

Polycyclische Verbindungen, XX¹⁾

Benzo[a]pyren und Benz[a]anthracen

von Emil Buchta *) und Robert Zöllner ²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 12. Dezember 1967

Die Michael-Addition von 1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**1b**) an Vinyl-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-keton (**2a**) führt zu **3a**, das mit Natriummethylat in absol. Methanol 2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-benz[a]anthracen-essigsäure-(1) (**4a**) ergibt. Mit wasserfreier Flußsäure entsteht daraus **5**, das bei der Zinkstaub-Destillation und anschließender Pd/Kohle-Dehydrierung Benzo[a]pyren (**6**) liefert. — Analog erhält man aus **1b** und **2b** die Verbindungen **3b** und **4b**. Der aus **4b** mit LiAlH₄ gebildete sek. Alkohol wird mit Pd/Kohle — unter gleichzeitiger Dehydratisierung — zu Benz[a]anthracen (**7**) dehydriert.

Einer der ersten, nach unserem Aufbauprinzip für kondensierte Aromaten³⁾ dargestellten Kohlenwasserstoffe war Benzo[a]pyren (**6**). Das aus 1-Oxo-2-methoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren und Vinyl-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-keton (**2a**) erhaltene Addukt lieferte bei der intramolekularen Stobbe-Kondensation 2a-Methoxycarbonyl-5-oxo-1.2.2a.3.-4.5-hexahydro-chrysen-essigsäure-(6). Der Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure ergab 6-Hydroxy-8-oxo-10a-methoxycarbonyl-1.2.8.9.10.10a-hexahydro-benzo[a]pyren, aus dem durch Zinkstaub-Destillation **6** erhalten wurde³⁾.

Der Weg zu **6** läßt sich abkürzen, wenn für die Michael-Addition mit **2a** an Stelle des Phenanthren-Derivates, das in 6stufiger Reaktionsfolge aus Naphthalin synthetisiert werden muß, 1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**1b**) verwendet wird, das wir aus dem im Steinkohlenteer reichlich vorhandenen 1.2.3.4.5.-6.7.8-Octahydro-anthracen⁴⁾ über das von Schröter⁵⁾ beschriebene Keton **1a** dargestellt haben. Unter Eliminierung der Formyl-Gruppe (als Ameisensäure-methyl-

*) Herrn Professor Dr. A. Steinhofen zum 60. Geburtstag gewidmet.

1) XIX. Mitteilung: E. Buchta und D. Kießling, Liebigs Ann. Chem. 709, 219 (1967).

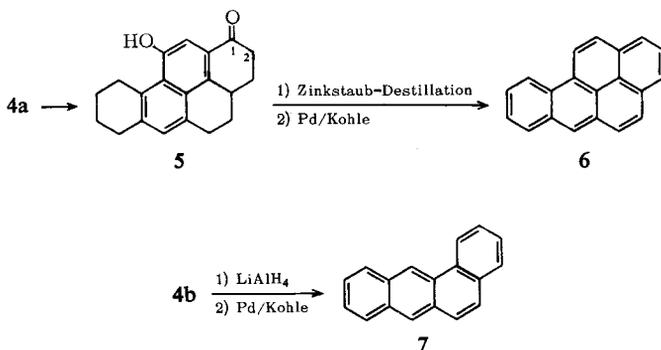
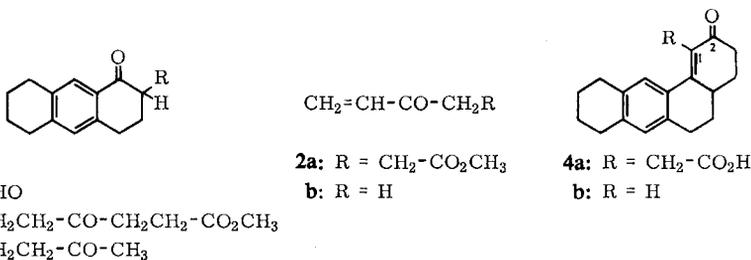
2) Teil der Dissertation R. Zöllner, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961; s. auch Vortrag von E. Buchta im Institut für Organische Chemie der Universität Jaşi (Rumänien) am 13. 9. 1963.

3) E. Buchta und W. Bayer, Naturwissenschaften 45, 440 (1958); Teil der Dissertation W. Bayer, Univ. Erlangen 1958.

4) Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel.

