

Über die Hydroxyäthylierung mehrkerniger Aromaten und einige Abwandlungsprodukte des 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluorens

VON ELMAR PROFFT und KLAUS STEINHAUS

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Fluoren mit Äthylenoxyd und Aluminiumchlorid konnte 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren in 28proz. und ein Isomeres, das als 4-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren erkannt wurde, in 6—9proz. Ausbeute erhalten werden. In ersterem konnte die Hydroxylgruppe durch Brom und Chlor ersetzt werden, wobei 2-[2'-Bromäthyl]-fluoren und 2-[2'-Chloräthyl]-fluoren entstanden. Mit Piperidin und 4-Äthylpiperidin wurde Umsetzung dieser zu den entsprechenden N-[2-(2'-Fluorenyl-äthyl)]-piperidinen in sehr guten Ausbeuten erzielt.

Pyren konnte in ~ 16 proz. Ausbeute zum 3-[2'-Hydroxyäthyl]-pyren hydroxyäthylisiert werden.

Tetralin reagierte mit Äthylenoxyd und Aluminiumchlorid auch bei tiefen Temperaturen unter Bildung eines Gemisches aus 1- und 2-[2'-Hydroxyäthyl]-tetralin, entsprechend COLONGE und ROCHAS. Die Ausbeute wurde um $\sim 10\%$ gesteigert. Das daraus erhaltene Bromid ergab mit sekundären aliphatischen Aminen und Mercaptanen keine einheitlichen Reaktionsprodukte, ein weiterer Beweis für das Vorliegen zweier Isomere.

Die Synthese von β -Aryläthanolen durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels wasserfreien Aluminiumchlorids versuchten erstmals SCHAARSCHMIDT, HERMANN und SZEMZÖ¹⁾. Sie erhielten den erwarteten β -Phenyläthylalkohol aber nur in einer Ausbeute von 1%, Hauptprodukt (40%) war Diphenyläthan. In den folgenden Jahren wurden in einer Reihe von Arbeiten Verbesserungen des Verfahrens angestrebt²⁻¹¹⁾.

¹⁾ A. SCHAARSCHMIDT, L. HERMANN u. B. SZEMZÖ, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1914 (1925).

²⁾ R. A. SMITH u. S. NATELSON, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3476 (1931).

³⁾ I. G. Farbenindustrie AG., E. P. 354, 992 (1930).

⁴⁾ Givaudan-Delawanna Inc., A. P. 2, 013, 710 (1933), vgl. C. 1936 I 2440.

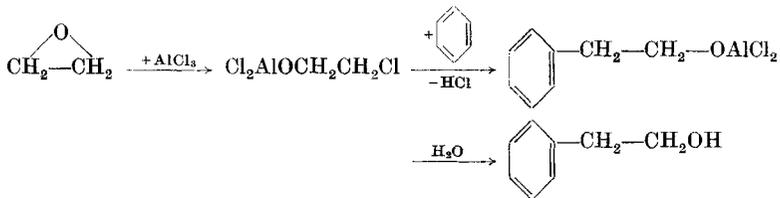
⁵⁾ Calco Chemical Co., Inc., A. P. 2, 125, 490 (1935), vgl. C. 1939 I 797.

⁶⁻¹¹⁾ s. S. 48.

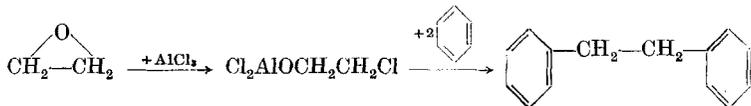
Statt Benzol lassen sich für die Reaktion auch Toluol, die Xylole, Äthylbenzol und Diäthylbenzole, Anisol, Phenetol, Diphenyl, Naphthalin und Acenaphthen verwenden. Dabei entstehen teilweise Isomerengemische. Nitrobenzol ergibt keine Anlagerung. Aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe reagieren ebenfalls, doch sind die erzielten Ausbeuten unbefriedigend. Nach JOHNSON³⁾ lassen sich aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe und auch heterocyclische Verbindungen wie Pyridin, Chinolin und Thiophen in Gegenwart von Eisen-III-chlorid, Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid mit Äthylenoxyd umsetzen.

DAVIS⁵⁾ erwähnt in dem A. P. 2, 125, 490 zwar die Darstellung von β -Aryläthanolen auch solcher Kohlenwasserstoffe, wie des Anthracens und Phenanthrens, ohne jedoch Näheres anzugeben.

