

ADOLF SIEGLITZ

Über 2.3.7-Derivate des Fluorens

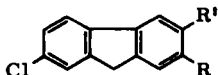
Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe und Kunststoffe
der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 12. Juni 1964)

Eine Reihe von 2.3.7-Tridervaten des Fluorens werden zum Vergleich mit den
entsprechenden 2.4.7-Derivaten dargestellt.

Vor kurzem¹⁾ wurden einige einfache 2.4.7-Derivate des Fluorens beschrieben und
in ihrer Konstitution sichergestellt, die von anderer Seite²⁾ als 2.3.7-Derivate ange-
sprochen worden waren. Da die irrtümliche Auffassung inzwischen in eine weitere
Veröffentlichung³⁾ übernommen wurde, seien als Ergänzung und zur Richtigstellung
noch die entsprechenden authentischen 2.3.7-Derivate beschrieben.

Man wählte als Ausgangsmaterial das in seiner Konstitution gesicherte 7-Chlor-
2-acetamino-fluoren (I)⁴⁾.



I: R = NH-CO-CH₃; R' = H

II: R = NH-CO-CH₃; R' = Cl

III: R = NH₂; R' = Cl

IV: R = H; R' = Cl

V: R, R' = Cl

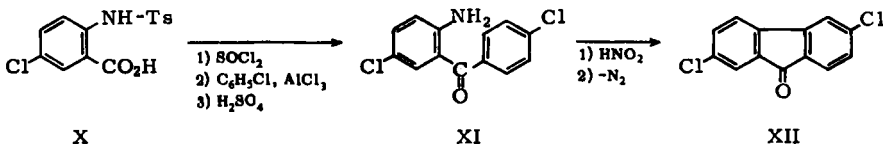
VI: R = NH-CO-CH₃; R' = NO₂

VII: R = NH₂; R' = NO₂

VIII: R = Cl; R' = NO₂

IX: R = Cl; R' = NH₂

In dem daraus durch Chlorieren in Eisessig entstehenden Monochlorderivat sollte
3.7-Dichlor-2-acetamino-fluoren (II) vorliegen. Es wurde zum entsprechenden Amin
(III) verseift, das nach Desaminieren 2.6-Dichlor-fluoren (IV) ergeben mußte. Der
Beweis für die Konstitution IV wurde durch Synthese⁵⁾ erbracht. Man gewann aus



¹⁾ W. SCHIDLO und A. SIEGLITZ, Chem. Ber. **96**, 2595 [1963].

²⁾ A. E. KRETOV und V. V. LITVINOV, J. allg. Chem. [russ.] **31**, 2585 [1961], C. A. **56**, 11511, 14183 [1962]; ebenda **32**, 3799 [1962], C. A. **58**, 12480 [1963].

³⁾ H. PAN und T. L. FLETCHER, J. med. Chem. **7**, 31 [1964], C. A. **60**, 4070 [1964].

⁴⁾ S. SCHULMANN, J. org. Chemistry **14**, 382 [1949].

⁵⁾ C. GRAEBE und F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. **291**, 13 [1896]; F. ULLMANN und E. MALLET, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1694 [1898]; F. ULLMANN und H. BLEIER, ebenda **35**, 4273 [1902].

5-Chlor-2-[*p*-toluolsulfonylamino]-benzoesäure (X) und Chlorbenzol 4'.5-Dichlor-2-amino-benzophenon (XI) und verkochte dessen Diazoverbindung zu 2.6-Dichlorfluorenon (XII).

Das so erhaltene XII war mit dem aus IV durch Oxydation gewonnenen 2.6-Dichlorfluorenon identisch. Damit ist auch die Konstitution für das aus III nach SANDMEYER erhaltene 2.3.7-Trichlorfluorenon (V) gesichert, aus dem noch 2.3.7-Trichlorfluorenon dargestellt wurde.

