

ADOLF SIEGLITZ, HELMUT TRÖSTER und PETER BÖHME \*)

## Über 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäuren-(1), -(2) und -(10)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 20. Juni 1962)

Durch Behandlung mit Luft in alkalischem Milieu werden Carbonsäurederivate des 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthrens in entsprechende 3-Hydroxy-fluoranthrencarbonsäuren und ihre Abkömmlinge übergeführt. Durch Belichtung von 3-Hydroxy-fluoranthren entsteht 1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9). Entsprechend wird aus 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) 1-Carboxy-fluoren-malonsäure-(9) gebildet.

Bei der Herstellung von 1-Hydroxy-naphthalin-carbonsäure-(3) und ihren Abkömmlingen, die für Arbeiten auf dem Farbstoffgebiet benötigt wurden, fand man, daß diese Stoffe, die vielfach durch Halogenierung von 1-Oxo-tetralin-carbonsäuren-(3) und nachfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff erhalten wurden<sup>1)</sup>, sich auch bei Behandlung alkalischer Lösungen der 1-Oxo-tetralin-carbonsäuren-(3) mit Luft bilden<sup>2)</sup>. So ließ sich außer der 1-Oxo-tetralin-carbonsäure-(3) auch ihr 4-Methyl- und ihr 4-Phenylderivat zu den entsprechenden 1-Hydroxy-naphthalin-carbonsäuren-(3) aromatisieren.

Besonders günstig verläuft die Aromatisierung der 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (I)<sup>3,4)</sup>. Diese aus Fluoren und Maleinsäure-anhydrid<sup>5-7)</sup> über Fluoren-bernsteinsäure-(9) leicht zugängliche Säure, für deren Darstellung im Versuchsteil vereinfachte Vorschriften angegeben werden, tritt nach K. ALDER, H. WOLLWEBER und W. SPANKE<sup>4)</sup> in zwei diastereomeren Formen auf, die von diesen Autoren, bezogen auf die Anordnung der beiden Wasserstoffatome in 10b- und 1-Stellung, als labile *cis*-Form vom Schmp. 239° und als stabile *trans*-Form vom Schmp. 207° beschrieben wurden.

Beim Lösen der *cis*-Säure in verdünnter Natronlauge fällt zuerst ein schwerlösliches Natriumsalz aus. Es löst sich beim Erwärmen. Beim Ansäuern der erwärmten Lösung fällt die *trans*-Säure aus. Bei Luftzutritt jedoch und besonders bei Durchleiten von Luft färbt sich die heiße alkalische Lösung orangegelb, und bei nachfolgendem

\*) Teilauszüge aus der Dissertat. HELMUT TRÖSTER, Techn. Hochschule München 1961 und aus der Diplomarb. PETER BÖHME, Techn. Hochschule München 1962; vgl. Angew. Chem. 74, 160 [1962].

1) R. D. HAWORTH, B. JONES und Y. M. WAY, J. chem. Soc. [London] 1943, 10.

2) FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf. A. SIEGLITZ), Dtsch. Bundes-Pat. 1083276 v. 11. 9. 58/15. 6. 60.

3) E. BERGMANN und M. ORCHIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1917 [1949].

4) K. ALDER, H. WOLLWEBER und W. SPANKE, Liebigs Ann. Chem. 595, 43 [1955].

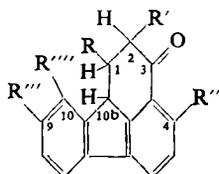
5) J. BINAPFL, Dtsch. Reichs-Pat. 607380 v. 13. 7. 33/6. 12. 34; Friedländer 21, 333 [1937].

6) K. ALDER, F. PASCHER und H. VAGT, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1511 [1942].

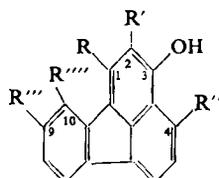
7) E. CLAR, Chem. Ber. des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau 1942, 859.

Ansäuern erhält man die noch nicht beschriebene tiefgelbe 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (VIII). Sie gibt sich durch ihr Kupplungsvermögen mit Diazoverbindungen als  $\alpha$ -Naphtholderivat zu erkennen; so entsteht bei Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitranilin die 2-[*p*-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (IX).

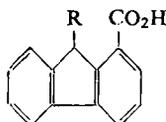
Die Säure VIII wurde noch durch ihren Methyl- und ihren Äthylester charakterisiert. Ihr Amid und ihr Anilid wurden durch Aromatisierung der entsprechenden Derivate der Oxocarbonsäure (I) mit Luft in alkalischem Milieu dargestellt. Während es nicht gelang, VIII zu decarboxylieren, liefert die aus ihr erhältliche 3-Methoxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) in guter Ausbeute das früher auf anderem Weg erhaltene 3-Methoxy-fluoranthren<sup>8)</sup>.



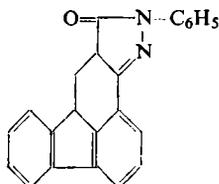
- I: R = CO<sub>2</sub>H; R', R'', R''', R'''' = H  
 II: R = CO<sub>2</sub>H; R'', R'''' = Cl; R', R'''' = H  
 III: R = CO<sub>2</sub>H; R'''' = Br; R', R'', R'''' = H  
 IV: R, R', R'', R''', R'''' = H  
 V: R' = CO·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R, R'', R''', R'''' = H  
 VI: R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R, R'', R''', R'''' = H  
 VII: R'''' = CO<sub>2</sub>H; R, R', R'', R''' = H



- VIII: R = CO<sub>2</sub>H; R', R'', R''', R'''' = H  
 IX: R = CO<sub>2</sub>H; R' = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>;  
 R'', R''', R'''' = H  
 X: R, R', R'', R''', R'''' = H  
 XI: R = CO<sub>2</sub>H; R'', R'''' = Cl; R', R'''' = H  
 XII: R = CO<sub>2</sub>H; R'''' = Br; R', R'', R'''' = H  
 XIII: R' = CO<sub>2</sub>H; R, R'', R''', R'''' = H  
 XIV: R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R, R'', R''', R'''' = H  
 XV: R' = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>; R, R'', R''', R'''' = H  
 XVI: R'''' = CO<sub>2</sub>H; R, R', R'', R''' = H  
 XVII: R' = (*p*)NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>; R'''' = CO<sub>2</sub>H,  
 R, R'', R'''' = H



- XVIII: R = CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>  
 XIX: R = CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H  
 XX: R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H



XXI

Bei mehrtägigem Stehen am Tageslicht bleichen die gelben verdünnten alkalischen Lösungen der Säure VIII aus. Zur Aufklärung der Reaktion wurde eine 5/1000 *m* alkalische Lösung der Säure durch Bestrahlung ausgebleicht. Man konnte eine Tricarbonsäure fassen, die sich als 1-Carboxy-fluoren-malonsäure-(9) (XVIII) erwies. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ging sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XIX) über, die man auch durch Belichtung von 3-Hydroxy-fluoranthren (X)<sup>9)</sup> und auf einem weiter unten zu beschreibenden Weg

<sup>8)</sup> H. W. D. STUBBS und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1954, 233.

<sup>9)</sup> J. VON BRAUN und G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. 488, 111 [1931]; FARBERWERKE HOECHST A.G. (Erf. A. SIEGLITZ und H. TRÖSTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1117569 v. 28. 4. 60/23. 11. 61.

erhalten kann. Die Malonsäure XVIII lieferte bei der Chromsäureoxydation Fluorenon-carbonsäure-(1). Die Lichtreaktion läßt sich auch auf weitere Abkömmlinge von X übertragen, worüber später berichtet werden soll.

Die Aromatisierung der Oxocarbonsäure zur Hydroxycarbonsäure analog I  $\rightarrow$  VIII gelang auch mit weiteren Abkömmlingen der Oxocarbonsäure. So entstand aus 4.9-Dichlor-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (II) die 4.9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XI). Die Oxocarbonsäure (II) wurde aus 2.7-Dichlor-fluoren<sup>10</sup> dargestellt. Dieses wurde mit Maleinsäure-anhydrid zu 2.7-Dichlor-fluoren-bernsteinsäure-(9) kondensiert; ihr Anhydrid ergab beim Ringschluß mit Natriumaluminiumchlorid das Gemisch zweier diastereomerer Oxocarbonsäuren II, das durch Kristallisation in eine *cis*-Säure vom Schmp. 232–233° und in eine *trans*-Säure vom Schmp. 252–253° trennbar war. Beide Säuren ergaben bei Oxydation mit Dichromat die gelbe 2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(1) und bei der Aromatisierung die Säure XI.

