

2,7-Dimethyl-dibenzofuran-dichinon-(1,4; 5,8), Anhydro-phoenicin (XXIII): 30.1 mg *XXII* wurden zwischen Deckgläschen unter dem Mikroskop auf 140–145° erhitzt, bis nach 2 Std. die Umwandlung in hellgraue Nadeln beendet war. Bei der Sublimation i. Hochvak. erhielt man um 120° zuerst einen hellbraunen Beschlag, dann folgten verfilzte, hellgelbe Nadeln. Umkristallisieren aus Benzol und erneute Sublimation ergaben 12.1 mg hellgelbe Nadeln vom Schmp. 232–234° (Zers.). Aus den Vorläufen und Mutterlaugen gewann man noch 7.3 mg gelblichgraue Nadeln vom Schmp. 227–230° (Zers.). Ausb. 72% d. Th.

$C_{14}H_8O_5$ (256.2) Ber. C 65.63 H 3.15 Gef. C 65.30 H 3.18

WALTER RIED und HANS KLUG¹⁾

Äthinierungsreaktionen, XIV²⁾

Äthinierungsversuche mit Thioketonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Bei der Übertragung der bekannten Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acetylensalzen auf aromatische Thioketone wurden Substanzen erhalten, die ganz oder teilweise entschwefelt sind. Eine Anlagerung des Acetylids wurde nicht beobachtet.

Wegen der Instabilität der voll- bzw. halb-aliphatischen Thioketone beschränkten wir unsere Untersuchungen auf Thiobenzophenon, Michlers Thioketon, Thiofluorenon und Xanthion, die mit den Natriumsalzen des Acetylens und Phenylacetylens in flüss. Ammoniak zwischen –35 und –40° umgesetzt wurden. Die Reaktionsprodukte sind in der Tabelle S. 370 und 371 aufgeführt.

Mit Raney-Nickel lassen sich die Substanzen I bis VI entschwefeln. Zum Teil werden substituierte Äthylene, zum Teil substituierte Äthane erhalten. Durch Anwendung dosierter Mengen Raney-Nickel lässt sich die Reaktion beim dimeren Thiofluorenon stufenweise durchführen: II → III → X → XI.

II und III lassen sich durch $KMnO_4$ in Eisessig zu Fluorenon oxydieren. Versuche, die dimeren Thioketone bzw. die Äthylensulfide mit Peressigsäure zu Sulfonen zu oxydieren, schlugen fehl. III lässt sich durch siedende azeotrope Jodwasserstoffsäure in XI umwandeln.

Die Konstitution von IV ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Michlers Thioketon war weder unter den obigen Versuchsbedingungen noch beim Kochen mit Natrium-acetylid in Xylol oder Pyridin zur Reaktion zu bringen, entsprechend seiner Amidnatur als Phenyllogem des Tetramethyl-thioharnstoffs.

¹⁾ H. KLUG, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

²⁾ XIII. Mitteil.: W. RIED und J. SCHÖNHERR, Chem. Ber. **93**, 1870 [1960].

Interessant ist, daß bei der Umsetzung von Xanthion mit der dem Natriumacetylid isosteren Moleköl NaCN in Dimethylformamid an der Luft quantitativ Xanthon und NaSCN erhalten wurden.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Förderung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Dimeres Thiobenzophenon (I):* *Thiobenzophenon*, dargestellt aus 40 g Benzophenon durch Einleiten von H_2S und HCl , wird unter CO_2 -Atmosphäre abgesaugt, mit kaltem verd. Äthanol säurefrei gewaschen und trockengesaugt. Dann wird in 500 ccm Äther gelöst und 1 Stde. mit viel $CaCl_2$ getrocknet. Unterdessen wird eine Lösung von *Na-Acetylid* in 500 ccm flüss. Ammoniak aus 15 g Na hergestellt, in die das vorbereitete Thiobenzophenon eingebracht wird. Nach 1 Stde. wird mit 45 g NH_4Cl neutralisiert. Ammoniak und Äther werden abgedampft; der Rückstand wird mit insgesamt 300 ccm Benzol mehrmals ausgekocht. Nach dem Einengen der vereinigten Filtrate auf 100 ccm wird noch heiß mit 200 ccm Äthanol versetzt. Die ausfallenden schwach gelblichen Drusen von *I* werden aus wenig Benzol umkristallisiert. Schmp. 157–158° (Lit.³⁾: 152–153°). Ausb. 10 g.

$C_{26}H_{20}S_2$ (396.5) Ber. C 78.7 H 5.1 S 16.2 Gef. C 78.2 H 5.6 S 16.4

2. *Tetraphenyläthylen (IX):* 1 g *I* wird mit überschüss. Raney-Nickel 2 Stdn. in Benzol gekocht. Die aus dem eingeengten Filtrat ausfallende Kristallmasse liefert aus Benzol/Äthanol farblose Nadelchen von *Tetraphenyläthylen*. Schmp. und Misch-Schmp. 219–220° (Lit.⁴⁾: 221°). Ausb. quantitativ.

