

DIE KONDENSATION VON FLUORANTHEN MIT CHLORESSIGSÄURE

R. K. ERÜNLÜ

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, BRD

(Received in Germany 2 April 1970; Received in the UK for publication 23 April 1970)

Zusammenfassung—Die Kondensation von Chloressigsäure mit Fluoranthen ergibt Fluoranthen-3-essigsäure (I), Fluoranthen 1,3-di-essigsäure (II) und Fluoranthen-1,3,8-tri-essigsäure (III). Die Decarboxylierung dieser Säuren liefert 3-Methylfluoranthen, 1,3-Dimethylfluoranthen und 1,3,6-Trimethylfluoranthen (IV). Die NMR-Spektren weisen auf eine Fixierung von 2 Doppelbindungen im Fluoranthen nach Formel (IV) hin.

Abstract—Condensation of chloroacetic acid with fluoroanthene gave fluoroanthene-3-acetic acid (I), fluoroanthene-1,3-diacetic acid (II) and fluoroanthene-1,3,6-triacetic acid (III). Decarboxylation of these acids yielded 3-methylfluoroanthene, 1,3-dimethylfluoroanthene and 1,3,6-trimethylfluoroanthene (IV). The NMR spectrum of the latter indicates a fixation of 2 double bonds as shown in formula IV.

POLYCYCLISCHE Kohlenwasserstoffe reagieren mit überschüssiger Chloressigsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Aryl-essigsäuren. So gibt Naphthalin 1-Naphthyl-essigsäure¹ und Pyren Pyren-3-essigsäure.²

Erhitzt man Fluoranthen mit überschüssiger Chloressigsäure, so entstehen nebeneinander Fluoranthen-mono-, di- und tri-essigsäuren. Nach den bisher beim Fluoranthen festgestellten Substitutionsregeln sollte für das Mono-Derivat eine Mischung von 3- und 8-Essigsäure erwartet werden, während die Di-essigsäure das 3,8-Derivat sein sollte. Für einen dritten Substituenten lässt sich nach den bisherigen Erfahrungen keine Voraussage machen. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch ganz verschieden von den obigen Erwartungen. Das Monosubstitutionsprodukt liefert zwar bei der Decarboxylierung 3-Methylfluoranthen,³ doch gibt die Di-essigsäure bei gleicher Behandlung ein Dimethylfluoranthen, das sich überraschenderweise als 1,3-Dimethylfluoranthen erwies. Das wurde zunächst aus dem NMR-Spektrum geschlossen und später durch Vergleich mit einer authentischen Probe⁴ bestätigt. Das NMR-Spektrum zeigt die interessante Erscheinung, dass zwei an den selben Ring gebundene CH₃-Gruppen ein Singlett und ein Dublett hervorrufen können. Dieses Phänomen wurde von Clar *et al.*⁵ durch eine fixierte Doppelbindung im Benzolkern erklärt, die nur zu einer CH₃-Gruppe konjugiert sein kann und dann ein Dublett mit einer Aufspaltung von 1.0 Hz, wie beim 9-Methylphenanthren,⁶ hervorruft, während die zweite CH₃-Gruppe nicht in dieser Weise konjugiert sein kann und daher als Singlett erscheint.

Das NMR-Spektrum hat sich auch bei der Konstitutionsermittlung des Trimethylfluoranthens bewährt. Dieser Kohlenwasserstoff wird aus der Fluoranthen-triessigsäure durch Decarboxylierung gewonnen. Sein NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die drei CH₃-Gruppen: Zwei Singletts und ein Dublett (Abb. 1).