Gewisse Unklarheiten in der Literatur veranlaßten die Bearbeitung des folgenden Beispiels. Durch Ringschluß der 2-Brom-fluoren-bernsteinsäure-(9) erhielt A. WEIZMANN<sup>11)</sup> zwei isomere Produkte, von denen schon ALDER, WOLLWEBER und SPANKE<sup>4)</sup> vermuteten, daß es sich um zwei diastereomere und nicht um zwei strukturisomere Stoffe handelt. Wir erhielten bei der Nacharbeitung nur eine der von WEIZMANN beschriebenen (4- oder 9-?)-Brom-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäuren-(1) vom Schmp. 243–245°, die sich durch Erwärmen in alkalischer Lösung und Wiederansäuern in die zweite der beschriebenen Bromoxosäuren vom Schmp. 233° umwandeln ließ. Demnach ist die Bromoxosäure vom Schmp. 243–245° als *cis*-Form, die vom Schmp. 233° als *trans*-Form zu bezeichnen. Daß in der zitierten Arbeit beide Säuren, dabei die *trans*-Form im meist geringeren Anteil, gefunden wurden, ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß die angefallene Rohsäure zur Reinigung über ihre alkalische Lösung umgefällt wurde. Ebenso ist die Entstehung einer dabei isolierten geringen Menge 9(?) -Brom-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) durch die im alkalischen Milieu bei Luftzutritt eingetretene Aromatisierung der Oxosäure begründet. Man konnte die Hydroxysäure jetzt in vorzüglicher Ausbeute aus der Oxosäure durch Aromatisierung in alkalischer Lösung mit Luft gewinnen.

Die *cis*-Bromoxosäure wird durch Dichromat zur orangefarbenen 7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1)<sup>12)</sup> oxydiert. Damit ist für die fraglichen Verbindungen die Struktur der 9-Brom-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäuren-(1) (III) und der 9-Brom-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XII) bewiesen.

Auch die Angabe über das früher beschriebene<sup>11)</sup> Einwirkungsprodukt von Diazomethan auf die Säure XII bedarf einer Korrektur. Der bei 170–171° schmelzende Stoff ist nicht die 9-Brom-3-methoxy-fluoranthren-carbonsäure-(1), sondern ihr Methylester. Wir erhielten ihn durch Methylierung von XII mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung. Aus dem Methylester ist durch Verseifung die 9-Brom-3-methoxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 275° zugänglich.

<sup>10)</sup> A. SIEGLITZ und W. SCHATZKES, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2072 [1921].

<sup>11)</sup> J. org. Chemistry 16, 1851 [1951].

<sup>12)</sup> N. CAMPBELL, W. W. EASTON, J. L. RAYMENT und J. F. K. WILSHIRE, J. chem. Soc. [London] 1950, 2784.

Die Konstitution eines in der gleichen Arbeit beschriebenen Bromfluoranthendicarbonsäure-(2.3)-anhydrids kann damit ebenfalls zu Gunsten der 9-Stellung des Bromatoms entschieden werden.

Weitere Versuche galten der Darstellung von 3-Hydroxy-fluoranthencarbonsäure-(2) (XIII). Durch Umsetzung von 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (IV)<sup>13)</sup> mit Oxalsäure-dimethylester erhält man den noch nicht beschriebenen 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthenglyoxylsäure-(2)-methylester (V). In Analogie zum entsprechenden 1-Oxo-tetralin-glyoxylsäure-(2)-methylester<sup>14)</sup> liegt er auf Grund seines IR-Spektrums in stark enolisierter Form vor<sup>15)</sup>. Durch saure Verseifung und Oxydation mit Wasserstoffperoxyd wird er zu 1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XIX) gespalten. Beim Erhitzen geht er unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd<sup>14,16)</sup> in 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthencarbonsäure-(2)-methylester (VI) über. Auch diese Verbindung liegt in einer stark chelatisierten Enolform vor. Mit Phenylhydrazin entsteht aus VI das Pyrazolon XXI.

Bei Behandlung mit Luft in alkalischem Milieu ergibt der Oxoester VI den 3-Hydroxy-fluoranthencarbonsäure-(2)-methylester (XIV), aus dem durch Verseifung die gewünschte 3-Hydroxy-fluoranthencarbonsäure-(2) (XIII) erhalten wird. Sie kuppelt schon essigsauer unter Abspaltung der Carboxylgruppe zu 2-[*p*-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthen (XV), das zum Vergleich auch aus 3-Hydroxy-fluoranthen (X)<sup>9)</sup> dargestellt wurde. Die Carbonsäure XIII und ihr Ester XIV sind als Salicylsäureabkömmlinge, wie ihr IR-Spektrum zeigt, stark chelatisiert<sup>17)</sup>.

Mit starken Alkalien erleidet der Oxoester VI eine Ringspaltung<sup>14)</sup> zur 1-Carboxy-fluoren-propionsäure-(9) (XX), deren IR-Spektrum weitgehend dem der 1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XIX) entspricht. Säure XX läßt sich über ihr Säurechlorid zur 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthencarbonsäure-(10) (VII) cyclisieren. Diese wird mit Luft in alkalischer Lösung zu der entsprechenden 3-Hydroxy-fluoranthencarbonsäure-(10) (XVI) aromatisiert, welche noch durch ihren Methylester und ihren Äthylester charakterisiert wurde, und mit diazotiertem *p*-Nitranilin zur 2-[*p*-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthencarbonsäure-(10) (XVII) kuppelt.

Durch Oxydation mit Dichromat wird aus der Oxocarbonsäure VII die bisher unbekannte Fluorenondicarbonsäure-(1.8) erhalten. Zum Identitätsbeweis wurde diese Säure auch aus dem kürzlich beschriebenen 1.1'-[4.4'-Dioxo-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-octahydro-8.8'-binaphthyl]-spiran<sup>18)</sup> durch Oxydation mit Dichromat hergestellt. Die Ester der orangegelben Dicarbonsäure sind zitronengelb.

Aus Fluorenondicarbonsäure-(1.8) wurde durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat noch die 3-Hydroxy-1.2-diaza-fluoranthencarbonsäure-(10) dargestellt.

<sup>13)</sup> A. CAMPBELL und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2623; M. C. KLOETZEL und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2211 [1937]; M. C. KLOETZEL und F. L. CHUBB, J. Amer. chem. Soc. **72**, 150 [1950].

<sup>14)</sup> W. HÜCKEL und E. GROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1285 [1924]; I. UGI, R. HUISGEN und D. PAWELLEK, Liebigs Ann. Chem. **641**, 63 [1961].

<sup>15)</sup> Vgl. die eingehende Diskussion der Gleichgewichtsverhältnisse derartiger Ester bei S. LÄUFER, Z. Naturforsch. **12b**, 370 [1956].

<sup>16)</sup> W. E. BACHMANN und G. D. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1285 [1924].

<sup>17)</sup> W. J. GENSLER, F. JOHNSON und W. F. SULLIVAN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6070 [1960].

<sup>18)</sup> S. BALDWIN, J. org. Chemistry **26**, 3280, 3292 [1961].

Wir danken den **FARBWERKEN HOECHST** für die Überlassung von Chemikalien, den Herrn Prof. Dr. W. SIEDEL und Dr. P. HARTMANN, Höchst, für die Aufnahme der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer, Modell 21-Doppelstrahlenspektrophotometer, Serie 210, mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Substanzen wurden in KBr-Preßlingen vermessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### A. 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (VIII)

*Fluoren-bernsteinsäure-(9)*: 332 g *Fluoren* (2 Mol) werden mit 98 g *Maleinsäure-anhydrid* (1 Mol) 24 Stdn. bei 200° gerührt. Man gießt die Schmelze in die Lösung von 120 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 1.5 l Wasser, kocht 30 Min. und filtriert heiß vom Fluoren ab. Dieses wird noch zweimal mit verd. Natriumcarbonatlösung ausgekocht. Man fällt die Fluoren-bernsteinsäure aus den vereinigten Filtraten mit konz. Salzsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser säurefrei und kristallisiert die filtertrockne Säure aus 3.2 l 40-proz. Essigsäure (Aktivkohle) um. Ausb. 160–190 g (57–67%, bezogen auf Maleinsäure-anhydrid). Farblose Nadeln, Schmp. 186°. Das IR-Spektrum zeigt im Erwartungsbereich eine starke C=O-Bande bei 1700/cm.

Das zurückgewonnene Fluoren ist nach Reinigung wieder einsetzbar.

*Diäthylester*: Der wie üblich (Äthanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dargestellte Ester bildet, aus der 1.5fachen Menge Äthanol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 63–64°.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (338.2) Ber. C 74.52 H 6.56 Gef. C 74.57 H 6.57

*Anhydrid*: Man erhitzt 282 g Säure mit 800 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. zum Sieden, saugt nach Erkalten ab, wäscht mit kleinen Mengen Äther und trocknet bei 110°. Ausb. 218 g (82.5%). Schmp. 168°.

*Anil*: Man kocht 13.2 g *Anhydrid* (50 mMol) und 9.3 g *Anilin* (100 mMol) auf. Die dabei erstarrte Reaktionsmasse wird kalt mehrfach mit 2*n* HCl verrieben und abgesaugt, bis kein Anilin mehr nachweisbar ist. Das trockne Rohprodukt, 17 g, wird aus der 25fachen Menge Äthanol umkristallisiert. Farblose, mikroskopisch kleine Stäbchen. Schmp. 186–187°.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (339.2) Ber. N 4.13 Gef. N 4.05

*3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (I)*: Man trägt innerhalb von 15 Min. unter Rühren in die auf 130° erhitzte Schmelze von 467 g Aluminiumchlorid (3.5 Mol) und 175 g Natriumchlorid (3 Mol) 264 g *Fluoren-bernsteinsäure-(9)-anhydrid* (1 Mol) ein und hält 5 Min. auf 130°. Nach Erkalten wird mit 300 ccm Wasser und 250 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet. Ausb. 263 g Säuregemisch (99.7%).