3. *Dimeres Thiofluorenon (II) und $\alpha,\alpha';\alpha',\alpha''$ -Bis-biphenyl-äthylensulfid (III):* Das bei der Darstellung von Thiofluorenon nach der Vorschrift von E. CAMPAIGNE und W. REID JR.⁵⁾ anfallende Rohprodukt wird zur Vermeidung von Verlusten mit eisgekühltem verd. Äthanol so lange gewaschen, bis im Filtrat keine Säure mehr nachzuweisen ist. Dann wird unter CO_2 -Atmosphäre gut trocken gesaugt, in absolv. Äther gelöst und die Lösung noch — stets unter guter Kühlung — etwa 1 Stde. mit $CaCl_2$ getrocknet. Diese Ätherlösung wird direkt für die Reaktion verwendet.

Ansatz: In einem 1-l-Dreihalskolben wird aus 5 g Na in etwa 500 ccm flüss. Ammoniak *Na-Acetylid* hergestellt. Dazu läßt man die wie oben vorbehandelte *Thiofluorenon*-Lösung — schätzungsweise etwa 20 g Thioketon enthaltend — langsam zutropfen. Die Farbe des tief olivgrünen Thiofluorenons schlägt augenblicklich nach Rotbraun um. Nach etwa 2 Stdn. wird mit 15 g festem NH_4Cl neutralisiert und das Ammoniak abgedampft. Der braune, feste Rückstand wird so lange mit Benzol extrahiert, bis nur noch die weißen Salze ($NaCl$ und NH_4Cl) übrigbleiben. Vorsichtiges Einengen der vereinigten Filtrate liefert in den ersten Kristallfraktionen ziemlich reines *II*, in den mittleren Gemische von *II* und *III*. Die letzten Fraktionen, deren Kristallisation durch Zugabe von Äthanol gefördert werden kann, bestehen aus schon fast reinem, rubinrotem *III*. Die Mittelfraktionen werden nochmals analog behandelt. Der braune Rückstand — etwa 5 g — erstarrt nach längerem Stehenlassen glasig.

Bis-biphenyl-äthylensulfid (III): Zur Analyse wird aus Anisol umkristallisiert und 24 Stdn. i. Vak. bei 80° getrocknet. Schmp. 228–229°. Ausb. 7 g. Löslich in Benzol, Chloroform; schwer löslich in Äthanol, Essigester. In Äther und Eisessig ist es fast unlöslich.

$C_{26}H_{16}S$ (360.5) Ber. C 86.8 H 4.4 S 8.9 Gef. C 86.8 H 4.8 S 8.4

³⁾ A. BEHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 970 [1872].

⁴⁾ A. BEHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 752 [1870].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 769 [1946].

Übersicht über die Reaktionen von Thioketonen mit Na-Acetyliden und die Entschwefelung der Reaktionsprodukte mit Raney-Nickel

Thioketon	Acetylid	Reaktionsprodukt	Schmp.	Entschwefelungsprodukte
$(C_6H_5)_2C=S$	Na- $C\equiv C-H$		1 hellgelb, 156-157°	$(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ IX
	Na- $C\equiv C-H$		II gelb 228° III rot 232° IV gelblich 268-270° (Zers.)	
	Na- $C\equiv C-C_6H_5$			

Dimeres Thiofluoren (II): Löslichkeit wie III. Schmp. 226° (aus Anisol). Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege dargestelltem II (Lit.⁶⁾: 232°) war ohne Depression. Ausb. 7 g. $C_{26}H_{16}S_2$ (392.5) Ber. C 79.6 H 4.1 S 16.3 Gef. C 79.9 H 4.5 S 15.0

4. Bis-biphenyl-äthylensulfid aus II mit Raney-Nickel: Die Lösung von 1 g II in 200 ccm Benzol wird mit wenig Raney-Nickel 2 Stdn. geschüttelt, abfiltriert und eingeengt. Ausb. 0.8 g (90% d. Th.), Identifizierung durch Misch-Schmp.

5. Bifluorenyl (XI) aus III mit Raney-Nickel: 2 g III werden mit ca. 20 g Raney-Nickel in 40 ccm Xylol bis zum Verblassen der tiefroten Farbe gekocht. Nach dem Filtrieren wird die fast farblose Lösung i. Vak. weitgehend eingeengt. Die nach dem Abkühlen kristallinisch erstarrende Masse wird aus wenig Benzol umkristallisiert. Schmp. 245° (Lit.⁷⁾: 246° (korr.)). Ausb. quantitativ.

