

WOLFRAM SCHIDLO und ADOLF SIEGLITZ

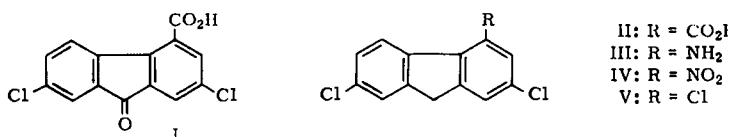
Über 2.4.7-Derivate des Fluorens

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe
der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 11. April 1963)

Eine Reihe von 2.4.7-Triderivaten des Fluorens werden auf konstitutionell gesicherten Wegen dargestellt.

Zum spektroskopischen Vergleich mit den in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen halogenhaltigen Fluorenon-carbonsäuren-(I) wurden entsprechende Verbindungen mit nicht in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe des Fluorenons befindlichen Carboxylgruppen benötigt.

Man wählte dafür 2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(4) (I). Zu ihrer Darstellung wurde Fluoren-carbonsäure-(4)-methylester²⁾ zum 2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-methylester chloriert, dieser zur Carbonsäure II verseift und diese anschließend zur Säure I oxydiert. Die 2.7-Stellung der Chloratome wurde durch Azidabbau der Säure II zum 2.7-Dichlor-4-amino-fluoren (III) vom Schmp. 153° bewiesen, das man auch aus 2.7-Dichlor-fluoren^{3,4)} über 2.7-Dichlor-4-nitro-fluoren (IV) dar-



stellen konnte. Damit ist die 2.4.7-Stellung der drei Substituenten gesichert. Entsprechend den bekannten Gesetzmäßigkeiten bei der elektrophilen Substitution des Fluorens^{5,6)} tritt bei der Nitrierung von 2.7-Dichlor-fluoren der dritte Substituent in die 4-Stellung ein.

Diese Befunde stehen im Widerspruch zu Angaben von A. E. KRETOV und V. V. LITVINOV⁷⁾, die anführen, bei der enthalogenierenden Reduktion mit Natriumamalgam des auf obigem Weg dargestellten Amins 3-Amino-fluoren erhalten zu haben. Bei der Nacharbeitung konnte dieser Befund nicht bestätigt werden.

In einer weiteren Arbeit beschrieben die genannten Autoren gemeinsam mit B. L. DUBINA⁸⁾ die Acylierung von 2.7-Dichlor-fluoren mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur β -[2.7-Dichlor-fluoren-carboyl-(3)]-acrylsäure

- 1) A. SIEGLITZ und H. TRÖSTER, Chem. Ber. **96**, 2577 [1963], vorstehend.
- 2) C. GRAEBE und CH. AUBIN, Liebigs Ann. Chem. **247**, 283 [1888].
- 3) A. SIEGLITZ und J. SCHATZKES, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2072 [1921].
- 4) A. SIEGLITZ, H. TRÖSTER und P. BÖHME, Chem. Ber. **95**, 3013 [1962].
- 5) M. J. S. DEWAR und D. S. URCH, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3079.
- 6) G. H. BEAVEN, P. B. D. DE LA MARE, E. A. JOHNSON und N. V. KLAASSEN, J. chem. Soc. [London] **1962**, 988.
- 7) J. allg. Chem. (russ.) **31**, 2585 [1961]; C. A. **56**, 11 511, 14 183 [1962].
- 8) J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1564 [1962]; C. A. **58**, 4487 [1963].

und deren Oxydation zur 2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(3) vom Schmp. 238 bis 239°, die sie zum Beweis der Konstitution in das oben genannte Amin übergeführt haben.

Bei der Nacharbeitung fanden wir jedoch eine 2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure vom Schmp. 257—258°, identisch mit der oben beschriebenen Säure I. Demnach tritt auch bei der Friedel-Crafts-Reaktion mit 2.7-Dichlor-fluoren der dritte Substituent in die 4-Stellung ein.

