

Carl Finger

## Reaktionen von Estern des 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

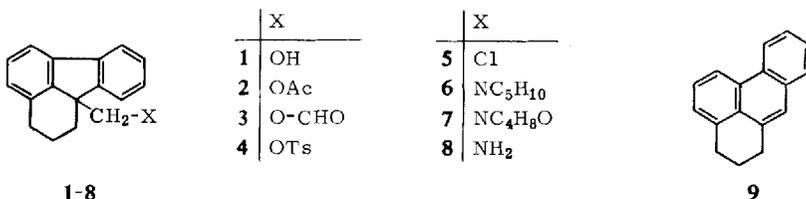
(Eingegangen am 16. Oktober 1969)

Die Darstellung von Estern des 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens (**1**) wird beschrieben. Die quantitativ verlaufende Formolyse des Tosylesters **4** führt infolge behinderter Einstellung des Rotameren-Gleichgewichtes zu einem Gemisch aus Umlagerungsprodukt **9** und Substitutionsprodukt **3**. Mit Piperidin, Morpholin bzw. Ammoniak reagiert **4** in guten Ausbeuten zu den  $\beta$ -Aryl-äthylaminen **6–8**. Das Chlorid **5** ist unter jeweils gleichen Bedingungen praktisch stabil.

### Reactions with Esters of 10b-Hydroxymethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene

The esterification of 10b-hydroxymethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene (**1**) is described. Under formolytic conditions the toluenesulfonic acid ester **4** reacts quantitatively to give a mixture of both rearranged product **9** and substituted product **3**. On heating with piperidine, morpholine, or ammonia, **4** is converted with good yields to the corresponding  $\beta$ -arylethylamines **6–8**. On the other hand the chloride **5** remains unattacked when treated in the same manner.

Das aus Tetrahydrofluoranthen leicht darstellbare 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen<sup>1)</sup> (**1**) reagiert mit Acetanhydrid, Ameisensäure oder Tosylchlorid in guten Ausbeuten sowie mit Thionylchlorid zu den Estern **2–5**. Das Verhalten des Toluolsulfonsäureesters **4** und des Chlorwasserstoffesters **5** unter den Bedingungen der Solvolyse und der bimolekularen Substitution wird hier beschrieben.



### Reaktionen unter S<sub>N</sub>1-Bedingungen

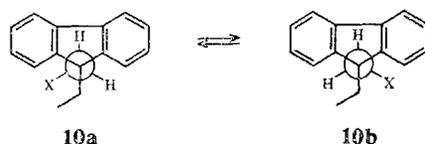
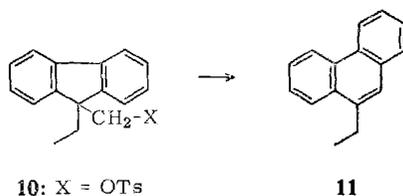
**4** und **5** sind das Tosylat bzw. das Chlorid eines primären  $\beta$ -Aryl-alkohols. In Analogie zum Verhalten des Neophylchlorids war deshalb zu erwarten, daß mit der Substitution von X in beispielsweise **4** dessen Umlagerung zu 5,6-Dihydro-4H-

<sup>1)</sup> C. Finger und M. Zander, Chem. Ber. 103, 1001 (1970), vorstehend.

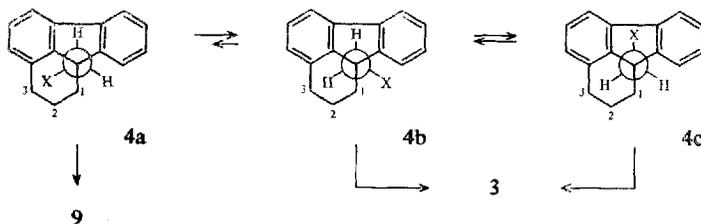
benz[*de*]anthracen (**9**) konkurriert. Das dem Tosylester **4** strukturell sehr ähnliche 9-Tosyloxymethyl-9-äthyl-fluoren (**10**) lagert sich nach *Anet* und *Bavin*<sup>2)</sup> bei der Formolyse quantitativ zu 9-Äthyl-phenanthren (**11**) um.

In 98proz. Ameisensäure in Gegenwart von Natriumformiat bei 40° — Bedingungen, unter denen sich **10** bereits quantitativ zu **11** umlagert — ist **4** noch stabil. Bei 60–65° setzt sich **4** schnell um; es werden nur 20% Umlagerungsprodukt **9** gebildet neben etwa 80% Substitutionsprodukt **3**. Zum Nachweis der Reaktionsprodukte dienten Dünnschichtchromatographie, UV- und IR-Spektroskopie. Die quantitative Bestimmung von **9** und **3** erfolgte UV-spektroskopisch; zur Kontrolle wurde präparativ aufgearbeitet.