#### *Trennung der diastereomeren Säuren*

*cis-Säure*: 75 g Säuregemisch werden aus 450 ccm Eisessig umkristallisiert. 35.5 g *cis-Säure* kristallisieren aus. Sie wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus der 13fachen Menge Eisessig analysenrein erhalten. Schmp. 237–240° (Lit.<sup>4)</sup>: 239°).

Im IR-Spektrum sind zwei C=O-Banden erkennbar, von denen die 1660/cm-Bande der Oxo-, die 1715/cm-Bande der Carboxylgruppe zugehört. Die Banden des zugehörigen Methyl-esters<sup>4)</sup> fanden wir bei 1695/cm bzw. 1730/cm. Die entsprechende Carbonylbande des unsubstituierten Ringketons IV liegt bei 1683/cm.

Erhitzt man die *cis-Säure* 15 Min. auf 260°, so geht sie unter Absinken des Schmelzpunktes in ein Gemisch von *cis*- und *trans-Säure* über, das durch Kristallisation, wie angegeben, wiederum trennbar ist.

*Äthylester*: Der wie üblich (s. o.) dargestellte Ester kristallisiert aus der 2.5fachen Menge Äthanol in derben, fast farblosen Rhomboedern vom Schmp. 103.5—104.5°.

$C_{19}H_{16}O_3$  (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 78.14 H 5.53

*trans-Säure*: Man kocht die erste Kristallisationslauge der *cis*-Säure (450 ccm) mit 450 ccm Wasser (Aktivkohle) auf und filtriert. In der Kälte scheidet sich die noch unreine *trans*-Säure (29 g trocken) ab. Man verestert durch 1stdg. Kochen mit 150 ccm Methanol und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Nach Erkalten wird der Methylester abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen, mit  $n Na_2CO_3$  verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 23 g. Umkristallisieren aus der 60fachen Menge 80-proz. Methanol (Aktivkohle) ergibt 15.2 g *Methylester*, Schmp. 135° (Lit.<sup>4</sup>): 134°). Man verseift zur Säure durch 8stdg. Kochen mit 200 ccm 40-proz. Schwefelsäure, versetzt mit 200 ccm Wasser, saugt kalt ab, wäscht säurefrei und trocknet bei 110°. Ausb. 14 g. Umkristallisieren aus der 4fachen Menge Eisessig (Aktivkohle) ergibt 12.4 g reine *trans-Säure*, Schmp. 208° (Lit.<sup>4</sup>): 207°).

Im IR-Spektrum gibt sich die Oxogruppe durch eine C—O-Bande bei 1671/cm, die Carboxylgruppe durch eine C=O-Bande bei 1700/cm zu erkennen.

Die entsprechenden Banden des zugehörigen Methylesters<sup>4</sup>) fanden wir bei 1682/cm und 1730/cm.

Erhitzt man die *trans*-Säure 10 Min. auf 220°, so erstarrt sie wieder kristallin ohne Schmelzpunktänderung.

*Umlagerung der cis-Säure in die trans-Säure*: Man löst 2 g *cis*-Säure in 15 ccm warmem 1.5  $n Na_2CO_3$ , läßt unter Vermeidung von Luftzutritt 30 Min. bei 90° stehen und gießt in 15 ccm 20-proz. Essigsäure. Man saugt nach Stehenlassen im Kühlschränk ab und kristallisiert aus 50 ccm 50-proz. Essigsäure um. Ausb. 1.7 g *trans-Säure*, Schmp. und Misch-Schmp. 207—208°. Nach diesem Verfahren kann man das bei der Herstellung anfallende Gemisch der beiden diastereomeren Säuren in *trans*-Säure umwandeln.

*Decarboxylierung*: Erhitzt man 4 g *trans-Säure* mit 28 g Kupferpulver und 56 g Bariumoxyd im Säbelkolben langsam auf 280°, so kristallisiert im kalten Teil *Fluoranthren* aus. Nach Sublimation Schmp. und Misch-Schmp. 109—110°.

*Äthylester*: Der aus *trans*-Säure wie üblich (s. o.) erhaltene Ester kristallisiert aus der 3fachen Menge Äthanol in kleinen blaßgelben Rhomboedern. Schmp. 88—89°.

$C_{19}H_{16}O_3$  (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 77.71 H 5.58

*Amid*: Das wie üblich aus 1.4 g *trans-Säure* durch Kochen mit Thionylchlorid erhaltene *Säurechlorid* wird auf dem Wasserbad 1 Stde. mit konz. *Ammoniak* behandelt. Man saugt ab und kristallisiert aus der 100fachen Menge Äthanol um. Ausb. 0.7 g lange dünne farblose Nadeln, Schmp. 248—250°.

$C_{17}H_{13}NO_2$  (263.1) Ber. C 77.53 H 4.98 N 5.32 Gef. C 77.45 H 5.33 N 5.18

*Anilid*: Man tropft unter Rühren in eine siedende Lösung von 26.4 g *trans-Säure* (0.1 Mol) und 9.3 g *Anilin* (0.1 Mol) in 1200 ccm Xylol eine Lösung von 6.8 g Phosphortrichlorid (0.05 Mol) in 50 ccm Xylol, kocht 4 Stdn., gibt 100 ccm 2  $n Na_2CO_3$  zu, destilliert das Xylol mit Wasserdampf ab, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 19 g (56%), Schmp. 225—235°. Mehrfaches Umkristallisieren aus der 20fachen Menge Chlorbenzol oder aus der 40fachen Menge 70-proz. Essigsäure (Aktivkohle) liefert farblose, in dicker Schicht blaßgelbe, locker verfilzte Nadelchen. Schmp. 229—231°.

$C_{23}H_{17}NO_2$  (339.1) Ber. C 81.38 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.57 H 5.40 N 4.28

Das gleiche Anilid entsteht aus der *cis*-Säure.

*Oxim*: Man erhitzt 1.32 g *trans*-Säure, 0.35 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 0.7 g Natriumacetat in 30 ccm 80-proz. Äthanol 8 Stdn. zum Sieden. Nach Umkristallisieren aus der 160fachen Menge Äthanol erhält man winzige farblose Stäbchen vom Schmp. 240–242° (Zers.).

$C_{17}H_{13}NO_3$  (279.1) Ber. C 73.10 H 4.69 N 5.02 Gef. C 73.01 H 4.72 N 5.14

Das gleiche Oxim entsteht aus der *cis*-Säure.

*Semicarbazon*: Darstellung wie bei dem Oxim. Aus der 700fachen Menge Äthanol winzige verfilzte farblose Stäbchen. Schmp. 250–252° (Zers.).

$C_{18}H_{16}N_3O_3$  (322.1) Ber. N 13.05 Gef. N 13.00

Das gleiche Semicarbazon entsteht aus der *cis*-Säure.

*3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (VIII)*: Man erwärmt eine Lösung von 26.4 g *l* (*cis*- oder *trans*-Form oder Säuregemisch) in 500 ccm 2*n* NaOH auf dem Dampfbad 1 Stde. unter Rühren und Lufteinleiten, säuert die klare rotorange Lösung mit konz. Salzsäure an, saugt nach Erkalten den tiefgelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet. Ausb. 24.9 g (95%). Umkristallisieren aus der 12fachen Menge Eisessig ergibt gelbe Nadeln, die beim Trocknen bei 110° unter Abgabe von Kristallwassersäure zerfallen und dann bei 261–262° schmelzen.

$C_{17}H_{12}O_3$  (262.3) Ber. C 77.85 H 3.84 Gef. C 77.98 H 4.05

Im IR-Spektrum liegt die C–O-Bande mit 1685/cm im Erwartungsbereich. Die phenolische OH-Bande liegt mit 3220/cm ähnlich wie die des 3-Hydroxy-fluoranthrens (X) mit 3280/cm. Die OH-Bande der Carboxylgruppe liegt bei 2630/cm.

Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom ergibt Fluoranthren (Schmp. und Misch-Schmp.).

Versuche zur Decarboxylierung: a) 2.6 g VIII mit 1.5 g Naturkupfer C in 30 ccm Chinolin 1 Stde. gekocht, b) 2.6 g Säure mit 100 g 100-proz. Phosphorsäure 30 Min. bei 275° ergaben kein 3-Hydroxy-fluoranthren.

*O-Acetylverbindung*: Man erhitzt 2.6 g Säure mit 20 ccm *Acetanhydrid* und 2.6 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, destilliert  $\frac{2}{3}$  des Lösungsmittels i. Vak. ab, zersetzt mit Wasser, zerkleinert, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 3 g. Gelbe Nadelchen, Schmp. 236° (aus Eisessig, Aktivkohle).

$C_{19}H_{12}O_4$  (304.3) Ber. C 75.00 H 3.97 Gef. C 74.82 H 3.88

*Methylester*: Der wie üblich (Methanol,  $H_2SO_4$ ) erhaltene Ester kristallisiert aus der 45fachen Menge Methanol in millimeterlangen flachen gelben Prismen. Schmp. 235–236°.

$C_{18}H_{12}O_3$  (276.3) Ber. C 78.23 H 4.38 Gef. C 78.12 H 4.69

Die C–O-Bande des IR-Spektrums liegt bei 1720/cm.