5) G. Schröter, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2021 (1924).

ester) bildet sich 1-Oxo-2-[3-oxo-5-methoxycarbonyl-pentyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**3a**). — Mit der doppelt äquimolaren Menge an Natriummethylat in absol. Methanol entsteht daraus in 80proz. Ausbeute 2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-benz[*a*]anthracen-essigsäure-(1) (**4a**), die mit wasserfreier Flußsäure zum 11-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.3a.4.5.7.8.9.10-decahydro-benzo[*a*]pyren (**5**) cyclisiert. Die Überführung von **5** in Benzo[*a*]pyren (**6**) geschieht durch Zinkstaub-Destillation, der sich eine Pd/Kohle-Dehydrierung anschließt.



Für die Synthese des Benz[*a*]anthracens (**7**) wird zunächst aus **1b** und Methylvinylketon (**2b**) in absol. Methanol mit Natriummethylat als Katalysator 1-Oxo-2-[3-oxo-butyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**3b**) gebildet. Der Ringschluß zum 2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-benz[*a*]anthracen (**4b**) wird mit 80proz. Schwefelsäure bei 70–80° vorgenommen. Zur Umwandlung in **7** haben wir **4b** mit LiAlH₄ zum sek. Alkohol reduziert und das Rohprodukt mit Pd/Kohle dehydriert.

Babayan, Zagorets und *Tatevosyan*⁶⁾ stellten **4b** auf einem anderen Weg dar und erhielten daraus mit Pd/Kohle bei 310–320° ein Gemisch aus **7** und seinem 2-Hydroxy-Derivat.

Die Arbeit wurde durch die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* gefördert, wofür wir Herrn Prof. Dr. *A. Steinhof* danken möchten.

⁶⁾ *V. O. Babayan, P. A. Zagorets* und *G. T. Tatevosyan*, [J. allg. Chem.] **23**, 1214 (1953) [C. A. **47**, 12 214 (1953)].

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Benzo[*a*]pyren

1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**1b**). — 29.6 g *Ameisensäure-äthylester* und 13 g *Natriummethylat* werden in 160 ccm absol. Benzol suspendiert und 30 Min. gerührt. Dann werden bei 0° in Stickstoff-Atmosphäre unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 16 g *1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen*⁵⁾ (**1a**) in 80 ccm absol. Benzol innerhalb 1.5 Stdn. zugetropft. Bei Raumtemperatur wird noch 4 Stdn. gerührt, wobei das grüne Natriumsalz von **1b** ausfällt. Es wird unter Eiskühlung mit 130 ccm Wasser zersetzt und die Benzolschicht 2mal mit je 100 ccm 10proz. Natronlauge extrahiert. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden mit 100 ccm konz. Salzsäure + 200 ccm Wasser angesäuert. Dabei scheidet sich ein rotbraunes Öl ab, das beim Anreiben kristallisiert. Ausbeute 14.3 g (78%); nach Destillation bei 170–175°/0.05 Torr gelbe Blättchen vom Schmp. 56–57.5° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 78.84, 79.15 H 7.06, 7.29

1-Oxo-2-[3-oxo-5-methoxycarbonyl-pentyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**3a**). — 4.6 g **1b** werden in 10ccm warmem absol. Methanol gelöst. Bevor die Substanz wieder auskristallisiert, werden 4.2 g frisch dest., mit Hydrochinon stabilisiertes *Vinyl-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-keton*³⁾ (**2a**) hinzugegeben. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 150 mg Natrium in 5 ccm absol. Methanol, läßt 12 Stdn. stehen, saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Methanol. Ausbeute 4.65 g (68%); blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 81–82° (aus Methanol).

$C_{21}H_{26}O_4$ (342.4) Ber. C 73.66 H 7.66 Gef. C 73.75 H 7.74

*2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-benz[*a*]anthracen-essigsäure-(1)* (**4a**). — 10.26 g **3a** und 3 g *Natriummethylat* werden in 400 ccm absol. Methanol 3 Tage stehengelassen. Nach Zugabe von 800 ccm Wasser und etwas Tierkohle wird kräftig geschüttelt, filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 7.45 g (80%); farblose Blättchen vom Schmp. 170–172° (aus wenig Methanol).