In analogem Verlauf entstand bei der Nitrierung von I 7-Chlor-3-nitro-2-acetamino-fluorenon (VI) und daraus 7-Chlor-3-nitro-2-amino-fluorenon (VII). Bei der SANDMEYER-Reaktion von VII erhielt man 2.7-Dichlor-3-nitro-fluorenon (VIII). Dieses lieferte über 2.7-Dichlor-3-amino-fluorenon (IX) wiederum das oben genannte 2.3.7-Trichlorfluorenon (V).

Nachträglich wurde gefunden, daß die kürzlich¹⁾ beschriebene 2.7-Dichlorfluorenon-carbonsäure-(4) bereits von E. H. HUNTRESS, I. S. CLIFF und E. R. ATKINSON⁶⁾ aus 4.4'-Dichlor-diphensäure dargestellt wurde. Da der dort beobachtete Schmp. 248–249° von unserem Befund (258–260°) abweicht, wurden die Angaben der genannten Autoren nachgearbeitet. Die so erhaltene 2.7-Dichlorfluorenon-carbonsäure-(4) schmolz nach Kristallisation aus der 40fachen Menge Eisessig bei 259 bis 260° und erwies sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit der nach l. c.¹⁾ dargestellten identisch.

Der FARBERWERKE HOECHST AG sei für die Überlassung von Chemikalien gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.7-Dichlor-2-acetamino-fluorenon (II): Man leitet in die Lösung von 25.7 g (100 mMol) I in 550 ccm Eisessig bei 85–90° die berechnete Menge trockenes Chlor ein. Der nach Abkühlen ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und getrocknet. 16 g, Schmp. 247–251°. Nach mehrfacher Kristallisation aus der 30fachen Menge Eisessig farblose Nadelchen vom Schmp. 266–267° (Lit.³⁾: 265–266°).

$C_{15}H_{11}Cl_2NO$ (292.2) Ber. C 61.67 H 3.79 Cl 24.27 N 4.79
Gef. C 61.86 H 3.94 Cl 23.91 N 4.91

3.7-Dichlor-2-amino-fluorenon (III): Man erhitzt 14.6 g (50 mMol) II mit 250 ccm *n*-Butanol, 250 ccm Äthanol, 50 ccm Wasser und 25 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß, gießt in 1 l 2*n* NaOH, saugt den voluminösen Niederschlag nach 12 Stdn. ab und trocknet. 12.4 g (98%), Schmp. 159–162°. Nach mehrfacher Kristallisation aus der 25fachen Menge Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp. 165–166°.

$C_{13}H_9Cl_2N$ (250.1) Ber. C 62.42 H 3.63 Cl 28.35 N 5.60
Gef. C 62.14 H 3.90 Cl 28.15 N 5.74

2.6-Dichlor-fluorenon (IV): Man löst 2.5 g (10 mMol) III in 30 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, gibt 8 ccm konz. Schwefelsäure zu und diazotiert bei –5 bis –10° mit einer Lösung von 0.8 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Man rührt 30 Min. nach, läßt die intensiv gelbe Suspension des Diazoniumsalzes in feinem Strahl in 70 ccm auf –10° gekühlte 60-proz. unterphosphorige Säure einlaufen, 2 Tage im Kühlschrank stehen, verdünnt mit Wasser und

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 4262 [1933].

saugt ab. Man kocht das gelbe Pulver (2.3 g, Schmp. 121–123°) mit 120 ccm Äthanol, filtriert kalt von Verunreinigungen, engt die Lösung auf ein Drittel ein, saugt die nach Stehenlassen im Kühlschrank abgeschiedenen Kristalle ab und trocknet. 1.6 g, Schmp. 124–125°. Nach wiederholter Reinigung aus der 50fachen Menge 50-proz. Essigsäure (Aktivkohle), dann aus der 40fachen Menge Äthanol, erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 126°.

