

ALEXANDER SCHÖNBERG und KARL-HEINZ BROROWSKI

Versuche mit Fluorenderivaten, I

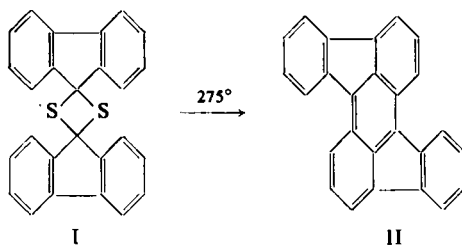
Synthese von Rubicen aus dimerem Thiofluorenon

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

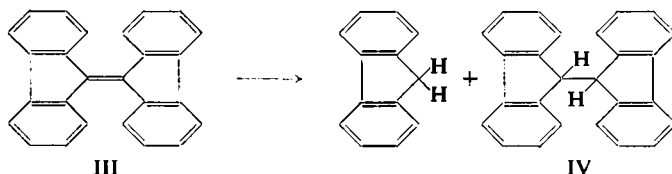
(Eingegangen am 10. Mai 1960)

Die als dimeres Thiofluorenon (vgl. I) formulierte Verbindung liefert in der Wärme Rubicen (II). Aus α,β -Bis-biphenyl-äthylen entsteht mit Raney-Nickel Bifluorenyl-(9.9') und Fluoren (Spaltung einer Äthylenbindung).

Durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Fluorenon in Äthanol entsteht ein Produkt, dem E. BERGMANN und J. HERVEY¹⁾ sowie E. CAMPAIGNE und W. B. REID JR.²⁾ die Formel I eines dimeren Thiofluorenonns geben. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnten wir die Ausbeute auf 90% steigern. Nach CAMPAIGNE schmilzt die Substanz bei 227° unter Zersetzung. Wir haben diese Pyrolyse untersucht und gefunden, daß, im Stickstoffstrom bei 275°, unter Schwefelwasserstoffbildung Rubicen (II) in ca. 60-proz. Ausbeute entsteht. Es ist identisch mit dem Produkt nach W. SCHLENK und M. KARPLUS³⁾; die neue Darstellungsmethode ist den bisher bekannten in Bezug auf die Ausbeute überlegen.



Da der thermische Übergang I \rightarrow II schwer zu erklären ist, scheint eine Nachprüfung der Konstitution des „dimeren Thiofluorenonns“ angebracht, umso mehr als weder eine Oxydation des Dimeren mit Chromsäure zu Fluorenon noch der Übergang I \rightarrow Fluoren mit Hilfe von Raney-Nickel bisher gelang. Dies ist umso merkwürdiger, als Verbindungen der Fluorenreihe bei der Behandlung mit Raney-Nickel in manchen Fällen überraschend leicht Fluoren lieferten. So entsteht aus α,β -Bis-biphenyl-äthylen (III) unter Spaltung der Doppelbindung Fluoren neben Bifluorenyl-(9.9')



¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 911 [1929].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1679 [1928].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 770 [1946].

(IV). Die Bildung von Fluoren aus III verläuft vielleicht über IV, da dieses, wie wir fanden, durch Raney-Nickel ebenfalls in Fluoren übergeführt wird.

Die Spaltung einer Äthylenbindung durch Einwirkung von Raney-Nickel (vgl. III \rightarrow Fluoren) scheint nicht häufig beobachtet zu sein⁴⁾. Durch Lithiumaluminiumhydrid wird III in IV übergeführt⁵⁾, über die Bildung von Fluoren ist nichts berichtet.

Dem Herrn SENATOR FÜR WIRTSCHAFT UND KREDIT (Berlin) sind wir für finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

„*Dimeres Thiofluoren*“: In die Lösung von 27 g *Fluoren* in 450 ccm techn. absol. Äthanol wurde unter Rühren Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Einleitungsgeschwindigkeit der Gase, besonders des Chlorwasserstoffs, wurde so reguliert, daß die Temperatur der Lösung während der ersten 4 Stdn. ca. 45° betrug; die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich grünlichgelb, später grünlichbraun. Etwa 2 bis 3 Stdn. nach Versuchsbeginn begannen sich gelbbraunliche Kristalle auszuscheiden. Nach etwa 4 Stdn. (berechnet wie oben) begann die Temperatur der Lösung zu sinken. Durch Beheizung wurde sie weiterhin auf ca. 45° gehalten, und es wurden noch weitere 6 Stdn. unter Rühren Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet (im ganzen 10 Stdn.). Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit 50 ccm Äthanol gewaschen: 26.5 g (90% d. Th.) gelbbraunliche Kristalle, Schmp. 224–228° (Zers.). 10 g des Rohprodukts wurden in 150 ccm siedendem Benzol gelöst, zu der Lösung wurden 250 ccm siedendes Äthanol gegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 8.6 g dimeres Thiofluoren als blaßgelbe Kristalle gewonnen; nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol (wie oben) lieferte 7.4 g *dimeres Thiofluoren* in farblosen Prismen, Schmp. 230–232° (Zers.) (Lit.¹⁾: 232°). Die Verbindung ist unlöslich in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur, löst sich jedoch in der Wärme mit tieferer Farbe. Die Jod-Azidreaktion⁶⁾ sowie die Prüfung auf Sulfhydryl-Gruppen mit Natriumnitrit nach H. RHEINBOLDT⁷⁾ verliefen negativ.

