

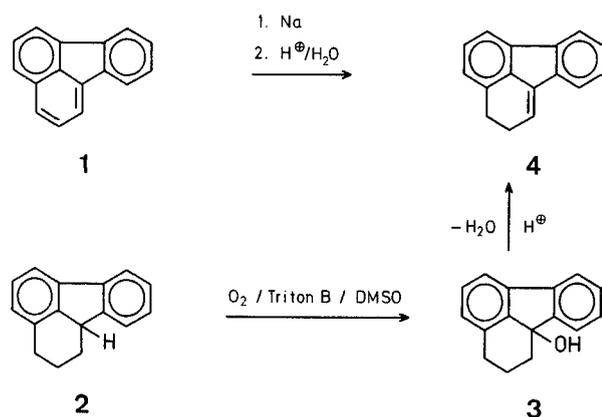
Herstellung von 2,3-Dihydrofluoranthen aus Tetrahydrofluoranthen bzw. Fluoranthen

Carl FINGER

Rütgerswerke AG., D-462 Castrop-Rauxel

Zwei verschiedene Dihydrofluoranthene sind in der Literatur beschrieben: ein Dihydrofluoranthen unbekannter Konstitution (F: 80–81°), das durch Reduktion von Fluoranthen (**1**) mit Natriumhydrazid/Hydrazin erhalten wurde¹, und das Fulven 2,3-Dihydro-fluoranthen (**4**; F: 63–65°). Verbindung **4** kann aus 10b-Lithium-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthen hergestellt werden², fällt hierbei allerdings auch nach chromatographischer Reinigung nicht ganz frei von **1** an und wird als instabil bezeichnet.

Wesentlich einfacher läßt sich das reine Fulven **4** in 95%iger Ausbeute durch Dehydratisierung von 10b-Hydroxy-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (**3**) gewinnen, welches seinerseits in 98%iger Ausbeute durch basenkatalysierte Luft-Oxidation von Tetrahydrofluoranthen (**2**) bei 20° in Dimethylsulfoxid zugänglich ist³. Auch die direkte Herstellung von **4** aus **2** ohne Isolierung von **3** ist möglich (96%):



Ganz reines **4** (F: 68,2–69,5°) ist schwach gelb gefärbt, verändert sich bei Raumtemperatur auch nach Monaten nicht, geht aber bei höherer Temperatur langsam in gleiche Teile **1** und **2** über. Das Fulven **4** ist acid, das UV-Spektrum seines Anions in Dimethylsulfoxid (515, 547, 585 m μ) gleicht dem des 2-Anions, ist gegenüber diesem aber bathochrom verschoben (483, 514, 552 m μ).

Verbindung **4** läßt sich ferner direkt aus Fluoranthen (**1**) durch Metallierung mit 2 g-Atom Natrium und anschließende Behandlung mit äthanolischer Salzsäure herstellen; von höhermolekularen Reaktionsprodukten wie Periflanthen kann durch schnelle Destillation im Hochvakuum abgetrennt werden, wobei aber teilweise Rückbildung von **1** und **2** aus **4** erfolgt (durchschnittliche Zusammensetzung des Destillats: 50% **4**, 25% **1**, 25% **2**). Verbindung **4** eignet sich beispielsweise zur Herstellung von isomeremfreiem, in 2-Stellung substituiertem Fluoranthen. So reagiert es – als ein in 6-Stellung alkyliertes Fulven⁴ – unter den Bedingungen der Aldol-Reaktion mit Benzaldehyd unter Wasserabspaltung und Aromatisierung zu 2-Benzylfluoranthen. Da **2** unter diesen Bedingungen nur mit Formaldehyd – nicht aber mit anderen Aldehyden – reagiert⁵, kann zu Aldol-Reaktionen dieser Art auch das oben erwähnte mit **1** und **2** verunreinigte **4** eingesetzt werden.

10b-Hydroxy-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (3): Man versetzt eine Lösung von 1,2,3,10b-Tetrahydro-fluoranthen (**2**; 20 g) in Dimethylsulfoxid (200 ml) mit Triton B (1 ml) und leitet bis zur Entfärbung Luft hindurch. Anschließend wird mit Essigsäure angesäuert und **3** durch langsame Zugabe von Wasser gefällt; Ausbeute: 21,8 g (98%); F: 116–119°. Ganz reines **3** schmilzt (unzersetzt) bei 124–125,8°.

