

## EMIL BUCHTA und HANS KRÄTZER

Polycyclische Verbindungen, XIII<sup>1)</sup>1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenzanthracen<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 6. März 1963)

Das durch Michael-Addition von 2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (I) an Vinyl-[ $\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-keton erhaltene 2'-[3-Oxo-5-carbomethoxy-pentyl]-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II) wird über mehrere Stufen in das cancerogene 1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenzanthracen (XI) übergeführt.

Wie wir vor einigen Jahren fanden, verläuft die Anlagerung cyclischer  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester an Vinyl-[ $\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-keton leicht und mit ausgezeichneten Ausbeuten. Die mit Cyclohexanon-(2)- und Cyclopantanone-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester erhaltenen 1.5-Dioxo-dicarbonsäureester konnten zur 10-Carbäthoxy- $\Delta$ 1.9-octalon-(2)-essigsäure-(1) bzw. 8-Carbäthoxy- $\Delta$ 4.9-tetrahydro-indanon-(5)-essigsäure-(4)<sup>3)</sup> cyclisiert werden, welche für die Darstellung partiell hydrierter Chrysen- bzw. 1.2-Cyclopenteno-phenanthren-Derivate wichtig sind. Aus den Addukten der Vinylkomponente mit Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester kamen wir durch zwei Ringschlüsse — der erste ist eine intramolekulare Stobbe-Kondensation und wird mit Natriummethylat in absol. Methanol herbeigeführt, der zweite mit wasserfreier Flußsäure — und anschließende Zinkstaub-Destillation zum Pyren und 3.4-Benzpyren<sup>4)</sup>. Nach diesem Aufbauprinzip wurden später Phenanthren<sup>5a)</sup> und Phenanthren-Derivate<sup>5b)</sup>, verschiedene Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl-pyrene<sup>5c)</sup>, 1-Methyl- und 2'.4'-Dimethyl-3.4-benzpyren<sup>5d)</sup> und Peropyren<sup>5e)</sup> dargestellt. Auch heterocyclische Verbindungen, wie 5-Oxo-7-hydroxy-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-1-thia- und 1-oxa-pyren<sup>5f)</sup> sind auf diesem Wege zugänglich.

In der vorliegenden Arbeit wird das besprochene Prinzip auf die Darstellung des 1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenzanthracens (XI) angewandt, das erstmals von L. F. FIESER und E. B. HERSHBERG<sup>6)</sup> synthetisiert und von M. J. SHEAR<sup>7)</sup> hinsichtlich seiner cancerogenen Wirkung im Tierversuch geprüft wurde. Dabei zeigte sich, daß der

1) XII. Mitteil.: E. BUCHTA und J. BÖSCHE, Liebigs Ann. Chem. **660**, 33 [1962].

2) Teil der Dissertation. H. KRÄTZER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963.

3) Teil der Diplomarb. W. BAYER, Univ. Erlangen 1956; s. auch Vortrag von E. BUCHTA auf dem XVI. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie am 22. Juli 1957 in Paris.

4) Teil der Dissertation. W. BAYER, Univ. Erlangen 1958; E. BUCHTA und W. BAYER, Naturwissenschaften **45**, 440 [1958].

5) a) Teil der Dissertation. P. HOFFMANN, Univ. Erlangen 1958; b) Teil der Dissertation. R. ZÖLLNER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961; c) Dissertation. S. SCHELER, Univ. Erlangen 1960; d) Teil der Dissertation. S. BUCHHOLZ, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961; e) Diplomarb. P. VINCKE, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961; f) Teil der Diplomarb. W. KRÜGER, Univ. Erlangen 1960.

6) J. Amer. chem. Soc. **57**, 1681 [1935].

7) Amer. J. Cancer **28**, 334 [1934].

Kohlenwasserstoff im Vergleich zum 16.20-Dimethyl-cholanthren und 1.2;5.6-Dibenanthracen wesentlich schwächer wirksam ist. Auch bilden sich die ersten malignen Tumoren später als bei den Vergleichssubstanzen.

