

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV [*]

Äthinierungsreaktionen I [1]

VON PROF. DR. W. RIED

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT FRANKFURT/MAIN

Äthinierungsreaktionen sind Umsetzungen von metallorganischen Verbindungen der Alkine mit Carbonylverbindungen im stöchiometrischen Verhältnis und ohne Druck. Dabei bleibt die Dreifachbindung erhalten. Es wird eine Übersicht der Äthinierungen von cyclischen Diketonen, Chinonen, Benzotroponen, Pyronabkömmlingen und cyclischen Dicarbonsäureimiden gegeben. In einem II. Teil werden Folgereaktionen der Äthinierungsprodukte besprochen.

I. Teil

I. Einleitung

II. Allgemeines zur Chinon-Äthinierung

III. Äthinierungen

1. p-Chinone

- a) p-Benzochinon
- b) Chloranil
- c) 2-Methylsubstituierte 1.4-Chinone
- d) 1.4-Naphthochinon
- e) 9.10-Anthrachinon
 - α) X = Substituent 1. Ordnung
 - β) X = Substituent 2. Ordnung
- f) Anthrachinon-monoanil
- g) 2.6-Dimethyl-1.4-benzochinon-4-monoanil
- h) 6.13-Pentacenchinon

2. o-Chinone und verwandte Verbindungen

- a) o-Chinone aus der Benzolreihe
- b) 1.2-Naphthochinon
- c) Acenaphthenchinon
- d) 9.10-Phenanthrenchinon
- e) 1.2-Chrysenchinon
- f) Isatin
- g) 2.3-Thionaphthenchinon

3. Äthinierung weiterer Systeme mit Carbonylfunktionen

- a) N-substituierte Phthalimide
- b) Xanthon
- c) Thioxanthon
- d) Thioxanthon-S-dioxyd
- e) Benzotropon
- f) weitere Ketone
- g) Thioketone

IV. Arbeitsvorschriften für Äthinierungen

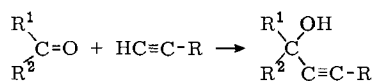
II. Teil

V. Folgereaktionen der Äthinierungsprodukte

1. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure
2. Einwirkung von Schwefelsäure
3. Einwirkung organischer Säuren
4. Reduktion mit Zinn(II)-chlorid
5. Katalytische Hydrierung
6. Synthese von Chino-Kumulenen
7. Hydratation
8. Mannich-Reaktion
9. Einwirkung von Natronlauge
10. Glykolspaltung
11. Oxydation
12. Oxydative Kupplung

I. Einleitung

Acetylen und monosubstituierte Alkine können sich an die Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen anlagern. Man erhält sekundäre bzw. tertiäre Acetylenalkohole (Alkinole).



Die ersten Versuche stammen von J. V. Nef [1a], der das aus Phenylacetylen und metallischem Natrium erhaltene Natrium-acetylid mit Benzophenon und mit Acetophenon umsetzte. Von Ch. Moureu und H. Des-

[*] Die Beiträge der vorangehenden drei Reihen sind gesammelt in drei Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London.

[1] Teil II erscheint in Kürze in dieser Zeitschrift.

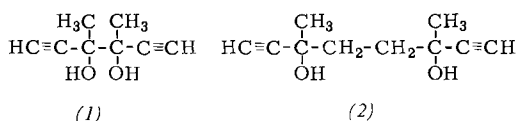
[1a] J. V. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 264 (1899).

mots [2] wurden andere Alkine an Aldehyde und Ketone angelagert. Schließlich wurde auch Acetylen selbst mit Carbonylverbindungen umgesetzt [3].

W. Reppe [4] gelang es später, Acetylen unter Druck und Verwendung von Katalysatoren an Carbonylverbindungen in technischem Maßstab zu Alkinolen anzulagern (Äthinylierung). Als Zwischenprodukte haben einige dieser Alkinole in der organischen Synthese Bedeutung erlangt.

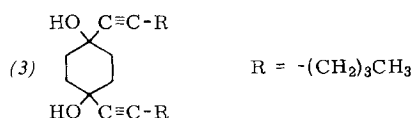
In jüngerer Zeit erkannten *S. Margolin* [5] sowie *D. Papa* [6] die besondere pharmakodynamische Wirksamkeit dieser Verbindungen. Einige tertiäre Alkinole und ihre Derivate weisen sedative, hypnotische und antikonvulsive Wirkung auf.

Im Gegensatz zur Addition von Acetylenverbindungen an Monocarbonylverbindungen war die Anlagerung an Dicarbonylverbindungen unter Bildung von Dialkinolen bislang wenig untersucht. *N. A. Milas* [7] sowie *D. Papa* [8] erhielten aus Acetylen und Diacetyl das 3.4-Dimethyl-1.5-hexadiin-3.4-diol (1) und aus Acetylen und Acetonylacetone das 3.6-Dimethyl-1.7-octadiin-3.6-diol (2).



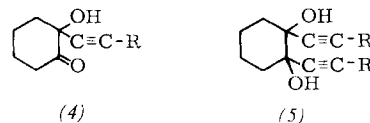
Es gelang nicht [9], Acetylen an Benzil, Acetylacetone, 3-Allyl-acetylacetone und an 3.3-Diallyl-acetylacetone anzulagern.

J. Cymerman [10] erhielt dann durch Anlagerung von Hexinyl-magnesiumbromid an Cyclohexan-1.4-dione das 1.4-Dihexinyl-cyclohexan-1.4-diol (3).



Dialkinole der Cyclohexan-Reihe mit freier Acetylen-Gruppe sowie mit verschiedenartig substituierter Acetylen-Gruppe konnten wir erstmals darstellen [11, 12]. So wurden von Cyclohexan-1.2-dione und Cyclohexan-1.4-dione durch Anlagerung von Acetylen, Phenylacetylen,

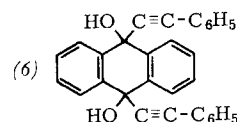
Propargylalkohol und Methoxybutenin die jeweiligen Mono- (4) und Dialkinole (5) bzw. die 1.4-substituierten Verbindungen erhalten.



Cyclohexan-1.3-dione reagiert nicht mit Acetylen [11].

Die Alkine wurden dabei teilweise mit Natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak [13], mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak [14] oder in inertem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von gepulvertem Kaliumhydroxyd [15] angelagert. Der grundsätzlich mögliche Einsatz von Acetylen-Grignard-Verbindungen hat sich nur bei einigen Acetylen-Derivaten bewährt [16].

1948 konnte *C. Dufraisse* [17] durch Umsetzung des Anthrachinons mit Phenyläthynyl-magnesiumbromid das 9.10-Diphenyläthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydroanthracen (6) darstellen.



Die Verbindung (6) war unseres Wissens das einzige bekannte Dialkinol der Chinonreihe. Mit Acetylen selbst waren noch keine Chinone umgesetzt worden.

II. Allgemeines zur Chinon-Äthinylierung

In zahlreichen Versuchen wurde die Anlagerung von metallorganischen Verbindungen an Chinone insbesondere von *E. Bamberger* [18] studiert; stets wurden jedoch nur Monoaddukte in geringer Ausbeute erhalten und dies nur bei substituierten Chinonen (z. B. Toluochinon, Durochinon, Xylochinon). Solche Addukte des p-Benzochinons waren noch nicht bekannt [18–20].

Nur bei höher anellierten Chinonen wie Anthrachinon und Phenanthrenchinon ließen sich mit guten Ausbeuten zwei Mol der metallorganischen Verbindung an die beiden Carbonylgruppen anlagern [z. B. zu (6)] [17]. Es ist aber bekannt, daß solche anellierten Chinone keinen echten Chinoncharakter aufweisen, sondern sich mehr wie Diketone verhalten.

[13] *K. N. Campbell, B. K. Campbell u. L. T. Eby*, J. Amer. chem. Soc. 60, 2882 (1938); *F. Saunders*, Org. Syntheses 29, 47 (1949).

[14] *T. H. Vaughn, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland*, J. Amer. chem. Soc. 56, 2120 (1934).

[15] *A. Faworski u. M. Skossarewski*, J. russ. physik.-chem. Ges. 37, 643, 645; Chem. Zbl. 1905, II, 1018.

[16] *H. J. Schmidt*, Dissertation, Universität Frankfurt a. M. 1957, S. 6.

[17] *C. Dufraisse, J. Mathieu u. G. Rio*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 227, 937 (1948).

[18] *E. Bamberger u. L. Blangey*, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1625 (1903).

[19] *H. M. Crawford u. M. McDonald*, J. Amer. chem. Soc. 71, 2681 (1949).

[20] *D. E. Worrall u. S. Cohen*, J. Amer. chem. Soc. 58, 533 (1936).

[2] *Ch. Moureu u. H. Desmots*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 132, 1223 (1901); 134, 355 (1902); Bull. Soc. chim. France 3, 27, 360 (1902).

