ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

BARBARA KAMIŃSKA, TADEUSZ MAZOŃSKI

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

O PRÓBACH OTRZYMANIA 11-BROMOFLUORANTENU

Z dwóch izomerów monobromofluorantenu, które powstają w wyniku bezpośredniego bromowania fluorantenu, wydzielono dotychczas w postaci czystej jedynie 4-bromofluoranten (v.Braun t.t. 103°). Ponadto 4-bromofluoranten otrzymali E. Tobler i wsp. przy pomocy odwodornienia 4-bromo-5,6,7,8 - tetrahydrofluorantenu (t.t.110°) oraz N. Campbell i R.S. Gow na drodze syntezy z 3-bromoacenaftyleno-7,8-chinonu (t.t. 103°-105°).

11-bromofluoranten jest ubocznym produktem reakcji monobromowania, co stwierdzili J.v. Braun i G. Manz [1] wydzielając z ługów pokrystalicznych pikrynianu 4-bromofluorantenu bromofluorantem o t.t. 65°-80° (prawdopodobnie mieszaninę izomerów 11 i 4), który przekształcili w ester etylowy kwasu 11-fluorantenokarboksylowego (t.t.90°).

Doświadczenia podjęte w celu otrzymania czystego izomeru 11 doprowadziły do wyodrębnienia tego związku na trzech różnych drogach.

1. 4-amino-12-bromofluoranten o t.t.161°-163°, przygotowany wg metody N. Campbella i N.H. Keira [2], dwuazowano i poddano reakcji odaminowania kwasem podfosforawym. Surowy produkt zawierał znaczną ilość ciemnozabarwionej substancji o t.t. 250°-260° (której dalej nie badano), część niezmienionej aminy oraz 11-bromofluoranten, który uzyskano z wyd. 30%. Temp. topn. 109°-111°. Pikrynian t.t. 135°-136°.

2. 4-acetyloaminofluoranten bromowano w temp. pokojowej w środowisku czterochlorku węgla i kwasu octowego 2 molami bromu. Otrzymano nieopisane dotad w literaturze związki: 4-acetyloamino-11-bromofluoranten (t.t.266°-267°)

z 70% wyd. oraz w wyniku hydrolizy acetyloaminopochodnej 4-amino-11-bromofluoranten o t.t. 186°-187° (65% wyd.).

Odaminowanie 4-amino-11-bromofluorantenu metodą zastosowaną poprzednio dla izomeru 4,12 dało 11-bromofluoranten z nieco większą wydajnością (40%). T.t. 109°-111°. T.t. mieszanej próbki z bromofluorantenem otrzymanym z 4-amino-12-bromopochodnej nie wykazała depresji. Pikrynian t.t. 135°-136°.

Identyczność obu monobromopochodnych fluorantenu,które powstały w toku reakcji odaminowania 4-amino-12-bromo- oraz 4-amino-11-bromofluorantenu dowodzi, że przeważający kierunek podstawiania w procesie bromowania 4-acetyloaminofluorantenu zachodzi zgodnie z regułą Campbella tj. w poz. "para". Natomiast nie potwierdza opinii M.C. Kloetzla i wsp.[3] o odrębnym typie orientacji dwupodstawionych pochodnych fluorantenu powodowanej wpływem grupy acetyloaminowej w poz.4. Podstawnik ten wg wyżej cytowanych autorów aktywuje intensywnie pierścień, w którym się znajduje i kieruje nowo występujący podstawnik w położenie orto w tym samym pierścieniu. Opisany przez Kloetzla i wsp. przypadek orto-podstawienia (4-acetyloaminc-3-nitro-fluoranten z 4-acetyloaminofluorantenu, z wysoką wydajnością) wydaje się specyficzny tylko dla reakcji nitrowania i nie ma charakteru ogólnego.

3. 4,11-dwubromofluoranten poddano reakcji odhalogenowania stopem Raneya 50/50 wg N. Campbella i wsp.[4]. Produkt reakcji okazał się mieszaniną składającą się z fluorantenu (32%), monobromopochodnej (48%) oraz niezmienionego substratu (20%). Mieszaninę rozdzielono chromatograficznie na kolumnie z Al_2O_3 oraz przy pomocy krystalizacji. Otrzymano 11-bromofluoranten o t.t. 108°-111°. Mieszana próba t.t. z 11-bromopochodną otrzymaną metodami 1. i 2. nie wykazała depresji; mieszana próba z 4-bromofluorantenem obniżyła t.t. do 80°-85°.

LITERATURA

[1] v.Braun J., Manz G.: Annalen 488, 111 (1931).

[2] Campbell N., Keir N.H.: J. Chem. Soc. 1955, 1233.

[3] Kloetzel M.C., King W., Menkes J.H.: J.Am. Chem.Soc. 78, 1165 (1956).

[4] Campbell N., Easton W.W., Raymont J.I., Wilshire J.F.K.: J. Chem.Soc. 1950, 2784.