$C_{26}H_{18}$ (330.4) Ber. C 94.5 H 5.5 Gef. C 94.6 H 5.6

6. α,β -Bis-biphenyl-äthylen (X) aus III mit Raney-Nickel: Wird der unter 5. beschriebene Ansatz mit weniger Raney-Nickel ebenso behandelt, so erhält man rubinrote Nadeln von Bifluorenyliden, die auch durch mehrmaliges Umkristallisieren von mitentstandenem Bifluorenyl nicht zu trennen sind. Schmp. 169-174° (Schmp. des reinen X: 187-188°⁸⁾).

⁶⁾ E. BERGMANN und J. HERVEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 911 [1929].

⁷⁾ C. GRAEBE und H. STINDT, Liebigs Ann. Chem. **291**, 6 [1896].

⁸⁾ C. GRAEBE und B. v. MANTZ, Liebigs Ann. Chem. **290**, 241 [1896].

Forts. d. Tab.

Thioketon	Acetylid	Reaktionsprodukt	Schmp.	Entschwefelungsprodukte
	Na-C≡C-H		V gelbbraun 207-209° (Zers.) VI farblos 194-196° (Zers.)	
	Na-C≡C-C ₆ H ₅		VII farblos 315°	
	Na-C≡N		VIII + NaSCN	

7. *1,2-Bis-biphenyl-äthan (XI) aus III mit azeotroper HJ:* 1 g III, in 20 ccm Toluol gelöst, wird 8 Stdn. mit 10 ccm azeotroper HJ unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit verd. NaOH neutralisiert, 50 ccm Wasser zugefügt und im Scheidetrichter getrennt. Die Toluol-Lösung wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Benzol mehrmals umkristallisiert. Die Ausbeute an XI ist gering. Identifiziert durch Misch-Schmp. ⁷⁾.

8. *Oxydation von II mit KMnO₄:* 1 g II wird in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Dazu lässt man langsam eine konz. Lösung von KMnO₄ in Eisessig zutropfen und kocht 1 Stde.; dann wird mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Man erhält so eine geringe Menge — ca. 50 mg — an noch etwas unreinem Fluorenon.

9. *Trimeres Thiofluorenon (IV):* Einer Natriumamidlösung, aus 4.6 g Na in 500 ccm flüss. Ammoniak bereitet ⁹⁾, lässt man 20.4 g *Phenylacetylen* zutropfen und röhrt 2 Stdn. nach. Dazu lässt man die wie unter 3. vorbehandelte ätherische Lösung von Thiofluorenon zufließen. Nach 2 Stdn. wird mit NH₄Cl neutralisiert, Ammoniak und Äther abgedampft und der Rückstand mit insgesamt 300 ccm Benzol mehrmals ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 100 ccm eingeengt. Nach dem Abtrennen der auskristallisierenden Substanz

⁹⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Bd. XI/1, S. 74.

fügt man zur Vermehrung der Fällung Äthanol zur Mutterlauge. Das Filtrat der zweiten Fällung wird verworfen. Die noch sehr unreinen Kristalle (Schmp. 246–258°) löst man aus Benzol/Ligroin 80–110° oder Anisol/Äthanol um. Kurze, farblose Nadelchen, Schmp. 268 bis 270°. Ausb. roh 8 g, nach der Reinigung 2–3 g (ca. 15% d. Th.).

$C_{39}H_{24}S_3$ (588.8) Ber. C 79.6 H 4.1 S 16.3

Gef. C 80.1 H 4.6 S 14.9 Mol.-Gew. (RAST) 492

Die Verbindung verfärbt sich am Licht bei Luftzutritt langsam.

10. *1,2-Bis-biphenylen-äthan (XI) und Bis-biphenylen-äthylen (X)* wurden aus *IV* und *Raney-Nickel*, wie bei 5. beschrieben, dargestellt. Die Ausbeute an *XI* ist quantitativ. Es wurde durch Misch-Schmp. identifiziert. Die Reaktion kann auch hier auf der Stufe des Bisfluorenylidens, wie bei 6., unterbrochen werden. *X* ist auch hier unrein. Das erklärt sich z. T. aus der Schwierigkeit, *Raney-Nickel* genau in der berechneten Menge einzusetzen.

11. *Dimeres Xanthion (V) und Dixanthylensulfid (VI)*: 10.4 g fein zerriebenes *Xanthion* werden zu einer Lösung von *Na-Acetylid* (aus 1.5 g Natrium) in 500 ccm flüss. Ammoniak und 200 ccm Äther gegeben. Nach 4 stdg. Röhren bei –40° wird mit NH_4Cl neutralisiert. Ammoniak und Äther werden abgedampft und der Rückstand mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 50 ccm eingeengt und zur Verbesserung der Ausbeute mit Äthanol versetzt. Die Fällung löst man heiß in wenig Chloroform und lässt mehrere Tage offen eindunsten, wobei man einige Male vorsichtig erwärmt, um die kleineren Kristalle wieder zu lösen und die größeren wachsen zu lassen. Man erhält so bis 0.5 g schwere Kristalle, die gut ausgelesen werden können. Das Verfahren ist verlustreich, aber unumgänglich.