[3] DRP 280226 (1913), Bayer & Co., Erf. *G. Merling, Frank, Pfeffers u. Chryessinski*, zitiert in *P. Friedländer*: Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 12. Teil. Springer, Berlin 1917, S. 51.

[4] *W. Reppe et al.*, Liebigs Ann. Chem. 596, 1 (1955).

[5] *S. Margolin, P. L. Perlman, F. J. Villani, u. T. H. McGavack*, Science (Washington) 114, 384 (1951).

[6] *D. Papa, F. J. Villani u. H. F. Ginsberg*, Arch. Biochem. Biophysics 33, 482 (1951).

[7] *N. A. Milas, R. J. Brown u. O. Phillips*, J. Amer. chem. Soc. 70, 2862 (1948).

[8] *D. Papa, F. J. Villani u. H. F. Ginsberg*, J. Amer. chem. Soc. 76, 4446 (1954).

[9] *R. B. Davis u. P. Hurd*, J. Amer. chem. Soc. 77, 3284 (1955); *J. Cymerman-Craig, M. Moyle, P. Rowe-Smith u. P. C. Wailes*, Australian J. Chem. 9, 391 (1956).

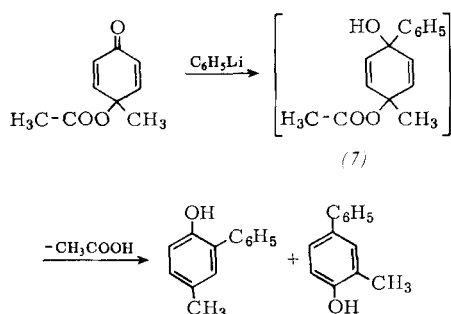
[10] *J. Cymerman u. P. Rowe-Smith*, J. chem. Soc. (London) 1949, 3368.

[11] *W. Ried u. H. J. Schmidt*, Chem. Ber. 90, 2499 (1957).

[12] *W. Ried u. A. Urschel*, Chem. Ber. 90, 2504 (1957).

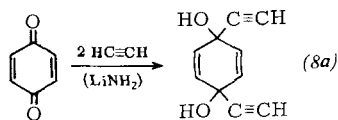
Der Grundkörper der Chinonreihe, das p-Benzochinon, in dem der chinoide Charakter voll ausgeprägt ist, sollte nach theoretischen Überlegungen einer Acetylenanlagerung nicht zugänglich sein [21]: Da das Chinon ein geschlossenes, konjugiertes Doppelbindungssystem darstellt, sind die typischen Carbonyleigenschaften stark abgeschwächt. Insbesondere trifft dies auf die Fähigkeit zu Anlagerungsreaktionen zu, die ja zwangsläufig mit der Aufhebung des konjugierten Systemes verbunden sind. Diese Auffassung wurde dadurch gestützt, daß bisher nie eine Addition von HCN oder NaHSO₃ an die Carbonylgruppen des Chinons beobachtet wurde.

O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely [22] zeigten jedoch, daß bei der Umsetzung der Chinolacetate mit metallorganischen Verbindungen Dichinole zumindest als Zwischenprodukte auftreten, und es gelang ihnen, das sehr instabile Dichinol (7) zu isolieren.



Entgegen den Erwartungen ließ sich p-Benzochinon wie Cyclohexan-1.2- und -1.4-dion [11, 12] mit Acetylen umsetzen.

Die Reaktion von p-Chinonen mit Lithium- oder Natrium-acetylid sollte in flüssigem Ammoniak nicht möglich sein, da sich Chinon im alkalischen Medium leicht zersetzt unter Bildung von huminsäure-ähnlichen, schlecht definierten amorphen Substanzen. Überraschenderweise bildete sich jedoch das Diaddukt 1.4-Dihydroxy-1.4-diäthynyl-2.5-cyclohexadien (Diäthynylchindiol) (8a) [23].

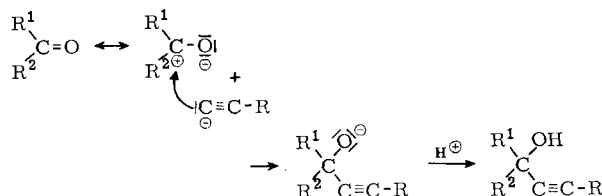


Später veröffentlichten Chodkiewicz, Cadiot und Willemart [24] die Ergebnisse ihrer Untersuchungen. Sie konnten ebenfalls p-Benzochinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon in flüssigem Ammoniak mit Natrium-acetylid umsetzen und unsere Versuchsergebnisse bestätigen.

Durch Vergleich der Hydrierungsprodukte der Diäthynylchindiole mit bekannten Substanzen ist die trans-Konfiguration für die Acetylenaddukte an Chinone – soweit sterische Fra-

gen überhaupt zu berücksichtigen sind – bewiesen worden [23, 25, 11]. Nach Chodkiewicz, Cadiot und Willemart [26] lassen sich die trans-Chindiole in die cis-Isomeren umwandeln.

Die Äthinierung von Carbonylgruppen mit Natrium- oder Lithium-acetylid verläuft wahrscheinlich so, daß das Acetylid-Anion als nucleophiles Agens an den Carbonium-Kohlenstoff der „aufgerichteten“ Carbonylgruppe herantritt. Durch Aufnahme eines Protons wird dann der negative Sauerstoff abgesättigt.



Die Äthinierung der Chinone und der erwähnten Carbonyl-Verbindungen gelang außer mit Acetylen selbst mit folgenden monosubstituierten Alkinen: Phenylacetylen, Propargylalkohol, Methoxybutenin, Methylpropargyläther, Phenylpropargyläther, Vinylacetylen, 1-Hexin, 3-Dimethylamino-propin, Äthynyl-1-cyclohexen, 1,4-Diäthynylbenzol sowie mit mehreren Alkinolen.

III. Äthinierungen

1. p-Chinone

a) p-Benzochinon

Bei der Einwirkung von Natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak auf p-Benzochinon werden 2 Mol Acetylen angelagert. Es bildet sich 1.4-Diäthynyl-1.4-dihydroxy-2.5-cyclohexadien (Diäthynylchindiol) (8a). Diese Anlagerung gelingt bevorzugt zwischen –33 und –40 °C. Bei tieferen und höheren Temperaturen entsteht Hydrochinon als einziges definiertes Reaktionsprodukt. Ein reineres Reaktionsprodukt wird mit Lithium-acetylid erhalten. Als Nebenprodukte entstehen wechselnde Mengen Hydrochinon und durch Einwirkung von Ammoniak auf Chinon dunkle, amorphe Substanzen.

Die Verbindung (8a) ist im neutralen oder schwach alkalischen Medium überraschend beständig. Auch bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Sublimation sowie bei monatelangem Licht- und Luft-einfluß tritt keine Veränderung ein. Dies ist erstaunlich, zumal beispielsweise Polansky, Schinzel und Wessely [22] bei dem durch Anlagerung von Phenyllithium an Methylchinolacetat entstehenden Dichinol (7) bereits bei Raumtemperatur eine rasche Umwandlung in Phenole beobachteten.

Die Konstitution des Diäthynylchindiole (8a) konnte durch Hydrierung mit Palladium/Kohle bewiesen werden. Dabei wurde 1.4-Diäthylcyclohexan-1.4-diol (3), R = H [11] erhalten. Das aktivere Raney-Nickel jedoch wirkt bei der Hydrierung bereits aromatisierend auf (8a) ein: es bilden sich Äthan und Hydrochinon.

[26] W. Chodkiewicz, P. Cadiot u. A. Willemart, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 253, 954 (1961).

[21] Vgl. F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie. De Gruyter, Berlin 1952, 1. Aufl., Bd. I, 1 S. 298.

[22] O. Polansky, E. Schinzel u. F. Wessely, Mh. Chem. 87, 25 (1956).

[23] W. Ried u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 90, 2553 (1957); vgl. Angew. Chem. 69, 205 (1957).

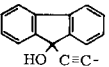

[24] W. Chodkiewicz, P. Cadiot u. A. Willemart, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 245, 2061 (1957).

[25] R. Criegee, E. Höger, G. Huber, F. Kruck, F. Marktscheffel u. H. Schellenberger, Liebigs Ann. Chem. 599, 81 (1956).

Auf die Folgereaktionen der Diäthynylchindiole soll in Teil II (Abschnitt V) eingegangen werden.

Außer Acetylen selbst lassen sich auch Phenylacetylen, Vinylacetylen, Methoxybutenin und Methylpropargyläther an p-Benzochinon zu den Chindiole (8b)–(8e) anlagern [27]. Dagegen gelingt es weder nach *Vaughn* [14] noch nach *Faworski* [15] oder *Grignard* [16], Propargylalkohol oder Allylacetylen an Benzochinon anzulagern [27].