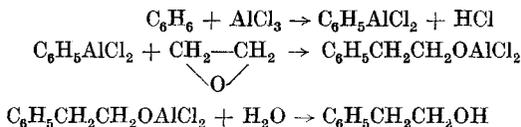
Nach SMITH und NATELSON²⁾ verläuft die Reaktion durch primäre Addition von Aluminiumchlorid an das Olefinoxyd und Kondensation des erhaltenen Komplexes mit einem Molekül der aromatischen Verbindung, z. B. Benzol:



Bei Temperaturen über 20°C reagiert die aus dem Olefinoxyd und Aluminiumchlorid erhaltene Anlagerungsverbindung mit zwei Molekülen der aromatischen Verbindung, so daß z. B. aus Benzol Diphenyläthan entsteht:



Nach COLONGE und ROCHAS⁷⁾ läßt sich der Vorgang der Hydroxylierung auch folgendermaßen formulieren:



6) E. T. THEIMER, A. P. 2, 125, 968 (1935), vgl. C. 1939 I 1859.

7) J. COLONGE u. P. ROCHAS, Compt. rend. Acad. Sciences **223**, 403 (1946).

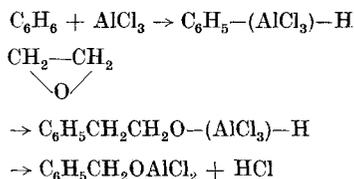
8) L. NICHOLL, WM. BITLER u. TH. C. ASCHNER, U. S. 2, 483, 323 (1949), vgl. C. A. **44**, 3527 (1950).

9) T. INATSUGI, J. Soc. Org. Synth. Chem. (Japan) **7**, 5 (1949), vgl. C. A. **44**, 3937 (1950).

10) N. W. SCHORYGINA, J. allg. Chem. (russ.) **21** (83), 1273 (1951), vgl. C. 1953, 999.

11) H. HOPFF u. K. KOULEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 897 (1952).

oder:



Für eine primäre Addition von Aluminiumchlorid an Äthylenoxyd²⁾ spricht folgendes:

Suspendiert man bei -15°C Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan oder Methylenechlorid und tropft das Äthylenoxyd in gelöster Form zu, so steigt die Temperatur sehr rasch über 0° und kann nur durch starkes Kühlen darunter gehalten werden. Fügt man nunmehr den aromatischen Kohlenwasserstoff unter starkem Rühren hinzu, so läßt sich ein Ansteigen der Temperatur nur in sehr geringem Maße feststellen. Führt man die Reaktion wie weiter oben geschildert aus, so macht sich ebenfalls ein lebhafter Temperaturanstieg bemerkbar, so daß man gezwungen ist, das Äthylenoxyd langsam zuzutropfen.

Der gebildete Chlorwasserstoff reagiert mit einem Teil des Äthylenoxyds unter Bildung von Äthylenchlorhydrin. Dieses setzt sich seinerseits mit Benzol nicht zu β -Phenyläthylalkohol um. Die Ausbeute an β -Aryläthanolen ist daher von der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes abhängig. HOPFF und KOULEN¹¹⁾ ließen die Reaktion bei $5-6^\circ\text{C}$ ablaufen und entfernten den Chlorwasserstoff fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch durch Einleiten von Stickstoff in die Reaktionslösung. Sie erzielten so Ausbeuten an β -Phenyläthylalkohol von über 70%.

Auf Grund des Mangels jeder näheren experimentellen Einzelheiten der Darstellung der β -Aryläthanoole von kondensierten Ringen untersuchten wir die Hydroxyäthylierung des Fluorens, Pyrens und Tetralins. Sie gelang in jedem Falle. Dagegen war mit Phenanthren kein Erfolg zu erzielen.

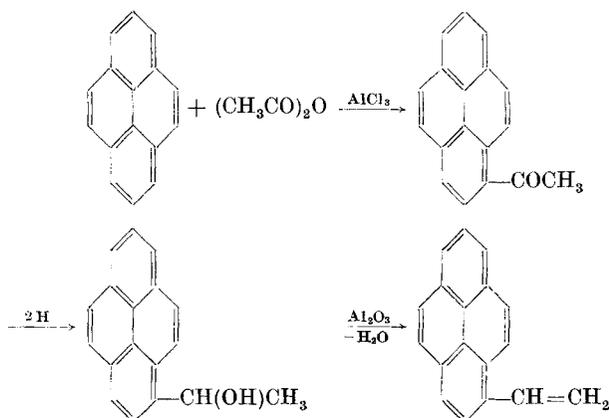
Die von uns durchgeführten Versuche wurden in einem Glaskolben mit Rührwerk und Rückflußkühler unter guter Kühlung vorgenommen. Feste Kohlenwasserstoffe, wie Fluoren, Pyren oder Phenanthren wurden in der 3—4fachen Gewichtsmenge Tetrachloräthan gelöst, die berechnete Menge Aluminiumchlorid wurde darin suspendiert, worauf unter Kühlen und Rühren das mit Tetrachloräthan verdünnte Äthylenoxyd bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff in die Reaktionslösung zugetropft wurde. In einer Stunde wurden etwa 10 g Äthylenoxyd zugefügt.