*Äthylester*: Darstellung wie üblich. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 213–214°.

$C_{19}H_{14}O_3$  (290.3) Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 78.53 H 4.67

*Amid*: Man leitet in eine Suspension von 2.6 g des oben beschriebenen *Amids der Säure I* in 50 ccm Äthanol, 150 ccm Wasser und 50 ccm 2*n* NaOH unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad 5 Stdn. Luft ein. Man filtriert von geringen Verunreinigungen, säuert mit verd. Schwefelsäure an, saugt ab, wäscht säurefrei und kristallisiert die lufttrockne Substanz (2 g) aus 10 ccm Eisessig, dann zweimal aus 50 ccm 50-proz. Äthanol um. Feine blaßgelbe wollige Nadelchen. Schmp. 273° im vorgeheizten Block. Das Säureamid löst sich schon bei gelindem Erwärmen in *n*  $Na_2CO_3$ , die Lösung kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin.

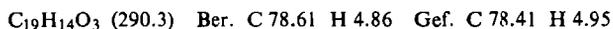
$C_{17}H_{11}NO_2$  (261.1) Ber. C 78.13 H 4.25 N 5.36 Gef. C 78.35 H 4.38 N 5.19

*Anilid*: Darstellung analog der des Amids aus 17 g des oben beschriebenen *Anilids der Oxosäure I*, 1700 ccm 50-proz. Äthanol, 170 ccm 2*n* NaOH durch 7 stdg. Einleiten von Luft. Man verdünnt die klare orangefarbene Lösung mit 500 ccm Wasser und fällt das Anilid mit 150 ccm Eisessig. Ausb. 19 g (56%). Nach dreimaliger Kristallisation aus der 50fachen Menge Eisessig bildet das Anilid hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 260°.



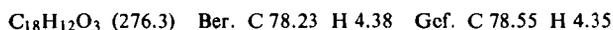
Weitere Arylide wurden an anderer Stelle beschrieben <sup>2)</sup>.

*3-Methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(1)-methylester*: Man tropft in die Lösung von 13.1 g *Säure VIII* (50 mMol) in 200 ccm 2*n* NaOH unter kräftigem Rühren 25 g *Dimethylsulfat* (200 mMol) ein, saugt kalt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 9.3 g (64%). Zweimaliges Umkristallisieren aus der 20fachen Menge Eisessig ergibt seidenglänzende tiefgelbe Schüppchen, Schmp. 157—158°.



Die C=O-Bande des IR-Spektrums liegt mit 1720/cm im Erwartungsbereich.

*3-Methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(1)*: Man kocht 2.9 g des vorherbeschriebenen Methyl-esters mit 50 ccm Methanol und 100 ccm 2*n* NaOH 12 Stdn. am Rückflußkühler, filtriert von geringer Trübung, säuert mit konz. Salzsäure an, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Man löst durch längeres Kochen in 600 ccm Eisessig, filtriert und engt auf 200 ccm ein. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Drusen ab, die abgesaugt und bei 120° getrocknet werden. Ausb. 2.5 g (90%). Nach nochmaligem Lösen in 500 ccm Eisessig und Einengen auf 150 ccm erhält man 1.9 g leuchtend gelbe Nadelchen, Schmp. 301—303°.



Die C=O-Bande liegt mit 1695/cm im erwarteten Bereich.

*3-Methoxy-fluoranthen*: Man erhitzt 1 g der vorherbeschriebenen Säure mit 0.5 g Naturkupfer C in 10 ccm Chinolin 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden, verdünnt nach Erkalten mit 50 ccm Äther, filtriert und wäscht mit Äther nach. Das mit 100 ccm Äther verdünnte Filtrat wird je dreimal mit 2*n* HCl und 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeschüttelt, filtriert und mit Calciumchlorid getrocknet. Man verdunstet den Äther und kristallisiert den Rückstand aus 60 ccm Äthanol (Aktivkohle) um. Man erhält 0.65 g (77.5%) *3-Methoxy-fluoranthen* in glänzenden blaßgelben Schüppchen. Schmp. 157° (Lit.<sup>8)</sup>: 156°).

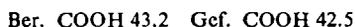
Die UV-Absorptionskurve stimmt mit der in der Literatur angegebenen überein (Abbild. s. Dissertat. H. TRÖSTER).

#### *Lichtreaktion der 3-Hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(1) (VIII)*

*1-Carboxy-fluoren-malonsäure-(9) (XVIII)*: Man löst 0.75 g Säure VIII in 400 ccm *n* NaOH und bestrahlt mit einer handelsüblichen 200-Watt-Wolframlampe. Nach 19 Tagen wird die trübe weingelbe Lösung filtriert und das fast farblose Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach einwöchigem Aufbewahren saugt man von den auskristallisierten gelblichen Prismen ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumexsikkator. Bei langsamem Erhitzen schmilzt XVIII bei 231—234° ohne vorherige Zersetzung. Erhitzt man rasch, zersetzt es sich bei etwa 220° unter heftiger Gasentwicklung. Blaßgelbe Kriställchen (aus verd. Essigsäure).



Alkalimetrische Titration der 3 Carboxylgruppen, auf wasserfreie Substanz bezogen:



Das IR-Spektrum zeigt im C=O-Bereich eine breite Bande von 1670/cm bis 1720/cm. Eine scharfe Doppelbande mittlerer Intensität bei 3550/cm und 3400/cm kann dem Kristallwasser zugeordnet werden.

Aus den Mutterlaugen konnten geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(1) isoliert werden.

*Oxydation zu Fluorenon-carbonsäure-(1)*: Man löst 0.5 g XVIII in 10 ccm Eisessig und läßt die Lösung von 1.5 g Chromtrioxyd in 5 ccm 50-proz. Essigsäure zutropfen, kocht 12 Stdn., gießt in stark verd. Schwefelsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet. Schmp. und Misch.-Schmp. mit Fluorenon-carbonsäure-(1) 194–195° (aus vcrd. Essigsäure).

*1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XIX)*

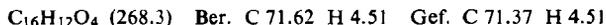
a) aus *1-Carboxy-fluoren-malonsäure-(9) (XVIII)*: Man erhitzt 0.5 g Säure XVIII etwa 10 Min. bis zur beendeten Kohlendioxydentwicklung auf 220–230° und erhält durch Umkristallisieren der Schmelze aus verd. Essigsäure (Aktivkohle) 0.3 g farblose Nadelchen vom Schmp. 232–234°, die mit anderweitig dargestellter Säure keine Depression zeigen.

b) aus *3-Hydroxy-fluoranthen (X)*: Man belichtet 1 g X, gelöst in 800 ccm *n* NaOH, wie oben beschrieben, 14 Tage. Die dann blaßgelbe, mit diazotiertem *p*-Nitranilin nicht mehr kuppelnde Lösung wird von wenigen braunen Flocken filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Man saugt die voluminöse, fast farblose Fällung ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet. Ausb. 1.0 g (81.7%). Die schon weitgehend reine Substanz gibt, aus der 150fachen Menge 50-proz. Essigsäure umkristallisiert, farblose verfilzte Nadelchen, Schmp. 231–232°.



Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der C=O-Schwingungen eine kräftige Bande mit einem Maximum bei 1689/cm und einer Schulter bei 1708/cm. Die 1689-Bande ist der aromatisch gebundenen, die 1708-Bande der aliphatisch gebundenen Carboxylgruppe zuzuordnen.

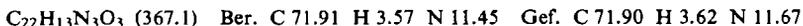
c) aus *3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-glyoxylsäure-(2)-methylester (V)*: Die Lösung von 0.5 g V in 10 ccm Eisessig wird mit 8 ccm 40-proz. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zu und erwärmt vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicklung. Nach mehrtägigem Stehenlassen scheiden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet werden. Ausb. 0.15 g. Nach Kristallisation aus 50-proz. Essigsäure erhält man bei 230–232° schmelzende Nadelchen, die mit der unter b) hergestellten Substanz keine Depression zeigen.



*Azofarbstoffe*

*2-[4-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthen (XV)*

a) aus *3-Hydroxy-fluoranthen (X)*: Man löst 0.44 g (2 mMol) X und 2 g wasserfreies Natriumacetat in 40 ccm 0.5 *n* NaOH und tropft unter Eiskühlung und Rühren die filtrierte Lösung von 1.6 g *Echtrotsalz GG* (= 1.8 mMol *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz) in 40 ccm 0.25 *n* Essigsäure zu. Man saugt den Farbstoff ab, wäscht mit heißem Wasser, dann mit kaltem Äthanol und trocknet bei 110°. Ausb. 0.5 g. Nach Kristallisation aus der 400fachen Menge Xylol erhält man mikroskop. kleine, verfilzte bordorote Nadelchen, Schmp. 302–303° (Zers.).



b) aus *3-Hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(2) (XIII)*: Man löst 0.1 g XIII warm in 10 ccm 2 *n* NaOH und 50 ccm Wasser, neutralisiert mit 2 *n* Essigsäure und kuppelt wie oben mit *Echtrotsalz GG*. Man rührt 2 Stdn. nach, erwärmt 1 Stde. auf 60°, saugt ab und verfäht wie oben. Ausb. 0.12 g. Nach Kristallisation aus Xylol Schmp. und Misch.-Schmp. 302–303°.

