

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 4

S. 1001—1306

Carl Finger und Maximilian Zander

Synthese von 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthen und dessen Ringerweiterung zum 5.6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 16. Oktober 1969)

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) reagiert mit Formaldehyd in Dimethylsulfoxid oder Pyridin bei Anwesenheit von Basen zum 10b-Hydroxymethyl-Derivat (**2**). Beim Erhitzen mit Phosphorsäure geht **2** unter Ringerweiterung fast quantitativ in 5.6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen (**6**) über.

Synthesis of 10b-Hydroxymethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene and Ring Enlargement to 5,6-Dihydro-4H-benz[de]anthracene

10b-Hydroxymethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene (**2**) is obtained from 1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene (**1**) with formaldehyde in dimethyl sulfoxide or pyridine in the presence of bases. **2** yields 5,6-Dihydro-4H-benz[de]anthracene (**6**) on heating with phosphoric acid.

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**)¹⁾ kann als 9-Alkyl-Derivat des Fluorens aufgefaßt werden. Entsprechend weist seine 10b-Stellung CH-acide Eigenschaften auf und läßt sich z. B. cyanoäthylieren²⁾.

Wir haben im Rahmen von systematischen Untersuchungen über die Chemie des Fluoranthens und seiner Derivate die Hydroxymethylierung von **1** studiert. — Die Umsetzung von **1** mit Formaldehyd in Pyridin bei Anwesenheit von starken Basen wie Triton B oder Kaliumäthylat liefert das erwartete 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-

¹⁾ O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 84 (1931).

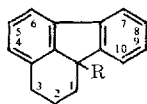
²⁾ K. Hoffmann und E. Tagmann, Helv. chim. Acta **32**, 1470 (1949).

tetrahydro-fluoranthen (**2**) in 90proz. Ausbeute. Die Konstitution der bisher nicht beschriebenen Verbindung ergibt sich aus Bildungsweise, Elementaranalyse, Folge-reaktionen und NMR-Spektrum. In diesem erscheinen die beiden Methylenprotonen der Carbinolgruppierung als AB-System (2 Dubletts, $J = 11$ Hz) bei τ 6.10 und 6.65.

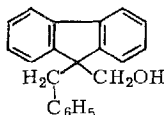
Als eine Art Aldoladdition ist die Hydroxymethylierung reversibel: Beim Versetzen von Lösungen von **2** in Dimethylsulfoxid mit z. B. Triton B nimmt die Lösung wieder die rote Farbe des Anions von **1** in Dimethylsulfoxid an. Wird angesäuert, so erhält man Tetrahydro-fluoranthen (**1**) zurück, das dünnschichtchromatographisch nachgewiesen wurde.

Die Hydroxymethylierung von **1** läßt sich auch in Dimethylsulfoxid mit einer katalytischen Menge starker Basen durchführen. **2** kristallisiert mit einem Mol Dimethylsulfoxid aus, das erst beim Erhitzen abgegeben wird. Das Solvat läßt sich aus Petroläther unzersetzt umkristallisieren. Kristalline Molekülverbindungen mit Dimethylsulfoxid sind in der Literatur offenbar nicht beschrieben.

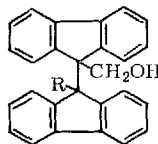
Diese Hydroxymethylierung CH-acider Kohlenwasserstoffe in Dimethylsulfoxid bewährt sich auch in anderen Fällen. So wurde aus 9-Benzyl-fluoren das 9-Hydroxymethyl-9-benzyl-fluoren (**3**)³⁾ in fast quantitativer Ausbeute erhalten, entsprechend aus 9,9'-Bifluorenyl ein Gemisch aus 9-Hydroxymethyl- (**4**) und 9,9'-Bis-hydroxymethyl-9,9'-bifluorenyl (**5**)⁴⁾.



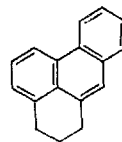
1: R = H
2: R = CH₂OH



3



4: R = H
5: R = CH₂OH



6

Nach *Brown* und *Bluestein*⁵⁾ erleidet 9-Hydroxymethyl-fluoren beim Erhitzen mit Phosphor(V)-oxid Ringerweiterung zum Phenanthren. Die Übertragung dieser Reaktion auf **2** unter Verwendung von Phosphorsäure liefert 5,6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen (**6**)⁶⁾ in fast quantitativer Ausbeute. Dies dürfte die bislang einfachste und ergiebigste Synthese von **6** sein.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell 21 von Perkin Elmer, die UV-Spektren mit dem Spektralphotometer PMQ 2 der Firma Zeiss und die NMR-Spektren *) mit dem Varian A 60 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach, aus.

*) Die NMR-Spektren wurden im Org.-Chem. Institut der Techn. Universität Clausthal (Direktor: Prof. Dr. K.-D. Gundermann) gemessen, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

3) G. Wittig, P. Davis und G. Koenig, Chem. Ber. **84**, 627 (1951).

4) E. Ghera und Y. Sprinzak, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4945 (1960).

5) W. G. Brown und B. Bluestein, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3256 (1940).

6) W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2207 (1937).

10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**2**): 100 g (0.5 Mol) *1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen* (**1**)¹⁾ werden in 150 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 17 g (0.53 Mol) *Paraformaldehyd* versetzt. Die Suspension wird mit Stickstoff gespült und mit einem Tropfen einer 40proz. methanol. Lösung von *Triton B* versetzt. Nach Verblässen der Rotfärbung gibt man weitere 3–4 Tropfen *Triton B*-Lösung hinzu, wobei die Reaktionstemperatur 25° nicht überschreiten darf. Man rührt noch ca. 1 Stde., neutralisiert die klare, farblose Lösung mit wenig *Essigsäure* und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der kristalline Rückstand wird aus Chloroform/Petroläther (50–75°) umkristallisiert, Ausb. 102 g (90%), Schmp. 83–88°. Zur Analyse wurde einmal aus Petroläther (50–75°) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 88–90°.