Ausgangsstoff für unsere Synthese ist das 2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (I)<sup>8)</sup>. Da es sich in den für die Michael-Addition üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löst, führten wir die Anlagerung des Vinyl-[ $\beta$ -carbomethoxy-äthyl]-ketons mit Triäthylamin als Katalysator in trockenem Pyridin durch. Das gebildete 2'-[3-Oxo-5-carbornethoxy-pentyl]-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II) wurde in Dioxan mit 5-proz. wäßrig-methanolischer Kalilauge (1 : 1) zum Kaliumsalz der 6-Oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5) (IVa) cyclisiert. Durch Erhitzen des Salzes mit Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbad entstand die freie Säure, in welcher die Ringe A, B, C, D und E des Kohlenwasserstoffs XI vorgebildet sind. Durch Ringschluß mit wasserfreier Flußsäure und anschließende Zinkstaub-Destillation hofften wir XI zu erhalten. Jedoch schlügen sämtliche Cyclisierungsversuche — u. a. über das entsprechende Säurechlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid oder mit konz. Schwefelsäure — unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen fehl. Auch mit Polyphosphorsäure<sup>9)</sup> gelang uns nicht der gewünschte Ringschluß, wir erhielten vielmehr das Lacton III, dessen Konstitution IR-spektroskopisch gesichert werden konnte. Die CO-Absorptionsbanden finden sich bei 1805 und 1825/cm<sup>10)</sup>.

Daher mußte die Oxogruppe aus dem Molekül entfernt werden. Zu diesem Zweck beschritten wir folgende Wege:

1. Eine Clemmensen-Martin-Reduktion erbrachte die Säure VIII. Sie ist in Natriumcarbonatlösung unlöslich und ließ sich mit Flußsäure nicht cyclisieren. Auf Grund des IR-Spektrums konnte eine Lactonstruktur ausgeschlossen werden. Die CO-Absorptionsbande liegt bei 1710/cm, in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Angaben der Literatur<sup>11)</sup>.
2. Bei der Huang-Minlon-Reduktion mit 85-proz. Hydrazinhydrat, Diäthylenglykol und Natriumhydroxyd erhielten wir stets ein dunkelbraunes, viskoses Produkt, aus welchem sich keine kristalline Substanz isolieren ließ. Auch die Aufspaltung des in reiner Form erhaltenen 6''-Oxo-6.7.8.8a.1''.4''.5''.6''-octahydro-naphtho-[2'.1':1.2]-pyridazino-[4''.3'':5.6]-fluoren (V) in einer Ätzkalischmelze (360°) oder in siedendem Triäthylenglykol (290°) lieferte ein braunes, amorphes Produkt.
3. Das aus dem Oxoester IVb mit Thioäthylenglykol und  $\text{BF}_3$ -Ätherat dargestellte Thioäthylenketal VII entschwefelten wir durch 8 stdg. Kochen mit einer benzolisch-