Die Abtrennung des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs vom substituierten Äthanol ist auch bei den mehrkernigen Aromaten noch durch Destillation möglich. So betrug der Unterschied in den Siedepunkten bei

3—4 mm noch 40—60°C. Versuche, das Äthylenoxyd im Gemisch mit trockenem Stickstoff gasförmig in die Reaktionslösung einzuleiten, hatten geringere Ausbeuten zur Folge.

Nach 1945 haben Vinylverbindungen des Fluorens und Pyrens an Interesse gewonnen ¹²⁾13).

Die Darstellung erfolgt durch Acetylierung nach FRIEDEL-CRAFTS, selektive Hydrierung des Ketons mit Kupferchromit, fein verteiltem Platin oder Palladium als Katalysator zu dem Karbinol und katalytische Dehydratisierung in der Gasphase über Aluminiumoxyd, z. B.



Verwendung sollen sie zur Herstellung von Polymeren und als Zwischenprodukte finden.

Hydroxyäthylierung des Fluorens

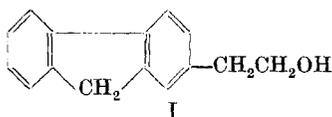
Fluoren wird bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion bekanntlich in 2-Stellung acetyliert. Das gleiche gilt auffallenderweise für Nitrierung, Halogenierung und Sulfonierung. Die direkte Hydroxyäthylierung des Fluorens in 2-Stellung wurde bisher nicht untersucht. Von den β -Aryläthanolen des Fluorens ist nur das 9-(2'-Hydroxyäthyl)-fluoren bekannt, das BRAUN und ANTON ¹³⁾ als Hauptprodukt bei der Reduktion von Fluorenyl-9-essigsäureäthylester nach LADENBURG als nicht kristallisierendes dickes Öl erhielten. Die Hydroxylgruppe ließ sich schwer durch Brom ersetzen. GREENHOW, WHITE und NEIL ¹⁴⁾ ließen 9-Fluorenyl-Natrium mit Äthylenchlorhydrin reagieren und erhielten das 9-(2'-Hydroxyäthyl)-fluoren in kristallisierter Form.

¹²⁾ British Thomson-Houston Co. Ltd. E. P. 667,030 (1949), vgl. C 1954, 1592.

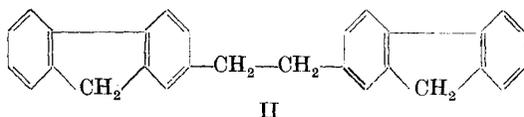
¹³⁾ J. v. BRAUN u. E. ANTON, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 145 (1929).

¹⁴⁾ E. J. GREENHOW, E. N. WHITE u. D. MC. NEIL, J. chem. Soc. (London) 3099 (1953).

Das von uns erhaltene Umsetzungsprodukt aus Äthylenoxyd und Fluoren destillierte als gelbliches Öl, erstarrte indessen innerhalb weniger Minuten zu einer schwach gelblichen, wachsartigen Masse. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 34%. Es handelt sich bei ihm aber nicht ausschließlich um 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren (I):

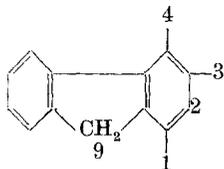


sondern um ein Isomerengemisch. Der Unterschied in den Schmelzpunkten betrug nach Trennung $\sim 55^\circ\text{C}$. Die beiden β -Arylathanole des Fluorens wurden durch Acetylderivate und p-Nitrobenzoate charakterisiert. Dabei fiel besonders die leichte Veresterung des tiefer schmelzenden Isomeren mit p-Nitrobenzoylchlorid auf. Um eine Steigerung der Ausbeute der in geringer Menge anfallenden Verbindung zu erzielen, wurde die Reaktion bei 0° durchgeführt, worauf 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden bei $5\text{--}10^\circ\text{C}$ nachgerührt wurde. Die Ausbeute an Rohprodukt konnte indessen nur geringfügig, auf 37%, gesteigert werden; der Anteil des tiefer schmelzenden Isomeren stieg von 6% auf 9%. Weitere Steigerung konnte durch Erhöhung der Temperatur nicht erreicht werden, vielmehr wird dann die Kondensation der aus Äthylenoxyd und Aluminiumchlorid erhaltenen Anlagerungsverbindung mit 2 Molekülen Fluoren zu α, β [Bis-fluorenyl-(2)]-äthan gefördert:



COLONGE und ROCHAS (l. c.) beschreiben die Bildung von α, β [Bis-tetrahydronaphthyl]-äthan schon bei 0° . Bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen (-10 bis $+10^\circ\text{C}$) konnte die Bildung der Bis-Verbindung nicht beobachtet werden.

