

Carl Finger

Über die Reaktivität des 2.3-Dihydro-fluoranthens

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

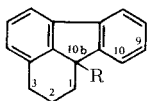
(Eingegangen am 22. April 1971)

Unter den Bedingungen der Aldolreaktion reagiert 2.3-Dihydro-fluoranthen (**4**) mit Formaldehyd ausschließlich in 2-Stellung zu **10** und **13**; die 10b-Stellung wird nicht angegriffen. Brom bzw. salpetrige Säure überführen **4** in **14**, **15**, **16** sowie in ein 1.x-Dinitro-fluoranthene. **4** läßt sich cyclopropanieren (**25**, **26**, **27**), addiert Malodinitril (*cis/trans*) zu **28** und **29** sowie sekundäre Amine (stereospezifisch *cis*) zu **30**, **31**. Ausgehend von **14** sind die Verbindungen **17**—**20** zugänglich, die ihrerseits die Darstellung der isomerenfreien, in 1-Stellung substituierten Fluoranthene **21**—**24** ermöglichen.

The Reactivity of 2.3-Dihydrofluoranthene

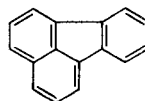
Formaldehyde attacks 2.3-dihydrofluoranthene (**4**) in position 2 but not in position 10b, yielding the compounds **10** and **13**. Reaction of **4** with bromine and nitrous acid results in the formation of **14**, **15**, **16**, and 1.x-dinitrofluoranthene. Cyclopropanation of **4** yields **25**, **26**, and **27**. *Cis/trans*-addition of malononitrile to **4** leads to **28** and **29**, and (stereospecific *cis*-) addition of amines to **4** affords **30** and **31**. Starting from **14** the compounds **17**—**20** are obtained, from which the 1-substituted fluoranthenes **21**—**24** can be synthesized free of isomers.

Kürzlich wurden zwei einfache Verfahren zur Darstellung von 2.3-Dihydro-fluoranthen (**4**) beschrieben¹⁾, ausgehend entweder von 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) oder von Fluoranthen (**3**). Die leichte Zugänglichkeit der Titelverbindung war Anlaß, sich mit ihrer Reaktivität eingehender zu befassen. Die vorliegende Arbeit beschreibt zunächst Reaktionen, die unter Ausnutzung der Acidität von **4** vonstatten gehen und daran anschließend solche, die an der unsymmetrisch substituierten Doppelbindung erfolgen. Das Verhalten von **4** bei elektrophilen Substitutionen am aromatischen Gerüst wurde nicht untersucht.



1: R = H

2: R = CH₂OH



3

¹⁾ C. Finger, Synthesis 1970, 541.

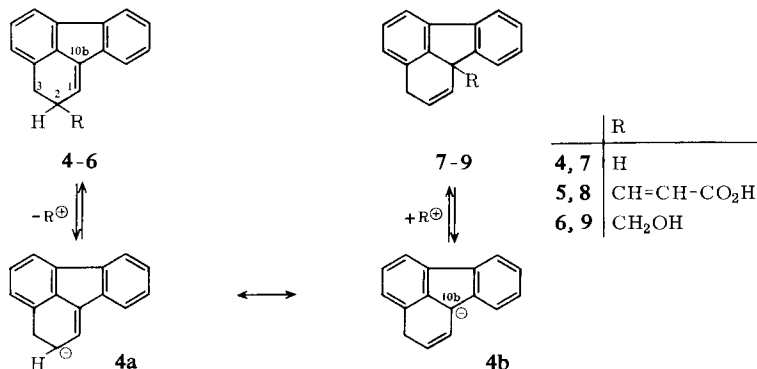
4 als C—H-acide Verbindung

2,3-Dihydro-fluoranthen (**4**) kann als ein in 6-Stellung alkyliertes Dibenzo-fulven betrachtet werden und hat dementsprechend acide Eigenschaften. Sein Anion — wegen der 10b-Doppelbindung durch die mesomeren Grenzformeln **4a** und **4b** zu beschreiben — ist ambident, sollte also bei geeigneten Reaktionen zur Bildung von Isomeren befähigt sein.

Hückel-Rechnungen über die π -Elektronendichteverteilung im **4**-Anion liegen nicht vor. In Analogie zu Rechnungen am Anion des 9-Vinyl-fluorens²⁾, das das gleiche π -Elektronengrundgerüst besitzt wie das **4**-Anion, kann aber angenommen werden, daß die Elektronendichte in der 10b-Stellung des **4**-Anions am höchsten ist und vor derjenigen in der 2-Stellung rangiert.

Von der einfachsten Reaktion zum Abfangen des Anions von **4**, seiner Reprotonierung, wurde abgesehen, da nicht zu erwarten war, daß auf diesem Wege neben dem 2,3-Dihydro-fluoranthen (**4**) auch sein Tautomeres, das 3.10b-Dihydro-fluoranthen (**7**), gefaßt werden könnte: **7** als das instabilere Tautomere — mit nichtkonjugierter Doppelbindung — könnte zwar entsprechend der *Hughes-Ingold-Regel*³⁾ kinetisch zunächst bevorzugt gebildet werden, würde auf Grund seiner hohen Acidität^{2,4)} jedoch rasch zum thermodynamisch stabileren **4** isomerisieren.

Um zu 10b-Substitutionsprodukten zu gelangen, schien es erfolgversprechender, **4** als Michael-Donator einzusetzen, und zwar gegenüber Acrylnitril bzw. Natriumpropiolat, da von diesen beiden Acceptoren bekannt ist, daß sie das dem **4**-Anion strukturell sehr ähnlich gebaute Anion des Tetrahydrofluoranthens **1** irreversibel und mit guten Ausbeuten in 10b-Stellung angreifen^{5,6)}. Es zeigte sich jedoch, daß **4** unter den basischen Reaktionsbedingungen nur sehr langsam und unvollständig mit diesen



²⁾ A. Streitwieser und S. Suzuki, *Tetrahedron* [London] **16**, 153 (1961).

³⁾ C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Kap. 10, Cornell University Press, Ithaca, New York 1963; M. Eigen, *Angew. Chem.* **75**, 489 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 1 (1964); R. Kuhn und D. Rewicki, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3513.

⁴⁾ D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 209, Academic Press, New York und London 1965.

⁵⁾ K. Hoffmann und E. Tagmann, *Helv. chim. Acta* **32**, 1470 (1949).

⁶⁾ C. Finger, *Chem. Ber.* **103**, 3214 (1970).

beiden Acceptoren reagiert. Die erwarteten Reaktionsprodukte (etwa **5** und **8**) konnten weder als solche noch in Form von Folgeprodukten gefaßt werden. Statt dessen bildeten sich erhebliche Mengen höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, offenbar weil **4** bereits selbst als (reaktiverer) Michael-Acceptor gegenüber dem **4**-Anion fungiert²⁾ und aus diesem Grunde mit z. B. Acrylnitril konkurriert.

