Über die Einwirkung von Brom auf 9-Acetylfluoren

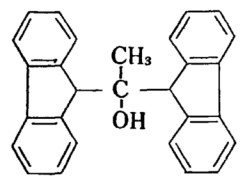
Von Mitsuo MASAKI und Masaki OHTA

(Eingegangen am 21 Februar, 1961)

Die Halogenierung von Fluorenen[1] oder Dibenzofulvenen[2] ist ausführlich berichtet worden. Über 9-Acylfluorene fehlen unseres Wissens aber bisjetzt entsprechende Untersuchungen.

Um das Ziel, 9-Glycylfluoren darzustellen, das durch Umsetzung von 9-Bromacetylfluoren mit Amin erhalten werden mag, haben wir zunächst Bromierung von 9-Acetylfluoren ins Auge gefasst. Es schien uns auch interessant zu sein, die Halogenierungsfähigkeit der 2-, 7- und 9-Stellungen des Fluorenrings, in dessen 9-Stellung Acetylgruppe vorliegt, und der Acetylgruppe aufzuschliessen.

Über die Synthese von 9-Acetylfluoren (I) sind von Miller u. a.[3] die Umsetzung von 9-Fluorenyl-lithium mit Acetylchlorid und von Wagner u. a.[4] die Claisen-artige Ester-Kondensation von Fluoren mit Essigsäureäthylester berichtet worden. Nach dieser Methode haben wir I erhalten können. Da auf jener Methode es aber einige Fragen[4,5] gibt, haben wir die Reaktion von 9-Fluorenyl-lithium mit Acetylchlorid versucht. Dabei erhält man nicht I, sondern eine Substanz vom Schmp. 182°C, deren Molekularformel $C_{28}H_{22}O$ darstellt. Durch Infrarot-Absorptionen bei 1060 und 3570 cm^{-1} wie die typischen Banden beim tertiären Alkohol (Abb. 1) und durch Ultraviolet-Spektren wurde die Struktur der Substanz als α-Di-9-fluorenyl-äthanol (II) festgestellt, das



(II)

offenbar durch weitere Einwirkung von 9-Fluorenyllithium auf primär gebildetes 9-Acetylfluoren entstanden war.

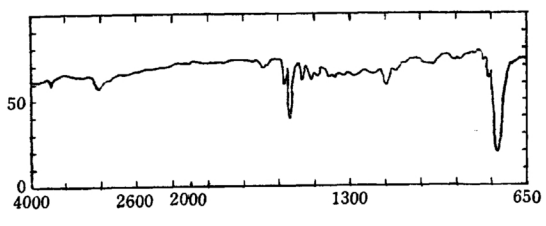


Abb. 1. Infrarot-Spectrum von II.

Nach Schlenk[6] entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 9-Fluorenyl-lithium neben 9-Benzoylfluoren Di-9-fluorenyl-phenyl-carbinol. Bei Acetylchlorid erhält man jedoch nur II selbst dann, wenn 9-Fluorenyl-lithium

1) a) Ch. Courtot und C. Vignati, *Bull. soc. chim.*, **41**, 58 (1927). b) J. R. Sampey und E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 234 (1947). c) R. C. Fuson und H. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 896 (1948).

2) a) W. Dilthey und P. Huchtemann, *J. prakt. Chem.*, (2) **154**, 238 (1940). b) E. Bergmann und A. v. Christiani, *Ber.*, **63**, 2559 (1930). c) E. Bergmann und A. v. Christiani, ebenda, **64**, 1491 (1931).

3) H. F. Miller und G. B. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 766 (1935).

4) I. Von und E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, **9**, 155 (1944).

5) E. J. Greenhow, E. N. White und D. McNeil, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3099.

6) W. Schlenk und E. Bergmann, *Ber.*, **62**, 745 (1929).