Tabelle 1. Dialkynyl-chindiole (8a)–(8e) und Dialkynyl-chintetraole (8f)–(8h) des p-Benzochinons

Verb.	R	Darstellungsmethode [*]	Fp [°C]	Ausb. [%]
(8a)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	A, B	196	30–45
(8b)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	C	178	50–55
(8c)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C	167 (Zers.)	60
(8d)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$	C	168–170	20
(8e)	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	C	105	27
(8f)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-$	C	232	13
(8g)		C	226	10
(8h)		C	166	10

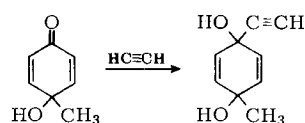
[*] Vgl. Abschnitt IV.

Die Dichinolverbindung (8d) ist wegen der beiden säureempfindlichen Methoxybutenin-Seitenketten nicht leicht zu handhaben. Mit Säuren polymerisiert sie [27].

Die Äthinierung von Chinonen kann auch mit Alkinolen vom Typ $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ durchgeführt werden, und zwar mit Lithiumamid in flüssigem Ammoniak (Methode C) oder in Xylol bei höheren Temperaturen (Methode E). Es werden Di- bzw. Tetraole erhalten. Für p-Benzochinon zeigt Tabelle 1 als Beispiele die Verbindungen (8f) bis (8h) [28].

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Acetylen und seiner Derivate gibt Anlaß zu einer Valenzschwingung, die im IR-Spektrum bei etwa 2110 cm^{-1} ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) oder bei etwa 2220 cm^{-1} ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$) auftritt. Diese Bande zeigt mittlere oder oft nur geringe Intensität, gelegentlich tritt sie gar nicht in Erscheinung. Nach *J. H. Wotiz* und *F. A. Miller* [29] darf man aus der Abwesenheit der $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ -Bande im IR-Spektrum nicht auf das Fehlen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im Molekül schließen.

Ein Monoäthynyl-benzochindiol wurde z. B. von *F. Wessely* [30] durch Umsetzung von 4-Methyl-p-benzochinol mit Na-acetylid erhalten.



[27] *W. Ried* u. *A. Urschel*, Chem. Ber. 91, 2459 (1958).

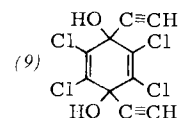
[28] *W. Ried* u. *G. Dankert*, Chem. Ber. 92, 1223 (1959).

[29] *J. H. Wotiz* u. *F. A. Miller*, J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 (1949).

[30] *F. Wessely*, *E. Zbiral* u. *E. Lahrman*, Chem. Ber. 92, 2141 (1959).

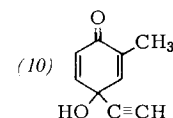
b) Chloranil

Chloranil setzt sich mit Natrium-acetylid nach Methode A (vgl. Abschnitt IV) zum 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-diäthynyl-1,4-dihydroxy-2,5-cyclohexadien (9) um [23], das gegenüber verdünnten Säuren relativ stabil ist.



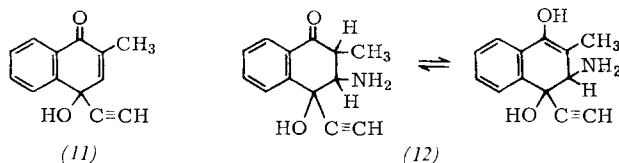
c) 2-Methylsubstituierte 1,4-Chinone

2-Methylsubstituierte 1,4-Chinone liefern bei der Äthinierung im allgemeinen nur Monoalkinole. So ergibt Toluchinon mit Natrium-acetylid das 4-Äthynyl-toluchinol (10) [23] in 13,5-proz. Ausbeute.



Durch Verwendung von Lithium-acetylid läßt sich die Ausbeute an (10) nicht verbessern.

Die Reaktion steht in Analogie zur Äthinierung des Menadions (2-Methyl-1,4-naphthochinons). Während mit Natrium-acetylid nur ein undefiniertes Harz entsteht, wird mit Lithium-acetylid ein Gemisch von 1-Oxo-2-methyl-4-äthynyl-4-hydroxy-1,4-dihydro-naphthalin (11) [23] und 2-Methyl-3-amino-4-äthynyl-4-hydroxy-tetralon (12) [23] erhalten; die Verbindungen werden mit Äther getrennt, in dem (11) leicht löslich ist.



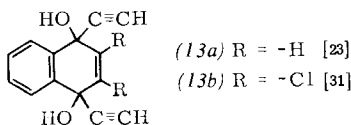
Die Verbindung (12) entsteht durch 1,4-Anlagerung von Ammoniak an (11). (12) bildet mit Säuren ein stabiles, kristallines Hydrochlorid und spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einwirkung von konzentrierter Natriumcarbonat-Lösung Ammoniak ab und wandelt sich in (11) um.

Daß es bei diesen 2-methylsubstituierten 1,4-Chinonen nur zu einer Monoäthinierung in 4-Stellung kommt, läßt sich durch die verringerte Reaktionsfähigkeit der 1-ständigen Carbonylgruppe infolge der benachbarten Methylgruppe erklären. So reagiert auch die Carbonylgruppe in 4-Stellung viel leichter mit Carbonyl-Reagentien als die in 1-Stellung.

d) 1,4-Naphthochinon

Die Äthinierung des 1,4-Naphthochinons [23] sowie des 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinons [31] zu (13a) und (13b) gelingt am besten mit Lithium-acetylid. Natrium-acetylid ergibt geringere Ausbeuten. In beiden Fällen ist eine erhebliche Bildung harziger Nebenprodukte zu beobachten.

[31] *W. Ried*, *H. J. Schmidt* u. *A. Urschel* (u. *K. Wesselborg*), Chem. Ber. 91, 2472 (1958).



Einzelheiten über die Verbindungen (9)–(13) gehen aus Tabelle 2 hervor.

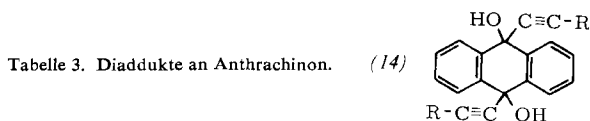
Tabelle 2. Darstellung und Schmelzpunkte der Verbindungen (9)–(13).

Verb.	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(9)	A	234 (Zers.)	17
(10)	A	95–96 (Zers.)	13,5
(11)	B	143	17,5
(12)	B	143	49
(13a)	A	122–123	15
(13b)	B	184–185	

e) 9.10-Anthrachinon

Wegen seines stärker ausgeprägten Ketoncharakters läßt sich an Anthrachinon leicht Acetylen anlagern; es werden dabei kaum Nebenprodukte gebildet. Anthrachinon wird innerhalb von 24 Std. durch Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak äthinisiert. Die Struktur des entstehenden 9.10-Diäthynyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracens (14a) [23] konnte durch katalytische Hydrierung zum bekannten 9.10-Diäthyl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-anthracen [32] bestätigt werden. Beim Erwärmen des Dialkinols (14a) mit verdünnter Natronlauge erhält man wieder das Ausgangsmaterial zurück. Die Lithiumsalze monosubstituierter Acetylen-Derivate lagern sich in flüssigem Ammoniak ausschließlich zu Mono-alkinyl-chinolen an [27].

In Dioxan-Lösung werden bei 100 °C mit den monosubstituierten Lithium-alkinaten jedoch Bis-alkinylchindiole erhalten [33], ebenso nach der Grignard-Methode [17]. Tabelle 3 enthält die dargestellten Anthrachindi- und -tetraole. Die Diaddukte (14b)–(14e) wurden auch durch Äthinierung der Monoaddukte erhalten [33].

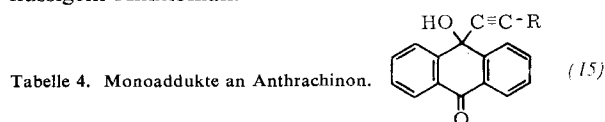


Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(14a)	-H	A	199 (Zers.)	60	
(14b)	-C ₆ H ₅	E	206–207	47	
(14c)	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	E	85–86	40	
(14d)	-C ₆ H ₉ - (1-Cyclohexenyl)	E	175–176	52	
(14e)	-CH=CH-O-CH ₃	E	155–156	25	
(14f)	(H ₅ C ₆) ₂ C ^{OH}	C, D	196	C 25 D 30	[28]
(14g)		D	241 (Zers.)	24	[28]

In Tabelle 4 sind die Monoalkinyl-anthranole aufgeführt. Die Ursache für die unter den genannten Bedingungen ausschließliche Monoäthinierung liegt in der

[32] L. Clarke, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 935 (1908); W. E. Bachmann u. J. M. Chemerda, J. org. Chemistry 4, 583 (1939).
[33] W. Ried, W. Donner u. W. Schlegelmilch, Chem. Ber. 94, 1051 (1961).

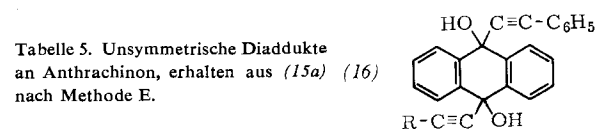
schlechten Löslichkeit der sich bildenden Alkalisalze in flüssigem Ammoniak.