$C_{26}H_{16}S_2$ (392.4) Ber. C 79.56 H 4.11 S 16.34 Gef. C 79.73 H 4.26 S 16.02

Rubicen (II): 2 g „*Dimeres Thiofluoren*“ wurden unter Reinstickstoff 2 Stdn. auf $275 \pm 2^\circ$ Badtemperatur erhitzt (vorgeheiztes Metallbad); die farblosen Kristalle schmolzen sofort zu einer rotbraunen Schmelze zusammen. Im Stickstoffabgasstrom konnte Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden (Bleiacetatprobe). Nach etwa 45 Min. begann die heiße Schmelze in zunehmendem Maße kristallin zu erstarren; nach Abkühlen unter Stickstoff wurde sie in 250 ccm Xylol unter Rückfluß gelöst. Die rotbraune Lösung wurde nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur 12 Stdn. bei -20° stehengelassen, es kristallisierten 0.73 g (44% d. Th.) *Rubicen* aus, Schmp. 305–307°. Das Xylolfiltrat wurde i. Vak. auf etwa 50 ccm eingeeengt, die ausgeschiedenen roten Kristalle wurden durch Erhitzen in Lösung gebracht. Nach 12stdg. Aufbewahren bei -20° wurde eine zweite, etwas weniger reine Fraktion *Rubicen* gewonnen: 0.24 g (14.5% d. Th.), Schmp. 301–304°. Beide Fraktionen (0.97 g = 58.5% d. Th.) wurden aus 125 ccm Xylol umkristallisiert (bei -20° auskristallisieren lassen) und lieferten 0.82 g (49.5% d. Th.) *Rubicen*, Schmp. 305–307°; identisch mit einem nach SCHLENK³⁾ dargestellten Produkt (Misch-Schmp., IR-Spektrum). Eine sehr verdünnte *Rubi-*

⁴⁾ Vgl. R. SCHRÖTER, in *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, S. 78, Interscience Publishers, Inc. New York 1948.

⁵⁾ D. LAVIE und E. D. BERGMANN, *Bull. Soc. chim. France* **1951**, 250.

⁶⁾ F. FEIGL, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3. Aufl., S. 398, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

⁷⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 184 [1927].

cenlösung (Nitrobenzol) gibt mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol eine tiefgrüne Farbe; die Reaktion ist sehr empfindlich.

$C_{26}H_{14}$ (326.4) Ber. C 95.67 H 4.33 Gef. C 95.70 H 4.47

Einwirkung von Raney-Nickel

a) auf α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III): Etwa 20 g feuchter (Wasser) Raney-Nickel-Schlamm⁸⁾ wurde je 3 mal mit Wasser, Äthanol und Xylol gewaschen und dann mit 1.6 g III in 100 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert und der Nickelschlamm mit 50 ccm Xylol unter Rückfluß ausgezogen. Die vereinigten Xylollösungen wurden i. Vak. zur Trockene gebracht und der gelbliche, kristalline Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (800 ccm) lieferte in der Kälte farblose Kristalle, Schmp. 108–111° (0.64 g, 39% d. Th.); nach Umkristallisieren aus 75-proz. Äthanol 0.53 g (32% d. Th.) farblose Blättchen von Fluoren, Schmp. 112–114°, Misch-Schmelzprobe. Bei der Wasserdampfdestillation blieben 0.86 g (52% d. Th.) Kristalle des Bifluorenyls-(9.9') (IV) zurück, Schmp. 237–240°; nach Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 0.64 g (39% d. Th.), Schmp. 243–245°, Mischprobe.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter sonst gleichen Bedingungen mit nur 8 g Raney-Nickel wurden neben unverändertem Ausgangsmaterial 0.98 g (59% d. Th.) IV und 0.08 g (5% d. Th.) Fluoren erhalten.

b) auf Bifluorenyl-(9.9') (IV): 0.64 g IV wurden mit 20 g gewaschenem Raney-Nickel (siehe oben) in 100 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben. Mit Wasserdampf übergetrieben wurden 0.18 g (28% d. Th.) Fluoren, nach Umkristallisieren aus 75-proz. Äthanol 0.13 g, Schmp. 111–113°, Misch-Schmelzprobe. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation verblieben 0.36 g Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 0.23 g IV ergaben, Schmp. 243–245°, Misch-Schmelzprobe.

⁸⁾ Präparat der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, der wir für die Überlassung bestens danken.

WILHELM PRITZKOW und HANS SCHAEFER

Über die durch Säuren katalysierte Zersetzung der isomeren Hydroperoxy-n-octane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und dem
Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 13. Mai 1960)

Die vier isomeren Hydroperoxy-n-octane wurden dargestellt; ihre Zersetzung in Gegenwart von Perchlorsäure wurde untersucht. Der Anteil der Umlagerung an der Gesamtreaktion wurde durch Papierchromatographie der Dinitrophenylhydrazone der entstandenen Carbonylverbindungen bestimmt; er betrug bei den sekundären Hydroperoxyden 4–6%, bei 1-Hydroperoxy-n-octan etwa 0.1%.

Bei der durch starke Säuren katalysierten Zersetzung von sekundären oder primären Hydroperoxyden kann sich das intermediär auftretende ionische oder kryptoionische Zwischenprodukt mit Elektronensextett am Sauerstoff