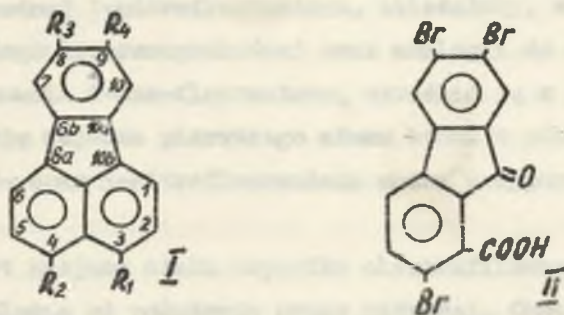


Barbara KAMIŃSKA, Werner FOERSTER
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

BADANIA NAD TETRAPODSTAWIONYMI POCHODNYMI FLUORANTENU

Z oddawna znanych bromopochodnych fluorantenu nie określono dotąd budowy tetrabromofluorantenu o t.t. 312°, jedynej opisanej cztero-podstawionej pochodnej węglowodoru.

W ramach badań nad zagadnieniami substytucji elektrofilowej fluorantenu ustaliliśmy wzór wymienionego związku przy pomocy syntezy i utleniającej odbudowy.



Jako reaktywny węglowodór policykliczny fluorantenu reaguje z bromem już w pokojowej temperaturze. Produktem reakcji z użyciem nitrobenzenu jako rozpuszczalnika jest 3,8-dwubromopochodna, która w toku dalszego bromowania w temp. 90° ulega podstawieniu do 3,8,9-trójbromofluorantenu. Tetrabromofluorantenu otrzymuje się w wyniku reakcji fluorantenu z bromem wobec jodu w temp. 125°.

Z uwagi na fakt, że cząsteczkę fluorantenu można traktować jako podwójny układ dwufenyłu, w energicznych warunkach tetra bromo-

wania powinny wykazać aktywność dwie pary połączeń: 3,8 i 4,9. Wyniki doświadczeń dowiodły słuszności powyższej sugestii.

Syntezę tetrabromofluorantenu zrealizowaliśmy w oparciu o reakcję bromowania 3-nitrofluorantenu. Na podstawie wcześniejszych badań^{x)} stwierdzono, że 3-nitrofluoranten ulega bromowaniu w temp. 70-75° w roztworze nitrobenzenu (wobec jodu) głównie do 8,9-dwubromo-3-nitrofluorantenu. Prowadząc powyższą reakcję w temp. 90-95° (w okresie 20 godz., przy użyciu 3,5 moli bromu na mol nitrozwiązku) otrzymaliśmy jako produkt mieszaninę bromonitrofluorantenu i tetrabromofluorantenu, którą rozdzielono na kolumnie chromatograficznej. W wyniku rozdziálu i krystalizacji rozdzielonych frakcji wyodrębniono: 3,4,8,9-tetrabromofluoranten (I, $R_1=R_2=R_3=R_4=Br$) (w niewielkiej ilości), 4,8,9-trójbromo-3-nitrofluoranten (I, $R_1=NO_2$, $R_2=R_3=R_4=Br$), oraz zanieczyszczony 8,9-dwubromo-3-nitrofluoranten (I, $R_1=NO_2$, $R_2=H$, $R_3=R_4=Br$).

Stwierdzono identyczność otrzymanego tetrabromofluorantenu o t.t. 311-312° z produktem bezpośredniego bromowania fluorantenu. Obecność 3,4,8,9-tetrabromofluorantenu w produkcie bromowania 3-nitrofluorantenu jest wynikiem ubocznie (z wyd. 4%) zachodzącego procesu wymiany grupy nitrowej na brom. Wymiana ta, którą zaobserwowano również w efekcie działania bromu (w nitrobenzenie) na wyizolowany trójbromonitrofluoranten, przebiega w temp. 115-120° z wyd. 35%.

4,8,9-trójbromo-3-nitrofluoranten zidentyfikowano na podstawie przekształcenia w znany 3,8,9-trójbromofluoranten drogą redukcji do aminy i kolejnej reakcji odaminowania. W wyniku reakcji Sandmeyer trójbromoamina ulega przemianie na 3,4,8,9-tetrabromofluoranten. Własności fizyczne i chemiczne preparatu tego połączenia nie wykazały różnicy w porównaniu z tetrabromofluorantenen otrzy-

^{x)} B. Kamińska, Zeszyty Nauk. Pol. Śl., zeszyt bieżący.

manym z reakcji bromowania węglowodoru i tetrabromofluorantenu - produktem ubocznym bromowania 3-nitrofluorantenu.

Utlenienie 3,4,8,9-tetrabromofluorantenu kwasem chromowym w lod. kwasie octowym prowadzi do znanego kwasu 2,6,7-trójbromofluorenono-9-1-karboksylowego (II). Fakt ten ustala jednoznacznie pozycje atomów bromu 4,8,9 w związku wyjściowym.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛУОРАНТЕНА

THE ORIENTATION OF TETRASUBSTITUTED FLUORANTHENE DERIVATIVES