Deshalb wurde nunmehr versucht, ob sich **4** durch „Aldoladdition“ zur Reaktion bringen läßt. Als Carbonylkomponente empfahl sich Formaldehyd, weil er als einziger Aldehyd mit Tetrahydrofluoranthen reagiert und mit fast quantitativer Ausbeute 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**2**) bildet⁷⁾. Unter den Bedingungen der Aldolreaktion reagiert **4** mit Formaldehyd nur, wenn statt Pyridin Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet wird. Anstelle der erwarteten Reaktionsprodukte, des 2-Hydroxymethyl-2.3-dihydro-fluoranthens (**6**) bzw. des 10b-Hydroxymethyl-3.10b-dihydro-fluoranthens (**9**), werden jedoch bei einem Einsatz von einem Mol Formaldehyd und bei 80° 2.2-Bis-hydroxymethyl-2.3-dihydro-fluoranthen (**10**, 10% Ausb.) und 2-Methyl-fluoranthen (**13**, 53% Ausb.) isoliert. Eine Entfärbung der roten Reaktionslösung tritt dabei nicht ein. Hydroxymethyliert man bei Raumtemperatur unter Verwendung eines einfach-molaren Überschusses an Formaldehyd, so nimmt die zunächst rote Lösung nach einiger Zeit einen grünen und schließlich einen braunen Farbton an, es werden aber wiederum weder **6** noch **9**, sondern lediglich 38% **10** isoliert, während **13** nur noch gaschromatographisch nachgewiesen werden kann. Mit einem doppelt-molaren Formaldehyd-Überschuß entfärbt sich die Lösung vollkommen, und es wird ausschließlich **10** erhalten (54% Ausb.).

Die Hydroxymethylierung des — stabilen — **1**-Anions zu **2** ist infolge Retroaldolreaktion reversibel. Dementsprechend muß für **9** eine gegenüber **2** erhöhte Neigung zur Retroaldolisierung angenommen werden (zusätzliche Stabilisierung des **4**-Anions durch die Vinylgruppe), wodurch sich seine Nichtisolierbarkeit erklärt.

Andererseits ist **6** nicht isolierbar, weil es als ebenfalls C—H-acide Verbindung entweder zu **10** weiterreagiert oder weil es möglicherweise wie **2** Formaldehyd — unter Rückbildung von **4** — abgibt oder weil es, wie das Ergebnis der Hydroxymethylierung bei erhöhter Temperatur zeigt, irreversibel zu **12** dehydratisiert und dann durch Umlagerung in 2-Methyl-fluoranthen (**13**) übergeht. Der Reaktionsverlauf wird noch dadurch kompliziert, daß offenbar auch die 2.2-Bis-hydroxymethyl-Verbindung **10** in Gegenwart von Alkali wieder Formaldehyd abspaltet. Reines **10**, dessen Struktur durch Spektren sowie durch Überführung in das Diacetat **11** gesichert ist, färbt sich in Dimethylsulfoxidlösung auf Zugabe von starken Basen tiefrot⁸⁾.

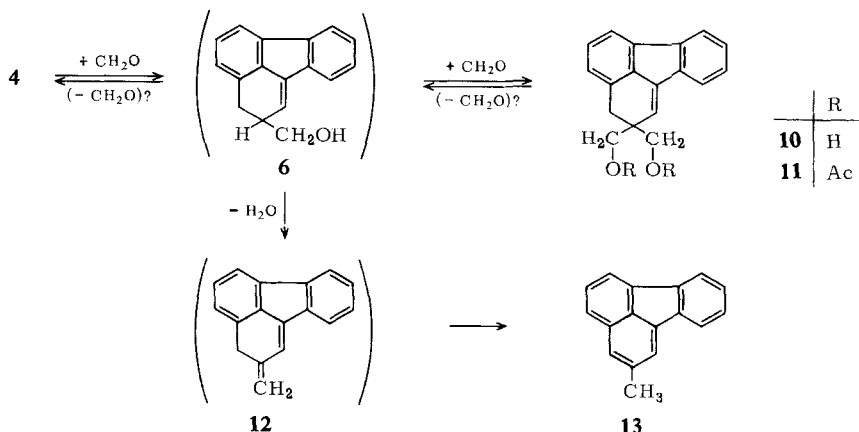
Im 100-MHz-NMR-Spektrum des 3-Methyl-fluoranthens⁹⁾ koppelt die CH₃-Gruppe mit 2-H ($J = 1.0$ Hz), wodurch sich für die 2.3-Bindung im Fluoranthen (**3**) ein Doppelbindungscharakter ergibt, der vergleichbar ist mit dem der 9.10-Doppelbindung im Phenanthren¹⁰⁾. Eine Methylgruppe in 1-Stellung von **3** zeigt hingegen keine meßbare Aufspaltung⁹⁾. Es ist

⁷⁾ C. Finger und M. Zander, Chem. Ber. **103**, 1001 (1970).

⁸⁾ Über die alkalische Hydrolyse von 1.3-Chlorhydrinen unter Abgabe von Formaldehyd siehe M. Bartók, G. Bozók-Bartók und K. Kovács, Acta chim. Akad. Sci. hung. **66**, 1, 115 (1970), C. A. **74**, 63771 a (1971).

⁹⁾ E. Clar, A. Mullen und Ü. Sanigök, Tetrahedron [London] **25**, 5639 (1969).

¹⁰⁾ E. Clar, B. A. McAndrew und M. Zander, Tetrahedron [London] **23**, 985 (1967).



daher überraschend, daß in **13** die Aufspaltung des Methylgruppensignals durch 3-H von 1.0 auf 0.8 Hz vermindert ist und daß zugleich eine schwache Aufspaltung (0.2 Hz) mit 1-H festzustellen ist. Die CH_3 -Gruppe in 2-Stellung verändert also hier die aromatische Feinstruktur des angeschlossenen Ringes, eine Beobachtung, die auch in der Pyrenreihe gemacht worden ist¹¹⁾.

Reaktionen von **4** mit elektrophilen Reagentien

4 addiert bei 20° in Eisessig zunächst ein Mol Brom. Das Dibromid ist jedoch äußerst unbeständig und geht unter Bromwasserstoff-Eliminierung in 1-Brom-2.3-dihydro-fluoranthene (**14**, 95% Ausb.) über. Dieses läßt sich katalytisch (Palladium/Kohle) in siedendem Petroläther (140–200°) zu 1-Brom-fluoranthene (**21**, 87% Ausb.) dehydrieren.

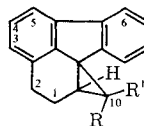
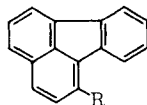
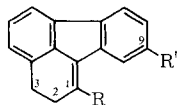
Mit einem Überschuß an Brom reagiert das primär gebildete, an der 1.10b-Doppelbindung jetzt dreifach negativ substituierte **14** nur unter Substitution an einem der beiden aromatischen Kerne (NMR-Spektrum: 4 Benzyl- bzw. Allylwasserstoffe, 6 aromatische Protonen). Durch Vergleich des IR-Spektrums dieses Dibrom-dihydro-fluoranthens mit denen von **14** und **21** sowie von 3-Brom- und 3.8-Dibrom-fluoranthene ergibt sich die Struktur **15** des 1.9-Dibrom-2.3-dihydro-fluoranthens als die wahrscheinlichste¹²⁾.

Das in guter Ausbeute zugängliche **14** ist ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von isomerenfreien, in 1-Stellung substituierten Derivaten sowohl des 2.3-Dihydro-fluoranthens (**4**) als auch des Fluoranthens (**3**) (s. u.).

Auch mit Natriumnitrit in Eisessig reagiert **4** praktisch quantitativ. An Stelle des erwarteten 2-Nitroso- bzw. des 2.2-Dinitroso-2.3-dihydro-fluoranthens wurden 1-Nitro-2.3-dihydro-fluoranthene (**16**, 68% Ausb.) sowie ein Dinitro-fluoranthene (Ausb. 22%) isoliert.

¹¹⁾ E. Clar, B. A. McAndrew und Ü. Sanigök, Tetrahedron [London] **26**, 2099 (1970).

