

Barbara KAMIŃSKA

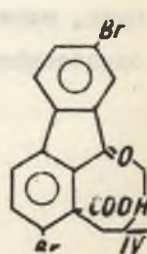
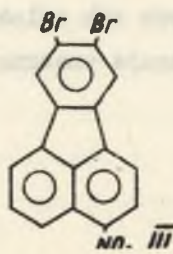
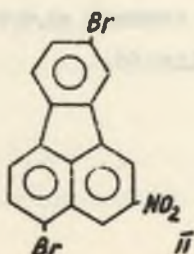
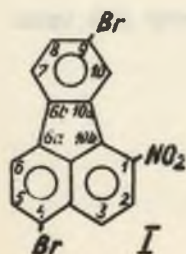
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

ORIENTACJA W REAKCJACH DWUBROMOWANIA IZOMERYCZNYCH  
MONONITROFLUORANTENÓW

Reaktywność fluorantenu w procesach substytucji elektrofilowej jest przedmiotem wielostronnych badań, zarówno eksperymentalnych, jak również przy pomocy metod półempirycznych i teoretycznych. Prace doświadczalne z ostatniego piętnastolecia koncentrują się prawie wyłącznie na badaniach orientacji dwupodstawionych pochodnych oraz na poszukiwaniu ogólnych prawidłowości w zakresie dwusubstytucji węglowodoru. Struktura wyżej podstawionych pochodnych, poza 3,8,9-trójbromofluoranteniem, nie jest dotychczas znana.

W ramach systematycznych studiów nad reaktywnością pochodnych fluorantenu pod wpływem czynników elektrofilowych podjęto doświadczenia celem ustalenia wpływu skierowującego podstawników w reakcjach dwubromowania 1-, 2- i 3-nitrofluorantenu.

Dane literaturowe wskazują, że podstawnik dezaktywujący o orientacji meta, usytuowany w pierścieniu naftalenowym fluorantenu, powoduje wejście nowo wstępującej grupy do pierścienia benzenowego przy C<sub>9</sub>. Zgodnie z tą regułą produktami monobromowania 2- oraz 3-nitrofluorantenu są znane 9-bromopochodne.



Reakcje dwubromowania trzech izomerycznych nitrofluorantenów wykonano w roztworze nitrobenzemu bromem cząsteczkowym. W przypadku 1- i 2-nitrofluorantenu produktami reakcji były 4,9-dwubromopochodne. Identyfikację tak 4,9-dwubromo-1-nitrofluorantenu (I) jak i 4,9-dwubromo-2-nitrofluorantenu (II) wykonano poddając redukcji do dwubromoamin, które następnie utleniono. W wyniku utleniającej odbudowy obu izomerycznych dwubromoamin powstał ten sam znany kwas 2,7-dwubromo-flucrenono(9)-1-karboksylowy (IV). Ponadto stwierdzono, że reakcje odaminowania badanych dwubromoamin prowadzą w przypadku jednego i drugiego izomeru do znanego 3,8-dwubromofluorantenu.

Odmiennej kierunek reakcji dwubromowania zaobserwowano u 3-nitrofluorantenu, który ulega dwupodstawieniu do 8,9-dwubromopochodnej. Budowę 8,9-dwubromo-3-nitrofluorantenu określono na drodze przemian do 3,8,9-trójbromofluorantenu.

Jakkolwiek nie ustalono dotąd pozycji atomu bromu w monopodstawionej pochodnej 1-nitrofluorantenu, należałoby, wnioskując ze struktury jego dwubromopochodnej oraz analogii do orientacji w reakcji nitrowania 1-aza-fluorantenu, określić ją w położeniu 9. Zatem pozycję wejścia pierwszego atomu bromu w procesie dwubromowania 1-, 2- oraz 3-nitrofluorantenu można przypuszczalnie uważać za stałą.

Natomiast miejsce ataku czynnika elektrofilowego na drugą pozycję jest zależne od położenia grupy nitrowej. Obsadzona przez nią pozycja 3 wpływa dezaktywująco na pozycję 4 i podstawienie w danych warunkach reakcji zachodzi łatwiej przy  $C_8$ . Dezaktywację obszaru atomu  $C_4$  można tłumaczyć działaniem czynników przestrzennych, wobec których tak selektywny czynnik elektrofilowy jak brom cząsteczkowy wykazuje znaczną wrażliwość.

ОРИЕНТАЦИЯ ПРИ ДИБРАМИРОВАНИ ИЗОМЕРИЧЕСКИХ  
МОНОНИТРОФЛУОРАНТЕНОВ

ORIENTATION IN THE DIBROMINATION OF ISOMERIC  
MONONITROFLUORANTHENES