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(15a)	-C ₆ H ₅	C	196–197	80–90	[27]
(15b)	-CH=CH-O-CH ₃	C	126	50–60	[27]
(15c)		D (neben (14g))	240 (Zers.)	24	[28]

(15a) und (15b) geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive blaue bzw. blauviolette Halochromie. Sie bilden erst nach langem Kochen dunkelrote 2.4-Dinitrophenylhydrazone.

Durch Umsatz des Lithiumsalzes eines monosubstituierten Alkins mit einem Monoanthrachinol in siedendem Dioxan können unsymmetrische Diaddukte erhalten werden, wie sie in Tabelle 5 erwähnt sind [33].



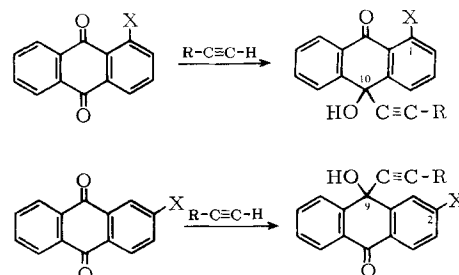
Verb.	R	Fp [°C]	Ausb. [%]
(16a)	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	172–173	63
(16b)	-CH=CH ₂	189–190	40
(16c)	-C ₆ H ₉ (1-Cyclohexenyl)	187–188	70

Freie Äthynylgruppen lassen sich durch Silbersalzbildung nachweisen. Zur quantitativen Erfassung der Äthynylgruppe dient die Äthynylzahl [34]. Sie bezeichnet die mg KOH, die nötig sind, um die Salpetersäure zu neutralisieren, die bei der Umsetzung von Silbernitrat mit 1 g einer monosubstituierten Äthynylverbindung frei wird.

Die Äthinierung substituierter Anthrachinone mit Acetylen [34] und monosubstituierten Acetylen-Derivaten [33] in flüssigem Ammoniak führt nur zu Monoaddukten. Dabei ist eine dirigierende Wirkung des Substituenten je nach seiner Natur und Stellung zu beobachten [34, 33].

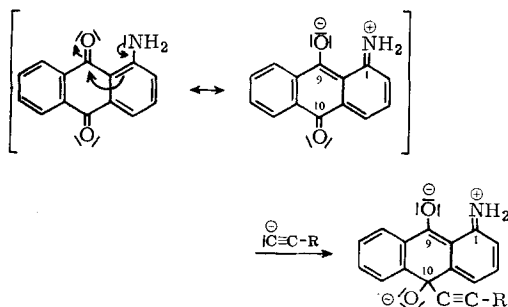
α) X = Substituent 1. Ordnung

1-substituierte Anthrachinone dirigieren Acetylen oder monosubstituierte Alkine in die 10-Stellung, während 2-substituierte Anthrachinone in die 9-Stellung lenken. Dieses unterschiedliche Verhalten der substituierten Anthrachinone wird durch Mesomerie-Effekte bedingt.



[34] W. Ried u. H. Lukas, Chem. Ber. 93, 589 (1960).

Befindet sich in 1-Stellung des Anthrachinons ein elektronenliefernder Substituent, z. B. eine Aminogruppe, so läßt sich eine Grenzstruktur formulieren, in der die elektrophile Aktivität des Carbonylkohlenstoffs trotz „aufgerichteter“ Doppelbindung nicht mehr gegeben ist. Für den Gesamtzustand (Grundzustand) des Moleküls bedeutet dies, daß ein nucleophiler Angriff (z. B. durch ein Acetylid-Anion) erheblich erschwert oder unmöglich gemacht ist. Es liegt in 1,9-Stellung gewissermaßen ein vinyloges Carbonamid vor. Eine Äthinierung kann nur an der Carbonylgruppe in 10-Stellung eintreten.



Ein elektronenliefernder Substituent in 2-Stellung wirkt analog. Es wird die Carbonylgruppe in 10-Stellung blockiert, so daß der nucleophile Angriff nur in 9-Stellung erfolgen kann. Tabelle 6 zeigt Beispiele.

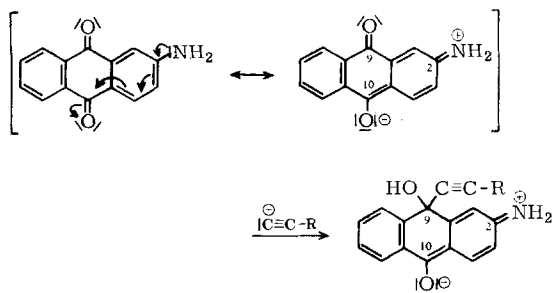
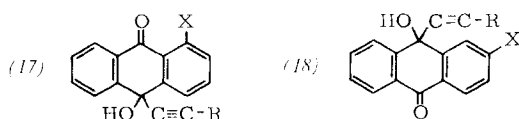


Tabelle 6. Monoaddukte an 1-substituierte Anthrachinone (17a)–(17g) und an 2-substituierte Anthrachinone (18a)–(18g) (X = Substituent 1. Ordnung).



Verb.	X	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(17a)	–NH ₂	–H	B	192–193	30	[34]
(17b)	–NH ₂	–C ₆ H ₅	C	173–174	57	[33]
(17c)	–NH ₂	C ₄ H ₉	C	130–131	7	[33]
(17d)	–Cl	–H	B	162–163	38	[34]
(17e)	–Cl	–C ₆ H ₅	C	163–164	39	[33]
(17f)	–Cl	–C ₄ H ₉	C	91–92	30	[33]
(17g)	–F	–H	B	193–194	48	[34]
(18a)	–NH ₂	–H	B	277	22	[34]
(18b)	–NH ₂	–C ₆ H ₅	C	205–206 (Zers.)	48	[33]
(18c)	–Cl	–H	B	208–209	46	[34]
(18d)	–Cl	–C ₆ H ₅	C	186–187	62	[33]
(18e)	–Cl	–C ₄ H ₉	C	105–106	34	[33]
(18f)	–F	–H	B	185 (Zers.)	59	[34]
(18g)	–NH–CO–CH ₃	–H	B	228–230 (Zers.)	43	[34]

β) X = Substituent 2. Ordnung

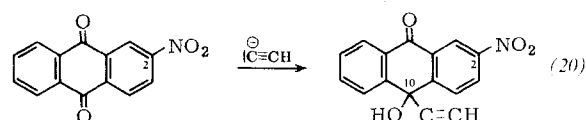
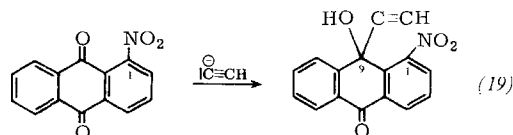
Mit elektronenanziehenden Gruppen substituierte Anthrachinone wurden nicht so eingehend untersucht. Es liegen nur Beobachtungen am 1-Nitro- und am 2-Nitroanthrachinon vor [34]. Hier zeigt sich gegenüber den

elektronenliefernden Substituenten eine entgegengesetzt dirigierende Wirkung auf das eintretende Acetylid-Anion.

So lenkt eine in 1-Stellung befindliche Nitrogruppe das Acetylid-Anion in die 9-Stellung [Verbindung (19)], während beim 2-Nitroanthrachinon die 10-ständige Carbonylgruppe äthinisiert wird [Verbindung (20)] (Tabelle 7).

Tabelle 7. Monoaddukte an nitro-substituierte Anthrachinone.

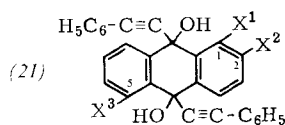
Verb.	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(19)	B	220–221 (Zers.)	75	[34]
(20)	B	224 (Zers.)	71	[34]



Die Nitrogruppe steigert in beiden Beispielen die elektrophile Aktivität der jeweils vinylständigen Carbonylgruppe.

Die Diäthinierung von monosubstituierten Anthrachinonen läßt sich jedoch erzwingen, wenn in absolutem Dioxan bei 80–100 °C gearbeitet wird [33] und Substituenten zugegen sind, die einen nur relativ schwachen Mesomerieeffekt ausüben (Cl, positivierend; CH₃, negativierend). Diäthinierung kann auch in flüssigem Ammoniak erzielt werden, wenn in die Anthrachinon-Molekel an C-1 und C-5 zwei schwach beeinflussende Substituenten eingeführt werden [33]. Tabelle 8 zeigt Beispiele.

Tabelle 8. Diaddukte an substituierte Anthrachinone.