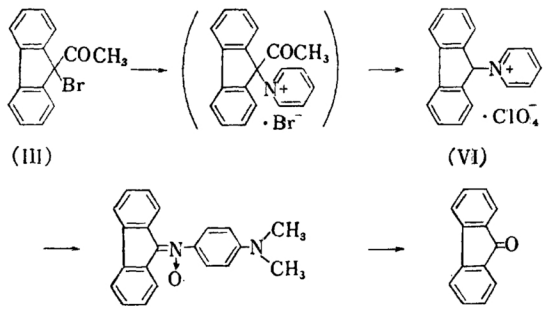
sich zur ätherischen Lösung von überschüssigem Acetylchlorid langsam hinzutropfen lässt. Daher kann man sich so vorstellen, dass die Reaktion von 9-Fluorenyl-lithium mit 9-Acetylfluoren in bestimmten Temperatursbereichen schneller als die mit Acetylchlorid sei.

Bei der Einwirkung von äquivalentem Brom auf I in Äther bei Raumtemperatur erhält man zwei Produkte, nähmlich Monobrom-körper (III) vom Schmp. 109～110°C (9.1 Tl.) und Dibrom-körper(IV) vom Schmp. 162～164°C (0.9 Tl.).

Beim Erhitzen mit Anilin liefert III Anilino-Körper(V), der in Säure unlöslich ist. Beim längeren Erwärmen von III in Pyridin erhält man eine schwarzbraune Substanz, die man sich als Pyridiniumsalz von III vorstellen kann. Aber die Elementaranalyse des Perchlorats zeigt, dass diese Molekularformel $C_{18}H_{14}O_4N$ darstellt, dass also unter Hydrolyse im Verlauf der Reaktion Acetylgruppe sich abspalten lässt und daher dass das Bromatom in III an einen Fluoren-Kern gebunden ist.

Die Konstitution des Perchlorates(VI) ergibt sich aus seiner Umsetzung über Nitron zum 9-Fluorenon.

Bei der Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf VI in Pyridin erhält man entsprechendes Nitron (VII), das sich mit Säure zu 9-Fluorenon zersetzen lässt.



Aus den oben erwähnten Tatsachen und Ultraviolet-Absorptions-spektren kann geschlossen werden, wie in der Abbildung gezeigt, dass VI das Pyridiniumsalz des 9-Bromfluorens ist, und also dass die Verbindung vom Schmp. 109～110°C (III) 9-Brom-9-acetylfluoren darstellt.

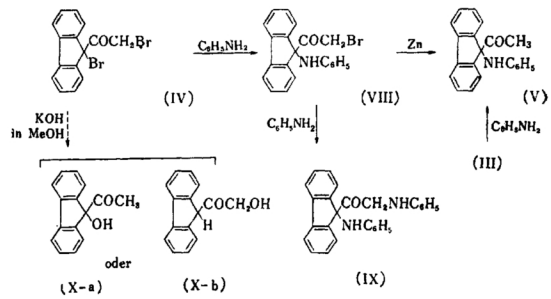
Erhitzt man Dibrom-körper vom Schmp. 162～164°C (IV), der auch bei der Einwirkung von 2 Mol Broms auf I quantitativ entsteht, mit überschüssigem Anilin in Benzol, so erhält man neben Anilinhydrobromid, ein Monoanilino-monobrom-derivat (VIII), das sich bei der Reduzierung mit Zinkpulver Monoanilino-derivat überführen lässt, das nicht anders als die aus III gewonnene Verbindung (V) ist. Der Dibrom-körper enthält also eins der zwei Bromatome in 9-Stellung.

Beim längeren Erhitzen mit Anilin setzt sich VIII zu Dianilino-körper (IX) um. Aus dieser Tatsache und aus der Umsetzung von IX mit Kaliumhydroxyd in Alkohol ergibt sich die Stellung des zweiten Broms.

Bei der Einwirkung von methanolischem Kaliumhydroxyd auf IV bei Raumtemperatur erhält man das bromfreie Produkt, dessen Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_2$ darstellt.