Das unterschiedliche Verhalten bei der Formolyse von **4** und **10** kann folgendermaßen erklärt werden. In **10** weisen zwei von den drei Rotameren die zur Umlagerung nötige *trans*-Stellung von Phenylgruppe und Tosyloxy-Rest auf (**10a** und **10b**). In **4** ist dagegen von den beiden Rotameren mit *trans*-Stellung von Aryl- und Tosyloxy-Rest (**4a** und **4b**) nur **4a** zur Ringerweiterung ohne Ringspannung in der Lage<sup>3)</sup>.



Darüber hinaus ist die Einstellung des Rotameren-Gleichgewichtes bei **10** nicht behindert, während bei **4** das Einschwenken der axialen Tosyloxymethyl-Gruppe in die *trans*-Stellung zum wanderungsfähigen Phenylkern sterisch erschwert wird durch den axialen Wasserstoff am C-Atom 2 des in einer relativ starren Halbsesselkonfiguration vorliegenden Cyclohexanringes.



<sup>2)</sup> F. A. L. Anet und P. M. G. Bavin, *Canad. J. Chem.* **43**, 2465 (1965).

<sup>3)</sup> Bei **4c** wäre auch eine Alkylgruppenwanderung denkbar, das entsprechende Produkt wurde nicht gefunden.

Das Produktverhältnis bei der Formolyse von **4** verschiebt sich in Abwesenheit von Natriumformiat oder bei höherer Temperatur. So werden in 98proz. Ameisensäure bei 60–65° bereits 33% **9** und ca. 63% Substitutionsprodukt **3** gebildet, bei 80° schließlich 55% **9** und etwa 43% **3**. Das Tosylat **4** ist in reinem Zustand bis 70° stabil und zersetzt sich zwischen 80 und 90° langsam in hoher Ausbeute zu **9**. In siedendem Chloroform ist **4** auch in Gegenwart von Toluolsulfonsäure unterhalb 70° stabil, in Chlorbenzol bei 130° wird es schnell und mit guter Ausbeute zu **9** umgelagert.

Das Chlorid **5** ist viel reaktionsträger. In einer 0.26 *m* Lösung von **5** in 98proz. Ameisensäure haben sich in 90 Min. bei 80° erst 5% **9** gebildet; Substitutionsprodukt **3** ist nach dem IR-Spektrum nur andeutungsweise vorhanden. In siedendem 80proz. Äthanol spaltet **5** auch nach längerer Zeit keine Chlorid-Ionen ab.

### Reaktionen unter S<sub>N</sub>2-Bedingungen

**5** bleibt als Chlorid eines in β-Stellung trisubstituierten primären Alkohols in siedendem äthanolischem Alkali, in Piperidin oder Morpholin praktisch unangegriffen. Selbst in Dimethylsulfoxid bei 100° erfolgt keine merkbare Substitution von Chlorid durch Hydroxyl oder sekundäres Amin. Entsprechend der größeren Austrittstendenz des Toluolsulfonsäure-Anions ist der Tosylester **4** etwas reaktionsfähiger und setzt sich mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid bei 60–65° nach mehreren Tagen Reaktionsdauer geringfügig zu einem Nitril um, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde; über 90% **4** werden zurückerhalten.

Überraschenderweise reagiert **4** nun in siedendem Piperidin (Sdp. 106°) rasch in 86proz. Ausbeute zu 10b-Piperidinomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**6**); die zunächst erwartete Umlagerung zu **9** unterbleibt.

Das entsprechende Morpholin-Derivat **7** erhält man in 76proz. Ausbeute aus **4** in Morpholin bei 115° neben etwa 12% **9**. 10b-Aminomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**8**) entsteht durch Erhitzen von **4** in flüssigem Ammoniak auf 110° (69%).

### 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 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach, aus.

*10b-Acetoxy-methyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (2)*: 2.0 g *10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (1)*<sup>1)</sup> werden bei 110° mit *Acetanhydrid/Natriumacetat* verestert. Man erhält 1.8 g (80%) vom Schmp. 61–63°. Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther (50 bis 75°) umkristallisiert, Schmp. 66.0–66.5°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 81.99 H 6.52 O 11.50 Gef. C 81.86 H 6.14 O 11.59

IR (KBr): 1736, 1587, 1237, 1024, 757, 742, 734/cm.

\*) Mitbearbeitet von *Wolfgang Barth* und *Lothar Grum*.