Die IR-Spektren der nach beiden Verfahren erhaltenen Farbstoffe stimmen völlig überein.

2-[4-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (IX): Man löst 1.3 g VIII (5 mMol) in 10 ccm 2*n* NaOH und 30 ccm Wasser, filtriert und neutralisiert unter Rühren mit 2*n* Essigsäure. Man kuppelt unter Zugabe von Eis und unter gutem Rühren mit der filtrierten Lösung von 5 mMol *Echtrotsalz GG* in 50 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig, rührt noch 6 Stdn., saugt den Farbstoff ab, wäscht mit Wasser, dann mit 50-proz. Äthanol und trocknet bei 100°. Ausb. 1.7 g. Man kristallisiert aus 5l Äthanol, dann aus der 130-fachen Menge Glykol-monomethyläther um. Dunkelrote Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz, die unter vorherigem Dunkelwerden bei 350–355° (Zers.) schmelzen.

$C_{23}H_{13}N_3O_5$  (411.1) Ber. C 67.15 H 3.19 N 10.22 Gef. C 67.34 H 3.28 N 10.14

Im IR-Spektrum zeigt sich die Carboxylgruppe in einer C=O-Bande bei 700/cm.

2-[4-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1)-äthylester: Man trägt in eine eingekühlte Lösung von 1.45 g 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1)-äthylester (5 mMol) in 20 ccm Pyridin unter Rühren langsam 5 mMol *Echtrotsalz GG* ein, rührt noch 6 Stdn. bei Raumtemperatur nach, gießt in 300 ccm Wasser und saugt ab. Nach Waschen mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure und Äthanol wird der Farbstoff aus 600 ccm Eisessig umkristallisiert. Man wiederholt die Kristallisation und erhält dunkelrote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 265–270°.

$C_{25}H_{18}N_3O_5$  (440.4) Ber. C 68.18 H 4.12 N 9.54 Gef. C 68.09 H 3.97 N 9.62

2-[2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1)-anilid: Man diazotiert wie üblich 40 mMol 2-Nitro-4-methyl-anilin und läßt die filtrierte Diazoniumsalzlösung unter Rühren in eine Lösung von 14.2 g 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1)-anilid (42 mMol) und 3.3 g Natriumacetat (40 mMol) in 40 ccm 2*n* NaOH (80 mMol) und 100 ccm Aceton bei unter 20° eintropfen. Nach beendeter Kupplung wird 30 Min. bei 60–70° nachgerührt. Man saugt kalt ab, wäscht mit Wasser und 50-proz. Äthanol und trocknet bei 60°. Ausb. 19.8 g. Man kristallisiert dreimal aus Xylol um. Mikroskopisch kleine dunkelrote Nadelchen, Schmp. 291–293° (Zers.).

$C_{30}H_{20}N_4O_4$  (500.5) Ber. C 71.99 H 4.03 N 11.29 Gef. C 72.24 H 4.33 N 11.24

#### B. 4,9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XI)

2,7-Dichlor-fluoren: Man leitet in eine Lösung von 49.8 g Fluoren (0.3 Mol) in 200 ccm Propylenoxyd<sup>19)</sup> unter Eiskühlung und Rühren im Verlauf von 2 Stdn. 47 g Chlor (0.66 Mol) ein, verdunstet das Lösungsmittel auf dem Wasserbad, saugt den abgeschiedenen Kristallbrei scharf ab und kristallisiert aus 750 ccm Äthanol (Aktivkohle) um. Ausb. 28.5 g 2,7-Dichlor-fluoren, Schmp. 125–126°. Aus den Kristallisationslaugen lassen sich weitere Anteile gewinnen. Gesamtausb. 36.1 g (51.2%). Die Ausbeuten sind wesentlich besser als bei Chlorierung in Chloroform<sup>10)</sup>.

2,7-Dichlor-fluoren-bernsteinsäure-(9): Man verfährt wie bei der Darstellung der Fluoren-bernsteinsäure-(9) angegeben und erhält aus 235 g 2,7-Dichlor-fluoren (1 Mol) und 98 g Maleinsäure-anhydrid (1 Mol) nach 45stdg. Erhitzen, von 210° auf 230° steigend, neben der halben Einsatzmenge 2,7-Dichlor-fluoren 80–100 g (23–29%) Rohsäure vom Schmp. 212–216°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 75-proz. Essigsäure erhält man feine farblose Stäbchen vom Schmp. 223°.

$C_{17}H_{12}Cl_2O_4$  (351.0) Ber. C 58.12 H 3.45 Cl 20.20 Gef. C 58.24 H 3.72 Cl 19.98

<sup>19)</sup> Herrn Prof. Dr. W. FRANKE, Chemische Werke Hüls, sind wir für den Vorschlag, Propylenoxyd anstelle des von S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN und R. C. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4327 [1958], für die Darstellung von 2-Brom-fluoren als Lösungsmittel beschriebenen 1,2-Propylenglykol-carbonates zu verwenden und für die Überlassung größerer Mengen Propylenoxyd zu besonderem Dank verpflichtet.

*Dimethylester:* Der wie üblich (Methanol,  $H_2SO_4$ ) erhaltene Ester kristallisiert aus der 70fachen Menge Methanol in zentimeterlangen farblosen Nadeln vom Schmp. 149–149.5°.

$C_{19}H_{16}Cl_2O_4$  (379.0) Ber. C 60.15 H 4.26 Cl 18.71 Gef. C 60.54 H 4.50 Cl 18.91

*Anhydrid:* Man kocht die Rohsäure 2 Stdn. mit der 4fachen Menge *Acetanhydrid*, destilliert  $\frac{3}{4}$  der Flüssigkeit ab, läßt mehrere Tage stehen, saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet. Man erhält 90% Rohanhydrid, Schmp. 204–206°. Nach Kristallisation aus Benzol derbe farblose Rhomboeder, Schmp. 206–207°.

$C_{17}H_{10}Cl_2O_3$  (333.0) Ber. C 61.26 H 3.03 Cl 21.30 Gef. C 61.21 H 3.24 Cl 21.44

*4,9-Dichlor-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-carbonsäure-(1) (II):* Man trägt 83 g Rohanhydrid (0.25 Mol) im Verlauf von 25 Min. in kleinen Anteilen (Schäumen!) unter Rühren in die Schmelze von 200 g Aluminiumchlorid (1.5 Mol) und 88 g Natriumchlorid (1.5 Mol) bei 140–150° (Badtemperatur) ein, rührt 10 Min. nach, zersetzt die erkaltete rote Schmelze mit Wasser und verd. Salzsäure, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. 82 g Säuregemisch (98.8%).

#### *Trennung der diastereomeren Säuren*

*cis-Säure:* Man läßt die Lösung von 82 g Rohsäure in 700 ccm Eisessig langsam kristallisieren. Man erhält 42 g einer zum größten Teil aus den derben Kristallen der *cis*-Säure bestehenden Substanz, neben der sich nur geringe Anteile der *trans*-Säure in dunkleren Wärschen abscheiden. Schmp. 228–245°. Nach Kristallisation aus 820 ccm Eisessig (Aktivkohle) erhält man 35 g Säure vom Schmp. 230–234°, die nach nochmaliger Kristallisation aus der 25fachen Menge Eisessig bei 232–233° schmilzt. Bei langsamem Erhitzen beobachtet man infolge Umwandlung in die *trans*-Form, daß die letzten Anteile erst bei 248° schmelzen. Die *cis*-Säure bildet, ähnlich der chlorfreien *cis*-Säure, derbe schwach gelbliche Rhomboeder.

$C_{17}H_{10}Cl_2O_3$  (333.0) Ber. C 61.26 H 3.03 Cl 21.30 Gef. C 61.16 H 3.21 Cl 21.58

*Methylester:* Man löst 3.3 g *cis*-Säure (10 mMol) siedend in 175 ccm *Methanol*, tropft innerhalb 30 Min. 17.5 ccm konz. Schwefelsäure ein und erhitzt 75 Min. am Rückflußkühler zum Sieden. Nach Abdestillieren von 75 ccm *Methanol* kristallisiert der Ester in der Kälte in farblosen Stäbchen aus. 2.9 g. Schmp. 182°. Misch-Schmp. mit *trans*-Oxosäure-methylester 146–158°.

$C_{18}H_{12}Cl_2O_3$  (347.0) Ber. C 62.24 H 3.49 Cl 20.44 Gef. C 62.67 H 3.92 Cl 20.35

Beim Umkristallisieren aus *Methanol* lagert sich der *cis*-Ester in den stabilen *trans*-Säure-methylester vom Schmp. 170–172° um. Kocht man 0.5 g des so umgelagerten Esters 6 Stdn. mit 20 ccm 50-proz. Schwefelsäure, so erhält man 0.45 g *trans*-Säure vom Schmp. 252–253° und ohne Erniedrigung des Misch-Schmelzpunktes.

*trans-Säure:* Man kocht die erste Eisessig-Kristallisationslauge (700 ccm) der *cis*-Säure mit 700 ccm Wasser (Aktivkohle) auf und gewinnt 33 g einer bei 210–230° schmelzenden Säure. Daraus erhält man durch wiederholte Kristallisation aus der 25fachen Menge Eisessig, zuletzt aus der 100fachen Menge Chlorbenzol, farblose verfilzte Nadelchen der *trans*-Säure vom Schmp. 252–253°.