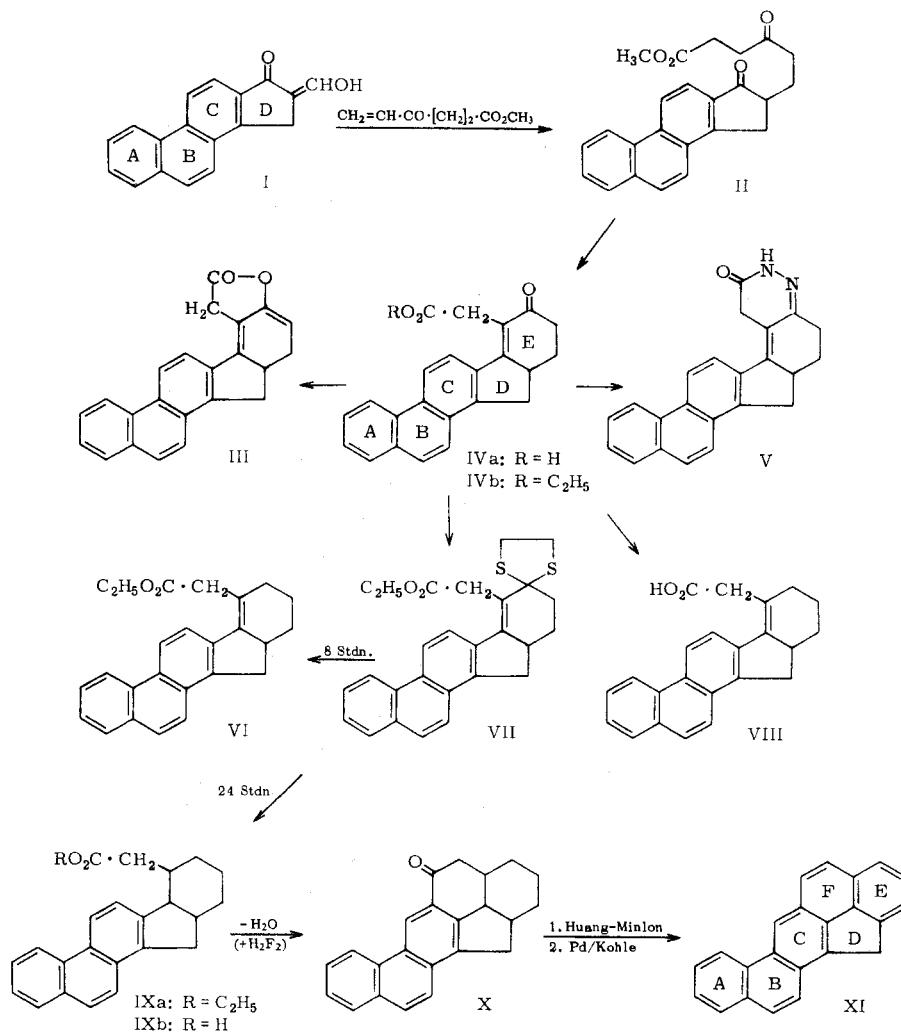
8) E. BUCHTA und H. KRÄTZER, Chem. Ber. **95**, 1820 [1962].

9) F. UHLIG und H. R. SNYDER, „Polyphosphorsäure als Reagenz in der Organischen Chemie“, Advances in Organic Chemistry, Vol. 1, 35 [1960].

10) D. H. WHIFFEN und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1946**, 1005, geben für das  $\beta,\gamma$ -Angelikalacton 1800/cm und R. S. RASMUSSEN und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1073 [1949], 1799/cm an. Für das  $\beta,\gamma$ -Homoangelikalacton wird der Wert 1810/cm genannt, s. L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Fußnote S. 150, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

11) J. F. GROVE und H. A. WILLIS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 877; M. STOLL und M. HINDER, Helv. chim. Acta **37**, 1859 [1954].

methanolischen Raney-Nickel-Suspension<sup>12-14)</sup> unter Bildung des Esters VI. Erhitzt man jedoch VII unter den gleichen Bedingungen 24 Stdn. unter Rückfluß, dann erhält man den im Ring E gesättigten Ester IXa. Eine ähnliche Beobachtung machten PL. A. PLATTNER, A. FÜRST und H. ELS<sup>15)</sup> beim Cholesten-(1)-on-(3)-thioäthylenketal: Mit Raney-Nickel in siedendem Dioxan (40 Stdn.) konnte es fast quantitativ in Cholestan übergeführt werden.



12) J. BOUGAULT, E. CATELAIN und P. CHABRIER, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 781 [1940].

13) R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS und K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1013 [1943].

14) Dissertat. W. REIN, Univ. Erlangen 1960; Diplomarb. CHR. HUHN, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962; Dissertat. F. FUCHS, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962; E. BUCHTA und F. FUCHS, Liebigs Ann. Chem. 655, 81 [1962].