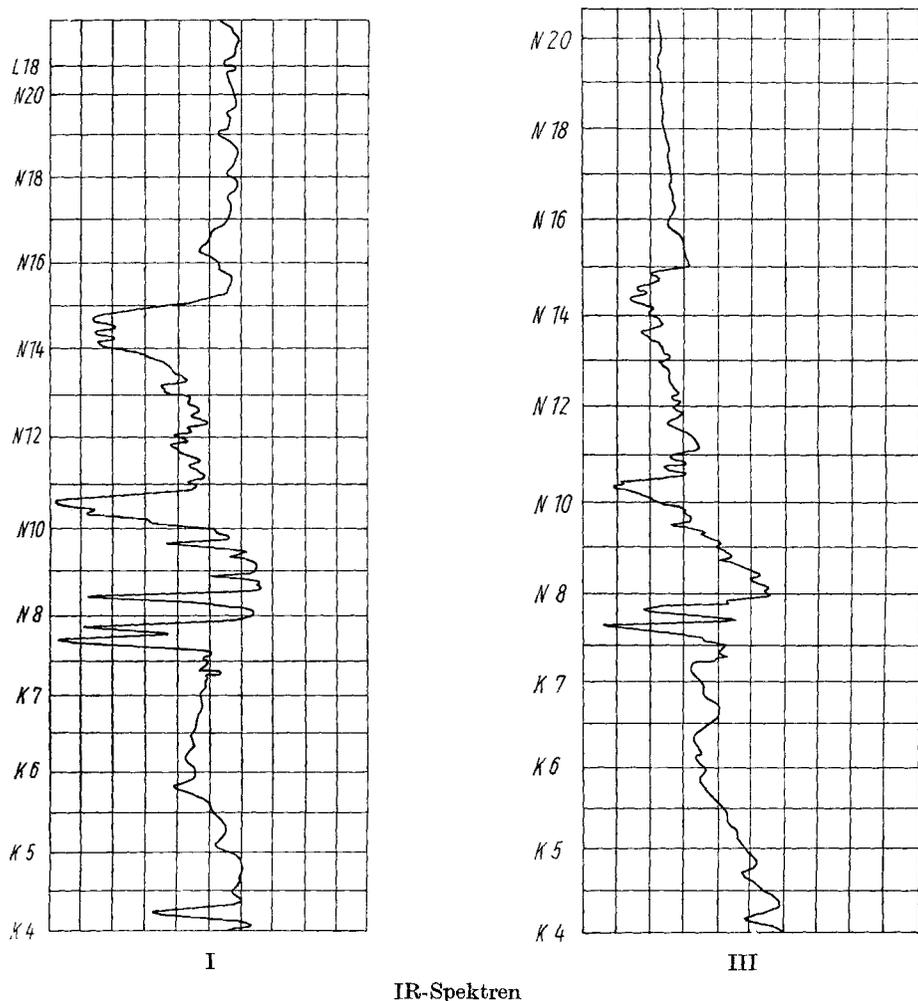
Die Hydroxyäthylgruppe des Isomeren kann sich in 1-, 3- oder 4-Stellung des Fluorenringensystems befinden:



Die Bildung von 9-(2'-Hydroxyäthyl)-fluoren ist bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion unwahrscheinlich, außerdem erweist sich die neu gefun-

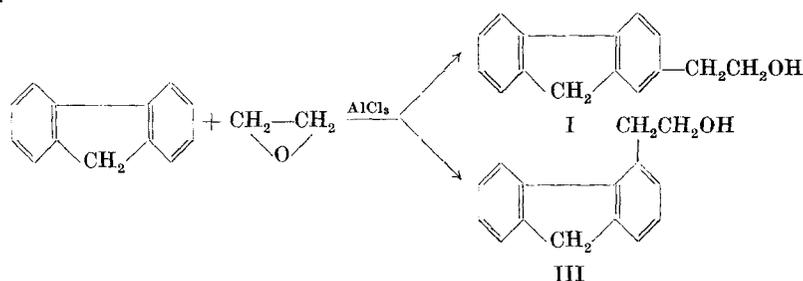
dene Substanz in ihren Eigenschaften nicht als identisch mit der von GREENHOW, WHITE und NEIL (l. c.) dargestellten.