Nach A. E. KRETOV und V. V. LITVINOV⁹⁾ liefert das von ihnen als 2.7-Dichlor-3-amino-fluoren angesprochene Amin bei der Sandmeyer-Reaktion ein 2.3.7-Trichlor-fluoren vom Schmp. 213—214°, das sich zu einem 2.3.7-Trichlor-fluorenon vom Schmp. 265—266° oxydieren ließ. Wir fanden dagegen bei der in Anlehnung¹⁰⁾ an die Darstellung von 2-Chlor-fluoren aus 2-Amino-fluoren durchgeföhrten Sandmeyer-Reaktion des Amins III ein Trichlor-fluoren vom Schmp. 128—130°, das mit einem früher durch Chlorieren von Fluoren und von 2.7-Dichlor-fluoren erhaltenen Trichlorfluoren^{11, 12)} identisch war. Ein weiterer Beweis, daß es sich hierbei um 2.4.7-Trichlor-fluoren (V) handelt, wurde jetzt noch durch Weiterchlorieren von 4-Chlor-fluoren erbracht. Dieser, vor kurzem⁶⁾ auf gesichertem Weg aus 3-Chlor-2-phenyl-benzoësäure erstmalig dargestellte Stoff wurde von uns aus Fluoren-carbonsäure-(4) über 4-Amino-fluoren¹³⁾ erhalten. Bei der Chlorierung von 4-Chlor-fluoren entstand wiederum das gleiche 2.4.7-Trichlor-fluoren (V) vom Schmp. 128 bis 130°. Das daraus erhaltene 2.4.7-Trichlor-fluorenon schmolz bei 179—180°. Schließlich wurde sowohl aus diesem 2.4.7-Trichlor-fluorenon, wie aus dem in seiner Konstitution gesicherten 2.4.7-Trinitro-fluorenon¹⁴⁾ und schließlich aus 2.7-Dichlor-4-nitro-fluorenon (erhalten aus IV) durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid¹⁵⁾ stets das gleiche 2.4.7.9.9-Pentachlor-fluoren erhalten.

Demnach ist anzunehmen, daß auch ein von J. SCHMIDT und K. BAUER¹⁶⁾ ohne Beweis als 2.6.7-Tribrom-fluoren bezeichneter Stoff sowie eine Reihe von Ch. COURTOT¹⁷⁾ durch Nitrieren von 2.7-Dibrom-fluoren erschlossene Triderivate 2.4.7-Derivate sind.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien.

9) J. allg. Chem. (russ.) **32**, 3799 [1962].

10) Ch. COURTOT und C. VIGNATI, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **184**, 607 [1927].

11) F. KROLLPFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **430**, 220 [1923]; Dissertat. W. JANDEBEUR, Univ. München 1925.

12) A. E. KRETOV und V. V. LITVINOV, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 1185 [1961]; C. A. **55**, 23461 [1961].

13) P. A. SMITH, J. M. CLEGG und J. H. HALL, J. org. Chemistry **23**, 524 [1958].

14) F. BELL, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1990.

15) J. SCHMIDT und H. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. **387**, 161 [1912].

16) Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3765 [1905].

17) Ann. Chimie [10] **14**, 5 [1930].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-methylester: Man leitet bei 15–20° (Wasserkühlung) in eine Lösung von 11.2 g (50 mMol) *Fluoren-carbonsäure-(4)-methylester* in 60 ccm Propylenoxyd während 3 1/2 Stdn. in langsamem Strom *Chlor* ein, lässt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunsten, saugt den im Kühlschrank erstarrten Rückstand, 4.8 g (33 %) farblose Nadelchen vom Schmp. 113–115°, ab und kristallisiert 2 mal aus der 4fachen Menge Methanol um. Schmp. 120–121°.

$C_{15}H_{10}Cl_2O_2$ (293.2) Ber. C 61.47 H 3.44 Cl 24.19 Gef. C 61.53 H 3.38 Cl 24.44

2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4) (II): Man kocht 2.9 g (10 mMol) *Methylester* mit 100 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 7.5 ccm konz. Schwefelsäure 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser, saugt kalt ab und kristallisiert die Säure, 2.3 g (82 %) vom Schmp. 251–253°, aus der 25fachen Menge Eisessig (Aktivkohle) um. Verfilzte farblose Nadelchen, Schmp. 262–263°.

$C_{14}H_8Cl_2O_2$ (279.1) Ber. C 60.27 H 2.89 Gef. C 60.40 H 3.19

2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4) (I)

a) aus 2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4) (II): Man kocht 2.80 g (10 mMol) II mit 16 g *Natriumdichromat* in 80 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß, verdünnt mit 500 ccm Wasser, saugt kalt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus 200 ccm 50-proz. Essigsäure um. 1.75 g (60 %) wollige, zitronengelbe Nadelchen, Schmp. 254–256°. Noch 2 mal aus der 4fachen Menge Eisessig (Aktivkohle) umkristallisiert, schmilzt die Säure bei 258–260°.

