwandlung; vgl. oben) und bei 3c aus dessen Mutterlaugen als 4c isolieren.



4b:  $Y=H_2$

4c:  $Y=OCH_2CH_2O$

Eine eindeutige Unterscheidung der Anellierungsfolgen 3 oder 4 ist im Falle von 3c - 3e auch durch die UV-Spektren der mit Alkohol/Mineralsäure erhältlichen Alkoxy-cyclohexadienole<sup>12)</sup> möglich.

Schmelzpunkte und <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 3a-3e und 4c:

3a: Schmp. 142-143° (aus Äther); <sup>1</sup>H-NMR<sup>13)</sup>: 2.0-2.7 (m, 6H), 3.3-3.55 (verbreitetes Signal, 1H, H<sup>12</sup>), 3.9 (d, 1H, J=2Hz, H<sup>11</sup>), 7.0-7.6 (m, 2H am C<sup>1</sup>), 7.65-8.7 (m, 6H,

-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

3b: Schmp. 141-142° (aus Äther); <sup>1</sup>H-NMR: 2.0-2.7 (m, 5H), 3.66 (verbreitertes Signal, 1H, H<sup>12</sup>), 7.1-7.6 (m, 2H am C<sup>1</sup>), 7.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.8-8.3 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

3c: Schmp. 162-163° (aus Benzol/Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR: 1.9-2.7 (m, 5H), 3.32 (s, 1H, H<sup>12</sup>), 6.0-7.2 (m, 4H des Dioxolan-Ringes), 7.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.75-8.4 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

3d: Schmp. 215-217° (aus Essigester/Petroläther); <sup>1</sup>H-NMR: 2.15-3.0 (m, 5H), 3.05-3.25 (m, 1H, H<sup>12</sup>), 3.9 (d, 1H, J=2Hz, H<sup>11</sup>), 6.0-7.2 (s, 3H, OCH<sub>3</sub> bei 6.15 und m, 4H des Dioxolan-Ringes), 7.65-8.2 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

3e: Schmp. 186-188° (aus Essigester/Petroläther); <sup>1</sup>H-NMR: 1.9-3.0 (m, 5H), 3.25 (s, 1H, H<sup>12</sup>), 6.0-7.2 (s, 3H, OCH<sub>3</sub> bei 6.13 und m, 4H des Dioxolan-Ringes), 7.7 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.7-8.4 (m, 6H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

4c: Schmp. 142-143° (aus Benzol/Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR: 1.9-2.7 (m, 5H), 3.36 (s, 1H, H<sup>5</sup>), 6.0-8.3 (s, 3H, CH<sub>3</sub> bei 8.03 und m, 10H, 4H des Dioxolan-Ringes und -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

#### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3c und 4c:

17g (37 mMol) 1.6-Dibrom-naphthyl-2-tosylat und 32,9g (ca. 165 mMol) Spiro-|2-methyl-4.5.6.7-tetrahydrobenzo|b|furan-4.2'|1.3|dioxolan| (2b) (Zusammensetzung laut GC ca. 97% 2b, ca. 3% Keton (2b, O statt OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)) in 250 ccm trockenem Tetrahydrofuran werden bei -70° langsam mit 26 ccm (39 mMol) einer 1.5n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach dem Auftauen über Nacht hydrolysiert man und chromatographiert nach Ausäthern den Rückstand der organischen Phase an 600g basischem Aluminiumoxid (6% Wassergehalt) mit Petroläther/Essigester 97:3. Umkristallisation der Addukt-Fractionen aus Benzol/Cyclohexan liefert zunächst 2.7g (18%) reines 3c vom Schmp. 162-163°; die Mutterlaugen enthalten Gemische 3c/4c. Hieraus kann durch weiteres Umkristallisieren reines 4c vom Schmp. 142-143° gewonnen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank gilt außerdem der Bayer AG, Werk Elberfeld sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein für Chemikalienspenden.

L i t e r a t u r

x) Neue Anschrift: Fachbereich Organische und Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule, Fachgebiet Chemie der Techn. Gewerbe, 61 Darmstadt, Neckarstr. 3

1) Polycyclische Verbindungen, 1. Mitteil.

2) Übersicht: W. Tochtermann, *Chimia* (Aarau, Schweiz) 26, 565 (1972).

3) Auf diese Weise erzeugten G. Wittig und K. Grohmann (unveröffentlicht) Dehydrobenzol aus 2-Bromphenyl-tosylat. S. dazu R.W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1967, S. 66.

4) C.F. Koelsch, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3, 132 (1955).

5) R.L. Kidwell, M. Murphy und S.D. Darling, *Organic Syntheses* 49, 90 (1969).

6) W. Tochtermann und C. Rohr, unveröffentlichte Versuche 1969.

7) S. z.B. H. Stetter und R. Lauterbach, *Liebigs Ann. Chem.* 652, 40 (1962); E. Bisagni, J.-P. Marquet, J. Andre-Louisfert, A. Cheutin und F. Feinte, *Bull. Soc. chim. France*, 1968, 2796; Th. Morel und P.E. Verkade, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 70, 40 (1951).

8) Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen; von 3g, 3d und 4c liegen Massenspektren vor.

9) K.F. Lang, H. Buffleb, M. Froitzheim und J. Kalowy, *Chem. Ber.* 98, 593 (1965).

10) W.E. Bachmann und R.O. Edgerton, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2550 (1940); Wir danken Herrn Prof. Dr. M.M. Coombs, Imperial Cancer Research Fund (London) für die Überlassung eines Vergleichspräparates, dargestellt durch Hydrierung der 1-Keto-Verbindung: M.M. Coombs, S.B. Jaitly und F.E.H. Crawley, *J. chem. Soc. (London)* 1970 (C), 1266.

11) P.A. Robins und J. Walker, *J. chem. Soc. (London)* 1956, 3260.

12) Polycyclische Verbindungen, II. Mitteil.: K. Reiff, U. Schumacher, G. Stubenrauch und W. Tochtermann, nachstehend.

13)  $\tau$ -Skala, alle Spektren in  $\text{CDCl}_3$ , Varian-A-60-Gerät.