¹²⁾ Die 9-Stellung im „6-Brom-(dibenzo)-fulven“ **14** entspricht der 2- bzw. 7-Stellung im 9-Diphenylmethylen-fluoren („6.6-Diphenyl-(dibenzo)-fulven“). Letzteres wird durch Brom, wie übrigens auch Fluoren und Fluoren, in 2- und 7-Stellung substituiert: E. Bergmann und A. v. Christiani, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2529 (1930).



	R	R'
14	Br	H
15	Br	Br
16	NO ₂	H
17	-NC ₅ H ₁₀	H
18	-NC ₄ H ₈ O	H
19	CN	H
20	$\text{--}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5/\text{Br}^\ominus$	H

	R
21	Br
22	-NC ₅ H ₁₀
23	-NC ₄ H ₈ O
24	CN

	R	R'
25	H	H
26	Cl	Cl
27	H	CO ₂ C ₂ H ₅
	(CO ₂ C ₂ H ₅)	(H)

Daß es sich bei letzterem um ein Derivat des Fluoranthens (**3**) und nicht des Dihydrofluoranthens handelt, ergibt sich daraus, daß seine Lösung in Dimethylsulfoxid sich auf Zugabe von starken Basen nicht tiefer färbt, wie das bei **4**-Derivaten, z. B. **16**, der Fall ist. Die Stellung der beiden Nitrogruppen zueinander ist durch Spektren nicht gesichert. Wahrscheinlich handelt es sich aber um 1,2-Dinitro-fluoranthene, entstanden durch Nitrosierung von **16** (dessen 2-Stellung durch die Nitrogruppe acider sein sollte als die von **4**), nachfolgende Umlagerung über das Oxim zum Hydroxylamin und dessen Oxydation.

Auch mit Carbenen bzw. Carben-Vorläufern läßt sich **4** umsetzen. So erhält man mit Diazomethan in 87proz. Ausbeute 1,2,10,10a-Tetrahydro-cyclopropa[*o*]fluoranthene (**25**) und mit Natriumtrichloracetat das Dichlorcyclopropan **26** (72% Ausb.), das beim Erwärmen Chlorwasserstoff abspaltet. Beim Erhitzen von **4** mit Diazoessigsäure-äthylester entsteht der entsprechende Cyclopropancarbonsäureester **27** mit 93proz. Ausbeute. Über die sterische Reinheit des kristallinen **27** — drei Asymmetriezentren — können keine Aussagen gemacht werden.

In den UV-Spektren von **26** und **27** — nicht aber in dem von **25** — fehlt die α -Bande im Bereich 300—305 nm, die sonst bei der überwiegenden Mehrzahl der bislang bekannten Derivate des Tetrahydrofluoranthens **1** auftritt¹³⁾. Zweifel an den angenommenen Strukturen sind aber nicht angebracht, weil die NMR-Spektren die erwarteten Protonenverhältnisse wiedergeben, nicht aber mit andern in Frage kommenden Strukturen in Einklang stehen. Ferner bleiben Lösungen von **25**, **26** und **27** auf Zusatz starker Basen in Dimethylsulfoxid farblos; ein Zeichen, daß die 10b-Stellung substituiert ist.

Reaktionen von **4** mit nucleophilen Reagentien

Die semicyclische Doppelbindung des (Dibenzo)-Fulvens **4** kann wegen ihres polaren Charakters als Michael-Acceptor fungieren¹⁴⁾. So wird mit Malodinitril ein Diastereomergemisch **28**, **29** erhalten, aus dem durch Umkristallisieren das

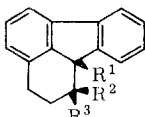
¹³⁾ Zwei weitere Ausnahmen bilden die — gleichfalls 1,10b-disubstituierten — Tetrahydrofluoranthene **32** und **33**.

¹⁴⁾ Einziges bekanntes Beispiel ist die Dimerisierung von **4** unter Michael-Bedingungen²⁾.

eine Diastereomere (**28**) in reiner Form (NMR-Spektrum) isoliert werden kann (58% Ausb.). **28** ist das Produkt einer *cis*-Addition (10b-H: Dublett bei $\tau = 6.30$, $J_{10b,1} = 11$ Hz; CH(CN)₂: Dublett bei $\tau = 5.46$, $J = 4$ Hz). **28** schmilzt bei 183.8–184.8°.

Aus der Mutterlauge erhält man das andere Diastereomere, **29** (*cis*-ständige Protonen in 10b- und 1-Stellung) in stark angereicherter Form (ca. 80% **29** und 20% **28** nach NMR-Spektrum, zusammen 21%). Im NMR-Spektrum dieses bei 128.6–131.2° schmelzenden Gemisches ist das Signal für 10b-H von **29** durch das Benzylprotonen-Signal überdeckt: dem durch die beiden Cyangruppen acidifizierten Proton entspricht wie bei **28** ein Dublett ($J = 5$ Hz). Es ist aber gegenüber diesem deutlich nach höherem Feld verschoben ($\tau = 6.03$ für **29**). Entsprechend der unsubstituierten 10b-Stellung bilden sowohl **28** als auch **29** rote Anionen in Dimethylsulfoxid.

	R ¹	R ²	R ³
28	H	H	CH(CN) ₂
29	H	CH(CN) ₂	H
30	H	H	-NC ₅ H ₁₀
31	H	H	-NC ₄ H ₈ O
32	OH	H	-NC ₅ H ₁₀
		(-NC ₅ H ₁₀)	(H)
33	OH	H	-NC ₄ H ₈ O
		(-NC ₄ H ₈ O)	(H)



Ein nucleophiler Angriff auf die stark polarisierte Doppelbindung in **4** erfolgt auch beim Lösen von **4** in Piperidin und Morpholin¹⁵⁾: Nach einiger Zeit fallen die tertiären Amine **30** und **31** kristallin aus (Ausbeuten 80 bzw. 91%). In Gegenwart von Lösungsmittel, z. B. Äthanol oder Chloroform, unterbleibt diese polare Addition vollkommen. **30** und **31** sind keine Gemische von Diastereomeren; im Gegensatz zu der Reaktion von **4** mit Malodinitril handelt es sich hier vielmehr um die (racemischen) Produkte ausschließlicher *cis*-Addition (NMR-Spektrum von **30**: Dublett für 10b-H bei $\tau = 6.17$, Aufspaltung 11 Hz). Offenbar liegt ein cyclischer Übergangszustand aus **4** mit 2 Molekülen sekundärem Amin vor.

30 und **31** spalten bei höherer Temperatur wieder Piperidin bzw. Morpholin unter Rückbildung von **4** ab; die Abspaltung erfolgt jeweils in der Nähe der Schmelzpunkte so schnell, daß für diese in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit unterschiedliche Werte gefunden werden. Da **30** und **31** auch gebildet werden, wenn man fluoranthen-haltiges und tetrahydrofluoranthen-haltiges **4** einsetzt, wie es bei der **4**-Darstellung aus Fluoranthen (**3**) anfällt¹⁾, eignet sich dieses Verfahren zur Abtrennung und Reindarstellung von **4**.

30 und **31** sind in 10b-Stellung acid. Sie bilden deshalb in Dimethylsulfoxid nach Zugabe von starken Basen tiefrote Anionen, die mit Sauerstoff zu den β -Hydroxy- β -phenyl-äthylaminen **32** und **33** reagieren (Ausbeuten 60 bzw. 26%). In Pyridin erfolgt keine Hydroxylierung.