$C_{13}H_8Cl_2$ (235.1) Ber. C 66.41 H 3.43 Cl 30.16 Gef. C 66.44 H 3.39 Cl 30.03

5-Chlor-2-[p-toluolsulfonylamino]-benzoesäure (X): Man löst 17.1 g (100 mMol) *5-Chlor-2-amino-benzoesäure* und 21.2 g (200 mMol) Natriumcarbonat in 300 ccm Wasser, trägt innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren bei 75° teilweise 33.4 g (150 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* ein, kocht die Lösung mit Aktivkohle auf, filtriert und läßt erkalten. Die nach Ansäuern mit *n* HCl meist ölig ausfallende Substanz erstarrt im Kühlschrank. Sie wird abgesaugt, zerkleinert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 29.3–30.9 g (90–95%) vom Schmp. 198 bis 200°. Zur Analyse löst man 10 g in 60 ccm 66-proz. Äthanol, filtriert mit Aktivkohle und läßt durch Zugabe von 10 ccm Wasser auskristallisieren. Farblose Nadeln vom Schmp. 206°.

$C_{14}H_{12}ClNO_4S$ (325.8) Ber. C 51.63 H 3.71 Cl 10.88 N 4.30 S 9.84
Gef. C 51.74 H 3.73 Cl 11.12 N 4.56 S 9.92

4'.5-Dichlor-2-amino-benzophenon (XI): Man erwärmt 32.6 g (0.1 Mol) *X* mit 120 ccm *Thionylchlorid* unter Rückfluß 45 Min. auf dem Wasserbad, destilliert das *Thionylchlorid* i. Vak. ab, löst den festen Rückstand unter Erwärmen in 225 ccm *Chlorbenzol*, trägt innerhalb einer Stde. bei Raumtemperatur 50 g *Aluminiumchlorid* ein, hält die tiefbraune Lösung 1 Stde. bei Raumtemperatur und 3 Stdn. bei 80–90°, gießt in 1.5 l salzsäurehaltiges Eiswasser, entfernt das *Chlorbenzol* durch Wasserdampfdestillation und läßt im Kühlschrank stehen, bis man die Flüssigkeit von dem erstarrten braunen Öl abgießen kann. Man löst den Rückstand in 100 ccm warmem Eisessig, kühlt ab, tropft unter Kühlung allmählich 100 ccm konz. *Schwefelsäure* zu, erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbad, gibt in 2 l Eiswasser und beläßt im Kühlschrank, bis man die Flüssigkeit von dem teilweise erstarrten gelben Rückstand abgießen kann. Der Rückstand wird mit Ligroin (80–110°) gekocht und *XI* von mitgebildetem *4'-Chlor-4-methyl-diphenylsulfon* durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin (80 bis 110°) abgetrennt. Man erhält 17.3–18.5 g (65–68%) *XI* vom Schmp. 118–120°.

Zur Analyse wird aus der 10fachen Menge 90-proz. Essigsäure, dann aus der 50fachen Menge 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 120.5–121°.

$C_{13}H_9Cl_2NO$ (266.1) Ber. C 58.67 H 3.41 Cl 26.65 N 5.26
Gef. C 58.86 H 3.38 Cl 26.40 N 5.48

2.6-Dichlor-fluorenon (*XII*)

a) *Aus 2.6-Dichlor-fluoren (IV)*: Man kocht 0.47 g (2 mMol) *IV* mit 1.5 g *Natriumdichromat* in 40 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß, gießt in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. 0.45 g (90%), Schmp. 200–201°. Nach Kristallisation aus der 200fachen Menge Äthanol schimmernde blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 203–203.5°.

$C_{13}H_6Cl_2O$ (249.1) Ber. C 62.68 H 2.43 Cl 28.47 Gef. C 62.62 H 2.41 Cl 28.28

b) *Aus 4'.5-Dichlor-2-amino-benzophenon (XI)*: Man löst 13.3 g (50 mMol) *XI* in 150 ccm Eisessig und 150 ccm 6*n* H_2SO_4 durch Erwärmen, diazotiert bei 0–5° innerhalb einer Stde. mit einer Lösung von 3.5 g *Natriumnitrit* in 50 ccm Wasser, rührt noch 2 Stdn. bei 0–5°, gibt 2 g Kupfersulfat, gelöst in 25 ccm Wasser, zu und rührt 5 Stdn. bei 90° bis zum Verschwinden der Diazoreaktion. Man saugt die etwas harzige Fällung ab, wäscht mit Wasser, löst in 130 ccm Eisessig, saugt die Kristalle kalt ab, wäscht mit wenig Äthanol, trocknet und erhält 4.6 g (37%) *XII* vom Schmp. 200–201°. Nach Kristallisation aus der 30fachen Menge