$C_{17}H_{10}Cl_2O_3$  (333.0) Ber. C 61.26 H 3.03 Cl 21.30 Gef. C 61.24 H 3.24 Cl 20.90

*Methylester:* Der wie üblich (*Methanol*, Schwefelsäure) dargestellte Ester kristallisiert aus *Methanol* in feinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 172.5–173°.

$C_{18}H_{12}Cl_2O_3$  (347.0) Ber. C 62.24 H 3.49 Cl 20.44 Gef. C 62.21 H 3.41 Cl 20.53

*4,9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(1) (XI):* Man verfährt wie bei der Darstellung von VIII mit 2stdg. Lufteinleiten. Man fällt die alkalische tieforange Lösung mit Eis-

essig, saugt ab, trocknet und kristallisiert aus der 140fachen Menge Eisessig um. Man erhält winzige, wollig verfilzte, kanariengelbe Nadelchen, Schmp. 293–294° (Zers.).

$C_{17}H_8Cl_2O_3$  (331.0) Ber. C 61.64 H 2.44 Cl 21.43 Gef. C 61.42 H 2.46 Cl 21.25

Die Säure löst sich in verd. Natriumcarbonatlösung mit goldgelber Farbe und mit schwacher grüner Fluoreszenz. Diese Lösung kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin intensiv bläulichrot.

*Äthylester*: Der wie üblich erhaltene Ester kristallisiert aus Äthanol in langen tiefgelben Nadeln. Schmp. 188–189°.

$C_{19}H_{12}Cl_2O_3$  (359.0) Ber. C 63.51 H 3.37 Cl 19.75 Gef. C 63.55 H 3.56 Cl 19.52

*2,7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(1)*: Man tropft in die siedende Lösung von 3.3 g *cis*- oder *trans-Oxo-Säure II* in 200 ccm Eisessig innerhalb von 45 Min. eine Lösung von 15 g Natriumdichromat in 150 ccm Wasser und 15 ccm konz. Schwefelsäure ein. Nach 5stdg. Sieden gießt man in 1 l Wasser, saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in verd. Natriumcarbonatlösung, filtriert, fällt mit Salzsäure, saugt ab und trocknet. Ausb. 1.6 g, Schmp. 249–250°. Nach Kristallisation aus der 200fachen Menge 50-proz. Essigsäure orangegelbe Nadelchen, die beim Trocknen bei 110° zerfallen. Schmp. 256–258°.

$C_{14}H_6Cl_2O_3$  (293.0) Ber. C 57.34 H 2.06 Cl 24.21 Gef. C 57.34 H 2.30 Cl 24.63

### C. 9-Brom-3-hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(1) (XII)

*2-Brom-fluoren*: Einer Lösung von 166 g *Fluoren* (1 Mol) in 1500 ccm Propylenoxyd<sup>19)</sup> werden bei Raumtemperatur unter Rühren im Verlauf von 3 Stdn. 60 ccm *Brom* (1.1 Mol) zuge tropft. Man rührt 4 Stdn. nach, destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und kristallisiert den abgesaugten Kristallbrei aus 2 l Äthanol um. Man erhält farblose Blättchen vom Schmp. 85–88°. Durch mehrfache Kristallisation aus Äthanol gewinnt man 88 g (27.1%) reines *2-Brom-fluoren*, Schmp. 112–113°. Eine zweite Fraktion, 38.6 g = 11.9% vom Schmp. 109–110° ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

*2-Brom-fluoren-bernsteinsäure-(9)*: Man verfährt wie bei der Darstellung der 2,7-Dichlor-fluoren-bernsteinsäure-(9) und erhitzt 32 Stdn. auf 200°. Nach Kristallisation der filtertrocknen Rohsäure aus der 45fachen Menge 40-proz. Essigsäure (Aktivkohle) erhält man 12% farblose Säure vom Schmp. 197–202°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Essigsäure schmilzt die Säure bei 218° (Lit.<sup>11)</sup>: 217–218°). Aus den Mutterlaugen lassen sich weitere Anteile der Säure, aus dem Filtrerrückstand etwa 65% des eingesetzten 2-Brom-fluorens durch Auskochen mit Äthanol gewinnen.

*Anhydrid*: Man verfährt wie bei dem entsprechenden Dichlorderivat und erhält das Anhydrid mit dem Schmp. 150–152°.

*9-Brom-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(1) (III)*: Man verfährt wie bei der bromfreien Säure I und erhält aus 9.7 g *Säureanhydrid*, 13.2 g Aluminiumchlorid und 5 g Natriumchlorid 9.2 g *Oxosäure* als rötlichbraunes Pulver vom Schmp. 210–230°.

*cis-Säure*: Aus der Lösung von 9.2 g Rohsäure in 15 ccm siedendem Eisessig kristallisieren beim Anreiben nur 1.1 g eines feinkristallinen Niederschlags vom Schmp. 238–245°. Daraus läßt sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus der 10fachen Menge Eisessig die *cis-Oxo-säure III* in farblosen Nadelchen vom Schmp. 243–245° (Lit.<sup>11)</sup>: 241–242°) gewinnen. Aus den mit dem gleichen Volumen Wasser gefällten Mutterlaugen lassen sich nach Behandlung mit Aktivkohle noch 0.3 g schwach bräunliche Säure vom Schmp. 240–243° erhalten. Die letzten mit Wasser ausgefällten Anteile bilden nach Kristallisation aus 50-proz. Essigsäure ein schwach bräunliches Pulver vom Schmp. 231–239°. Aus dem verharzten Rest ließ sich kein kristallines Produkt mehr isolieren. Gesamtausbeute 2.5 g (25.8%) (Lit.<sup>11)</sup>: 24%).

*trans-Säure*: Man löst 0.3 g *cis*-Säure unter Stickstoff in 100 ccm *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und erwärmt 30 Min. auf dem Wasserbad. Hierbei geht das zunächst ausfallende Natriumsalz in Lösung. Man gießt die klare hellgelbe Lösung in 50 ccm 25-proz. Salzsäure, saugt ab und kristallisiert zweimal aus 50-proz. Essigsäure um. Man erhält die *trans-Oxosäure III* in farblosen Nadelchen vom Schmp. 233° (Lit.<sup>11</sup>); 230–231°. Misch-Schmp. mit *cis*-Säure 218–225°.

*9-Brom-3-hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(1) (XII)*: Man rührt unter Luftenleiten 1.8 g *cis-Oxosäure III* in 300 ccm *n* NaOH 90 Min. auf dem Dampfbad. Die orange Lösung wird kalt mit konz. Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Ausb. 1.8 g Rohsäure. Man kristallisiert aus der 35fachen Menge Eisessig um und erhält winzige verfilzte gelbe Nadelchen, Schmp. 288–289° im vorgeheizten Bad (Lit.<sup>11</sup>); 305°).

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub> (341.2) Ber. C 59.85 H 2.66 Br 23.42 Gef. C 60.14 H 2.97 Br 23.24

Mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelt die Säure zu einem bordoroten Farbstoff.

*Methylester*: Der wie üblich (Methanol, Schwefelsäure) erhaltene Ester kristallisiert aus der 200fachen Menge Methanol in gelben Nadelchen vom Schmp. 265°.

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>3</sub> (355.2) Ber. C 60.87 H 3.12 Br 22.49 Gef. C 60.89 H 3.39 Br 22.14

Der Ester löst sich in kalter *n* NaOH, die Lösung kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin intensiv scharlachrot.

*9-Brom-3-methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(1)-methylester*: Man tropft 10 ccm *Dimethylsulfat* bei Raumtemperatur zu einer kräftig gerührten Lösung von 0.5 g *XII* in 50 ccm 2*n* NaOH, rührt 2 Stdn. nach und saugt ab. Ausb. 0.5 g, Schmp. 167–169°. Nach zweimaliger Kristallisation aus der 50fachen Menge Eisessig erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 170–171°.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>3</sub> (369.2) Ber. C 61.81 H 3.55 Br 21.65 Gef. C 61.68 H 3.62 Br 21.32

Im IR-Spektrum beobachtet man eine schmale kräftige C=O-Bande bei 1725/cm (Lit.<sup>11</sup>); 1714/cm). Sie entspricht der Estercarbonylbande, die in den Methylestern der 3-Methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(1) und 3-Methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(10) bei 1720/cm liegt.

*9-Brom-3-methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(1)*: Man verseift 160 mg des vorbeschriebenen Esters durch 2stdg. Sieden unter Rückfluß mit 10 ccm Eisessig, 2 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird kalt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Grünstichig gelbe Plättchen. Schmp. 274–275°.

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>3</sub> (355.2) Ber. C 60.87 H 3.12 Br 22.49 Gef. C 61.09 H 3.27 Br 22.28

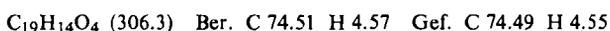
Die C=O-Bande des IR-Spektrums liegt mit 1685/cm im erwarteten Bereich.