32 und **33** sind keine Diastereomengemische (NMR-Spektrum). Ob es sich um die *threo*- bzw. *erythro*-Racemate handelt, kann IR-spektroskopisch nicht entschieden werden. Im IR-Spektrum z. B. von **32** sind keine intramolekularen Wasserstoffbrücken mit Sicherheit

¹⁵⁾ Neuere Literatur zum nucleophilen Angriff auf olefinische Doppelbindungen: H. Shenhav, Zvi Rappoport und S. Patai, J. chem. Soc. [London] **B** 1970, 469.

auszumachen. Dies spricht aber nicht unbedingt gegen das Vorliegen von *cis*-ständiger Hydroxyl- und Amingruppierung, weil die beiden Heteroatome — im Falle der *cis*-Konfiguration — an einem *nicht-flexiblen* 6-Ring, also axial/äquatorial zueinander stehen und so höchstens nur sehr schwache intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können¹⁶⁾. Die Frage, ob die Hydroxylierung von **30** unter Konfigurationserhaltung oder -Wechsel am carbanionischen Zentrum (C-10b) erfolgt ist, kann also derzeit nicht beantwortet werden.

Reaktionen mit 1-Brom-2.3-dihydro-fluoranthen (**14**)

Die Polarisierung der 1.10b-Doppelbindung in **14** (negative Ladung an C-10b) sollte dem Bromatom an C-1 eine Beweglichkeit wie in einem Säurebromid verleihen.

Experimentell findet man folgendes Verhalten: **14** ist stabil in siedendem Eisessig, in wäßrigem Dioxan bei 100° in Gegenwart von Toluolsulfonsäure sowie in Dimethylsulfoxid bei 150° in Gegenwart von konz. Phosphorsäure; es verändert sich nicht in siedendem Äthanol, auch nicht in Dimethyl-dodecyl-amin bei 100°. Es reagiert andererseits beim Erwärmen mit Piperidin und Morpholin zu den Enaminen **17** und **18** (Ausbeuten 90 bzw. 89%), in Dimethylsulfoxid-Lösung setzt es sich mit Kaliumcyanid zu dem ungesättigten Nitril **19** um, wobei bereits teilweise Dehydrierung zu **24** erfolgt. Mit Pyridin reagiert **14** in der Kälte unter Abscheidung des Pyridiniumbromids **20**, dessen wäßrige Lösung sich auf Zusatz von Natronlauge tiefrot färbt unter Abscheidung eines Farbstoffes, wahrscheinlich vom Merocyanin-Typ¹⁷⁾.

17 und **18** werden in Dimethylsulfoxid durch Sauerstoff bei 20° in Gegenwart von Triton B zu den in 1-Stellung substituierten Fluoranthenen **22** und **23** (89 bzw. 60% Ausb.) dehydriert. Die Dehydrierung von **19** zu **24** kann sowohl auf diesem Wege als auch durch Erhitzen in Gegenwart von Palladium/Kohle erfolgen.

Für die Aufnahme des NMR-Spektrums von **13** sowie anregende Diskussionen darüber danke ich Herrn Prof. Dr. E. Clar, Universität Glasgow.

Beschreibung der Versuche

(mitbearbeitet von Wolfgang Barth und Lothar Grum)

Zur Aufnahme der Spektren wurden die folgenden Geräte verwendet: IR-Spektren: Modell 21 von Perkin Elmer; UV-Spektren: Spektralphotometer PMQ2 der Firma Zeiss; NMR-Spektren: Varian A 60, TMS interner Standard¹⁸⁾; Massenspektren: Massenspektrometer SM 1 (Varian MAT)¹⁸⁾. Die Schmp. sind nicht korrigiert. Für dünnstschichtchromatographische Untersuchungen wurden die Fertigfolien Polygram SIL NH-R der Firma Macherey und Nagel, Düren, verwendet. Die Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach, aus.

¹⁶⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Kap. 9 und 10, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

¹⁷⁾ Literatur über Pyridiniumsalze und ihre Reaktivität: F. Kröhnke, Angew. Chem. **65**, 605 (1953); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 225, 380 (1963); G. W. Fischer, Chem. Ber. **103**, 3489—3501 (1970).

¹⁸⁾ Die NMR-Spektren wurden im Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Bergbauforschung GmbH, Essen, von Herrn Dr. D. Wobig vermessen, die Massenspektren im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund, von Herrn Dr. W. Riepe, wofür an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

2.2-Bis-hydroxymethyl-2.3-dihydro-fluoranthen (10)

a) 4.0 g (20 mMol) 2.3-Dihydro-fluoranthen (4) vom Schmp. 68–69° werden in 50 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und unter Stickstoffschutz mit 0.5 g *Kalium-tert.-butylat* versetzt. In die rote Lösung läßt man innerhalb von 15 Min. bei 18–20° eine Suspension von 1.4 g (44 mMol) *Paraformaldehyd* in 10 ccm Dimethylsulfoxid tropfen. Die Mischung klärt sich, es erfolgt Farbumschlag nach grün bis braun. Nach 1 Stde. versetzt man mit 1 ccm *Eisessig*, gießt auf Eiswasser, filtriert das blaßgelbe Kristallisat ab, saugt lufttrocken und digeriert mit 150 ccm Äther: Man erhält 2.0 g (38%) **10** vom Schmp. 174–177°. Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 177.5–178°.

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 O 12.11 Gef. C 81.44 H 6.19 O 12.67

IR (KBr): 3185; 1901(?); 1603; 1033; 1010; 870; 861; 775; 750; 742; 702; 663/cm.

UV (Äthanol): 233 nm ($\lg \epsilon = 4.53$); 249 (4.42); 259 (4.59); 280 (3.87); 290 (3.88); 313 (3.90); 324 (3.90).

NMR (Aceton- d_6): τ 2.10–3.00 m (7 H); 3.35 s (1 H); 6.00–6.40 m (2 $-\text{CH}_2\text{O}-$, 2 $-\text{OH}$); 7.02 s (2 H).

Eine Lösung von **10** in Dimethylsulfoxid färbt sich auf Zugabe von *Triton B* tiefrot.

Der Äther-Extrakt wird zur Trockene gebracht: 2 g gelbes Kristallisat vom Schmelzbe- reich 60–63°, das laut Gaschromatogramm neben **4** auch 2-Methyl-fluoranthen (**13**) enthält.

b) 4.0 g (20 mMol) **4** werden wie zuvor in 50 ccm Dimethylsulfoxid gelöst, dann aber mit 2.0 g (66 mMol) *Paraformaldehyd* unter Zusatz von wenig *Triton B* behandelt. Nach 2 Stdn. neutralisiert man die nun farblos gewordene klare Reaktionsmischung mit *Eisessig*, gießt auf Eiswasser und arbeitet auf: 2.9 g **10** (54%) vom Schmp. 168–172°.

2.2-Bis-acetoxymethyl-2.3-dihydro-fluoranthen (**11**): 1.0 g **10** wird mit *Acetanhydrid* unter Zusatz von etwas *Pyridin* in das *Diacetat* übergeführt. Man kristallisiert einmal aus Petrol- äther um und erhält 0.8 g nicht ganz reines **11**, Schmp. 116.8–117.6°.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 O 18.37 Gef. C 74.60 H 5.68 O 19.44

IR (KBr): 1724; 1597; 1256; 1241; 1042; 859; 772; 750; 744; 738/cm.

UV (Heptan): 231 nm ($\lg \epsilon = 4.56$); 250 (4.50); 259 (4.70); 278 (3.85); 288 (3.86); 297 (3.81); 311 (3.91); 324 (3.83).

NMR (CDCl_3): τ 2.10–3.05 m (7 H); 3.67 s (1 H); 5.82 s (2 $-\text{CH}_2\text{O}-$); 7.00 s (2 H); 7.96 s (2 CH_3CO).