Da es im aromatischen Teil des Spektrum bei 695 Hz ein verbreitertes Singlett gibt, dessen Entkopplung das Dublett bei 266.3 Hz in ein Singlett verwandelt und das

Singlett bei 274 Hz aber nur etwas verschärft, ist es offenbar, dass sich zwei CH_3 -Gruppen wie beim 1,3-Dimethylfluoranthren in 1,3-Stellung befinden müssen. Der aromatische Teil des Spektrums zeigt noch ein Quartett mit $J = 8.5$ Hz, das bei 764 Hz und 717 Hz zentriert ist und von einer Doppelbindung in 4,5-Stellung herrührt. Da die Protonen des oberen Phenylenringes vollzählig im Spektrum erscheinen, bleibt für das zweite Singlett bei 279.4 Hz nur die 6-Stellung übrig. Der Kohlenwasserstoff muss daher die Konstitution eines 1,3,6-Trimethylfluoranthrens (IV) haben. Dadurch wird die von Clar *et al.*⁵ gefundene Fluoranthren-Formel mit zwei fixierten Doppelbindungen bestätigt.

Im Vergleich mit anderen Reaktionen des Fluoranthens ist der Verlauf der Einwirkung von Chloressigsäure zunächst ohne Analogie.

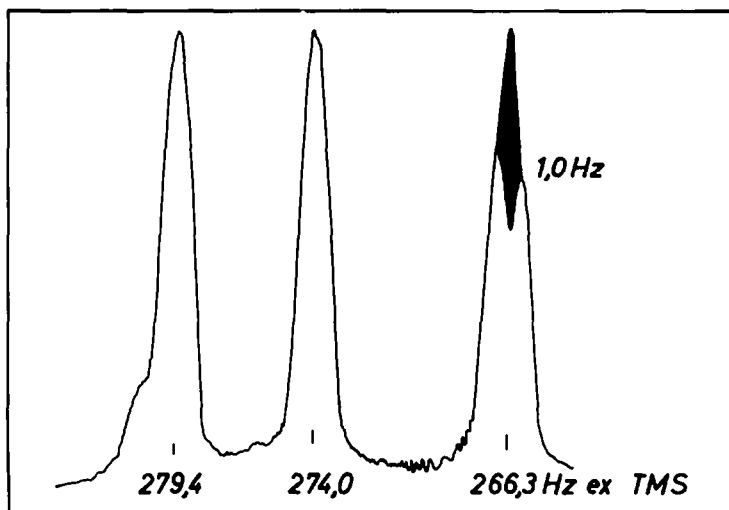
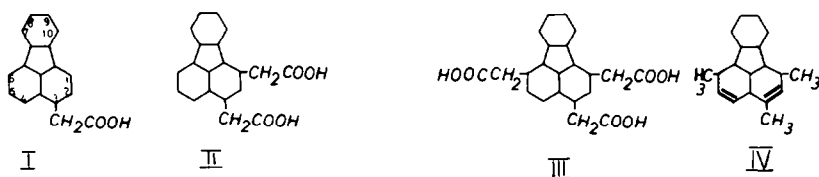


ABB. 1. CH_3 -Signale des NMR-Spektrums von 1,3,6-Trimethylfluoranthren in CS_2 bei 100 MHz. CH_3 -Singlett bei 279.4 Hz und 274.0 Hz, CH_3 -Dublett bei 266.3 Hz, Aufspaltung 1.0 Hz. Schwarze Fläche nach Entkopplung des Protons in 2-Stellung.

EXPERIMENTELLER TEIL*

(Mitarbeitet von Udo Tietze)

Kondensation von Fluoranthren mit Chloressigsäure. 500 g Monochloressigsäure und 202 g Fluoranthren (99%) wurden bei 180–190° verschmolzen und 96 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es entweicht HCl . Das Reaktionsprodukt wurde in NaOH (10%ig) gelöst, filtriert und allmählich erst mit

* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren bestimmt. Die Analysen wurden von Alfred Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, Elbach über Engelskirchen, ausgeführt.

Essigsäure, dann mit HCl angesäuert. Es fielen aus: bis P_H 7 317 g, bis P_H 5 23 g und bis P_H 1 30 g.