*7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1)*: Man erhitzt 0.5 g *cis-Oxosäure III* mit einer Lösung von 3 g Natriumdichromat in 30 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. zum Sieden, gießt in 300 ccm Wasser, saugt ab und kristallisiert aus 35 ccm 70-proz. Essigsäure um. Kleine orangerote Nadeln, Schmp. 230–232° (Lit.<sup>12</sup>); 228–230°).

### D. 3-Hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(2) (XIII)

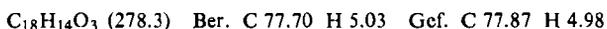
*3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-glyoxylsäure-(2)-methylester (V)*: Man löst 0.92 g Natrium in 10 ccm absol. Methanol, zieht das überschüss. Methanol auf dem Wasserbad i. Vak. ab, pulverisiert das zurückbleibende Natriummethylat und kocht es mit 4.72 g *Oxal-säure-dimethylester* und 20 ccm absol. Benzol, bis nach etwa 10 Min. der größte Teil des Methylats gelöst ist. Man gibt zu der gut gekühlten Lösung unter Stickstoff 4.4 g *3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (IV)*<sup>13</sup> und 30 ccm absol. Benzol und rührt 5 Stdn. unter Stickstoff. Dann wird mit 240 ccm Wasser und etwas Eis hydrolysiert und 2-proz. Natronlauge vorsichtig zugesetzt, bis zwei trennbare Schichten entstehen. Man trennt die alkalische Schicht

ab, schüttelt die Benzolschicht nochmals mit 50 ccm 2-proz. Natronlauge aus, vereinigt die alkalischen Lösungen, versetzt mit Aktivkohle, filtriert und säuert mit verd. Salzsäure an. Der zunächst halbfeste Niederschlag hat sich nach 2 täg. Aufbewahren im Kühlschrank verfestigt. Man saugt den gelbbraunen Kristallkuchen ab, zerkleinert und trocknet im Exsikkator. Ausb. 5.57 g (91 %); Schmp. 113–115° (Zers.); aus 40 ccm Aceton/Methanol (1 : 1) erhält man 4.28 g gelbe verfilzte Nadeln. Schmp. 124–126° (Zers.).



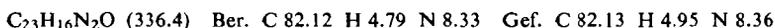
Das IR-Spektrum zeigt eine scharf ausgeprägte C—O-Bande bei 1730/cm, die der Ester-carbonylgruppe zuzuordnen ist. Die bei etwa 1680/cm zu erwartende Ketoncarbonylbande fehlt. Dafür erscheint eine in den vergleichbaren Verbindungen IV und VII nicht vorhandene Bande mittlerer Intensität bei 1627/cm, die der  $\beta$ -Diketonstruktur mit ihren beiden Möglichkeiten zur Enolisierung und der starken Chelation entspricht. Bei dem vergleichbaren 2-Acetyl-naphthol-(1) hat J. M. HUNSBARGER<sup>20)</sup> so eine bei 1625/cm beobachtete Bande gedeutet.

*3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(2)-methylester (VI)*: Man erhitzt 10 g V auf dem Sandbad oberhalb des Schmelzpunktes bis zur beginnenden Kohlenoxydabspaltung, gibt 5 g Glaspulver zu und erhitzt innerhalb einer Stde. auf 180–190°. Den halbfesten rotbraunen Rückstand löst man kalt in 150 ccm Aceton, dekantiert vom Glaspulver ab, engt auf 50 ccm ein, setzt 50 ccm Methanol zu, kocht mit Aktivkohle auf und filtriert. Aus der hellen gelbgrünen Lösung scheiden sich im Kühlschrank 6 g, durch Einengen weitere 1.4 g fast reiner Ester vom Schmp. 134–136° ab. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Aceton (1 : 1) erhält man hellgelbgrüne Prismen vom Schmp. 135–137.5°.

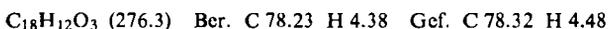


Im IR-Spektrum gibt sich die starke Chelatisierung des Esters durch die Abwesenheit der bei etwa 1680/cm zu erwartenden C—O-Keton- und der bei etwa 1720/cm zu erwartenden C=O-Esterbande zu erkennen. Man findet nur eine starke C—O-Bande bei 1640/cm. Eine Bande mittlerer Intensität bei 1613/cm kann der durch die Enolisierung hervorgerufenen C=C-Bindung zugeordnet werden. Entsprechend deuten S. LÄUFER<sup>15)</sup> bei 1-Oxo-tetralin-carbonsäure-(2)-äthylester gefundene Werte von 1640/cm und 1613/cm und S. BALDWIN<sup>18)</sup> bei 4-Oxo-spiro-[cyclohexan-1 9'-fluoren]-carbonsäure-(3)-äthylester gefundene Werte von 1658/cm und 1618/cm.

*1'-Phenyl-5'-oxo-pyrazolino-[3'.4':3.2]-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren (XXI)*: 1.4 g *Oxoester VI* werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 0.5 g *Phenylhydrazin* 2 Stdn. rückfließend gekocht. Man gießt in 200 ccm Eiswasser, saugt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn bei 110°. 1.2 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus der 120fachen Menge Äthanol gewinnt man fast farblose Nadeln vom Schmp. 290° (Zers.).



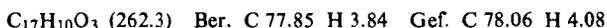
*3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(2)-methylester (XIV)*: Man löst 6 g *Oxoester VI* in 400 ccm Äthanol, tropft innerhalb 15 Min. auf dem Dampfbad unter Rühren und Luftteinleiten 88 ccm einer Mischung von 2n NaOH/Äthanol (1 : 1) zu, rührt die nunmehr dunkelrotbraune Lösung 10 Min. unter Luftteinleiten, setzt 200 ccm Wasser zu und säuert heiß mit Eisessig an. Den ausgefallenen orangegelben Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100°. Ausb. 3.8 g (63.3 %); Schmp. 115–125°. Zweimaliges Umkristallisieren aus der 120fachen Menge Methanol (Aktivkohle) gibt 1.4 g hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 146–148°.



<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 5626 [1950].

Im IR-Spektrum ist eine kräftige schmale Bande bei 1650/cm mit einer Schulter bei 1633/cm erkennbar, die der infolge Chelation langwellig verschobenen C=O-Bande entspricht. Auch hier fehlt, wie in der entsprechenden Carbonsäure (XIII) die bei etwa 3250/cm zu erwartende OH-Bande.

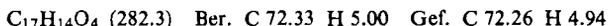
*3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(2) (XIII)*: Man tropft zu einer Lösung von 1 g XIV in 60 ccm Eisessig innerhalb 1 Stde. 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure, kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, gießt in 200 ccm Eiswasser, saugt ab, wäscht mit Wasser säurefrei und kristallisiert den Rückstand aus 75 ccm 80-proz. Essigsäure um. Man erhält 0.5 g mikroskopisch kleine blaßgelbe Kristalle, die sich ab 205° zersetzen und bei 230° schmelzen.



Im IR-Spektrum ist die in der 1-Carbonsäure (VIII) bei 1685/cm, in der 10-Carbonsäure (XVI) bei 1690/cm auftretende C=O-Bande infolge Chelation nach 1670/cm verschoben. Dazu tritt eine Bande mittlerer Intensität bei 1633/cm auf. Die im 3-Hydroxy-fluoranthren (X) bei 3280/cm, in seiner 1-Carbonsäure (VIII) bei 3220/cm auftretende starke OH-Bande ist nicht mehr vorhanden. Sie ist wahrscheinlich soweit geschwächt, daß sie von der starken CH-Absorption bei 3020/cm überlagert wird.

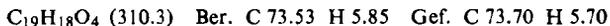
### E. 3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(10) (XVI)

*1-Carboxy-fluoren-propionsäure-(9) (XX)*: 10 g Ester VI werden mit 150 ccm Methanol und 200 ccm 10*n* KOH unter Stickstoff 3.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert die orangegelbe Lösung kalt von wenig Öltröpfchen, versetzt das Filtrat mit Aktivkohle, filtriert, wäscht mit Wasser nach und säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure an. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet bei 110°. Ausb. 8 g (78.8%), Schmp. 233–235°. Kristallisation aus 360 ccm 70-proz. Essigsäure gibt 6.5 g farblose Nadelchen vom Schmp. 236–238° (Zers.).



Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der C=O-Banden eine breite Bande mit einem Maximum bei 1685/cm und einer Schulter bei etwa 1724/cm. Die längerwellige Bande ist der aromatischen, die Schulter der aliphatischen Carboxylgruppe zuzuordnen. Die entsprechenden Banden liegen bei Fluoren-carbonsäure-(1) bei 1695/cm<sup>21)</sup>, bei Fluoren-carbonsäure-(4) bei 1690/cm, bei Fluoren-propionsäure-(9) bei 1715/cm.

*Dimethylester* (mit Methanol/Schwefelsäure). Aus der 5fachen Menge Methanol farblose grobe Kristalle, Schmp. 50–52°.

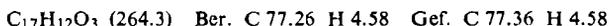


Im IR-Spektrum des Esters sind im Gegensatz zur Säure die C=O-Banden aufgetrennt. Man erkennt die aliphatisch gebundene C=O-Gruppe bei 1725/cm, die aromatisch gebundene bei 1705/cm.