2-Methyl-fluoranthen (**13**): 8.0 g (40 mMol) **4** werden in 100 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und mit 1.4 g (47 mMol) *Paraformaldehyd* versetzt. Man spült mit Stickstoff, erwärmt auf 80° und gibt tropfenweise *Triton B* hinzu. Die Reaktionsmischung klärt sich nach 10 Min., bleibt aber rot. Man neutralisiert mit *Eisessig*, versetzt mit 400 ccm Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 100 ccm Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und eingedampft: 9.2 g Rückstand, nach einiger Zeit durchkristallisierend. Man digeriert mit 60 ccm Methylenchlorid, wobei 1.1 g (10%) **10** vom Schmp. 170–173° zurückbleiben, aus Chloroform Schmp. 176–177°.

Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Zwischen 165 und 170°/ 10 Torr gehen 6 g gelbes, bald kristallisierendes Destillat über, das laut Gaschromatogramm 75% **13** (4.5 g, 53%) enthält. Man kristallisiert zweimal aus Äthanol und einmal aus Petrol- äther (50–75°): Schmp. 79.2–80.4° (Lit.¹⁹⁾: 79–81°).

IR (KBr): 1786; 1608; 1142; 855; 809; 778; 751; 744/cm.

¹⁹⁾ S. H. Tucker, J. Amer. chem. Soc. **74**, 803 (1952).

UV (Äthanol): 238 nm ($\lg \epsilon = 4.69$); 263 (4.18); 277 (4.32); 288 (4.52); 310 (3.59); 324 (3.82); 342 (3.90); 360 (3.93).

NMR (CDCl_3): τ 2.00–2.85 m (9 H); 7.46 (CH_3); 100-MHz (CS_2): CH_3 J 0.8 (mit 3-H) und 0.2 Hz (mit 1-H).

1-Brom-2,3-dihydro-fluoranthen (**14**): 20 g (0.1 Mol) **4** vom Schmp. 68–69° werden in 200 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren langsam mit 15.9 g (0.1 Mol) *Brom* versetzt. Man rührt weitere 3 Stdn. bei Raumtemp. und noch 4 Stdn. bei 80°, wonach die Bromwasserstoff-Entwicklung beendet ist. Nach Erkalten saugt man 25.8 g blaßgelbes **14** vom Schmp. 57–58° ab, durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 1 g erhalten (95%). Zur Analyse kristallisierte man einmal aus Eisessig und einmal aus Äthanol um, Schmp. 61.4–62.2°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Br}$ (283.2) Ber. C 67.87 H 3.91 Br 28.21 Gef. C 67.94 H 3.67 Br 28.48

IR (KBr): 1636; 1557; 1423; 1047; 772; 749; 738; 701; 660/cm.

UV (Heptan): 234 nm ($\lg \epsilon = 4.52$); 251 (4.42); 261 (4.57); 283 (3.99); 294 (4.00); 307 (3.91); 319 (4.06); 334 (4.03).

NMR (CDCl_3): τ 1.55–1.75 m (1 H); 2.25–3.20 m (6 H); 6.80–7.00 2 t? (4 H).

Eine Lösung von **14** in Dimethylsulfoxid färbt sich nach Zusatz von wenig *Triton B* tiefrot.

1,9-Dibrom-2,3-dihydro-fluoranthen (**15**): 20 g (0.1 Mol) **4** werden in 150 ccm Methylenchlorid unter Zusatz von 0.1 ccm Eisessig gelöst, bei 45° langsam mit 21 g (0.13 Mol) *Brom* versetzt und 4 Tage bei Raumtemp. belassen. Nach dünn-schichtchromatogr. Untersuchung (Kieselgel/Cyclohexan) ist kein **4** mehr nachzuweisen, statt dessen aber neben **14** (R_F 0.5) auch **15** (R_F 0.6!). Man vertreibt das Methylenchlorid i. Vak.: 28.7 g blaßgelbes Kristallisat vom Schmp. 56–57°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (50–75°) läßt sich dünn-schichtchromatographisch reines **15** isolieren, Schmp. 72.8–75.8°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (362.1) Ber. C 53.08 H 2.78 Br 44.14 Gef. C 53.09 H 2.87 Br 44.04

IR (KBr): 1644; 1587; 1433; 1423; 1049; 968; 836; 821; 810; 772; 733/cm.

UV (Heptan): 237 nm ($\lg \epsilon = 4.58$); 256 (4.46); 265 (4.63); 284 (4.09); 296 (4.14); 306 (4.04); 318 (4.10); 332 (4.12).

NMR (CDCl_3): τ 1.67–1.95 m (1 H); 2.40–3.05 m (5 H); 6.95–7.10 2 t? (4 H).

Eine Lösung von **15** in Dimethylsulfoxid färbt sich nach Zusatz von wenig *Triton B* tiefrot.

1-Brom-fluoranthen (**21**): 3.0 g **14** werden in Petroläther (100–125°) 28 Stdn. mit 0.6 g *Palladium/Kohle* unter Rückfluß erhitzt. Dabei bilden sich erst 36% **21** (NMR-Spektrum). Man ersetzt den niedrigersiedenden Petroläther durch eine zwischen 140 und 200° siedende Fraktion und erhitzt weitere 40 Stdn. unter Rückfluß, filtriert heiß unter Zusatz von A-Kohle und erhält 2.6 g **21** (87%) vom Schmp. 90–92°. Zur Analyse kristallisierte man noch zweimal aus Äthanol um: blaßbeigefarbene, wattige Nadeln, Schmp. 92.4–94.2°.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}$ (281.2) Ber. C 68.35 H 3.36 Br 28.42 Gef. C 68.14 H 3.18 Br 28.61

IR (KBr): 1600; 1449; 976; 848; 823; 787; 773; 746/cm.

UV (Äthanol): 242 nm ($\lg \epsilon = 4.57$); 260 (4.30); 276 (4.27); 287 (4.45); 316 (3.73); 330 (3.92); 345 (3.85); 363 (3.83).

NMR (CDCl_3): τ 1.40–2.85 m.

Eine Lösung von **21** in Dimethylsulfoxid verfärbt sich auf Zugabe von *Triton B* nicht.

Reaktion von 4 mit Natriumnitrit in Eisessig: 10 g (50 mMol) **4** werden in 250 ccm Eisessig gelöst und bei 20° in 2 Stdn. mit einer Lösung von 12 g (174 mMol) *Natriumnitrit* in 30 ccm Wasser versetzt; die Lösung färbt sich alsbald gelb, eine Entwicklung von nitrosen Gasen ist nicht zu beobachten. Gegen Ende der Reaktion fallen 2 g orangefarbenes Kristallisat aus, ver-

vollständig durch Zugabe von 400 ccm Wasser; man nimmt in 1 l Äther auf, wäscht, trocknet und entfernt den Äther i. Vak.: 12.7 g, die an 650 g neutralem Aluminiumoxid mit Chloroform/Cyclohexan (1:1) chromatographiert werden. Man erhält zunächst 8.5 g (68%) *1-Nitro-2,3-dihydro-fluoranth* (**16**) vom Schmp. 89–91°. Zur Analyse wurde einmal aus Äthanol und einmal aus Petroläther (100–125°) umkristallisiert: gelbe Nadeln, Schmp. 91.8–92.6°.

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3) Ber. C 77.10 H 4.45 Gef. C 76.58 H 4.38

IR (KBr): 1621; 1592; 1577; 1488; 1429; 1316; 779; 757; 745; 735/cm.