Bei den beiden Isomeren handelt es sich nach den aufgenommenen IR-Spektren (I und III) um das 2-(2'-Hydroxyäthyl)-fluoren (I) und entweder um die entsprechende 1- oder 4-Verbindung. Das in 3-Stellung sub-



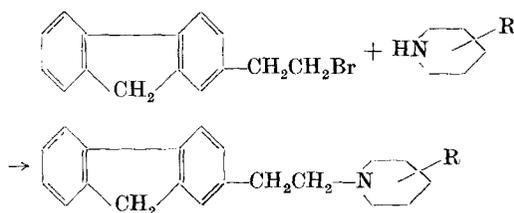
stituierte Isomere kommt nicht in Frage. Zur weiteren Klärung der Struktur des in geringerer Menge anfallenden Isomeren wurde dieses mit Kaliumpermanganat oxydiert. Bei Vorliegen des 1-(2'-Hydroxyäthyl)-fluorens hätte daraus über die Fluorencarbonsäure-(1) die Fluorenoncarbonsäure-(1) entstehen müssen. Die Oxydation der Fluorencarbonsäure-(1) zur Fluorenoncar-

bonsäure-(1) geht infolge der Nachbarstellung der Carboxylgruppe zur Methylengruppe ziemlich glatt vor sich. Diese zeichnet sich im Gegensatz zu allen anderen Fluorenoncarbonsäuren durch ihre zinnoberrote Farbe aus, die auf der Bildung eines inneren Oxoniumsalzes beruht¹⁵). Es konnte indessen, nach Reinigung und Analyse, eine stark gelb gefärbte Fluorenoncarbonsäure, die geringe Mengen von Fluorencarbonsäure enthielt, gewonnen werden. Die Oxydation der Fluorencarbonsäure-(4) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung verläuft offensichtlich nicht so glatt wie die der Fluorencarbonsäure-(1). Es handelt sich bei der fraglichen Verbindung um 4-(2'-Hydroxyäthyl)-fluoren. Die Hydroxyäthylierung führt also zu in p- und o-Stellung zur Diphenylbindung substituierten β -Aryläthanolen des Fluorens:



Nach Charakterisierung der Hydroxylgruppe durch Acetylierung, Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurde sie durch Brom und Chlor ersetzt. Die Bromierung des 2-(2'-Hydroxyäthyl)-fluorens erfolgte mit Phosphortribromid in \sim 60proz. Ausbeute. Mit 48proz. Bromwasserstoffsäure wurde keine Umsetzung erzielt. Zur Chlorierung wurde mit Thionylchlorid und Dimethylanilin in Benzol bei 70—80°C behandelt, wobei in 70proz. Ausbeute 2-[2'-Chloräthyl]-fluoren resultierte.

Mit zwei sekundären heterocyclischen Aminen bildeten sich aus dem 2-[2'-Bromäthyl]-fluoren leicht die entsprechenden N-[2-(2'-Fluorenyl-äthyl)]-piperidine in 80—90proz. Ausbeute:

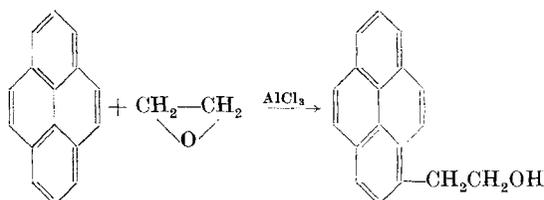


Das 2-[2'-Chloräthyl]-fluoren wies bezüglich Reaktionsfähigkeit keinen sehr großen Unterschied gegenüber der Bromverbindung auf. Die beab-

¹⁵) A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 226 (1916).

sichtigte Darstellung des 2-[(2'-Fluorenyl-äthyl)]-p-thiokresyläthers durch Umsetzung von 2-Bromäthylfluoren-2' mit dem Natriumsalz des p-Thiokresols in alkoholischer Lösung gelang nicht.

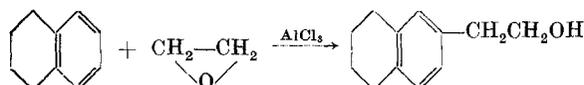
Die Hydroxyäthylierung des Pyrens war schwieriger durchführbar. Es verblieb viel nicht umgesetztes Pyren (40—50%). Sie gelang indessen in 16proz. Ausbeute und führte zu 3-[2'-Hydroxyäthyl]-pyren.