Benzol schmilzt die Substanz bei 203—203.5° und stimmt in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit der nach a) erhaltenen überein; ν_{CO} 1705/cm.

2.3.7-Trichlor-fluoren (V)

a) Aus 3.7-Dichlor-2-amino-fluoren (III): Man löst unter Rühren 2.5 g (10 mMol) III in 120 ccm Eisessig, bildet durch langsames Zutropfen von 80 ccm konz. Salzsäure das feinverteilt und farblos ausfallende Hydrochlorid, tropft bei -5 bis -10° 0.8 g Natriumnitrit in wenig Wasser zu, rührt 30 Min. nach und läßt die gelbe Suspension unter Rühren in die gekühlte Lösung von 3 g Kupfer(I)-chlorid in 70 ccm konz. Salzsäure in feinem Strahl einlaufen. Man rührt 1 Stde. in der Kälte, erwärmt auf 60° , verdünnt mit Wasser, saugt den flockigen, grauen Niederschlag ab, trocknet und kocht ihn mit 100 ccm Benzol aus. Man filtriert vom Rückstand, verjagt das Benzol und kristallisiert den farblosen Rückstand aus 80 ccm Äthanol (Aktivkohle). 1.3 g (49%), Schmp. 136° . Nach Kristallisation aus Äthanol lange, weiche Nadelchen vom Schmp. $137-138^\circ$, die beim Trocknen bei 110° unter Sublimation einen dichten Nadelfilz bilden.

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_3$ (269.6) Ber. C 57.91 H 2.62 Cl 39.47 Gef. C 57.82 H 2.62 Cl 39.32

b) Aus 2.7-Dichlor-3-amino-fluoren (IX): Die aus IX wie oben erhaltene eigelbe Suspension des Diazoniumsalzes liefert bei gleicher Verarbeitung 1.1 g (41%) Rohprodukt vom Schmp. 134° . Die daraus durch Kristallisation aus 75-proz. Essigsäure (Aktivkohle) und aus Äthanol erhaltene Substanz stimmt im Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit der aus III erhaltenen völlig überein.

2.3.7-Trichlor-fluorenon: Man oxydiert das aus III sowie das aus IX erhaltene 2.3.7-Trichlor-fluoren (V) getrennt nach der für XII unter a) gegebenen Vorschrift. In beiden Fällen entsteht zu 85% das gleiche Keton. Aus 100 Teilen Eisessig, dann aus 300 Teilen Äthanol erhält man glänzende goldgelbe Nadeln vom Schmp. $214.5-215^\circ$. ν_{CO} 1705/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ (283.6) Ber. C 55.07 H 1.78 Cl 37.51 Gef. C 55.14 H 1.79 Cl 37.18

7-Chlor-3-nitro-2-acetamino-fluoren (VI): Man löst 25.7 g (100 mMol) I in der Wärme in 500 ccm Eisessig, gibt bei 90° eine mit Eisessig auf 50 ccm verdünnte Lösung von 10.8 ccm konz. Salpetersäure zu und hält bei 85° . Nach 5—8 Min. färbt sich die Lösung intensiv gelb, nach wenigen Sekunden scheidet sich VI in orangegelben Kristallen ab. Man hält noch 5 Min. bei 85° , läßt über Nacht stehen, saugt die Kristalle ab und entfernt die anhaftenden Säuren durch mehrfaches Waschen mit kleinen Anteilen Methanol. 25.3 g (83.5%). Die zur Analyse 2mal aus 40 Teilen Eisessig umkristallisierte Verbindung bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. $233-235^\circ$ (Zers.) in auf 220° vorgeheiztem Bad.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_3$ (302.7) Ber. C 59.52 H 3.66 Cl 11.71 N 9.25
Gef. C 59.70 H 3.93 Cl 11.52 N 9.35