UV (Äthanol): 252 nm ($\lg \epsilon = 4.32$); 272 (4.41); 294 (3.64), 374 (3.96).

NMR ($CDCl_3$): τ 1.60–1.80 m (1 H); 2.33–3.20 m (6 H); 6.67–7.27 2 t? (4 H).

Die gelbe Farbe von **16** in Dimethylsulfoxid vertieft sich auf Zugabe von *Triton B* deutlich.

Anschließend eluiert man 3.2 g (22%) *1,2-Dinitro-fluoranth* vom Schmp. 255–270°. Zur Analyse wurde zweimal aus Petroläther (100–125°) und einmal aus Chloroform umkristallisiert: hellgelbe feine Kristalle; Schmp. 281–283°.

$C_{16}H_8N_2O_4$ (292.2) Ber. C 65.76 H 2.76 N 9.59 Gef. C 65.69 H 2.89 N 9.72

Mol.-Gew. 292 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 1587; 1527; 1339; 903; 895; 804; 775; 749; 739/cm.

UV (Chloroform): 255 nm ($\lg \epsilon = 4.45$); 282 (4.40); 396 (3.82).

Die Dinitroverbindung löst sich in Dimethylsulfoxid mit gelber Farbe, ein Farbumschlag nach Zugabe von *Triton B* ist nicht feststellbar.

*1,2,10,10a-Tetrahydro-cyclopropa[*o*]fluoranth* (**25**): 20 g (0.1 Mol) **4** vom Schmp. 68–69° werden in 200 ccm trockenem Äther gelöst und mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung (bereitet aus 20 g *Nitrosomethylharnstoff*, 0.2 Mol) eine Woche bei 20° unter Lichtabschluß aufbewahrt. Man filtriert von wenig Polymethylen, konzentriert auf 60 ccm und kühlt auf 0°: 19 g (87%) **25**, Schmp. 99.9–102°. Zur Analyse wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 101.6–102.6°.

$C_{17}H_{14}$ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.42 H 6.48

Mol.-Gew. 218.1085 (massenspektrometr.).

Mikrohydrierung: Ber. 218 g **25**/Mol Wasserstoff Gef. 223 g.

IR (KBr): 1567; 1439; 1429; 1166; 1027; 913; 784; 756; 745; 730/cm.

UV (Heptan): 272 nm ($\lg \epsilon = 4.17$); 292 (3.95); 303 (4.06).

NMR ($CDCl_3$): τ 2.00–2.46 m (2 H); 2.63–3.07 m (5 H); 7.16–7.88 m (4 H); 7.95–8.22 t ($J = 5$ Hz) (1 H); 8.32–8.40 m (2 H).

25, in Dimethylsulfoxid gelöst, bleibt auf Zugabe von *Triton B* farblos.

*10,10-Dichlor-1,2,10,10a-tetrahydro-cyclopropa[*o*]fluoranth* (**26**): 20 g **4** (0.1 Mol) vom Schmp. 67–68° erhitzt man in 200 ccm Dimethoxyäthan mit 41 g (0.22 Mol) *Natriumtrichloracetat* 1 1/2 Stdn. auf 80° und anschließend 2 Stdn. auf 120°. Danach ist die CO_2 -Entwicklung beendet. Man saugt vom Natriumchlorid ab, bringt i. Vak. zur Trockene und erhält 20 g (72%) **26** vom Schmp. 99–100°. Zur Analyse wurde einmal aus Äther umkristallisiert, farblose Kristalle, Schmp. 101.8–102.6°.

$C_{17}H_{12}Cl_2$ (286.0) Ber. C 71.10 H 4.21 Cl 24.68 Gef. C 70.90 H 4.09 Cl 24.64

Mol.-Gew. 286.0289 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 1587; 1433; 1423; 1047; 884; 873; 845; 790; 761; 752; 742; 736/cm.

UV (Heptan): 232 nm ($\lg \epsilon = 4.31$); 239 (4.29); 280 (4.14); 301 sh (3.70).

NMR (CDCl_3): τ 2.07—3.13 m (7 H); 6.27—7.07 m (1 H); 7.10—7.67 m (3 H); 7.95—8.65 m (1 H).

Eine Lösung von **26** in Dimethylsulfoxid bleibt auf Zugabe von *Triton B* zunächst farblos, wird nach längerer Zeit gelb, schließlich rot. **26** zersetzt sich am Schmp. langsam unter Gelbfärbung und Chlorwasserstoff-Entwicklung.

10-Äthoxycarbonyl-1.2.10.10a-tetrahydro-cyclopropa[oj]fluoranthen (27): 10 g (0.05 Mol) **4** vom Schmp. 67—68° werden mit 11.5 g (0.1 Mol) *Diazoessigester* 4 Std. auf 125° erhitzt; dabei wird anfangs heftige Gasentwicklung beobachtet. Man destilliert dann zunächst überschüss. Diazoessigester ab; später gehen 13.6 g (96%) öliges — gaschromatographisch zu 93% reines — **27** über (Sdp. 4 150—155°), das nach Anreiben mit Äthanol kristallisiert. Zur Analyse wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 79.4—80.4°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290.4) Ber. C 82.73 H 6.25 O 11.02 Gef. C 82.35 H 6.34 O 11.03

Mol.-Gew. 290.1213 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 1715; 1600; 1439; 1418; 1294; 1208; 1186; 1036; 985; 856; 780; 769; 759; 744; 687/cm.

UV (Äthanol): 238 nm ($\lg \epsilon = 4.25$); 274 (4.19); 302 sh (3.64).

NMR (CDCl_3): τ 2.06—3.13 m (7 H); 5.94 qu ($J = 7$ Hz) (2 H); 6.70—8.20 m (6 H); 8.90 t ($J = 7$ Hz) (3 H).

Eine Lösung von **27** in Dimethylsulfoxid bleibt nach Zugabe von *Triton B* farblos.

racem. cis/trans-1-Dicyanmethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (28, 29): Eine Lösung von 10 g (50 mMol) **4** und 7 g (105 mMol) *Malodinitril* in 100 ccm trockenem Pyridin wird mit Stickstoff gespült und mit 100 mg *Kalium-tert.-butylat* versetzt, worauf sie sich tiefrot färbt. Man läßt 1 Woche bei 20° stehen, gibt 1 ccm *Eisessig* hinzu und dampft bei 10—12 Torr ein: 13 g schwach rotes Kristallisat, das laut Dünnschichtchromatogramm neben viel **28** und **29** nur geringe Mengen **4** enthält (**28** und **29** haben den gleichen R_F -Wert von ~ 0.3 auf Kieselgel/Cyclohexan). Es wird mit 400 ccm siedendem Petroläther (100—125°) extrahiert, wobei nur wenig in Lösung geht. Den verbleibenden Rückstand löst man in 180 ccm siedendem Chloroform. Beim Abkühlen fallen 7.8 g (58%) farbloses *trans*-Racemat **28** vom Schmp. 181—183° aus. Zur Analyse wurde noch einmal aus Chloroform umkristallisiert, Schmp. 183.8—184.8°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36 Gef. C 84.20 H 5.08 N 10.79

IR (KBr): 2222; 1592; 892; 862; 796; 754; 731; 640/cm.

UV (Äthanol): 269 nm ($\lg \epsilon = 4.26$); 280 sh (4.12); 302 (3.62).

NMR (CDCl_3): τ 2.10—3.00 m (7 H); 5.46 d ($\text{CH}(\text{CN})_2$, $J = 4$ Hz) (1 H); 6.30 d (10b-H, $J = 11$ Hz) (1 H); 6.60—8.33 m (5 H).