Als Lösungsmittel diente Tetrachloräthan. Die Reaktion erfolgte durch Zutropfen des Äthylenoxyds (auf 1 Mol Pyren 1,5 Mol Äthylenoxyd) bei — 5 bis 0°C und 4stündiges Nachrühren zwischen 0 und 20°C. Bei Temperaturen unter 10°C wurde kein nennenswerter Erfolg erzielt. Versuche, die Reaktion in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol durchzuführen, führten zu keiner Ausbeuteverbesserung. Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel wurde bei Temperaturen von 5—20°C Verharzung beobachtet. Das 3-[2'-Hydroxyäthyl]-pyren wurde als gelbes, sehr viskoses Öl erhalten, das nur durch mehrmalige Destillation gereinigt werden konnte. Es erstarrte nach mehrtägigem Stehen und wies einen überraschend niedrigen Schmelzpunkt auf.

Die Charakterisierung der Hydroxylgruppe geschah durch Darstellung des p-Nitrobenzoates, das stark gelb gefärbt ist.

Bei Phenanthren führte die Hydroxyäthylierung in Tetrachloräthan bei Temperaturen zwischen — 5 und 10°C zu keinem Erfolg. Die Hydroxyäthylierung des Tetralins wurde schon von COLONGE und ROCHAS (l. c.) durchgeführt. Sie arbeiteten bei 0° in Chlorbenzol als Lösungsmittel. Bei Verwendung von 2,5 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol Tetralin erzielten sie eine Ausbeute von 45—47%, wobei ein Gemisch isomerer Alkohole, das zu gleichen Anteilen aus 1- und 2-(2'-Hydroxyäthyl)-tetralin bestand, resultierte. Es wurde versucht, die Hydroxyäthylgruppe ausschließlich in die unbehinderte 2-Stellung zu lenken:



Tetralin wurde mit Äthylenoxyd bei —15 bis —10°C umgesetzt (auf 1 Mol Tetralin 1 Mol Äthylenoxyd). Als Lösungsmittel diente überschüssiges Tetralin (4—5facher Überschuß). Nach Zutropfen der Äthylenoxydlösung

wurde sofort in Eiswasser gegossen. Die Ausbeute nach Aufarbeitung betrug $\sim 55\%$. Das 3,5-Dinitrobenzoat stimmte mit dem von COLONGE und ROCHAS aus dem Hydroxyäthylierungsprodukt dargestellten überein. Der Schmelzpunkt liegt nahe dem 3,5-Dinitrobenzoat des 1-[2'-Hydroxyäthyl]-tetralins. Die von den genannten Autoren festgestellte Bildung von Bis-tetrahydronaphthyl-äthan wurde bei den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet. Nach COLONGE und Mitarbeiter reagiert aus dem durch Bromierung erhaltenen Gemisch der isomeren Bromäthyltetraline das α -Isomere rascher als das β -Bromäthyltetralin, was sie zur Trennung der Isomeren benutzten. Die selbst durchgeführte Bromierung mit Phosphortribromid ergab eine Ausbeute von 88%. Bei Umsetzung mit sekundären aliphatischen Aminen, wie Diäthylamin, Dibutylamin und Diisohexylamin, trat Reaktion, erkenntlich durch Ausscheidung der entsprechenden Hydrobromide, ein. Jedoch war sie selbst bei 2stündigem Erhitzen auf 100—150 °C noch nicht vollständig. Die Umsetzung mit aliphatischen Mercaptanen führte zu keinem Erfolg.

Die Bildung von Isomeren bei der Hydroxyäthylierung des Tetralins ließ sich also auch bei tiefen Temperaturen nicht vermeiden. Tetralin, Fluoren und Pyren unterscheiden sich bei den hier gewählten Bedingungen in der Reaktionsfähigkeit. Offensichtlich übt bei Tetralin der gesättigte Ring einen aktivierenden Einfluß auf den benzoiden Ring aus.

Beschreibung der Versuche

2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Rührmotor, wurden 51 g Fluoren (0,307 Mol) in 200 ml Tetrachloräthan gelöst, die Lösung wurde auf -5°C abgekühlt, worauf 43 g Aluminiumchlorid (0,322 Mol) zugefügt wurden. Innerhalb einer Stunde wurden bei höchstens 0°C 15 g Äthylenoxyd (0,341 Mol) in 50 ml Tetrachloräthan unter starkem Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff zugetropft. Es wurde noch 2—2½ Stunden bei langsamem Erhöhen der Temperatur auf 10°C nachgerührt, auf Eis gegossen, mit 30—40 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und die Tetrachloräthanschicht abgetrennt. Nach Ausäthern der wäßrigen Schicht und Vereinigung des ätherischen Auszuges mit der Tetrachloräthanschicht wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei 13—14 mm abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu einer festen Masse, die im Ölpumpenvakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Nach 21 g nichtumgesetzten Fluorens ($K_{p,4} 140^\circ\text{C}$) destillierte das Hydroxyäthylierungsprodukt als gelbes Öl, das sofort zu einer hellgelben, wachsartigen Masse: $K_{p,4} 190\text{—}200^\circ\text{C}$, erstarrte. Ausbeute: 24 g (37,3% d. Th.)