Fluoranthen-3-Essigsäure (I). Die erste Fällung wurde wiederholt unter Zusatz von Aktivkohle aus Eisessig umkristallisiert und lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 228° (Analyse: Gef: C, 82.9; H, 4.9 für $C_{18}H_{12}O_2$; Ber: C, 83.1; H, 4.7%).

3-Methylfluoranthen. Die obige Säure wurde solange geschmolzen, bis die CO_2 -Entwicklung aufhörte und die Schmelze im Vakuum überdestilliert. Das Destillat wurde in Petroläther gelöst und an Al_2O_3 chromatographiert. Nach weiterer Reinigung über das Pikrat wurden blassgelbe Nadeln vom Schmp. 66° (Lit.³ 66°) erhalten.

1,3-Dimethylfluoranthen. Aus der zweiten Fällung von der obigen Kondensation konnte die Fluoranthen-1,3-diessigsäure(II) durch wiederholte Kristallisation aus Eisessig angereichert werden. Sie wurde, wie oben beschrieben, decarboxyliert, das Destillat chromatographiert und der Kohlenwasserstoff über das Pikrat in hellgelben Nadeln vom Schmp. 110–111° erhalten, Lit.⁴ 113–115°, beim Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe keine Depression. (Analyse: Gef: C, 94.0; H, 6.3; für $C_{18}H_{14}$ Ber: C, 93.9; H, 6.1%).

Fluoranthen-1,2,3-tri-essigsäure (III). Die dritte Fällung von der Kondensation gab nach wiederholter Kristallisation aus Eisessig kleine farblose Kristalle vom Schmp. 259–260°, Zerz (Analyse: Gef: C, 70.4; H, 4.7 für $C_{22}H_{16}O_6$; Ber: C, 70.2; H, 4.3%).

1,3,6-Trimethylfluoranthen(IV). Die obige Tri-essigsäure wurde wie oben decarboxyliert, das Destillat in Benzol gelöst und chromatographiert. Der rohe Kohlenwasserstoff gab ein orangerotes Pikrat vom Schmp. 218–219°, aus dem nach dem Zerlegen reines 1,3,6-Trimethylfluoranthen(IV), aus Benzol, vom Schmp. 159–160° erhalten wurde. UV-Spektrum (in Äthanol), α -Banden: 366 ($\log \epsilon = 3.90$), 352 (3.94), 335 (3.94); β -Banden: 290 (4.46), 279 (4.22); β' -Bande: 244 $m\mu$ (4.66). (Analyse: Gef: C, 93.5; H, 6.5 für $C_{19}H_{14}$; Ber: C, 93.4; H, 6.6%).

Für die Durchführung und Interpretation der NMR-Spektren bin ich Herrn Professor Dr. E. Clar, Universität Glasgow, Schottland, zu besonderem Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ A. Wolfram, L. Schonig und E. Hausdörfer, I. G. Farben AG. German Patent 562391 (1929); Y. Ogata und J. Ighigura, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4302 (1950); Ph. L. Sauthwick, L. A. Pursglove, B. M. Pursglove und W. L. Walsch, *Ibid.* **76**, 754 (1954); Y. Ogata, M. Okano und Y. Kitamura, *J. Org. Chem.* **16**, 1588 (1951)
- ² H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, *Liebigs Ann.* **531**, 1 (1937)
- ³ J. von Braun und G. Manz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 1603 (1937); H. W. D. Stubbs und S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* 3288 (1950)
- ⁴ J. Forrest und S. H. Tucker, *Ibid.* 1137 (1948); S. H. Tucker und M. Whalley, *Ibid.* 632 (1949); S. H. Tucker, *Ibid.* 2182 (1948)
- ⁵ E. Clar, A. Mullen und Ü. Sanigök, *Tetrahedron* **25**, 5639 (1969)
- ⁶ E. Clar, B. A. McAndrew und M. Zander, *Ibid.* **23**, 985 (1967)