$C_{14}H_6Cl_2O_3$ (293.1) Ber. C 57.37 H 2.06 Cl 24.19 Gef. C 57.56 H 2.04 Cl 23.59

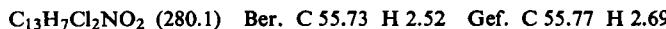
b) aus β -[2.7-Dichlor-fluoren-carboyl-(4)]-acrylsäure: Man trägt in eine Lösung von 2.0 g *Maleinsäureanhydrid* (20 mMol) in 120 ccm Dichloräthan im Laufe von 15 Min. 5.5 g fein zerriebenes *Aluminiumchlorid* (41 mMol) ein, röhrt 30 Min., dekantiert die Lösung vorsichtig von wenig Aluminiumchlorid und vereinigt sie mit einer Lösung von 4.7 g 2.7-Dichlor-fluoren (20 mMol) in 25 ccm Dichloräthan. Man röhrt 3 Stdn. bei Raumtemperatur, dann 1 Stde. bei 40°, lässt über Nacht stehen, gießt auf 50 g Eis und 10 ccm konz. Salzsäure, saugt den grünlichen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet. 0.8 g (12 %), Schmp. 194–198°. Nach Kristallisation aus der 20fachen Menge Eisessig erhält man die β -[2.7-Dichlor-fluoren-carboyl-(4)]-acrylsäure in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 200–202° (Lit.: 196–198°⁸⁾). Aus dem Dichloräthan konnten keine weiteren Anteile des Reaktionsproduktes, sondern nur 2.7-Dichlor-fluoren (2.3 g) gewonnen werden.

Man lässt bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.33 g (1 mMol) der so erhaltenen Säure in 200 ccm 0.5 n NaOH eine Lösung von 0.4 g Kaliumpermanganat (2.5 mMol) in 200 ccm Wasser zutropfen, röhrt noch 4 Stdn., lässt 2 Tage stehen, saugt vom Mangandioxyd ab, säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure an, saugt ab, kristallisiert 2 mal aus der 4fachen Menge Eisessig um und erhält wollige, tiefgelbe Nadelchen vom Schmp. 257–258°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der oben beschriebenen *Säure I*.

2.7-Dichlor-4-amino-fluoren (III)

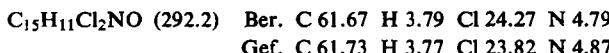
a) aus 2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4) (II): Man kocht 2.8 g (10 mMol) II mit 70 ccm *Thionylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst das zurückbleibende Säurechlorid in 100 ccm Aceton und 100 ccm Dioxan, gibt 0.65 g *Natriumazid* (10 mMol), gelöst in wenig Wasser, zu und saugt das gebildete Säureazid, 1.7 g, ab. Man verfährt entsprechend der Darstellung von 4-Amino-fluoren¹³⁾ und erhält 0.63 g *Amin III*, das aus Äthanol feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 151–153° bildet, die mit dem nach b) dargestellten Amin keine Schmp.-Depression zeigen.

b) aus 2,7-Dichlor-4-nitro-fluoren (IV): Man gibt zu der warmen Lösung von 9.4 g (40 mMol) 2,7-Dichlor-fluoren in 60 ccm Eisessig 9 ccm rote *rauchende Salpetersäure* (d 1.52), läßt nach Abklingen der heftigen Reaktion über Nacht stehen, gießt den Kristallbrei in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser säurefrei, kristallisiert aus 240 ccm Eisessig (Aktivkohle) um und erhält nach nochmaliger Kristallisation aus 2.5 l Äthanol 21.6 g (77%) wollige, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 179–180° (Lit.: 179–180°⁷⁾).



4.2 g (15 mMol) der *Nitroverbindung IV* werden unter Rühren in 300 ccm Äthanol und 70 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe einer Lösung von 3.5 g Calciumchlorid in wenig Wasser in der Wärme anteilweise mit 40 g *Zinkstaub*¹⁸⁾ versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man saugt heiß vom Zinkschlamm ab, kocht diesen mit 100 ccm Äthanol aus, engt die vereinigten alkoholischen Lösungen auf 200 ccm ein und erhält nach Erkalten und Absaugen 3.2 g *Amin III* in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 151–153°, die nach Kristallisation aus der 50fachen Menge Äthanol (Aktivkohle) bei 153–154° schmelzen (Lit.: 151–152°⁷⁾).