28, in Dimethylsulfoxid gelöst, färbt sich auf Zugabe von *Triton B* tiefrot.

Durch Einengen des Filtrates werden 2.9 g (21%) Racematgemisch **28/29** (20 : 80, NMR) erhalten, Schmp. 124—126°. Zur Analyse wurde einmal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 128.6—131.2°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.36 Gef. C 84.30 H 5.41 N 10.27

NMR (CDCl_3): 2.15—3.05 m (7 H); 5.63 d ($J = 4$ Hz) (0.18 H); 6.03 d ($\text{CH}(\text{CN})_2$, $J = 5$ Hz) (0.82 H); 6.30—7.95 m (6 H), entsprechend etwa 80% **29** und 20% **28**.

IR (KBr): 2222; 1597; 1587; 901; 809; 758; 742; 647/cm.

UV (Äthanol): 270 nm ($\lg \epsilon = 4.22$); 283 sh (4.09); 302 (3.54).

Einengen des ursprünglichen Petrolätherauszuges erbringt 0.45 g **4** vom Schmp. 65—67°.

*racem. trans-1-Piperidino-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranth*en (**30**): 20 g **4** werden in 60 ccm kaltem *Piperidin* gelöst. Nach etwa 2 Stdn. beginnt kristallines **30** auszufallen. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und aus Petroläther (100–125°) bei 100° umkristallisiert: 23 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 161.5–162.5°.

C₂₁H₂₃N (289.4) Ber. C 87.15 H 8.01 N 4.84 Gef. C 87.39 H 7.83 N 4.61
IR (KBr): 1600; 1156; 1120; 1034; 1000; 899; 758; 753; 735/cm.

UV (Äthanol): 270 nm (lg ε = 4.20); 291 sh (3.82); 303 (3.78); 323? (2.27).

NMR (CDCl₃): τ 1.96–3.07 m (7 H); 6.17 d (10b-H, *J* = 11 Hz) (1 H); 6.53–8.10 m (9 H); 8.35 s (6 H).

30 löst sich gut in 2*n* HCl, wenig in verd. Säuren. Es zersetzt sich in der Nähe seines Schmp. unter Rückbildung von **4**, auch Erwärmen in Dioxan in Gegenwart von Säuren führt zur Zersetzung. Die farblose Lösung von **30** in Dimethylsulfoxid färbt sich auf Zugabe von *Triton B* rot.

*racem. trans-1-Morpholino-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranth*en (**31**): 21 g **4** werden bei 20° in 160 ccm *Morpholin* gelöst. Nach einiger Zeit beginnt kristallines **31** auszufallen. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert: 26.7 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 177–180°. Zur Analyse wurde einmal aus Toluol umkristallisiert, Schmp. 184.4–185°.

C₂₀H₂₁NO (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81 Gef. C 82.45 H 7.05 N 4.84
IR (KBr): 1600; 1587; 1247; 1111; 1008; 858; 759; 756; 743; 735; 675/cm.

UV (Dioxan): 272 nm (lg ε = 4.20); 290 sh (3.88); 303 (3.82).

NMR (CDCl₃): τ 1.98–3.13 m (7 H), 6.00–6.47 m (2 –OCH₂– und 10b-H); 6.73 bis 8.45 m (9 H).

31 löst sich in 2*n* HCl. Es wird in der Nähe seines Schmp. unter Rückbildung von **4** zerlegt. In Dimethylsulfoxid färbt es sich nach *Triton-B*-Zugabe rot.

*racem. 1-Piperidino-10b-hydroxy-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranth*en (**32**): 2.5 g **30** werden in 400 ccm Dimethylsulfoxid gelöst. Man leitet *Sauerstoff* durch die Lösung und versetzt solange tropfenweise mit *Triton B*, bis keine erneute Rotfärbung mehr eintritt. Man gießt jetzt in 1 l Wasser, extrahiert viermal mit je 200 ccm Äther, wäscht die Äther-Phase, konzentriert sie auf 100 ccm und extrahiert sie mit 2*n* HCl. Aus der sauren Lösung wird das *Amin 32* mit Alkali abgeschieden und aus Äthanol bei 50° umkristallisiert: 1.6 g (60%) vom Schmp. 112–112.8°. Der Schmp. verändert sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr.

C₂₁H₂₃NO (305.4) Ber. C 82.59 H 7.59 N 4.59 O 5.24

Gef. C 82.13 H 7.49 N 4.66 O 5.43

IR (KBr): 3333; 1605; 1041; 995; 766; 763; 756; 748/cm (keine intramolekularen H-Brücken in CS₂).

UV (Äthanol): 275 nm (lg ε = 4.04); 308 sh (3.34).

NMR (CDCl₃): τ 2.15–3.02 m (7 H); 6.27 dd (*J* = 4 bzw. 7 Hz) (1-H); 6.8–8.4 m (8 H und OH); 8.93 s (6 H).

32, gelöst in Dimethylsulfoxid, bleibt auf Zugabe von *Triton B* farblos.

*racem. 1-Morpholino-10b-hydroxy-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranth*en (**33**): 1.8 g **31** werden in 400 ccm Dimethylsulfoxid wie zuvor hydroxyliert. Man erhält 0.50 g (26%) **33** vom Schmp. 135–136°. Zur Analyse wurde zweimal bei 60° aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 136 bis 137°.

C₂₀H₂₁NO₂ (307.4) Ber. C 78.15 H 6.89 N 4.56 Gef. C 78.10 H 6.87 N 4.38

IR (KBr): 3367; 1613; 1114; 1002; 866; 829; 757/cm.

UV (Äthanol): 276 nm (lg ε = 4.02); 308 sh (3.34).

NMR (CDCl_3): τ 2.30–3.10 m (7 H); 6.30 dd ($J = 4$ Hz bzw. 7 Hz) (1-H); 6.87 t ($J = 4$ Hz) (2 –OCH₂–); 7.00–8.25 m (8 H und OH).

33 bleibt in Dimethylsulfoxid auf Zugabe von *Triton B* farblos.

1-Piperidino-2.3-dihydro-fluoranthen (**17**): 9.0 g **14** werden in 40 ccm *Piperidin* 1 1/2 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Anschließend bringt man i. Vak. zur Trockene, nimmt in 100 ccm Äther auf, filtriert vom Piperidin-hydrobromid, bringt wieder zur Trockene und kristallisiert aus 200 ccm Petroläther (50–75°) um: 8.1 g (90%) **17** vom Schmp. 119–122°. Zur Analyse wurde einmal aus Petroläther und einmal aus Äthanol umkristallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 126.4–127°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ (287.4) Ber. C 87.76 H 7.36 N 4.87 Gef. C 88.01 H 7.04 N 4.88

IR (KBr): 1620; 1594; 1204; 1130; 1036; 991; 952; 778; 754; 747; 720/cm.

UV (Äthanol): 236 nm ($\lg \epsilon = 4.53$); 288 (3.86); 304 (3.84); 386 (4.15).

UV (50proz. Schwefelsäure): 250 nm ($\lg \epsilon = 4.32$); 259; (4.45); 318 (3.67).

NMR (CDCl_3): τ 2.0–3.05 m (7 H); 6.60 s? (4 H); 6.87 d ($J = 6$ Hz) und 7.19 d ($J = 6$ Hz) (4 2-H u. 3-H); 8.30 s? (6 H).

17 löst sich in konz. Säuren farblos, seine Lösung in Dimethylsulfoxid färbt sich nach Zugabe von wenig *Triton B* purpurrot; beim Schütteln an der Luft erfolgt Farbumschlag nach grün.