IR (KBr): 3236, 1600, 1587, 1074 cm⁻¹.

UV (Äthanol): λ_{\max} = 230 m μ (log ϵ = 4,44); 239 (4,35); 278 (4,15); 304 (3,43).

2,3-Dihydro-fluoranthen (4):

Methode a, aus 3: Eine Lösung von 10b-Hydroxy-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (**3**; 15 g) in Dimethylsulfoxid (120 ml) wird mit einer erkalteten Lösung von konz. Schwefelsäure (0,5 ml) in Dimethylsulfoxid (10 ml) versetzt und nach 24 Stunden langsam mit kaltem Wasser zerlegt. Man saugt **4** ab und trocknet; Ausbeute: 14,2 g (95%); F: 63–65°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, F: 68,2–69,5°.

IR (KBr): 1639, 1597, 1592 cm⁻¹.

UV (Heptan): λ_{\max} = 233 m μ (log ϵ = 4,63); 250 (4,44); 259 (4,65); 282 (3,92); 289 (3,94); 313 (3,88); 325 (3,89).

NMR (CDCl₃): τ = 2,45–3,10 m (7); 3,53 tr? (1); 6,93–7,50 m (4).

Methode b, aus 2: 1,2,3,10b-Tetrahydro-fluoranthen (**2**; 150 g) wird in Dimethylsulfoxid (1000 ml) wie zuvor zu **3** oxidiert und die entfärbte Lösung – wie bei Methode a – mit Dimethylsulfoxid/Schwefelsäure behandelt; Ausbeute: 145 g **4** (96%); F: 65,8–66,8°.

Methode c, aus 1: Fluoranthen (**1**; 400 g, 2 mol) wird in Dekalin (500 ml) bei 110° mit einer Dispersion von Natrium (105 g, 4,6 mol) in Dekalin (400 ml) unter Stickstoff gerührt und nach Abkühlen in einen Überschuß an eiskaltem äthanolischem Chlorwasserstoff eingetragen. Man verdünnt mit Benzol, wäscht neutral und destilliert. Die Fraktion mit Kp_{0,01}: 145–155° (375 g) enthält laut Gaschromatogramm 27% **1**, 23% **2** und 2,5% **4**.

2-Benzyl-fluoranthen: Eine Lösung von 50%igem 2,3-Dihydrofluoranthen (**4**; 41 g) in Dimethylsulfoxid (400 ml) wird mit frisch destilliertem Benzaldehyd (21 g) und Triton B (1 ml) versetzt und unter Stickstoff 2 Stunden auf 60° erwärmt. Nach Ansäuern und Ausfällen mit Wasser wird der Niederschlag im Hochvakuum destilliert. Die letzte Fraktion (15 g) enthält 90% 2-Benzylfluoranthen; F: 100,2–102,4°, aus Äthanol/Petroläther.

IR (KBr): 1592, 783, 743, 724, 696 cm⁻¹.

UV (Äthanol): λ_{\max} = 240 m μ (log ϵ = 4,70); 266 (4,30); 278 (4,33); 289 (4,49); 310 (3,62); 325 (3,86); 343 (3,92); 359 (3,94).

NMR (CDCl₃): τ = 2,1–2,9 m, 2,77 s (14); 5,82 s (2).

Eingang: 24. Juli 1970

¹ T. KAUFFMANN, H. HACKER, C. KOSEL, W. SCHOENECK, *Angew. Chem.* **72**, 918 (1960).

² A. STREITWIESER, S. SUZUKI, *Tetrahedron* **16**, 153 (1961).

³ Zur basen-katalysierten Autoxidation von Di- und Triphenylmethan, Fluoren und Xanthenen siehe G. A. RUSSELL, E. G. JANZEN, H. D. BECKER, F. J. SMENTOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2652 (1962).

⁴ E. D. BERGMANN, *Progr. Org. Chem.* **3**, 80 (1955).

⁵ C. FINGER, M. ZANDER, *Chem. Ber.* **103**, 1001 (1970).