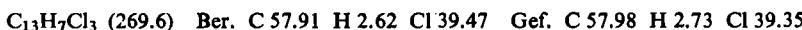
Die wie üblich mit *Acetanhydrid* erhaltene *Acetylverbindung* bildet nach 2 maliger Kristallisation aus der 160fachen Menge 50-proz. Essigsäure wollige farblose Nadelchen vom Schmp. 265–266° (Lit.: 256–257°⁷⁾).



Bei Nacharbeitung der enthalogenierenden Reduktion des Amins III mit Natriumamalgam⁷⁾ konnte nach Chromatographie an Aluminiumoxyd kein definierbarer Stoff gefaßt werden.

2.4.7-Trichlor-fluoren (V)

a) aus *Fluoren*: Man leitet in die siedende Lösung von 25 g *Fluoren* (0.15 Mol) und einigen Körnchen Jod in 50 ccm Chloroform 86 g (1.2 Mol) *Chlor* ein, saugt den Kristallbrei kalt ab, wäscht mit wenig Chloroform und trocknet. 24.4 g (60%). Nach zweimaliger Kristallisation aus der 15fachen Menge Ligroin (80–110°) farblose Nadelchen vom Schmp. 128–130°.



b) aus 2,7-Dichlor-fluoren: Man chloriert 23.5 g 2,7-Dichlor-fluoren (Schmp. 126–127°) (0.1 Mol) in 120 ccm Chloroform mit 14 g *Chlor* (0.4 Mol) unter Jodzusatz, wie oben beschrieben, und erhält 9.5 g (35%) Rohprodukt vom Schmp. 119–122°, das, wie oben gereinigt, bei 128–130° schmilzt und mit dem obigen Produkt identisch ist.

c) aus 4-Chlor-fluoren: Man leitet in eine Lösung von 0.5 g (2.5 mMol) 4-Chlor-fluoren in 25 ccm Propylenoxyd in langsamem Strom 3½ Stdn. *Chlor* ein und arbeitet wie bei a) auf. Die aus Ligroin umkristallisierte Substanz stimmt im Schmp., Misch-Schmp. und im IR-Spektrum mit der nach a) erhaltenen überein.

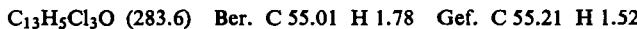
d) aus 2,7-Dichlor-4-amino-fluoren (III): Man löst 2.5 g (10 mMol) *III* in 250 ccm 80-proz. Essigsäure, fügt bei Raumtemperatur 20 ccm konz. Salzsäure zu und diazotiert das fein ausgeschiedene Hydrochlorid unter Rühren bei 0–10° mit 2 n *NaNO*₂. Man entfernt den Nitritüberschuß durch Zugabe von Harnstoff, läßt die klare, gelbe Diazoniumsalzlösung in eine eiskalte Lösung von 3 g Kupfer(I)-chlorid in 20 ccm konz. Salzsäure eintropfen, röhrt bis zum Erreichen der Raumtemperatur, kocht 15 Min. unter Rückfluß, schüttelt mit 80 ccm Benzol aus, wäscht die Benzollösung mit Wasser, mehrfach mit n NaOH, dann nochmals mit Wasser, destilliert das Benzol i. Vak. ab, löst den Rückstand in 150 ccm Eisessig und trennt

¹⁸⁾ O. DIELS, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1759 [1901].

durch vorsichtige Zugabe von Wasser und Filtration mit Aktivkohle harzige Verunreinigungen ab. Das durch weiteres Fällen mit Wasser erhaltene Produkt, 0.8 g vom Schmp. 114 bis 116°, wird wie oben 2 mal aus Ligroin umkristallisiert und anschließend sublimiert. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum beweisen die Identität mit der nach a) erhaltenen Substanz. Auch entsteht bei der Oxydation der Substanz das unten beschriebene **2.4.7-Trichlor-fluoren** (Schmp., Misch-Schmp.).