$C_{20}H_{22}O_3$ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 Gef. C 77.21 H 7.30

*11-Hydroxy-1-oxo-1.2.3.3a.4.5.7.8.9.10-decahydro-benzo[*a*]pyren* (**5**). — Man übergießt in einer Polyäthylen-Flasche 6.2 g **4a** mit 100 ccm wasserfreier *Flußsäure* und läßt mit lose aufgesetztem Deckel 2 Tage bei 18–20° stehen. Dann wird die überschüssige Flußsäure mit Preßluft abgeblasen und der Rückstand mit K_2CO_3 -Lösung alkalisch gemacht, zerkleinert, kurz aufgekocht, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert 2mal aus Eisessig um und erhält 3.95 g (68%) gelbe Blättchen vom Schmp. 265–267° (Zers.).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 81.85 H 6.91

*Benzo[*a*]pyren* (**6**). — 1 g **5** wird mit 50 g reinem *Zinkstaub* innig verrieben. Die Mischung wird in 5 Portionen in schwerschmelzbaren Reagenzgläsern vorsichtig in der nichtleuchtenden Bunsenflamme erhitzt, am Schluß bis zu dunkler Rotglut. Dann läßt man erkalten, extrahiert mehrmals mit Benzol, filtriert die vereinigten Auszüge, dampft ein, nimmt den Rückstand in 200 ccm absol. Benzol/absol. Petroläther (1:1) auf, gibt auf eine Säule (30 × 1.5 cm) mit

basischem Al_2O_3 (Woelm, Aktiv.-Stufe I) und eluiert mit 100 ccm absol. Benzol/absol. Petroläther (1 : 1). Der Eindampf-Rückstand wird mit 50 mg 10proz. *Pd/Kohle* durch 30 min. Erhitzen auf $310-320^\circ$ dehydriert. Man nimmt in Benzol auf, filtriert, dampft ein, sublimesiert bei $180^\circ/0.01$ Torr und kristallisiert anschließend aus Benzol/Methanol (1 : 1) um. Ausbeute 200 mg (23%) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. $176-177.5^\circ$ (Lit.³) $176-176.5^\circ$; Misch-Schmp. $176-177^\circ$).

$C_{20}H_{12}$ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.00 H 4.82

Benz[*a*]anthracen

1-Oxo-2-[3-oxo-butyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (**3b**). — Zu 4.6 g **1b** + 2.8 g *Methylvinylketon* (**2b**) in 5 ccm absol. Methanol gibt man 0.15 g *Natrium* in 5 ccm absol. Methanol und läßt 15 Stdn. stehen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet; Ausbeute 3.2 g (58%). Die Mutterlauge wird in Wasser gegossen, mit Äther versetzt und 2mal mit 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Eindampfen der äther. Lösung werden noch 0.7 g Rohprodukt erhalten. Umkristallisieren aus 80proz. Methanol oder Ligroin ergibt farblose Kristalle vom Schmp. $62.5-64^\circ$.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.4) Ber. C 79.76 H 8.20 Gef. C 79.60 H 8.27

*2-Oxo-2.3.4.4a.5.6.8.9.10.11-decahydro-benz[*a*]anthracen* (**4b**). — 1 g **3b** in 5 ccm 80proz. Schwefelsäure wird 3 Stdn. bei $70-80^\circ$ und 12 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Dann wird in 100 ccm Wasser gegossen, wobei sich eine dunkle, zähe Masse abscheidet. Man dekantiert, nimmt in Benzol auf und trocknet über Na_2SO_4 . Die Benzollösung gibt man auf saures Al_2O_3 (Woelm, Aktiv.-Stufe I) und eluiert mit 100 ccm absol. Benzol. Nach dem Eindampfen verbleiben 0.73 g (78%) gelbe Kristalle. Zum Umkristallisieren aus Methanol muß mit Aceton/ CO_2 gekühlt werden. Gelbe Nadeln vom Schmp. $93-95^\circ$ (Sintern ab 88° ; Lit.⁶) Schmp. $92-94^\circ$).

$C_{18}H_{20}O$ (252.3) Ber. C 85.67 H 7.99 Gef. C 85.64 H 8.01

*Benz[*a*]anthracen* (**7**). — Zu einer Suspension von 0.5 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter Eiskühlung und Rühren 1.26 g **4b** in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß und zersetzt unter Eiskühlung nacheinander mit wenig Wasser und verd. Schwefelsäure. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wird 3 mal mit Benzol extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende *sek. Alkohol* ist spröde und wird mit 100 mg 10proz. *Pd/Kohle* 30 Min. auf $310-320^\circ$ (Bad) erhitzt. Man läßt erkalten, löst in Benzol, filtriert und dampft ein. Nach Sublimation bei $190^\circ/0.15$ Torr beträgt die Ausbeute 1.04 g (93%, bez. auf **4b**). Aus Eisessig- oder Äthanollösung erhält man farblose Blättchen vom Schmp. $158.5-160^\circ$ (Lit.⁷) 159°).

$C_{18}H_{12}$ (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.38 H 5.49

⁷) *W. H. McVicker, J. K. Marsh* und *A. W. Stewart*, J. chem. Soc. [London] **1925**, 1001.