15) Helv. chim. Acta 37, 1399 [1954].

Nun stand der Angliederung des Ringes F nichts mehr im Wege. Nach der Verseifung von IXa zur Säure IXb konnte daraus mit wasserfreier Flußsäure leicht und in guter Ausbeute das Keton X erhalten werden. Eine Huang-Minlon-Reduktion ergab den entsprechenden Kohlenwasserstoff, der im Rohzustand mit 30-proz. Pd/Kohle bei 320° zum 1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenzanthracen (XI) dehydriert wurde.

Das UV-Spektrum unseres Kohlenwasserstoffs XI in Äthanol [Maxima: 35710, 34480, 33220, 31450, 30670, 29410 und 28090/cm ( $\log \epsilon$  4.41, 4.66, 4.81, 3.84, 3.77, 3.79 und 3.72)] zeigt gute Übereinstimmung mit dem UV-Spektrum, das R. N. JONES<sup>16)</sup> von XI in Äthanol aufgenommen hat.

Für die Durchführung der Arbeit standen uns Mittel der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK zur Verfügung, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER herzlich danken.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*2'-[3-Oxo-5-carbomethoxy-pentyl]-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (II):* In einem 100-ccm-Erlenmeyer-Kolben werden 1.30 g rohes 2'-Hydroxymethylen-3'-oxo-1.2-cyclopenteno-phenanthren (I) in 28 ccm trockenem Pyridin bei Raumtemperatur gelöst. Zu der tiefgelben Lösung gibt man sodann eine Spatelspitze Hydrochinon und 2.13 g *Vinyl-[β-carbomethoxy-äthyl]-keton* (3facher Überschuß) und als Katalysator 10 Tropfen Triäthylamin. Der Kolben wird verschlossen und die sich allmählich dunkelbraun färbende Lösung 3—4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man läßt dann die Reaktionslösung durch eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd (Aluminiumoxyd nach WOELM; Akt.-St. III) laufen und spült mit Aceton nach. Die hellbraune Lösung wird im Wasserbad bei schwachem Vak. eingeengt. Bei Zugabe der 3fachen Menge Methanol zum Rückstand erhält man einen blaßgelben, dicken Kristallbrei; das Produkt ist schon sehr rein. Es wird 3 mal aus absol. Äthanol umkristallisiert; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 152.5—154°. Ausb. 1.03 g (55% d. Th.).

$C_{24}H_{22}O_4$  (374.4) Ber. C 76.98 H 5.92 Gef. C 76.87 H 5.87

*6-Oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5) (IVa):* 16.5 g roher Ester II werden in einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler in 150 ccm Dioxan in der Hitze gelöst. Zur klaren, braunen Lösung gibt man 200 ccm 5-proz. währ.-methanolische Kalilauge (1 : 1). Es fällt sofort eine feinkristalline, hellbraune Substanz aus, wahrscheinlich das Kaliumsalz der gewünschten Verbindung. Man kocht dann im Ölbad (120°) 5 Std. unter Rückfluß, wobei sich der Niederschlag zum Teil wieder löst. Dann läßt man abkühlen, stellt den Kolben in ein Eisbad und sammelt das ausgefallene Kaliumsalz von IVa auf der Nutsche. Durch Einengen der Mutterlauge kann man die Ausbeute noch etwas verbessern; das kristalline Kaliumsalz wird bei 80° getrocknet. Seine Umwandlung in die freie Säure geschieht durch 30 Min. langes Erhitzen mit Salzsäure (1 : 1) auf etwa 80°. Die hellgelbe, kristalline Säure wird bei 80° getrocknet und für die Analyse 3 mal aus Eisessig umkristallisiert. Die blaßgelben Kristalle schmelzen bei 272—274° unter Gasentwicklung. Sie sind unlöslich in kalter und wenig löslich in heißer Natriumcarbonatlösung. Für die Weiterverarbeitung wird das Rohprodukt verwendet. Ausb. 12.0 g (79% d. Th.).