7-Chlor-3-nitro-2-amino-fluoren (VII): Man erhitzt 25.3 g VI mit 450 ccm n-Butanol, 450 ccm Äthanol, 80 ccm Wasser und 40 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach etwa 90 Min. entsteht eine klare Lösung, dann scheidet sich VII in roten Kristallen ab. Man gießt in 3 l Wasser, saugt nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht ab, wäscht mit Wasser und trocknet. 21.8 g (100%), Schmp. $215-217^\circ$. Zur Analyse werden 0.8 g aus 200 ccm Äthanol umkristallisiert. VII bildet lange rote Nadeln vom Schmp. $218-219^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ (260.7) Ber. C 59.90 H 3.48 Cl 13.60 N 10.75
Gef. C 60.02 H 3.72 Cl 13.61 N 10.85

2.7-Dichlor-3-nitro-fluoren (VIII): Man erwärmt 5.2 g (20 mMol) VII mit 75 ccm Eisessig, gibt 40 ccm konz. Salzsäure zu, rührt bis zum Verschwinden der roten Aminanteile und diazotiert das farblose Hydrochlorid innerhalb von 30 Min. bei -5 bis -10° mit 11 ccm

2n NaNO_2 , rührt noch 30 Min. in der Kälte und verarbeitet die hellzitronengelbe Suspension wie für V unter a) angegeben. Das trockene Rohprodukt, 5.4 g, Schmp. 165–175°, wird mehrfach aus 30 Teilen 90-proz. Essigsäure, dann aus 125 Teilen Äthanol umkristallisiert. Verfilzte, hellockergelbe Nadelchen vom Schmp. 180.5–181.5°. Misch-Schmp. mit 2.7-Dichlor-4-nitro-fluoren (Schmp. 179–180°¹⁾) 153–165°.

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (280.1) Ber. C 55.74 H 2.52 Cl 25.33 N 5.00
Gef. C 55.58 H 2.80 Cl 25.53 N 5.26

2.7-Dichlor-3-nitro-fluorenon: Man oxydiert VIII nach dem bei XII unter a) verwendeten Verfahren. Nach Kristallisation aus 60 Teilen Eisessig feine goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 230–231°.

$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_3$ (294.1) Ber. C 53.09 H 1.71 Cl 24.11 N 4.76
Gef. C 53.28 H 1.78 Cl 23.78 N 4.87

2.7-Dichlor-3-amino-fluoren (IX): Man erhitzt 5.6 g (20 mMol) VIII mit 400 ccm Äthanol, 10 ccm Wasser und 2 g Calciumchlorid unter Rückfluß zum Sieden, trägt innerhalb von 3 Stdn. 40 g Zinkstaub ein, kocht noch 1 Stde., filtriert siedend vom Zinkstaub, kocht diesen mit 100 ccm Äthanol aus und engt die vereinigten Äthanollösungen auf die Hälfte ein, wobei IX in weichen farblosen Nadelchen auskristallisiert. Man saugt nach Stehenlassen im Kühlschrank ab und erhält 4.8 g (96%) vom Schmp. 162–163°, der nach Kristallisation aus 40 Teilen Äthanol auf 163–164° steigt.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}$ (250.1) Ber. C 62.42 H 3.63 Cl 28.35 N 5.60
Gef. C 62.14 H 3.91 Cl 28.60 N 5.79

Die wie üblich dargestellte Acetyl-Verbindung bildet nach Kristallisation aus 50 Teilen Eisessig wollig-verfilzte farblose Nadelchen vom Schmp. 254°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ (292.2) Ber. C 61.67 H 3.79 Cl 24.27 N 4.79
Gef. C 61.76 H 3.68 Cl 24.14 N 4.98