Nach einigen Vorschlägen[1a,7] kann man sich leicht vorstellen, dass das an 2- oder 7-Stellung von Fluoren-kern gebundene Brom nicht unter den oben erwähnten Bedingungen reagieren könne, und dass die Brome in IV nicht an 2- oder 7-Stellung gebunden sei: So sei die Verbindung (IV) 9-Brom-9-bromacetylfluoren, und diese Vermutung wurde durch Ultraviolet-Absorptionsspektren bestätigt.

Als Konstitution des oben erwähnten Produkt ($C_{15}H_{12}O_2$) kann man sich Formel X-a oder X-b vorstellen, die aber noch jetzt untersucht wird.



Die Bromierung von I mittels *N*-Bromsuccinimids ist uns nicht gelungen.

Es ist bemerkenswert, dass Acetylfluoren sich mit Brom zuerst in die 9-Stellung bromieren lässt und keine Bromierung mit NBS stattfindet, indessen Fluoren selbst sich bei der Einwirkung von Brom bei 0～5°C in 2- oder 2-, 7-Stellung[1a] bromieren lässt und bei der Bromierung mit NBS 9-Bromfluoren[1c] entsteht.

Beschreibung der Versuche

α-Di-9-fluorenyl-äthanol (II). — Eine ätherische Lösung von 9-Fluorenyl-lithium, aus 8 g Fluoren nach der Methode von Burtner und Cusic[8] dargestellt, wird unter mechanischem Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 5 g Acetylchlorid in 30 ccm abs. Äther langsam hinzugetropft, die Reaktionslösung lässt sich noch 2 Std bei Raumtemperatur rühren und darauf in ein Gemisch von Eis und Ammoniumacetat giessen. Die ätherische Schicht wird zusammen mit dem mit wässeriger

7) J. Schmidt und K. Bauer, ebenda, **38**, 3751 (1905).
8) R. R. Burtner und J. W. Cusic, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 264 (1943).

Schicht noch 2 Mal geschüttelten Äther mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdamppen des Äther erhaltene Rückstand wird 2 Mal mit Petroläther und darauf mit wenigem Äthanol gewaschen, und aus Äthanol umkristallisiert. Hellrötliche Nadeln vom Schmp. 182°C. Ausb. 3.5 g.

Gef.: C 89.16; H 6.07. Ber. für $C_{28}H_{22}O$: C 89.84; H 5.88%.

9-Brom-9-acetylfluoren (III).—Man versetzt einer Lösung von 7.2 g des nach der Methode von Von und Wagner[4] erhaltenen 9-Acetylfluorens in 120 ccm Äther mit 5.5 g Brom bei Raumtemperatur und schüttelt das Gemisch um: Sofort verliert sich die Farbe des Broms. Nach 4~5 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der abgeschiedene Niederschlag durch Dekantierung abgetrennt, der 1.3 g wiegt, nach dreimaligen Umkristallisierungen den Schmp. 160~161°C und bei Mischprobe mit IV keine Depression zeigt, und die ätherische Reaktionslösung ergibt beim Abdampfen des Äthers das kristallinische Produkt. Ausb. 8.3 g. Farblose Nadeln vom Schmp. 109~110°C (aus Äthanol, Essigsäure oder Ligroin).

Gef.: C 62.90; H 4.04. Ber. für $C_{15}H_{11}OBr$: C 62.72; H 3.83%.

9-Brom-9-bromacetylfluoren (IV).—Zu einer Lösung von 5.3 g 9-Acetylfluoren in 100 ccm abs. Äther setzt man unter Umschütteln langsam 8.2 g Brom zu. Nach eintägigem Stehen der Mischung wiegen die abgeschiedenen delben Nadeln 7 g und werden aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 162~164°C.

Gef.: C 50.25; H 2.86. Ber. für $C_{15}H_{10}OBr_2$: C 49.18; H 2.73%.