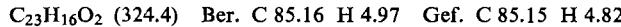
$C_{23}H_{18}O_3$  (342.4) Ber. C 80.68 H 5.30 Gef. C 80.71 H 5.41

*Naphtho-[2'.1':1.2]-6-hydroxy-8.8a-dihydro-fluoren-essigsäure-(5)-lacton (III):* 500 mg IVa werden in eine 120° heiße Lösung von 8 g Phosphorperoxyd in 10 ccm sirupöser Phosphorsäure eingetragen. Die sich augenblicklich dunkelrot färbende, klare Lösung wird

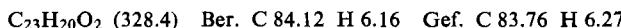
<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. 67, 2127 [1945].

\*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

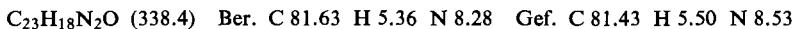
5 Stdn. im Ölbad bei 120° gerührt. Nach etwa einer Stde. beginnt sich eine hellbraune, feste Substanz auszuscheiden. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben, die ausgefallene graugrüne Substanz abgesaugt, säurefrei gewaschen und getrocknet. Es folgt eine Hochvak.-Sublimation (Ölbadtemperatur bis 260°; 0.01 Torr). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol/N-Methyl-pyrrolidon (7:1) erhält man hellgelbe Kristalle, welche im geschlossenen Röhrchen bei 260° braun werden und bei 299—302° schmelzen. Ausb. 400 mg (84% d. Th.).



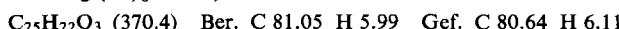
*Naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5) (VIII):* 1.00 g IVa wird mit 40 ccm Eisessig, 80 ccm Dioxan, 50 ccm Toluol, 10 ccm konz. Salzsäure und 4 g amalgamiertem Zink in einem 250-ccm-Rundkolben mit Kühler unter schwachem Rückfluß erhitzt. Die anfänglich gelbliche, milchigtrübe Mischung ergibt nach ungefähr 15 Min. eine klare, gelbe Lösung. Etwa alle 6 Stdn. werden 6 ccm konz. Salzsäure zugegeben, nach 21 Stdn. ist die Reduktion beendet. Durch die Zugabe der konz. Salzsäure haben sich zwei Schichten gebildet, von denen die hellgelbe, organische abgetrennt und eingengt wird. Es verbleibt ein bräunliches Öl, aus welchem sich beim Anreiben mit viel Methanol blaßgelbe Flocken ausscheiden. Das Rohprodukt wird bei 80° getrocknet und 3 mal aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert, wobei man beim ersten Mal etwas Aktivkohle zusetzt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 210° unter Gasentwicklung und sind in Natriumcarbonatlösung unlöslich. Ausb. 720 mg (75% d. Th.).



*6''-Oxo-6.7.8.8a.1''.4''.5''.6''-octahydro-naphtho-[2':1':1.2]-pyridazino-[4''.3'':5.6]-fluoren (V):* 500 mg IVa werden fein gepulvert und mit 4 g 85-proz. Hydrazinhydrat überlossen. Die Substanz löst sich weder in der Kälte noch beim anschließenden 1 stdg. Erhitzen im Ölbad auf 140—150°. Der Rundkolben wird während dieser Zeit durch ein Uhrglas leicht verschlossen. Nach dem Erkalten des schwach bräunlichen Substanzbreies gibt man etwa 10 ccm Wasser hinzu und saugt das grünlich gefärbte Produkt ab. Nach dem Trocknen bei 80° erhält man 450 mg (91% d. Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig/Dioxan (1:4) schmelzen die fast farblosen Blättchen bei 305—307°.