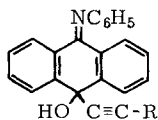
Verb.	X ¹	X ²	X ³	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(21a)	–Cl	–H	–Cl	C, E	243 (Zers.)	14 u. 96
(21b)	–Cl	–H	–H	E	186–187	84
(21c)	–H	–Cl	–H	E	170–171	90
(21d)	–H	–CH ₃	–H	E	180–181	31

f) Anthrachinon-monoanil

Während Anthron der Äthinierung nicht zugänglich ist, da es durch die Alkali-acetylide zu den nicht mehr äthinierbaren Alkalisalzen des tautomeren Anthranols metalliert wird, lassen sich an Anthrachinon-monoanil leicht Alkali-alkine anlagern (eine anthron-anthranol-ähnliche Tautomerie ist nicht mehr gegeben). In flüssigem Ammoniak und absolutem Äther (etwa 3:2) bei –35 bis –45 °C werden sehr gute Ausbeuten erzielt [35] (Tabelle 9).

[35] W. Ried u. H. Neidhardt, Chem. Ber. 94, 373 (1961).

Tabelle 9. Addukte von Alkinen (22a)–(22g) und von Alkinolen (22h)–(22l) an Anthrachinon-monoanil [35].



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausbeute [%]
(22a)	–H	A	192	23 [a], 98 [b]
(22b)	–(CH ₂) ₃ –CH ₃	C	86,5	84
(22c)	–CH ₂ –O–CH ₃	C	117	72
(22d)	–CH ₂ –N(CH ₃) ₂	C	191	80
(22e)	–CH=CH–O–CH ₃	C	143	74
(22f)	–C ₆ H ₅	A, C, E	149,5	81–91
(22g)		C	242 (Zers.)	84
(22h)	–CH ₂ OH	C	194,5	76
(22i)	–C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	C	199,5	58
(22k)		C	147	33
(22l)		C	[c]	[c]

[a] Methode A, ohne organisches Lösungsmittel.

[b] Methode A, mit absolutem Äther.

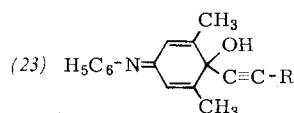
[c] Nicht in Substanz isolierbar; bei der monovalenten Reduktion wird jedoch das erwartete Kumulen erhalten.

Wie mit Alkinen setzt sich Anthrachinonmonoanil auch mit Alkinolen des Typs R₂C(OH)–C≡C–H zu den Diolen (22h)–(22l) um [35]. Im Vergleich zu den einfachen Alkinen sind hier jedoch längere Reaktionszeiten erforderlich, auch sind die Ausbeuten etwas geringer.

g) 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon-4-monoanil

Das aus 2,6-Dimethyl-phenol und Nitrosobenzol in relativ konzentrierter äthanolischer Lösung erhältliche 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon-4-monoanil [35] kann in flüssigem Ammoniak äthiniert werden, zweckmäßig ohne Zusatz organischer Lösungsmittel, da sie die Bildung von Nebenprodukten begünstigen. Tabelle 10 zeigt Beispiele.

Tabelle 10. Addukte von Alkinen an 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon-4-monoanil [35].

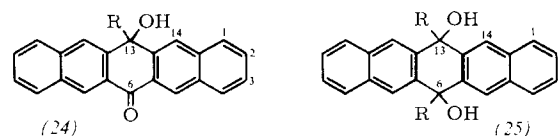


Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(23a)	–H	C	108	10
(23b)	–CH ₂ –O–CH ₃	C	131,5	62
(23c)	–CH ₂ –N(CH ₃) ₂	C	132,5	69
(23d)	–C ₆ H ₅	C	154	61

h) 6,13-Pentacenchinon

6,13-Pentacenchinon reagiert mit Alkinolen zu Mono- und Diaddukten [28] (Tabelle 11).

Tabelle 11. Monoaddukte (24a) und (24b) sowie Diaddukt (25a) an 6,13-Pentacenchinon.



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(24a)	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)–C≡C–	D	229–230 (Zers.)	
(24b)		D	261 (Zers.)	8,5
(25a)	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)–C≡C–	D	125	8,5

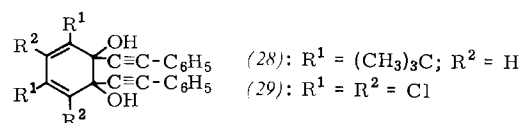
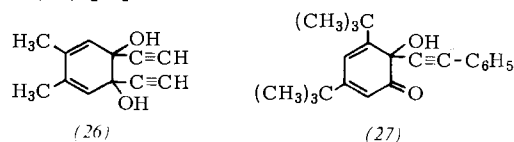
2. o-Chinone und verwandte Verbindungen

a) o-Chinone aus der Benzolreihe

Während o-Benzochinon wegen seiner Instabilität nicht äthiniert werden kann, lassen sich substituierte o-Chinone mit Alkinen umsetzen.

4,5-Dimethyl-1,2-benzochinon [36] ergibt mit Lithiumacetylid in flüssigem Ammoniak bei –50 °C in guter Ausbeute das Diaddukt (26) [37].

4,6-Di-tert.-butyl-1,2-benzochinon bildet mit Lithiumphenylacetylid sowohl in flüssigem Ammoniak (Methode C) als auch in siedendem Äther (Methode E) ein Gemisch aus dem Mono- und Di-Anlagerungsprodukt (27) und (28) [38].



Tetrachlor-o-benzochinon liefert nach Methode C oder E ein Diaddukt mit Phenylacetylen (29) [38] (Tabelle 12). Die Diaddukte (28) und (29) werden nach Methode E in weitaus besserer Ausbeute erhalten.

Tabelle 12. Addukte von Alkinen an o-Benzochinone.

Verb.	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(26)	B	167–168	37	[37]
(27)	C, E	264 (Zers.)	6 u. 5	[38]
(28)	C, E	137–139	10 u. 27	[38]
(29)	C, E	152–154	0,5 u. 6	[38]

b) 1,2-Naphthochinon

Acetylen läßt sich nicht an 1,2-Naphthochinon anlagern; Umsetzungsversuche ergeben nur harzige Produkte [23].

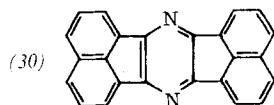
[36] H. J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 (1955).

[37] W. Ried u. K. Wesselborg (u. K. H. Schmidt), Naturwissenschaften 46, 142 (1959).

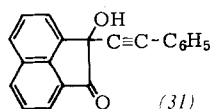
[38] W. Ried u. E. Suarez-Rivero, Chem. Ber. 96, 1475 (1963).

c) Acenaphthenchinon

Acenaphthenchinon kann in flüssigem Ammoniak nicht äthiniert werden, da sich durch Einwirkung von Ammoniak die Verbindung (30) bildet [23].



In einem absoluten organischen Lösungsmittel wird Acenaphthenchinon jedoch z. B. mit Phenylacetylen innerhalb von 20–30 Std. monoäthiniert. Es entsteht 1-Hydroxy-2-oxo-1-phenyläthynyl-1.2-dihydro-acenaphthen (31) [27], eine recht beständige Verbindung.



d) 9.10-Phenanthrenchinon

9.10-Phenanthrenchinon bildet bei der Äthinierung mit Natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak das Dialkinol (32a) [23].

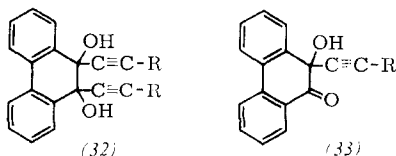
Von monosubstituierten Acetylen-Verbindungen wird 9.10-Phenanthrenchinon in absoluten organischen Lösungsmitteln äthiniert. So bildet beispielsweise Phenylacetylen ein Diaddukt (32b) [27], und mit Methoxybutenin wird ein Monoaddukt (33a) erhalten [27]. Die Reaktionszeit beträgt in beiden Fällen 20–30 Std.

Bei der Umsetzung des Monochinols (33a) mit einer salzsäuren 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung wird gleichzeitig in der Methoxybutenin-Seitenkette der Vinyläther zum Aldehyd verseift, und es bildet sich das Dihydraxon.



Bei der Reaktion des Phenanthrenchinons mit 3-Hydroxy-3.3-diphenyl-1-propin wird das Diol (32b) erhalten [28]. Mono- und Diaddukte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. Diaddukte (32a) und (32b) sowie Monoaddukte (33a) und (33b) von Alkinen an Phenanthrenchinon.



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]	Lit.
(32a)	—H	A	196	50	[23]
(32b)	—C ₆ H ₅	C	159–160		[27]
(33a)	—CH=CH-O-CH ₃	C	166–167		[27]
(33b)	—C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	D	170	11	[28]

e) 1.2-Chrysenchinon

1.2-Chrysenchinon bildet mit Lithium-phenylacetylid in flüssigem Ammoniak das Diaddukt (34) [38] (Tabelle 14).