Derivate von 2.4.7-Trichlor-fluoren (V)

2.4.7-Trichlor-fluoren: Man oxydiert V nach der bei I unter a) angegebenen Vorschrift. Aus Eisessig kommen goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 178—179°. Ausb. 52%.



Von *Oxim*, Schmp. 244° (Zers.), und *Phenylhydrazon*, Schmp. 222.5°, liegen stimmende Analysen vor.

*Reduktion des Ketons mit amalgamiertem Aluminium*¹⁹⁾ gibt **2.4.7-Trichlor-9-hydroxy-fluoren**, farblose Nadelbüschel vom Schmp. 172° (aus Äthanol).



5-Nitro-2.4.7-trichlor-fluoren: Man kocht eine Eisessiglösung von 5.4 g (20 mMol) V 20 Min. mit 18 ccm roter *rauchender Salpetersäure* und verfährt wie bei IV angegeben. 3.4 g fast farblose Nadeln aus Eisessig. Schmp. 253°. Reduktion entsprechend der Vorschrift bei III¹⁸⁾ ergibt **5-Amino-2.4.7-trichlor-fluoren**. Farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 173°.

Von beiden Stoffen liegen zutreffende Analysen vor.

Fulvene aus 2.4.7-Trichlor-fluoren: Darstellung wie üblich³⁾.

2.4.7-Trichlor-9-benzal-fluoren: Verfilzte blaßgelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 145—146°.

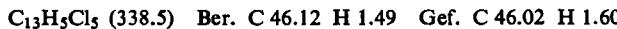
2.4.7-Trichlor-9-[p-chlor-benzal]-fluoren: Gelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 203°.

2.4.7-Trichlor-9-[p-methoxy-benzal]-fluoren: Gelbe Nadeln aus Chloroform. Schmp. 173—174°.

Von den 3 Stoffen liegen zutreffende Analysen vor.

2.4.7.9.9-Pentachlor-fluoren

a) aus **2.4.7-Trinitro-fluoren**: Man erhitzt 2 g **2.4.7-Trinitro-fluoren** mit 9 g *Phosphorpentachlorid* 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 200°, zersetzt mit Eiswasser, wäscht mit Wasser, trocknet und kristallisiert das Rohprodukt 3 mal aus Methanol um. Schmp. 123.5°.



b) Das *Pentachlor-fluoren* entsteht in gleicher Weise aus **2.4.7-Trichlor-fluoren**.

c) Aus **2.7-Dichlor-4-nitro-fluoren** wird das *Pentachlor-fluoren* durch 6stdg. Erhitzen mit der doppelten Menge *Phosphorpentachlorid* auf 180° erhalten.

Das **2.7-Dichlor-4-nitro-fluoren**, verfilzte kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 187° aus Eisessig (Lit.: 184—185°⁷⁾), wurde aus IV durch Oxydation, wie bei I unter a) beschrieben, dargestellt.

Die 3 verschieden dargestellten *Pentachlor-fluorene* sind identisch. Die Misch-Schmp. zeigen keine Depression. Bei 2stdg. Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß ergeben die Produkte aus a) und b) ebenfalls **2.4.7-Trichlor-fluoren**. Dabei sublimiert das Keton in den Kühler und zeigt nach einmaliger Kristallisation aus Eisessig den richtigen Schmp. und Misch-Schmp.

¹⁹⁾ A. SIEGLITZ und H. JASSOY, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2039 [1922].

4-Chlor-fluoren: Bei Einsatz von 21 g (0.1 Mol) *Fluoren-carbonsäure-(4)* erhält man entsprechend der Literaturangabe¹³⁾ 12 g (66%) *4-Amino-fluoren* in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 115—116° (Lit.: 112.5—114°¹³⁾, 115—116°²⁰⁾).

Zur Darstellung von 4-Chlor-fluoren verfährt man wie bei V unter d) angegeben. Der nach Abdestillieren des Benzols verbleibende ölige Rückstand wird mehrmals mit Methanol ausgekocht, das nach Abdestillieren des Methanols anfallende Rohprodukt (Ausb. 60%) i. Vak. sublimiert und aus der 5fachen Menge Methanol umkristallisiert. Schmp. 57—58° (Lit.: 56—57°⁶).

²⁰⁾ J. K. WEISBURGER, E. K. WEISBURGER und H. P. MORRIS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4540 [1952].