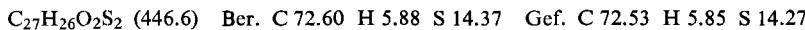


*6-Oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (IVb):* 3.0 g IVa werden mit 100 ccm absol. Äthanol und 50 ccm absol. Dioxan unter Zusatz von 7 ccm konz. Schwefelsäure 4½ Stdn. im Ölbad bei 100° unter Rückfluß erhitzt. Die sich bildende rotbraune, klare Lösung gießt man nach dem Erkalten in dünnem Strahl und unter kräftigem Umrühren in 500 ccm Wasser. Es fällt sofort ein hellgelbes, flockiges Produkt aus, das abgesaugt, säurefrei gewaschen, bei 80° getrocknet und für die Analyse 3 mal aus Essigester unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Die fast farblosen Kristalle schmelzen bei 198—201°; Ausb. 3.0 g (92% d. Th.).



*6-Oxo-naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester-thioäthylenketal (VII):* 2.0 g roher Ester IVb werden fein zerrieben und in einem 50-ccm-Erlenmeyer-Kölbchen mit 4.5 g Dithioäthylenglykol zu einem steifen Brei angerührt. Die verwendete  $\text{BF}_3$ -Ätherat-Menge beträgt stets die Hälfte der angewandten Dithioäthylenglykolmenge in Kubikzentimeter (also in unserem Falle 2.25 ccm). Nach dessen Zugabe tritt sofort Auflösung des Substanzbreies unter Dunkelbraunfärbung ein. Nach 15 Min. erstarrt der Kolbeninhalt langsam zu einer braunroten, kristallinen Masse. Der Kolben wird gut verschlossen 1—2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann saugt man den Substanzbrei ab und wäscht mehrmals mit kaltem Äthanol; nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol — das erste Mal

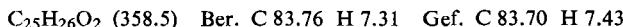
unter Zusatz von Aktivkohle — erhält man leicht gelbstichige Kristalle vom Schmp. 218 bis 219°. Ausb. 2.2 g (91 % d. Th.).



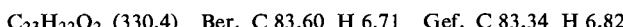
*Naphtho-[2'.1':1.2]-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (VI):* 1.16 g *VII* löst man in einem Gemisch aus 100 ccm Benzol und 50 ccm Methanol in der Wärme auf. Zu der hellgelben Lösung gibt man 10 ccm einer dickflüssigen methanol. Raney-Nickel-Suspension und kocht das Ganze 8 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß (Holzstäbchen!). Der Kolben muß gut eingespannt sein, weil der Inhalt sehr heftig stößt! Nach dem Erkalten wird vom Raney-Nickel abfiltriert und letzteres noch 2mal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten hellgelben Lösungen engt man auf dem Wasserbad ein; es hinterbleibt eine gelbe, kristalline Substanz mit dem Schmp. 120—125°. Das Rohprodukt wird in wenig absol. Benzol aufgenommen und an basischem Aluminiumoxyd (Aluminiumoxyd nach WOELM; Akt.-St. I) chromatographiert. Das nach dem Abdunsten des Benzols anfallende Produkt ist nahezu farblos. Es wird 3 mal aus Propanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 138—141°. Ausb. 880 mg (95 % d. Th.).



*Naphtho-[2'.1':1.2]-4b.5.6.7.8.8a-hexahydro-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (IXa):* 1.70 g reiner Ester *VII* werden in einem Gemisch aus 100 ccm Benzol und 50 ccm Methanol in der Wärme gelöst. Nach Zugabe von 20 ccm einer dickflüssigen, methanolischen Raney-Nickel-Suspension wird das Ganze 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das verwendete Raney-Nickel wird als wäßrige Suspension in den Handel gebracht und muß vor der Reaktion durch wiederholtes Aufschlämmen und Dekantieren mit Methanol (5—6mal) vom Wasser befreit werden. Nach dem Erkalten wird vom Raney-Nickel abfiltriert und letzteres noch 2mal mit je 100 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten hellgelben Lösungen werden auf dem Wasserbad eingedunstet; es verbleibt eine gelbbraune, viskose Substanz. Beim Anreiben mit Propanol/Äthanol (1:1) scheiden sich farblose Kristalle aus, welche abgesaugt und bei 80° getrocknet werden. Für die Analyse wird 3 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 95—98°. Ausb. 900 mg (66 % d. Th.).