Zur Trennung von dem in geringer Menge anfallenden Isomeren wurde aus 300 ml Ligroin umkristallisiert, wobei das 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren sofort als gelblicher Kristallbrei ausfiel. Ausbeute: 18,2 g (28% d. Th.). Nach nochmaliger Reinigung wurden farblose Blättchen: Fp. 136—137 °C (Ligroin) erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,28) ber.: C 85,68; H 6,71;
gef.: C 85,55; H 6,72.

Acetylderivat:

farblose Blättchen (Ligroin), Fp. 94—95°C. Rohausbeute: 82%.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,32) ber.: C 80,92; H 6,39;
gef.: C 80,95; H 6,44.

p-Nitrobenzoat:

schwach gelb gefärbtes Pulver (Benzol-Cyclohexan) Fp. 198—199°C. Rohausbeute: 67%.

$C_{22}H_{17}O_4N$ (359,39) ber.: N 3,90;
gef.: N 3,92.

3,5-Dinitrobenzoat:

gelb gefärbtes Pulver (Benzol-Cyclohexan) Fp. 184—185°C, Rohausbeute: 61%.

$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404,39) ber.: N 6,93;
gef.: N 6,62.

4-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren

Aus dem zur Trennung benutzten Ligroin kristallisierten nach einwöchigem Stehen 3,6 g aus. Aus der Mutterlauge konnten weitere 2 g gewonnen werden. Ausbeute: 8,7%. Farblose Büschel (Petroläther), Fp. 81—82°C.

$C_{15}H_{14}O$ (210,28) ber.: C 85,68; H 6,71;
gef.: C 85,77; H 6,88.

Acetylderivat:

schwach gelbes Öl, das nach mehreren Tagen erstarrt. Fp. 52—53°C (Petroläther), Rohausbeute: 84%.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,32) ber.: C 80,92; H 6,39;
gef.: C 80,42; H 6,46.

p-Nitrobenzoat:

farblose, verfilzte Nadeln (Bzl.-Cyclohexan), Fp. 132—133°C; Rohausbeute: 98%.

$C_{22}H_{17}O_4N$ (359,39) ber.: N 3,90;
gef.: N 4,10.

Oxydation des 4-[2'-Hydroxyäthyl]-fluorens

0,8 g (0,0038 Mol) wurden mit 200 ml 1proz. Kaliumpermanganatlösung alkalisch während 90 Minuten bei 80—90°C oxydiert, das überschüssige Permanganat mit Methanol zerstört und vom Mangandioxyd abfiltriert. Das schwach gelbliche Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, wobei eine stark gelb gefärbte Verbindung ausfiel. Rohausbeute: 0,2 g (23,4% d. Th.), Fp. 210—213°C unkor. (verd. Äthanol).

$C_{14}H_8O_3$ (224,21) ber.: C 75,00; H 3,59;
gef.: C 75,53; H 4,11.

Fluorenoncarbonsäure-(4) Fp. 217°C unkor.¹⁶⁾

Fluorencarbonsäure-(4) Fp. 191—192°C¹⁷⁾.

2-[2'-Bromäthyl]-fluoren

7 g (0,033 Mol) 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren wurden in 55 ml Benzol gelöst. Unter Rühren und Kühlen wurden bei unter 0°C langsam 3,5 g (0,013 Mol) Phosphortribromid in

¹⁶⁾ F. BISCHOFF u. H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1032 (1923).

¹⁷⁾ W. E. BACHMANN u. J. CL. SHEEHAN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2687 (1940).

15 ml Benzol zugetropft. Es wurde noch 30 Minuten bei 0° und weitere 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Durch langsames Erhitzen wurde auf 70—80°C gesteigert. Nach Gießen auf Eis, Abtrennen der organischen Phase, Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser und Trocknen über Calciumchlorid wurde das Benzol verjagt und der Rückstand destilliert: Kp.₃ 184—187°C.

Das Destillat erstarrte sofort zu schwach gelblich gefärbten Kristallen. Ausbeute: 5,6 g (61,6% d. Th.). Farblose Blättchen (Ligroin), Fp. 108—109°C.

$C_{13}H_{13}Br$ (273,19) ber.: C 65,95; H 4,80;
gef.: C 66,10; H 4,84.