C₁₇H₁₆O (236.3) Ber. C 86.41 H 6.82 O 6.77 Gef. C 86.27 H 7.10 O 6.47

IR (KBr): 3205, 1592, 1024, 757, 730/cm.

UV (Äthanol): 268 m μ (log ϵ = 4.14), 290 (3.75, Schulter), 302 (3.76).

NMR (CDCl₃): Aromat. H m τ 2.2–3.0 (7), –CH₂O – dd (J = 11 Hz) 6.10 und 6.65 (2), aliph. H und OH m 7.0–8.7 (7).

Phenylurethan: Schmp. 149.0–149.5°. – IR (KBr): 1694, 1054, 689/cm.

C₂₄H₂₁NO₂ (355.4) Ber. C 81.10 H 5.95 O 9.00 Gef. C 81.43 H 6.15 O 8.81

„*Retroaldolreaktion*“ von **2**: 100 mg **2**, das laut DC⁷⁾ kein Tetrahydrofluoranthen **1** enthält, werden in 30 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und nach Spülung mit Stickstoff mit einem Tropfen *Triton B*-Lösung versehen. Die sofort tiefrote Reaktionsmischung säuert man nach 15 Min. mit etwas *Essigsäure* an, gießt auf Wasser und saugt den farblosen, kristallinen Rückstand ab. DC⁷⁾ (Cyclohexan/Indiz. mit Permanganat): nur ein Fleck mit R_F 0.65 (R_F von **1**: 0.65; von **2**: 0.15).

Dimethylsulfoxid-Addukt von **2**: Die Lösung von 16.0 g (0.08 Mol) **1** in 160 ccm *Dimethylsulfoxid* wird mit 2.6 g (0.09 Mol) *Paraformaldehyd* und nach Stickstoffspülung mit einigen Tropfen einer 1 *n* *Kaliumäthylat*-Lösung versetzt. Nach ca. 30 Min. wird die nunmehr klare und farblose Lösung mit etwas *Essigsäure* angesäuert und 24 Stdn. später das kristalline 1:1-Addukt abgesaugt. Man digeriert zweimal mit Wasser, saugt lufttrocken und kristallisiert aus Petroläther (50–75°) um: 21 g (84%) **2** · DMSO vom Schmp. 112–113°. Analysenprobe (einmal aus Petroläther) Schmp. 112–113°.

C₁₇H₁₆O · (CH₃)₂SO (314.4) Ber. C 72.58 H 7.05 S 10.20

Gef. C 72.67 H 6.72 S 10.04

Mol.-Gew. 240 (kryoskop. in DMF)⁸⁾

IR (KBr): 3267, 1592, 1054, 1028, 760, 735/cm.

9-Hydroxymethyl-9-benzyl-fluoren (**3**): 4.0 g *9-Benzyl-fluoren* werden in Dimethylsulfoxid wie zuvor hydroxymethyliert. Man erhält 4.4 g (98%) **3** vom Schmp. 96–98°. Aus Petroläther Schmp. 98° (Lit.³⁾: 98–99°). Ein Teil wird mit *Acetanhydrid*/*Natriumacetat* acetyliert, Schmp. des *Acetates* 111–112° (Lit.³⁾: 111–112°).

9-Hydroxymethyl-9,9'-bifluorenyl (**4**) und *9,9'-Bis-hydroxymethyl-9,9'-bifluorenyl* (**5**): 1.65 g (5 mMol) *9,9'-Bifluorenyl* werden in Dimethylsulfoxid mit 0.4 g (13 mMol) *Paraformaldehyd* wie zuvor hydroxymethyliert. Aus Äthanol werden zunächst 600 mg **4** (32%) vom Schmp. 172.5–173.5° erhalten und aus der Mutterlauge 600 mg **5** (33%) vom Schmp. 223–224° (Lit.⁴⁾: 173–175° bzw. 221–222°).

⁷⁾ DC = Dünnschichtchromatographie auf Fertigfolien Kieselgel N-HR der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren.

⁸⁾ Das Addukt dissoziiert in polaren Lösungsmitteln.

5,6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen (6): 10.0 g **2** werden 2.5 Stdn. in 300 ccm 125° heißer konz. Phosphorsäure heftig turbiniert. Man verdünnt mit Wasser, läßt erkalten und saugt ab: 8.9 g (96%) **6** vom Schmp. 75--78°.

Zur Charakterisierung wird einmal aus Methanol umkristallisiert und einmal bei 70°/0.2 Torr sublimiert: farblose Kristalle vom Schmp. 80.8--81.5° (Lit.⁶): 81--82°.

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.54 H 6.37

IR (KBr): 1607, 1584, 892, 886, 840, 825, 765, 760, 749/cm.

UV (Heptan): 258 m μ (log ϵ = 4.70), 279 (4.10), 290 (4.05), 302 (4.07), 321 (2.69), 337 (2.97), 353 (3.09).

NMR (CDCl₃): Aromat. H m τ 2.0--2.2 (2) und m 2.8--3.4 (6), Benzyl-H t (J = 5.5 Hz) 7.5 (4), aliph. H quint (J = 5.5 Hz) 8.6 (2).

[397/69]