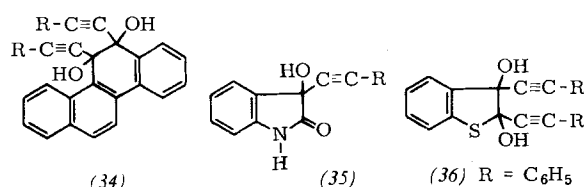
f) Isatin

Das formal den o-Chinonen (oder cyclischen 1.2-Diketonen) analoge Isatin liegt nicht als 1.2-Diketon vor. Nur die 3-ständige C=O-Gruppe zeigt Carbonyleigenschaften. Die C=O-Gruppe in 2-Stellung entspricht einer Säureamidgruppe und unterliegt der Lactam-Lactim-Tautomerie. Dementsprechend wird auch nur eine Monoäthinierung des Isatins erreicht. Mit Lithium-phenylacetylid bildet sich in absoluten organischen Lösungsmitteln das Alkinol (35) [38] (Tabelle 14).

g) 2.3-Thionaphthenchinon

Im Gegensatz zum Isatin liegen im 2.3-Thionaphthenchinon zwei echte Carbonylfunktionen vor, die beide äthiniert werden können. Mit Phenylacetylen wird beim Arbeiten in einem organischen Lösungsmittel das erwartete Dialkinol (36) erhalten [38] (Tabelle 14).

Tabelle 14. Addukte von Phenylacetylen an 1.2-Chrysenchinon, Isatin und 2.3-Thionaphthenchinon [(34), (35) bzw. (36)] [38].

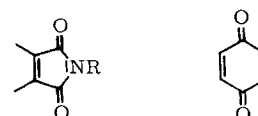


Verb.	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(34)	C	174–175	64
(35)	E	214–215	28
(36)	E	234–235	10

3. Äthinierung weiterer Systeme mit Carbonylfunktionen

a) N-substituierte Phthalimide

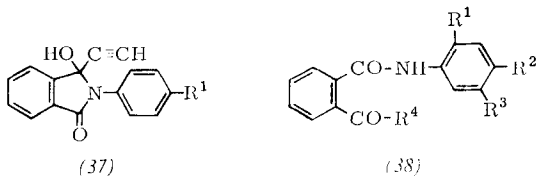
In N-substituierten Phthalimiden sind beide Carbonylgruppen als solche fixiert, da eine tautomere Enolform nicht auftreten kann. Somit besteht eine formale Ähnlichkeit dieses Systems mit den 1.4-Chinonen.



Äthinierungsreaktionen sind an diesen Phthalimiden mit guten Ausbeuten möglich, jedoch kommt es nur zur Monoanlagerung. Das dabei entstehende Alkinol zeigt die Struktur eines reinen tertiären Amids, das einer weiteren Acetylenanlagerung nicht mehr zugänglich ist.

Im Phenylrest verschiedenartig substituierte N-Phenylphthalimide zeigen bei der Äthinierung unterschiedliche Reaktionen, bedingt durch den Einfluß des Substituenten im Phenylrest auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe [39,40]. Es entstehen entweder nur Monoalkinole (37) oder ringoffene Phthalsäure-Derivate (38) [39]. Tabelle 15 zeigt Beispiele.

Tabelle 15. Monoaddukte von Acetylen an N-Phenylphthalimide, (37a)–(37c), und ringoffene Phthalsäure-Derivate, (38a)–(38c) [39], alle dargestellt nach Methode B.



Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp [°C]	Ausb. [%]
(37a)	—H				172	51
(37b)	—CH ₃				155	61
(37c)	—O—CH ₃				160–162	63
(38a)	—CH ₃	—H	—CH ₃	—NH ₂	217	80
(38b)	—H	—NO ₂	—H	—OH	185	10
(38c)	—H	Phthalimido-	—H	—NH ₂	188	39

Beim Versuch, auch Sechsring-dicarbonsäure-imide zu äthinieren, zeigte es sich, daß die Naphthalimide dieser Reaktion zugänglich sind. Es werden mit Lithium-acetylid Monoaddukte erhalten; Sechsring-dicarbonsäure-diimide wie Chinazon und Phthalazon sind jedoch nicht äthinierbar [40].

b) Xanthon

Da γ -Pyron und p-Benzochinon sich in ihrer Struktur etwas ähneln, wäre zu erwarten, daß auch γ -Pyron und analoge Verbindungen mit Acetylen und seinen mono-substituierten Derivaten Alkinole bilden. Es gelingt jedoch nicht, γ -Pyron, 1-Thio- γ -pyron sowie Chromon, Thiochromon und Flavon unter den hier angegebenen Bedingungen zu äthinieren [41], weil diese Verbindungen überwiegend als vinyloge Säurelactone vorliegen.

Bei den Systemen Xanthon, Thioxanthon und Thioxanthon-S-dioxyd stellen die anellierte Benzolkerne geschlossene Resonanzsysteme dar. Die vinyloge Lactonstruktur tritt dabei in den Hintergrund, und die Verbindungen werden in ihrer Struktur dem Anthrachinon vergleichbar. Eine Äthinierung liefert nun in sehr guten Ausbeuten Monoalkinole

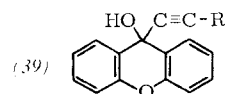
Durch Umsetzung der Lithium-Derivate von Alkinen, Alkinolen und 3-Dimethyl-amino-1-propin in flüssigem Ammoniak mit Xanthon werden beispielsweise die Verbindungen (39a)–(39i) erhalten (Tabelle 16).

[39] W. Ried u. W. Fastabend, Chem. Ber. 95, 1562 (1962).

[40] W. Ried, W. Fastabend u. S. Hersek, Chem. Ber., im Druck.

[41] W. Ried u. J. Schönherr, Chem. Ber. 93, 1870 (1960); vgl. Angew. Chem. 70, 271 (1958).

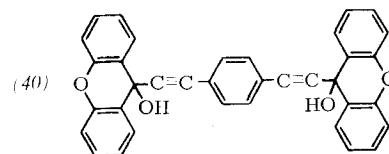
Tabelle 16. Addukte von Alkinen an Xanthon [41].



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(39a)	—H	B	67–68	59
(39b)	—C ₆ H ₅	C, E	121–122	55 u. 83
(39c)	—CH=CH ₂	C	79–81	44
(39d)	—C(CH ₃)=CH ₂	C	64–65	51
(39e)	—CH ₂ —O—CH ₃	C	83–85	70
(39f)	—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	C	146–148	24
(39g)	—CH ₂ OH	C	191–192	73
(39h)	Cyclohexan-1-ol-1-yl	1. Stufe C 2. Stufe E	136–138	30
(39i)	—CH ₂ —N(CH ₃) ₂	E	202–204	74

Die Anlagerung von Alkinolen an Xanthon, die zu den Verbindungen (39g) und (39h) führt, bedarf wegen des aktiven Hydroxylwasserstoffs zweier Äquivalente Lithiumamid. Bei der Umsetzung von 1-Äthinyl-cyclohexan-1-ol mit Xanthon zu (39h) wird zweckmäßig zunächst in flüssigem Ammoniak metalliert, dann in siedendem Äther das Alkinol addiert.

Die Äthinierung von Xanthon mit 1,4-Diäthinylbenzol führt zum symmetrischen 1,4-Bis-[9-hydroxy-xanthy]-äthinyl-benzol (40), das in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist [41].

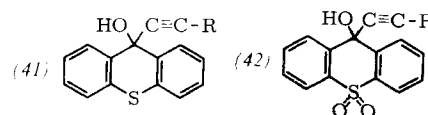


Hydriert man (39a) mit Raney-Nickel als Katalysator, so erhält man 9-Äthyl-xanthidrol, das bereits von J. B. Conant et al. [42] aus Äthylmagnesiumbromid und Xanthon hergestellt wurde [41].

c) Thioxanthon

Thioxanthon läßt sich ebenfalls leicht monoäthinieren; es seien die Alkinole (41a)–(41c) genannt (Tabelle 17).

Tabelle 17. Addukte von Alkinen an Thioxanthon, (41a)–(41c), und an Thioxanthon-S-dioxyd, (42a) und (42b) [41].



Verb.	R	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(41a)	—H	B	98–99	50
(41b)	—C ₆ H ₅	C, E	87–88	34 u. 40
(41c)	—CH ₂ —N(CH ₃) ₂	E	189–191	45
(42a)	—H	B	250–252 (Zers.)	62
(42b)	—C ₆ H ₅	C	206–207	40

d) Thioxanthon-S-dioxyd

Da im Thioxanthon-S-dioxyd die beiden freien Elektronenpaare am Schwefelatom blockiert sind und somit die elektrophile Aktivität des Carbonylkohlenstoffes in 4-Stellung nicht verringern können, reagiert Thioxan-

[42] J. B. Conant, L. F. Small u. A. W. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 48, 1748 (1926).