Einwirkung von Pyridin auf 9-Brom-9-acetylfluoren. — In 10 ccm reinem trocknem Pyridin löst man 2.1 g III, wobei es sich leicht erwärmt, verschliesst den Kolben mit einem Calciumchlorid-Rohr, lässt es 3 Std bei Raumtemperatur stehen, darauf erwärmt man dieses ungefähr 3~4 Std auf dem Wasserbad und dann fügt man 200 ccm Benzol hinzu. Das ausgefallene, harzförmige Produkt wird nach der Entfernung von der benzolischen Lösung durch Dekantierung mit 80 ccm heissem Wasser extrahiert. Nach dem Erkalten versetzt man die wässerige Lösung mit Aktivkohle, filtriert sie ab und fügt eine Lösung von Perchlorsäure zum Filtrat hinzu. Im Eisschrank scheidet sich *N*-9-Fluorenyl-pyridiniumperchlorat (VI) vollständig ab. Es wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Blass-orange Nädelchen vom Schmp. 213~214°C. Ausb. 1.1 g.

Gef.: N 4.18. Ber. für $C_{18}H_{14}O_4NCl$: N 4.08%.

9-Fluorenon-(*p*-dimethylaminophenyl)nitron (VII). — In 6 ccm Pyridin löst man 0.7 g VI auf, versetzt es mit 0.27 g *p*-Nitrosodimethylanilin und fügt 1.8 ccm 2 N Natriumhydroxyd unter Umschütteln hinzu. Unter leichter Erwärmung scheidet sich ein Niederschlag ab. Nach 5~6 Std wird er abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.5 g. Orange Prismen vom Schmp. 237~239°C.

Gef.: N 9.27. Ber. für $C_{21}H_{18}ON_2$: N 8.92%.

Hydrolyse von VII. — Im Scheidetrichter werden 0.5 g VII mit 20 ccm 3 N Salzsäure durchge schüttelt und 2~3 mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Den vereinigten Ätherextrakt wäscht man mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Es bleiben 0.22 g 9-Fluorenon, das als Hydrazon festgestellt wurde hinter. Schmp. 149~150°C (Lit.[9]: 149~150°C).

Gef. N 14.10%.

9-Anilino-9-acetylfluoren (V).—Zu einer Lösung von 0.4 g Anilin in 20 ccm Äthanol setzt man 1 g III zu, erwärmt dieses 4 Std bei 60~70°C auf dem Wasserbad, nach der Versetzung mit Aktivkohle erhitzt man dies im Rückfluss und darauf filtriert man das Gemisch ab, aus dem sich beim Erkalten Schuppen auskristallisieren. Ausb. 0.9 g. Aus Äthanol umkristallisiert, verwandeln sie sich in farblose Prismen vom Schmp. 142~144°C.

Gef.: N 4.55. Ber. für $C_{21}H_{17}ON$: N 4.68%.

9-Anilino-9-bromacetylfluoren (VIII).—Zu einer Lösung von 5 g Anilin in 40 ccm trocknem Benzol setzt man 5 g IV zu und erhitzt sie 2 Std auf dem Wasserbad. Nach der Entfernung des gebildeten Anilinhydrobromids nach dem Erkalten lässt sich die Lösung unter vermindertem Druck einengen und mit Äthanol versetzen, wobei langsam farblose