*10b-Formyloxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (3): 2.0 g **1** werden mit 85proz. Ameisensäure/Natriumformiat 1½ Stdn. auf 75° erwärmt. Ausb. 2.1 g (90%), Schmp. 54–57°. Analysenprobe (zweimal aus Äthanol/Wasser) Schmp. 64.5–65.5°

$C_{18}H_{16}O_2$  (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 O 12.11 Gef. C 81.50 H 5.75 O 12.64

IR (KBr): 2906, 1718, 1592, 1162, 975, 939, 772, 760/cm.

*10b-p-Toluolsulfonyloxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (4): 10 g **1** werden in 100 ccm absol. Pyridin mit 18 g *p*-Toluolsulfochlorid bei 0–5° versetzt. Nach 24 Stdn. gießt man auf Eiswasser und kristallisiert das rohe Tosylat aus Petroläther (50–75°) bei höchstens 60° um. Ausb. 13 g, Schmp. 114–115.5° (85%). Aus Petroläther farblose dünne Nadeln, Schmp. 115.5–116.5°.

$C_{24}H_{22}O_3S$  (390.5) Ber. C 73.82 H 5.65 O 12.29 S 8.21

Gef. C 74.13 H 5.58 O 12.19 S 8.12

IR (KBr): 1592, 1358, 1190, 1175, 957 890, 847, 782, 769, 763, 739, 665/cm.

UV (Heptan): 270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.25), 301 (3.74).

*10b-Chlormethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (5): 10 g **1** werden in 60 ccm Thionylchlorid auf 75° bis zur beendeten Gasentwicklung erwärmt. Nach Eindampfen wird aus Äthanol umkristallisiert: 4.1 g vom Schmp. 68–72°. Weitere 3.5 g **5** lassen sich durch Kurzwegdestillation des harzigen Rückstandes bei 180°/0.15 Torr gewinnen, Gesamtausb. 62%. Aus Äthanol/Wasser (zweimal) farblose Blöcke, Schmp. 75–76°.

$C_{17}H_{15}Cl$  (254.8) Ber. C 80.15 H 5.93 Cl 13.92 Gef. C 80.17 H 5.89 Cl 13.85

IR (KBr): 1592, 1269, 759, 746, 698/cm.

UV (Äthanol): 272 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.26), 302 (3.70).

*10b-Piperidinomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (6): 3.0 g **4** werden in 40 ccm Piperidin 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert überschüss. Piperidin ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um: 2.0 g (86%), Schmp. 71–72°. Die eingedampfte Mutterlauge enthält kein **9** (DC, UV). Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 72–72.4°.

$C_{22}H_{25}N$  (303.5) Ber. C 87.08 H 8.30 N 4.62 Gef. C 86.99 H 8.20 N 4.68

IR (KBr): 1603, 1160, 1109, 1042, 1000, 783, 761, 737/cm.

UV (Äthanol): 270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.18), 282 (4.02, Schulter), 290 (3.86, Schulter), 302 (3.86).

*10b-Morpholinomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (7): 6.0 g **4** werden in 50 ccm Morpholin 20 Stdn. auf 115° erhitzt. Man bringt zur Trockne, nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser und extrahiert zweimal mit 10proz. Salzsäure. Die beim Alkalisieren ölig anfallende Base wird über die Ätherphase isoliert; 3.6 g (76%) dünn-schichtchromatographisch reines **7**, das nicht kristallisiert.

IR (Film): 1603, 1119, 1010, 864, 792, 761, 742/cm (Schulter).

UV (Äthanol): 270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.46), 280 (4.35, Schulter), 290 (4.12, Schulter), 302 (4.12).

*Pikrat* (einmal aus Äthanol): Schmp. 197–198°.

$C_{21}H_{24}NO[C_6H_2N_3O_7]$  (534.5) Ber. C 60.67 H 4.90 N 10.48

Gef. C 60.27 H 4.82 N 10.45

Die mit Salzsäure behandelte Ätherphase wird neutral gewaschen und zur Trockne gebracht. 0.5 g Kristallinat vom Schmp. 64–68°, nach DC und IR-Spektrum identisch mit *5.6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen* (**9**)<sup>1</sup>.

UV: 84% **9** (420 mg, d. i. 12% **9**, bez. auf eingesetztes **4**).

*10b-Aminomethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (**8**): 12 g **4** werden im 0.2-l-Autoklaven in fl. *Ammoniak* 11 Stdn. auf 110° erhitzt. Der nach Abdampfen des *Ammoniaks* verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung einmal mit Wasser gewaschen und zur Trockne gebracht: 7.2 g Öl, das laut UV-Spektrum 18.7% **9** enthält. Man löst in Äther und extrahiert mit 10proz. Salzsäure, wobei sich das *Hydrochlorid* der Base kristallin abscheidet. Nach Zerlegen mit verd. *Natronlauge* wird die freie Base in Äther gelöst, die äther. Phase einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Man erhält 4.9 g (69%) Base **8** vom Schmp. 66.4–68°. Aus Petroläther (50–75°) Schmp. 69–70°.