2-[2'-Chloräthyl]-fluoren

8,5 g (0,040 Mol) 2-[2'-Hydroxyäthyl]-fluoren, 5 g (0,042 Mol) Thionylchlorid, 5 g Dimethylanilin und 60 ml Benzol wurden 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gleicher Menge Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Extrakt mit verdünnter Salzsäure, mit verdünnter Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen wurden Äther und Benzol verjagt. Der Rückstand wurde destilliert: Kp.₂ 170—174°C, gelbes Öl, das nach mehreren Stunden zu einem Kristallbrei erstarrt. Farblose Blättchen (Äthanol), Fp. 90—91°C. Rohausbeute: 6,5 g (70%).

$C_{15}H_{13}Cl$ (228,73) ber.: C 78,77; H 5,73;
gef.: C 78,59; H 5,77.

N-[2-(2'-Fluorenyl)]-piperidin

0,8 g (0,0029 Mol) 2-[2'-Bromäthyl]-fluoren und 0,5 g (0,0059 Mol) Piperidin wurden 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wurde durch ausgefallenes Piperidinhydrochlorid und das entstandene tertiäre Amin fast völlig fest. Durch Zugabe von Wasser wurde das Hydrochlorid entfernt. Ausbeute: 0,73 g Rohprodukt (90% d. Th.). Fp. 84—85°C (verd. Äthanol).

$C_{20}H_{23}N$ (277,41) ber.: N 5,05;
gef.: N 4,87.

N-[2-(2'-Fluorenyl-äthyl)]-4-äthyl-piperidin

Aus 0,3 g (0,0013 Mol) 2-[2'-Chloräthyl]-fluoren und 0,31 g (0,0027 Mol) 4-Äthylpiperidin durch Erhitzen auf 130—150°C. Rohausbeute: 0,32 g (80% d. Th.); Fp. 89—90°C (verd. Äthanol).

$C_{22}H_{27}N$ (305,47) ber.: N 4,59;
gef.: N 4,34.

3-[2'-Hydroxyäthyl]-pyren

50 g (0,247 Mol) Pyren und 40 g (0,30 Mol) Aluminiumchlorid wurden in 200 ml Tetrachloräthan gelöst. Bei -5 bis 0° wurden unter kräftigem Rühren und Einleiten von Stickstoff 17 g (0,386 Mol) Äthylenoxyd in 50 ml Tetrachloräthan zugetropft. Es wurde noch 90 Minuten bei +5 bis +10°C, sowie 2½ Stunden bei allmählicher Temperatursteigerung auf 20°C nachgerührt. Nach Gießen auf Eis und konzentrierte Salzsäure wurde die Tetrachloräthanschicht abgetrennt und der ätherische Auszug der wäßrigen Lösung mit der ersteren vereinigt. Darauf wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und

über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Tetrachloräthans bei 13—14 mm hinterbleibt ein fester Rückstand. Bei Destillation im Ölpumpenvakuum gingen zuerst 25 g nichtumgesetzten Pyrens, Kp_3 193—198°C, über. Das 3-[2'-Hydroxyäthyl]-pyren destillierte als gelbes, sehr viskoses Öl, Kp_3 235—245°C. Ausbeute 10 g (16% d. Th.). Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Destillation (Kp_3 230—233°C). Gelbes Öl, das nach 5—6 Tagen erstarrt, Fp. 57—59°C.

$C_{18}H_{14}O$ (246,31) ber.: C 87,77; H 5,73;
gef.: C 87,71; H 5,74.

p-Nitrobenzoat: stark gelb gefärbte, verfilzte Nadeln, Fp. 147—148°C (Benzol-Cyclohexan)

$C_{25}H_{17}O_4N$ (395,42) ber.: N 3,54;
gef.: N 3,59.

Gemisch von 1- und 2-[2'-Hydroxyäthyl]-tetralin

90 g (0,675 Mol) Aluminiumchlorid wurden in 300 ml Tetralin suspendiert, worauf auf -20° abgekühlt wurde. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff wurden innerhalb 2—3 Stunden 30 g (0,681 Mol) Äthylenoxyd in 120—150 ml Tetralin zugetropft. Die Temperatur wurde zwischen -15 und $-10^\circ C$ gehalten. Es wurde auf Eis und konzentrierte Salzsäure gegossen. Nach Abdestillieren des Ausgangsstoffes ging das Umsetzungsprodukt als farbloses Öl über. Ausbeute: 65 g (54% d. Th.). Nochmalige Fraktionierung ergab: Kp_{-1} 124—127°C. n_D^{20} 1,5575.

3,5-Dinitrobenzoat: farblose verfilzte Nadeln; Fp. 125°C. (Benzol-Cyclohexan).

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg*).

*) Neue Anschrift: WTZ Tierarzneimittel, Wernigerode (Harz), Mühlental 13.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1963.