*Naphtho-[2'.1':1.2]-4b.5.6.7.8.8a-hexahydro-fluoren-essigsäure-(5) (IXb):* 1.00 g reiner Ester *IXa* wird mit 50 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Methanol bis zur Trockene abgezogen und der verbleibende feste, bräunliche Rückstand in wenig Wasser gelöst. Die Säure wird durch Eintropfenlassen dieser Lösung in verd. Schwefelsäure in farblosen Flocken ausgefällt. Nach dem Trocknen wird 3 mal aus Eisessig umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 200 bis 203°. Ausb. 850 mg (92 % d. Th.). Sie lösen sich in kalter Kaliumcarbonatlösung glatt auf.



*1'.9-Methylen-4-oxo-1'.2'.3'.4'.1.2.3.4-octahydro-1.2;5.6-dibenzanthracen (X):* 520 mg rohe Säure *IXb* werden in einer Polyäthylenflasche mit 50 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und etwa 16 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die überschüss. Flußsäure wird anschließend abgeblasen und der feste Rückstand mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, wobei man die Substanz sorgfältig zerdrückt. Das getrocknete Rohprodukt wird i. Hochvak. sublimiert (bis 200° Ölbadtemperatur; 0.01 Torr) und für die Analyse 2mal aus Butanol umkristallisiert; blaßgelbe, schuppige Kristalle vom Schmp. 177—180°. Ausb. 380 mg (77 % d. Th.).



*1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenzanthracen (XI):* In einem 100-ccm-Rundkolben mit Steigrohr werden 680 mg *X* mit einem Gemisch aus 12 ccm Diäthylenglykol, 2 ccm 85-proz. *Hydrazinhydrat* und 0.5 g Kaliumhydroxyd im Ölbad bei 140° etwa 80 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren, braunen Lösung werden anschließend das überschüss. Hydrazinhydrat und Wasser durch Abnahme des Steigrohres und gleichzeitige Steigerung der Ölbadtemperatur auf 195—200° entfernt. Dann erhitzt man weitere 3 Stdn. unter Rückfluß (Ölbadtemperatur bis 260°) und zersetzt so das gebildete Hydrazon. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in verd. Salzsäure eingerührt. Es fällt eine hellgelbe, leicht schmierige Substanz aus, die über  $P_2O_5$  getrocknet wird. 500 mg dieses Rohprodukts werden mit 200 mg 30-proz. Pd/Kohle im Salzbad 1 Stde. auf 320° erhitzt. Im Steigrohr hochsublimierte Substanz wird mit wenig Aceton in das Kölbchen zurückgespült, das Lösungsmittel abgezogen, nochmals 50 mg Pd/Kohle zugesetzt und weitere 30 Min. bei 320° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit viel Benzol ausgekocht (XI ist nur in siedendem Benzol gut löslich), das Lösungsmittel abgezogen und die verbleibende hellbraune, feste Substanz i. Hochvak. sublimiert (Ölbadtemperatur 260—270°; 0.01 Torr). Für die Analyse wird die hellgelbe Substanz noch 3 mal aus Benzol umkristallisiert. Die blaßgelben Kristalle, welche im UV-Licht grün fluoreszieren, schmelzen bei 261—262° [Lit.<sup>6</sup>]: 266—267° (korrig.). Ausb. 300 mg (47% d. Th., bez. auf *X*).

$C_{23}H_{14}$  (290.3) Ber. C 95.14 H 4.86 Gef. C 95.13 H 4.92