*3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(10) (VII)*: Man kocht 21.15 g (75 mMol) XX mit 90 ccm Thionylchlorid 1 Stde. unter Rückfluß, zieht das Thionylchlorid i. Wasserstrahlvak. ab, löst das dunkle ölige Säurechlorid in 42 ccm Nitrobenzol und tropft die Lösung innerhalb 1 Stde. unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser zu einer Lösung von 42 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 225 ccm Nitrobenzol. Die Innentemperatur wird stets unter +6° gehalten. Nach 2täg. Aufbewahren im Kühlschrank wird die dunkelbraunrote Lösung auf 60 ccm konz. Salzsäure und 800 g Eis gegossen, die wäßr. Schicht abgetrennt, die Nitrobenzollösung nochmals mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Der

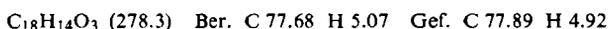
<sup>21)</sup> R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. 94, 749 [1961].

Rückstand, eine feste braune Substanz, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausb. 19.75 g, Schmp. 239–250°. Man löst die Rohsäure in 200 ccm Eisessig und filtriert von braunem Schlamm, den man noch zweimal mit je 75 ccm Eisessig auskocht. Aus dem Eisessig gewinnt man durch Zusatz von 40 ccm Wasser, Aufkochen mit Aktivkohle und Filtration beim Erkalten 13.3 g einer fast farblosen Substanz, aus den Laugen weitere 1.2 g, zusammen 73%. Schmp. 257–260°. Aus der 200fachen Menge 50-proz. Essigsäure kristallisiert die Säure in farblosen Kriställchen vom Schmp. 260–261°.



Im IR-Spektrum liegt die der Ketogruppe zugehörige C=O-Bande bei 1680/cm, entspr. der 1683/cm-Bande der carboxylfreien Verbindung IV, die der Carboxylgruppe zugehörige C=O-Bande bei 1708/cm.

*Methylester* (mit Methanol/Schwefelsäure). Aus der 50fachen Menge Methanol farblose Nadelchen, Schmp. 140–141°.

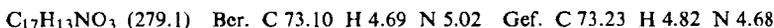


Das IR-Spektrum zeigt zwei scharfe C=O-Banden bei 1680/cm (Ketogruppe) und 1712/cm (Estercarbonyl).

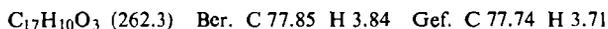
*Äthylester* (mit Äthanol/Schwefelsäure). Aus der 25fachen Menge Äthanol schimmernde schwachgelbliche Blättchen. Schmp. 136–137.5°.



*Oxim*: Entsprechend dem Oxim der Säure I dargestellt. Aus der 500fachen Menge Methanol farblose mikroskopisch kleine Stäbchen, Schmp. 285–290° (Zers.).

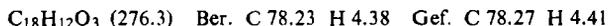


*3-Hydroxy-fluoranthren-carbonsäure-(10) (XVI)*: Man aromatisiert die Lösung der *Oxosäure VII* in *n* NaOH mit Luft (vgl. bei VIII), säuert nach 30 Min. mit konz. Salzsäure an, saugt den gelbgrünen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 110°. Ausb. 94%, Schmp. 252–264°. Man kristallisiert aus der 8fachen Menge 50-proz. Äthanol, dann aus der 70fachen Menge *o*-Dichlorbenzol um. Grünstichgelbe Blättchen, Schmp. 271–272°.



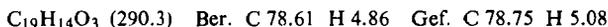
Das IR-Spektrum zeigt eine starke, der Carboxylgruppe zugehörige C=O-Bande bei 1690/cm. Die OH-Gruppe gibt sich durch eine breite Bande mittlerer Intensität bei 3350 bis 3500/cm zu erkennen.

*Methylester* (mit Methanol/Schwefelsäure). Aus der 30fachen Menge 60-proz. Methanol gelbe Kristalle, Schmp. 164°.

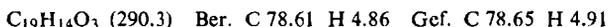


Das IR-Spektrum zeigt eine starke OH-Bande bei 3350/cm und eine starke C=O-Bande bei 1690/cm.

*Äthylester* (mit Äthanol/Schwefelsäure). Aus der 55fachen Menge 50-proz. Äthanol gelbe Nadelchen. Schmp. 163°.



*3-Methoxy-fluoranthren-carbonsäure-(10)-methylester*: Aus XVI und *Dimethylsulfat* in natronalkalischer Lösung, wie oben für den entspr. I-Ester beschrieben. Aus der 50fachen Menge Methanol gelbe Prismen, Schmp. 129–130°.



Das IR-Spektrum zeigt eine schmale kräftige C=O-Bande bei 1720/cm.

*3-Methoxy-fluoranthen-carbonsäure-(10)*: Durch 24stdg. Verseifen des vorgenannten Esters mit 10n NaOH in siedendem Methanol. Das ausfallende Natriumsalz wird abgesaugt, mit 20-proz. Salzsäure 20 Min. gekocht, die Carbonsäure abgesaugt und aus der 20fachen Menge Äthanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Schmp. 292–293°.

$C_{18}H_{12}O_3$  (276.3) Ber. C 78.23 H 4.38 Gef. C 78.04 H 4.38

*2-[4-Nitro-benzolazo]-3-hydroxy-fluoranthen-carbonsäure-(10) (XVII)*: Man verfährt wie bei Farbstoff IX und kristallisiert zweimal aus der 200fachen Menge Eisessig um. Glänzende bordorote Nadeln, die mit 1 Mol. Eisessig kristallisieren. Schmp. 328–329°.

$C_{23}H_{13}N_3O_5 \cdot C_2H_4O_2$  (471.2) Ber. C 63.70 H 3.64 N 8.91 Gef. C 64.03 H 3.52 N 8.93

Bei mehrstündigem Trocknen i. Vak. bei 180° entweicht der Kristalleisessig, die Kristalle verlieren ihren Glanz. Schmp. 328–329°.

$C_{23}H_{13}N_3O_5$  (411.1) Ber. C 67.15 H 3.19 N 10.22 Gef. C 67.36 H 3.22 N 9.94

Das IR-Spektrum zeigt das Vorhandensein der Carboxylgruppe mit einer C=O-Bande mittlerer Intensität bei 1695/cm.

*Fluorenon-dicarbonsäure-(1.8)*

a) aus *3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-carbonsäure-(10) (VII)*: Man läßt in die siedende Lösung von 2.64 g VII (10 mMol) in 180 ccm Eisessig unter Rühren eine Lösung von 15 g Natriumdichromat in 25 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure innerhalb von 45 Min. eintropfen, kocht 4 Stdn., gießt in 700 ccm Wasser, saugt am nächsten Tag ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser chrom- und säurefrei und trocknet bei 110°. Ausb. 1.15 g (43%). Zweimalige Kristallisation aus der 350fachen Menge Eisessig ergibt 0.85 g kleine orange Kriställchen, Schmp. 328–329°.

$C_{15}H_8O_5$  (268.2) Ber. C 67.20 H 3.01 Gef. C 67.24 H 3.15

b) aus *1.1'-[4.4'-Dioxo-1.2.3.4.1'.2'.3'.4'-octahydro-8.8'-binaphthyl]-spiran*: Man verfährt wie oben und erhält aus 5.2 g Spiran in 150 ccm Eisessig, 30 g Natriumdichromat in 30 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser nach 3stdg. Kochen 1.65 g Rohsäure bzw. 1 g reine Säure. Schmp. und Misch-Schmp. wie oben. Das IR-Spektrum zeigt eine breite C=O-Bande mit 2 Maxima bei 1700 und 1643/cm und einer Schulter bei 1730/cm. Eine Diskussion soll demnächst im Zusammenhang mit Befunden erfolgen, die bei weiteren substituierten Fluorenon-carbonsäuren-(1) beobachtet wurden<sup>22)</sup>.

*Dimethylester* (mit Methanol/Schwefelsäure). Aus der 60fachen Menge Methanol zitronengelbe Nadeln, Schmp. 178–179°.

$C_{17}H_{12}O_5$  (296.3) Ber. C 68.92 H 4.08 Gef. C 69.22 H 4.07

Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1720/cm mit einer unbedeutenden Schulter bei 1730/cm. Offenbar überlagern sich die Carbonylbanden in diesem Frequenzbereich.

*Diäthylester* (mit Äthanol/Schwefelsäure). Aus der 60fachen Menge 50-proz. Äthanol zitronengelbe verfilzte Nadelchen, Schmp. 138–139°.

$C_{19}H_{16}O_5$  (324.3) Ber. C 70.36 H 4.97 Gef. C 70.53 H 5.12

*3-Hydroxy-1.2-diaza-fluoranthen-carbonsäure-(10)*: Man läßt 0.5 g *Fluorenon-dicarbonsäure-(1.8)* mit 30 ccm Dioxan und 3 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. unter Rückfluß sieden, saugt kalt ab (0.5 g) und kristallisiert aus der 60fachen Menge Eisessig um. Mikroskop. kleine gelbe Nadelchen, Schmp. 375–376°.

$C_{15}H_8N_2O_3$  (264.3) Ber. C 68.18 H 3.05 N 10.60 Gef. C 68.04 H 3.11 N 10.57

<sup>22)</sup> Vgl. A. SIEGLITZ, *Angew. Chem.* 74, 160 [1962] (Vortragsreferat).