$C_{17}H_{17}N$  (235.3) Ber. C 86.77 H 7.28 N 5.95 Gef. C 86.35 H 7.25 N 6.39

IR (KBr): 3268, 1595, 833 (breit), 760/cm.

UV (Äthanol): 270 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.22), 288 (3.84, Schulter), 302 (3.85).

*Pikrat* (aus Äthanol): Schmp. 221–224°.

$C_{17}H_{18}N_2C_6H_2N_3O_7$  (464.4) Ber. C 59.48 H 4.34 O 24.11 Gef. C 60.04 H 4.32 O 24.51

#### Formolyse von **4**

a) In Gegenwart von *Natriumformiat* bei 60–65°: 2.0 g (5.1 mMol) **4** werden in 31 ccm 98proz. *Ameisensäure* mit 0.5 g *Natriumformiat* auf 60–65° erwärmt, bis kein **4** mehr vorhanden ist (DC)<sup>4)</sup>. Man läßt abkühlen, gießt auf Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab: 1.2 g farbloses Öl (DC: nur **3** und **9** nachweisbar, kein **4**).

IR (KBr): 1718, 1162/cm (**3**); 892, 886, 840, 825/cm (**9**).

UV (Äthanol): 19% **9**, 81% **3** (als Differenz).

Nach Umestern aus *Äthanol* und Einengen fallen 150 mg **9** aus, Schmp. 77–78° (Lit.<sup>1,5)</sup>: 80–81°; IR: übereinstimmend mit **9**<sup>1)</sup>.

Weiteres Einengen erbringt 0.5 g (42%) **1** vom Schmp. 82–85° (Lit.<sup>1)</sup>: 88–90°; IR: übereinstimmend mit **1**<sup>1)</sup>.

Die verbleibende Mutterlauge wird zur Trockne gebracht: 0.5 g, die laut DC nur **1** und **9** enthalten.

UV: 18% **9** (90 mg), 82% **1** (410 mg, als Differenz).

Gesamtausb. an **9**: 150 + 90 = 240 mg (20%), Gesamtausb. an **1**: 500 + 410 = 910 mg (76%), entsprechend 76% **3**.

b) Ohne *Natriumformiat* bei 60–65°: 1.88 g (4.8 mMol) **4** werden in 28 ccm 98proz. *Ameisensäure* 1 Stde. auf 60–65° erwärmt, danach ist alles **4** umgesetzt (DC). Man läßt abkühlen und saugt 250 mg (24%) **9** vom Schmp. 78–79° ab; IR: übereinstimmend mit **9**<sup>1)</sup>. Das Filtrat wird mit Wasser versetzt, mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase wie üblich aufgearbeitet: 0.9 g Kristallisat, das laut DC nur **3** und **9** enthält, IR: weitgehend übereinstimmend mit **3**<sup>1)</sup>.

UV: 11% **9** (100 mg), 89% **3** (800 mg, als Differenz).

Gesamtausb. an **9**: 250 + 100 = 350 mg (33%), Gesamtausb. an **3**: 800 mg (63%).

<sup>4)</sup> DC = Dünnschichtchromatographie auf Fertigfolien Kieselgel N-HR der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren.

<sup>5)</sup> W. E. Bachmann und M. C. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2207 (1937).

c) Ohne Natriumformiat bei 80°: 1.90 g (4.8 mMol) **4** werden in 98proz. Ameisensäure 1 Stde. auf 80° erwärmt. Beim Abkühlen fallen 450 mg (43%) **9** vom Schmp. 77–79° aus. Aus der Mutterlauge erhält man 680 mg niedrigschmelzendes Kristallisat, das laut DC nur **3** und **9** enthält.

UV: 19% **9** (130 mg), 81% **3** (550 mg, als Differenz).

Gesamtausb. an **9**: 450 + 130 = 580 mg (55%), Gesamtausb. an **3**: 550 mg (43%).

Formolyse von **5** bei 80°: 330 mg (1.3 mMol) **5** werden in 5 ccm 98proz. Ameisensäure 1½ Stdn. auf 80° erwärmt, anschließend auf Wasser gegeben, mit Äther extrahiert und die organische Phase aufgearbeitet. DC: **5** und **9**, kein **3** nachweisbar.

IR: weitgehend übereinstimmend mit **5**, schwache Absorption bei 1718/cm (**3**).

UV: 5% **9**.

---

[396/69]