Fluoren

λ_{max}, Å	2260*	2545*	2610	2720*	2895	3010
log ε	3.91	4.23	4.28	4.13	3.81	3.98

α-Di-9-fluorenyl-äthanol

λ_{max}, Å	2600*	2695	2810*	2920	3040
log ε	4.43	4.50	4.33	3.96	3.97

N-(9-Fluorenyl)-pyridiniumperchlorat

λ_{max}, Å	2260	2330	2690	2815*	
log ε	4.45	4.35	4.25	4.11	

9-Acetyl-9-fluorenol oder 9-(2'-Hydroxyacetyl)-fluoren

λ_{max}, Å	2240	2555	2640	2740*	2845	3190
log ε	4.38	4.50	4.70	4.10	4.08	4.12

9-Brom-9-acetylfluoren

λ_{max}, Å	2475	2620*		2850*
log ε	4.45	4.14		3.89

9-Brom-9-bromacetylfluoren

λ_{max}, Å	2545	2640	2720*	2850	3180
log ε	4.41	4.39	4.03	3.95	3.66

9-Anilino-9-acetylfluoren

λ_{max}, Å	2250*	2330	2465	2675	2770*	3080*
log ε	4.39	4.32	4.35	4.25	4.11	3.40

9-Anilino-9-bromacetylfluoren

λ_{max}, Å	2240*	2335	2465	2680*
log ε	4.41	4.36	4.36	4.24

9-Fluorenon-hydrazon

λ_{max}, Å	2370	2540	2940~3050	3320
log ε	4.75	4.37	3.96	4.07

9-Fluorenon-(*p*-dimethylaminophenyl)nitron

λ_{max}, Å	2405	2625
log ε	4.68	4.69

* Schulter (in 99.5% Äthanol)

UV-Absorptions-spektren

9) H. Staudinger und O. Kupfer, *Ber.*, **44**, 2207 (1911).

Nadeln auskristallisieren. Ausb. 4.2 g. Aus Äthanol umkristallisiert, entstehen farblose Nadeln order Schuppen vom Schmp. 137~139°C.

Gef.: N 3.55 Ber. für $C_{21}H_{16}ONBr$: N 3.70%.

9-Anilino-9-anilinoacetylfluoren (IX). — Zu einer Lösung von 1 g Anilin in 12 ccm trocknem Benzol setzt man 1.7 g VIII zu und erhitzt dieses 20 Std im Rückfluss. Nach der Entfernung des gebildeten Anilinhydrobromids engt man die Lösung ein, versetzt sie mit ein wenig Äthanol und lässt sie bei Raumtemperatur stehen. Nach einer Woche erhält man 1 g gelbroten Niederschlag, der sich aus Benzol in farblose Nädelchen umkristallisiert. Schmp. 178~179°C.

Gef.: N 7.22. Ber. für $C_{27}H_{22}ON_2$: N 7.18%.

Reduzierung von VIII mit Zinkpulver.—In einen Gemisch von 90 ccm Äthanol, 20 ccm Benzol und 5 ccm Wasser löst man 2 g VIII auf, versetzt dieses mit 5 g Zinkpulver, erhitzt es 5 Std im Rückfluss unter mechanischem Rühren und dann filtriert man das Gemisch ab. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt, wobei ein kristallinisches Produkt zurückbleibt. Ausb. 1.3 g. Aus Äthanol umkristallisiert, erzeugen sich farblose Schuppen vom Schmp. 140~143.5°C und bei Mischprobe mit V zeigen sie keine Depression.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf IV in Methanol.—Man löst 0.5 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm abs. Methanol auf, versetzt es mit 1.7 g IV und schüttelt das Gemisch um, wobei die farblose Lösung intensiv gelb gefärbt wird und Nadeln ausscheidet. Nach 1~2 stündigem Umschütteln lässt man die Lösung 10 Std bei Raumtemperatur stehen, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, der 0.6 g wiegt: Aus dem methanolischen Filtrat kann man noch ein 0.6 g Produkt erhalten. Aus Alkohol oder Petroläther umkristallisiert, erhält man gelbe Nadeln von Schmp. 110~112°C.

Gef.: C 80.87; H 5.25. Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ (X): C 80.36; H 5.36%.

Dr. Asaji Kondo danken wir bestens für seine Ausführung der Mikro-analyse.

Organisch-Chemisches Laboratorium
Technische Hochschule zu Tokyo
Meguro-ku, Tokyo