1-Morpholino-2.3-dihydro-fluoranthen (**18**): 3.1 g **14** werden in 20 ccm *Morpholin* 2 1/2 Stdn. unter Stickstoff auf 100° erhitzt. Man arbeitet wie zuvor auf und erhält 2.8 g (89%) Rohprodukt. Man kristallisiert zweimal aus Äthanol und Petroläther (100–125°) um, gelbe Blättchen, Schmp. 162–163.2°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84 Gef. C 82.40 H 6.56 N 5.01

IR (KBr): 1575; 1223; 1201; 1111; 994; 772; 753; 714/cm.

UV (Äthanol): 243 nm ($\lg \epsilon = 4.57$); 293 (3.84); 303 (3.86); 372 (4.18).

UV (konz. Schwefelsäure): 268 nm ($\lg \epsilon = 4.40$).

NMR (CDCl_3): τ 2.07–3.05 m (7 H); 6.00–6.33 2 t? (2 –OCH₂–); 6.56–6.82 2 t? (2 –NCH₂–); 6.97 d ($J = 6$ Hz) und 7.21 d ($J = 6$ Hz) (4 2-H u. 3-H).

18 löst sich in konz. Säuren farblos, eine Lösung in Dimethylsulfoxid färbt sich auf Zusatz von *Triton B* tiefrot.

1-Cyan-2.3-dihydro-fluoranthen (**19**): 4.0 g (13 mMol) **14** werden in 100 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und bei 25° mit 2.0 g (36 mMol) *Kaliumcyanid* 6 Stdn. gerührt. Kein Stickstoffschutz. Die zunächst rote Lösung wird später orange gelb, schließlich grün. Man fällt mit Wasser und erhält 3.3 g Kristallmasse vom Schmelzbereich 60–90°. Schmp. nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther bzw. Chloroform (je zweimal) 116.6–117.8°.

UV (Heptan): 256 nm ($\lg \epsilon = 4.48$); 266 (4.67); 283 (3.93); 295 (3.95); 316 (3.93); 332 (4.08); 348 (4.02); 372 (3.20). Entsprechend 83% **19** und 17% **24**.

Elementaranalyse: Berechnet auf eine Mischung aus 83% **19** und 17% **24**:

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$ (253.3) Ber. C 89.15 H 4.73 N 6.12 Gef. C 88.90 H 4.76 N 6.13

IR (KBr): 2198; 1605; 1433; 833; 800; 777; 747; 736; 663/cm.

NMR (CDCl_3): τ 1.75–2.00 m (1 H); 2.15–3.15 m (6 arom. H und 1 olefin. H); 7.00 bis 7.13 t? (3 H).

N-[2.3-Dihydro-fluoranthenyl-(1)]-pyridiniumbromid (**20**): 1 g **14** in 4 ccm reinem *Pyridin* läßt man eine Woche bei Raumtemp. unter Stickstoff stehen. Die Lösung färbt sich langsam

rot. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, einmal mit Pyridin gewaschen und getrocknet: gelbes Kristallisat, Schmp. 263–265°, löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{21}H_{16}N]Br$ (362.3) Ber. Br 21.80 N 3.88 Gef. Br 23.12 N 3.96

IR (KBr): 1618; 1600 sh; 1515; 1460; 1439; 1433; 780; 770; 735; 680/cm.

UV (50proz. Schwefelsäure): 251 nm ($\lg \epsilon = 4.33$); 259 (4.20); 305 (3.65).

Die wäßrige Lösung von **20** färbt sich auf Zugabe von verd. *Natronlauge* tiefrot und scheidet alsbald ein rotbraunes Pulver ab.

1-Piperidino-fluoranthren (**22**): 2.7 g **17** werden in 100 ccm Dimethylsulfoxid gelöst und mit wenigen Tropfen einer *Triton-B*-Lösung versetzt. Man leitet bei 25° *Sauerstoff* durch die rote Lösung. Sobald die Farbe nach grün umschlägt, wird wiederum Triton B zugesetzt und Sauerstoff eingeleitet, bis bei erneuter Triton-B-Zugabe keine Rotfärbung mehr erfolgt (ca. 6malige Zugabe in 3 Std.). Man versetzt langsam mit Wasser, wobei 2.4 g (89%) gelbes **22** vom Schmp. 130–133° ausfallen; Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol: 133.5–135°.

$C_{21}H_{19}N$ (285.4) Ber. C 88.38 H 6.71 N 4.91 Gef. C 88.19 H 6.68 N 5.05

IR (KBr): 1613; 1587; 1219; 1130; 866; 826; 808; 752/cm.

UV (Äthanol): 2.83 nm ($\lg \epsilon = 4.16$); 325 (3.73); 340 (3.96); 390 (3.83).

UV (50proz. Schwefelsäure): 239 nm ($\lg \epsilon = 4.64$); 279 (4.19); 290 (4.34); 307 (3.54); 322 (3.76); 348 (3.81); 363 (3.83).

NMR ($CDCl_3$): τ 1.95–2.80 m (9 H); 6.73 t? (2 $-NCH_2-$); 8.20 t? (6 H).

22 löst sich in Dimethylsulfoxid gelb; die Lösung bleibt auf Zugabe von *Triton B* farblich unverändert.

1-Morpholino-fluoranthren (**23**): 3.0 g **18** werden wie zuvor in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von *Triton B* mit *Sauerstoff* behandelt: Ausb. 1.8 g (60%) vom Schmp. 112–115°. Zur Analyse wurde zweimal aus Äthanol und einmal aus Petroläther (100–125°) umkristallisiert; gelbe Kristalle, Schmp. 115.5–117°.

$C_{20}H_{17}NO$ (287.4) Ber. C 83.60 H 5.96 N 4.87 Gef. C 83.46 H 5.82 N 4.82

IR (KBr): 1587; 1453; 1219; 1111; 995; 959; 919; 870; 823; 803; 755; 746; 743; 699; 676/cm.

UV (Äthanol): 282 nm ($\lg \epsilon = 4.18$); 322 (3.74); 338 (3.92); 380 (3.86).

UV (50proz. Schwefelsäure): 238 nm ($\lg \epsilon = 4.66$); 266 (4.10); 278 (4.24); 289 (4.34); 306 (3.60); 320 (3.82); 348 (3.85); 363 (3.89).

NMR ($CDCl_3$): τ 1.87–2.90 m (9 H); 5.93–6.14 2 t? (2 $-OCH_2-$); 6.70–6.90 2 t? (2 $-NCH_2-$).

Die gelbe Lösung von **23** in Dimethylsulfoxid bleibt auf Zugabe von *Triton B* farblich unverändert.

1-Cyan-fluoranthren (**24**): 250 mg **19** werden in Petroläther (140–200°) über *Palladium/Kohle*, wie bei **21** beschrieben, dehydriert. Man erhält gelbes **24** vom Schmp. 160–162°; zur Analyse wurde noch einmal aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 166–167°.

Mol.-Gew. Ber. 227.073 Gef. 227.071 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 2198; 1600; 1454; 1429; 828; 802; 778; 747; 736; 665/cm.

UV (Heptan): 243 nm (4.56); 253 (4.57); 261 (4.57); 274 (4.14); 284 (4.31); 296 (4.50); 316 (3.76); 332 (3.95); 355 (3.87); 377 (3.98).

Die gelbe Lösung von **24** in Dimethylsulfoxid bleibt auch nach Zugabe von *Triton B* farblich unverändert.

[163/71]