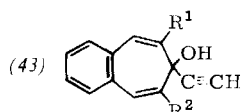
thon-S-dioxyd mit Acetylen und Phenylacetylen in noch besserer Ausbeute als Thioxanthon zu Monoalkinolen, z. B. (42a) und (42b) (Tabelle 17).

e) Benzotropone

Verglichen mit den Chinonen, insbesondere den p-Benzochinonen, in denen die Carbonyleigenschaften schon stark abgeschwächt sind, zeigen Benztropone-Derivate eine noch geringere Neigung zu Carbonylreaktionen. Die üblichen Carbonyl-Reagentien geben unter normalen Bedingungen keine Umsetzung. Solche Reaktionen sind jedoch nicht gänzlich unterbunden, sondern nur stark verzögert [43]. Diese verminderte Reaktionsfähigkeit des Tropon- und Benztropone-Systems beruht offenbar auf der Ausbildung eines resonanzstabilisierten Tropylium-Kations. In diesem liegt eine delokalisierte positive Ladung vor; das eindeutige elektrophile Zentrum, nämlich am Carbonyl-Kohlenstoff, fehlt oder ist nur in geringem Maße am Grundzustand anteilig. Eine Äthinierung dieser Stoffklasse sollte also kaum möglich sein.

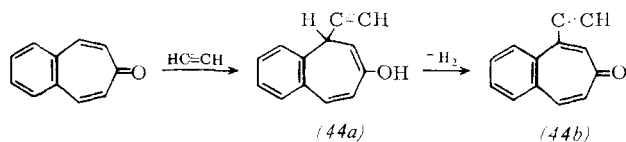
Überraschenderweise ergibt jedoch die Einwirkung von Lithium-acetylid in flüssigem Ammoniak auf Benztropone das relativ unbeständige Alkinol (43a); auch substituierte Benztropone sind äthinierbar [44]. Beispiele zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18. Addukte von Acetylen an Benztropone [44].



Verb.	R ¹	R ²	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(43a)	—H	—H	B	78—79	26
(43b)	—CH ₃	—H	B	89	
(43c)	—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	B	139	23

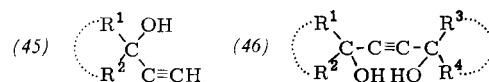
Bei der Äthinierung des unsubstituierten Benztropone wird in geringer Menge 3-Äthinyl-2.3-dihydro-benzotropone (44a) gebildet, das sich durch Dehydrierung in 3-Äthinyl-benzotropone (44b) umwandeln kann [44].



f) Weitere Ketone

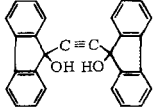
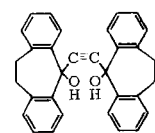
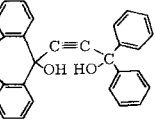
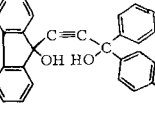
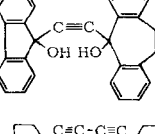
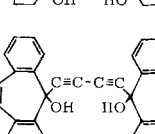
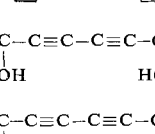
Bei der Äthinierung [13] von Ketonen (Benzophenon, Fluorenon, Dibenzo[b,f]cycloheptanon und -heptanon, Cyclopentanon, Cycloheptanon, 2.5-Dimethylcyclohexanon, 3.5-Dimethylcyclohexanon, 3.4-Dimethylcyclo-

hexanon, 2-Methylcyclohexanon und Cyclooctanon) werden Alkinole der allgemeinen Form (45) erhalten.



Diese Alkinole vermögen wiederum die ihnen zugrundeliegenden Ketone oder ähnliche Ketone zu äthinieren, und es werden so die symmetrischen oder unsymmetrischen Alkindiole (46) erhalten [45] (Tabelle 19).

Tabelle 19. Beispiele für Alkindiole, (46a)–(46f), sowie für Butadiin- und Hexadiin-diole, (47a)–(47d).

Verbindung	Darstellungsmethode	Fp [°C]	Ausb. [%]
(46a) 	C, D	238	78
(46b) (H ₅ C ₆) ₂ C(OH)-C≡C-C(OH)-C(C ₆ H ₅) ₂	C, D	194–195	81
(46c) 	C, D		70
(46d) 	C, D	137–139	67
(46e) 	C, D	135–136	75
(46f) 	C, D	237–242	80
(47a) 		136	82
(47b) 		249(Zers.)	73
(47c) (H ₅ C ₆) ₂ C(OH)-C≡C-C≡C-C(OH)-C(C ₆ H ₅) ₂		150–151	84
(47d) (H ₅ C ₂) ₂ C(OH)-C≡C-C≡C-C(OH)-C(C ₂ H ₅) ₂		119–120	78

Durch Umsetzung von Dinatrium-diacetylen [46] in flüssigem Ammoniak bei –35 °C (Methode A) oder durch oxydative Kupplung (vgl. Abschnitt V, 12) werden Butadiin- oder Hexadiin-diole vom Typ (47) erhalten [45], beispielsweise (47a)–(47d) (Tabelle 19).

[45] W. Ried, W. Schlegelmilch u. St. Piesch, Chem. Ber. 96, 1221 (1963).

[46] J. B. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1951, 44.

[43] T. Nozoe, T. Mukai u. J. Minegishi, Proc. Japan Acad. 27, 419 (1951); Chem. Abstr. 46, 7559 (1952); T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase u. T. Nagase, Proc. Japan Acad. 28, 477 (1952); Chem. Abstr. 48, 2678 (1954); E. D. Bergmann et al., Bull. Soc. chim. France 1951, 684; Chem. and Ind. 1954, 45; W. Ried u. H. J. Schwennecke, Chem. Ber. 91, 566 (1958).

[44] W. Ried u. H. Müller, Chem. Ber. 94, 1046 (1961); vgl. Angew. Chem. 70, 271 (1958).

g) Thioketone

Eine Übertragung der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acetylsalzen auf aromatische Thioketone ist nicht möglich. Es werden nur Substanzen erhalten, die teilweise oder ganz entschweifelt sind; das Acetylid lagert sich nicht an [47]. Voll- und halbaliphatische Thioketone wurden wegen ihrer Instabilität nicht untersucht.

IV. Arbeitsvorschriften für Äthinierungen

Methode A [13]

Die Carbonylverbindung (fest oder gelöst in inerten Lösungsmitteln) wird mit Natriumalkinat (z. B. Natrium-acetylid) in flüssigem Ammoniak umgesetzt.

trans-1.2-Diäthynyl-cyclohexan-1.2-diol (5), $R=H$

Eine Lösung von 60 g Cyclohexan-1.2-dion in 150 ml absol. Toluol gibt man im Laufe von 15–30 min unter Rühren zu einer Lösung von Natrium-acetylid (aus 30 g Natrium) in etwa 700 ml flüssigem NH_3 und rührt weitere 24 Std. bei $\approx -35^\circ C$, während gleichzeitig ein schwacher Acetylenstrom durch die Flüssigkeit geleitet wird. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 g NH_4Cl läßt man das Ammoniak verdunsten, nimmt den Rückstand mit 400 ml Wasser auf, trennt die Toluolschicht ab und äthert die wäßrige Schicht noch dreimal mit je 150 ml Äther aus. Die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Bei der Vakuumdestillation fängt man nach einem geringen Vorlauf, der Toluol und etwas 1-Äthynyl-cyclohexan-1-ol-2-on (4), $R=H$ enthält, die Fraktionen vom $K_p = 120-125^\circ C/16$ Torr (10 g) und vom $K_p = 125-135^\circ C/16$ Torr (52 g) getrennt auf. Jede dieser Fraktionen wird mit etwa dem gleichen Volumen Benzol und 20 Gew.-% (bezogen auf das Destillat) Pyridin versetzt. Die sich fast augenblicklich ausscheidenden Kristalle werden nach 1–2 Std. abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 50 g (57 %), farblose Prismen, $F_p = 105^\circ C$, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, Essigester und Benzin.

Methode B [13]

Die Carbonylverbindung wird mit Lithium-acetylid an Stelle von Natrium-acetylid umgesetzt.

1.4-Dihydroxy-1.4-diäthynyl-2.5-cyclohexadien (8a)

Eine Lösung von 40 g p-Benzochinon in 1 l absol. Äther wird unter Rühren bei -35 bis $-40^\circ C$ zu einer Lösung von Lithium-acetylid (aus 6 g Li) in 500 ml flüssigem Ammoniak gegeben. Nach 5 bis 8 Std. neutralisiert man mit 60 g festem NH_4Cl und filtriert nach dem Verdunsten des Ammoniaks den Äther ab. Der Kolbenrückstand wird dreimal mit je 300 ml Essigester auf dem Wasserbad extrahiert und jeweils filtriert. Nach dem Einengen der Äther- und Essigesterlösungen auf dem Wasserbad [*] wird der Trockenrückstand aus

[47] W. Ried u. H. Klug, Chem. Ber. 94, 368 (1961).

[*] Die Lösungen dürfen niemals über freier Flamme zur Trockne eingengt werden, da bei Überhitzung Explosionsgefahr besteht. Die Alkynylverbindungen zersetzen sich oberhalb $100^\circ C$ oft spontan. Es ist daher zweckmäßig, nur mit Wasserbädern zu arbeiten und Temperaturen über $100^\circ C$ zu vermeiden.

Benzol/Ligroin/Dioxan (1:1:1) oder wenig Wasser umkristallisiert. Er schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren bei $192-195^\circ C$, die Ausbeute beträgt etwa 16 g (27 %).

Methode C [14]

Die Carbonylverbindung wird mit Lithium in flüssigem Ammoniak äthiniert; es wird zuerst Lithiumamid durch Eisen(III)-nitrat-Katalyse dargestellt. Methode C eignet sich insbesondere für monosubstituierte Acetylene.

Allgemeine Vorschrift: Unter Rühren wird aus 1 Mol Lithium in 1 l flüssigem Ammoniak bei $-40^\circ C$ unter der katalytischen Wirkung von etwa 200 mg kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat Lithiumamid hergestellt. Ist die Blaufärbung verschwunden, so läßt man 1,2 Mol des Acetylen-Derivates langsam zutropfen, rührt noch etwa 30 min und gibt dann bei -40 bis $-42^\circ C$ etwa 0,4 Mol des Chinons, in Äther oder Toluol gelöst, in 15–20 min zu. Nach der Reaktion, welche bei den einzelnen Präparaten verschieden lange dauert, wird auf $-50^\circ C$ abgekühlt und mit 3 Mol NH_4Cl (fest) neutralisiert. Das Ammoniak läßt man verdunsten, nimmt den Rückstand in einem Lösungsmittel (Wasser, Essigester, Toluol u. a.) auf, filtriert sofort ab und wäscht mit dem Lösungsmittel nach. Der trockene Filterrückstand wird aufgearbeitet.

1.4-Dihydroxy-1.4-bis-(4-methoxy-3-buten-1-ynyl)-2.5-cyclohexadien (8d)

Ansatz: 7 g Lithium, 95 g Methoxybutenin und 40 g p-Benzochinon (in Äther gelöst). Reaktionsdauer 5 Std. Das isolierte Rohprodukt wird aus Pyridin umkristallisiert. Ausbeute 20 %, $F_p = 168-170^\circ C$.

Methode D

Die Carbonylverbindung wird mit Natrium- oder Lithiumalkinaten in einem siedenden inerten Lösungsmittel (Toluol, Xylol) umgesetzt.

Allgemeine Vorschrift: Die Lithiumsalze der Acetylenverbindungen stellt man wie bei Methode C beschrieben dar. Unter Rühren läßt man etwa 500 ml Toluol oder Xylol in das kalte Reaktionsgefäß tropfen und danach das Ammoniak verdunsten. Auf diese Art bleibt das Lithium-acetylid in feiner Verteilung. Anschließend wird die Toluol- oder Xylol-Lösung so lange erwärmt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar und evtl. noch vorhandener Äther abdestilliert ist. Erst jetzt gibt man das feste Chinon zu und kocht die Reaktionsmischung im Vakuum etwa 8 Std. Nach der Reaktion wird mit wäßriger NH_4Cl -Lösung zersetzt, filtriert und die wäßrige Schicht abgetrennt und verworfen. Der Filterrückstand und die organische Lösung werden getrennt aufgearbeitet.

9.10-Dihydroxy-9.10-bis-(3-hydroxy-3.3-diphenyl-1-propinyl)-9.10-dihydro-anthracen (14f)

Das aus 2 g Lithium und 21 g Äthynyl-benzhydrol nach Methode C erhaltene Lithiumsalz wird mit 10,5 g Anthrachinon in 500 ml absol. Xylol 8 Std. im Vakuum gekocht und der Filterrückstand mit Äther extrahiert. Die Äther- und Xylol-Lösungen werden dann eingengt. Ausbeute 9–10 g (ca. 30 %), farblose Nadeln aus Benzol/Alkohol, $F_p = 196^\circ C$.

Methode E

Alkine werden mit Lithium-amid in inerten Lösungsmitteln (z. B. Äther, Xylol oder Dioxan) umgesetzt.

Allgemeine Vorschrift: Eine Suspension von 0,1 Mol festem Lithiumamid in 400 ml inerten Lösungsmittel versetzt man mit 0,1 Mol monosubstituiertem Alkin im gleichen Lösungsmittel und erwärmt ca. 2 Std. unter Rückfluß. Dann erst gibt

man 0,05 Mol der Monocarbonylverbindung zu und läßt die Reaktion unter intensivem Rühren ablaufen. Zur Neutralisation wird eine Lösung von 0,1 Mol NH_4Cl in 200 ml Wasser zugefügt.

9-Phenyläthynyl-xanthyrol (39b)

Bei einer Reaktionszeit von 24 Std. wurde die Verbindung (39b) nach Methode E aus ätherischer Lösung in 83-proz. Ausbeute erhalten, $\text{Fp} = 122^\circ\text{C}$.

Methode F [15]

Die Carbonylverbindung wird in inertem Lösungsmittel (Toluol) in Gegenwart von gepulvertem KOH zur Reaktion gebracht.

1.4-Bis-(3-hydroxy-1-propin-1-yl)cyclohexan-1.4-diol (3), $R = -\text{CH}_2\text{OH}$

10 g Cyclohexan-1.4-dion und 15 g Propargylalkohol werden in 200 ml Toluol gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren setzt man 30 g gepulvertes KOH zu, rührt 2 Std. bei Zimmertemperatur und 3 Std. bei $\approx 100^\circ\text{C}$, nimmt dann mit 200 ml Eiswasser auf und neutralisiert mit 4 N H_2SO_4 . Die Toluolschicht wird verworfen. Die wäßrige Lösung wird mit Tierkohle gereinigt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Den festen Rückstand kocht man 2 Std. unter Rückfluß mit 200 ml absol. Alkohol, filtriert und dampft das Filtrat auf 30 ml ein. Nach 2 bis 3 Tagen bei -15°C fällt das Produkt pulvrig aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 205°C , Ausbeute 2–3 g (10 bis 15 %).

Eingegangen am 28. April 1964 [A 413]

Die Phosphoniumsalz-Bildung zweiter Art

VON PRIV.-DOZ. DR. H. HOFFMANN UND DIPL.-CHEM. H. J. DIEHR

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MAINZ

Organische Verbindungen mit positiviertem Halogen reagieren mit tertiären Phosphinen in Abhängigkeit vom Reaktionsmilieu entweder unter Enthalo-genierung oder Bildung von Phosphoniumsalzen und Quasi-Phosphoniumsalzen. Das Phosphin greift dabei primär am Halogen an.

I. Einführung

II. C-Phosphoniumsalze

1. Mit α -Bromsulfonen
2. Mit α -Bromnitrilen
3. Mit Phenylbromacetylen
4. Mit Polyhalogenmethanen
5. Mit α -Halogenphosphoniumsalzen und α -Halogenphosphinoxyden

III. Quasi-Phosphoniumsalze

1. Mit Bromarylaminen und Bromphenolen
2. Mit α -Halogenketonen und α -Halogenaldehyden
3. Mit α -Halogen-carbonsäureamiden und α -Halogen-carbonsäureestern
4. Mit α,β -Dihalogen-carbonyl-Verbindungen

I. Einführung

Wegen ihrer hohen Nucleophilität reagieren tertiäre Phosphine mit Alkylhalogeniden im allgemeinen nach einem $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus. Umfassendere kinetische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution der Halogenverbindung liegen für die Bildung der Phosphoniumsalze nicht vor. Es ist jedoch die gleiche Substituentenabhängigkeit anzunehmen, die für andere $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen gefunden wurde: Grundsätzlich können sowohl Elektronen-Donatoren als auch -Acceptoren die Reaktion beschleunigen. Da gleichzeitig Bindungen gelöst und geknüpft werden, kommt es darauf an, welcher der beiden Prozesse im Übergangszustand weiter vorge-schritten ist.

Starke Elektronen-Akzeptoren können aber die Reaktivität der Halogenverbindung grundsätzlich ändern, indem sie die Kohlenstoff-Halogen-Bindung unter relativer Positivierung des Halogens polarisieren und gleich-

zeitig das nach Abspalten eines Halogen-Kations verbleibende Carbeniat-Ion stabilisieren. Dadurch wird ein Angriff nucleophiler Reagentien am Halogen begünstigt. Das Austauschzentrum der $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion wird also vom Kohlenstoff [Gl. (a)] zum Halogen [Gl. (b)] verlagert.

Für die Umsetzung organischer Halogenide mit tertiären Phosphinen heißt dies, daß primär statt eines Alkylphosphonium-Kations und eines Halogen-Anions ein Ionenpaar aus Halogenophosphonium-Kation und Carbeniat-Ion gebildet wird [Gl. (b)]. Wie zuerst von Haszledine [1] ausgeführt, kann sich aus dem Ionenpaar nach Gleichung (c) ein Phosphoniumsalz bilden [2]. Dabei entsteht zunächst ein Assoziat mit penta-covalentem Phosphor, von dem dann das Halogen als Anion dissoziiert.

[1] R. N. Haszledine u. B. O. West, J. chem. Soc. (London) 1956, 3631.

[2] Vgl. L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 437 (1958).