Dimeres Xanthion (V): Gelbbraune Bipyramiden, die an der Luft schnell verwittern; das letzte Chloroform ist auch i. Vak. nicht zu entfernen. Zur Analyse wird aus wenig Anisol umkristallisiert. Schmp. 207–208° (Zers.). Ausb. etwa 3 g Reinprodukt. Löslich in Benzol und Chloroform; wenig löslich in Äthanol und Essigester.

$C_{26}H_{16}O_2S_2$ (424.5) Ber. C 73.7 H 3.8 O 7.5 S 15.1

Gef. C 74.3 H 4.2 O 7.1 S 14.4

Für die aus Chloroform umkristallisierte Substanz wurde gefunden:

C 60.6 H 3.5 S 11.0

Daraus berechnet sich das Verhältnis von dimerem *Xanthion* zu Chloroform 424.5:116 Gew.-Tle. ~Mol.-Verhältnis 1:1.

Dixanthylensulfid (VI): Aus Chloroform derbe, gelbliche, bis zu 2 cm lange Säulen, die an der Luft schnell verwittern und dabei trübe und strohig werden. Zur Analyse wird aus Anisol umkristallisiert. Schmp. 194–196° (Zers.). Ausbeute nach Reinigung etwa 3 g. Löslichkeit wie *V*.

$C_{26}H_{16}O_2S$ (392.5) Ber. C 79.6 H 4.1 O 8.2 S 8.2

Gef. C 79.7 H 4.1 O 8.0 S 7.5 Mol.-Gew. (RAST) 410

12. *Bixanthylen (VII) aus VI mit Raney-Nickel*: 1 g *VI* wird mit *Raney-Nickel* 2 Stdn. in Benzol gekocht. Die Lösung wird nach dem Abfiltrieren eingeengt und aus Benzol umkristallisiert. Schwach grünliche Nadelchen, Schmp. und Misch-Schmp. 315–318° (Lit.¹⁰⁾: 315°). Ausb. quantitativ.

13. *Bixanthylen (VII) aus Xanthion und Na-Phenylacetylid*: Zu einer wie unter 9. bereiteten Lösung von *Na-Phenylacetylid* (aus 1.5 g Natrium) werden 10.4 g fein zerriebenes *Xanthion*

¹⁰⁾ G. GURGENJANZ und ST. v. KOSTANECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2310 [1895].

gegeben. Nach 3 stdg. Röhren wird mit NH_4Cl neutralisiert, Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und auf 75 ccm eingeengt. Die ausfallenden, schwach rosa gefärbten Nadelchen werden aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 318° ¹⁰.

14. *Xanthon aus Xanthion und NaCN*: 9.5 g fein zerriebenes *Xanthion* werden mit 5 g gepulvertem *NaCN* vermischt und mit 50 ccm Dimethylformamid übergossen. Die Mischung erwärmt sich sofort auf etwa 60° . Die Suspension wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und heiß vom unlöslichen *NaSCN* abfiltriert. Schwach rosa Nadelchen, Schmp. und Misch-Schmp. 174° (aus Benzol) (Lit.¹¹: 174°).

¹¹) A. BEHR und W. A. VAN DORP, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 399 [1874].

WALTER RIED und HELMUT NEIDHARDT¹⁾

Äthinierungsreaktionen, XVI²⁾

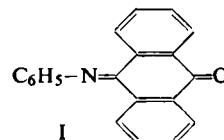
**Äthinierung von Chinon-monoanilen
und Synthese neuer Chino-kumulene**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

Anthrachinon-monoanil und 2,6-Dimethyl-benzochinon-monoanil-(4) werden mit verschiedenen Alkinkomponenten an der Carbonylgruppe mono-äthiniert. Die bei der katalytischen Hydrierung dieser Äthinierungsprodukte entstehenden Verbindungen werden untersucht. Mit Alkinolen setzt sich Anthrachinon-monoanil zu Diolen um, deren monovalente Reduktion unter gleichzeitiger Verseifung der Anilgruppe zu Kumulenen mit Anthronylen-Rest führt.

W. RIED und H. J. SCHMIDT³⁾ haben zuerst Chinone mit den Alkalosalzen des Acetylen und seiner Monosubstitutionsderivate umgesetzt. Diese Reaktion, bei Anthrachinon zu Mono⁴⁾ oder zu Bis-Äthinierungsprodukten³⁾ führend, versagt bei Anthron völlig, weil dieses durch die Alkaliacetylide zu den nicht mehr äthinierbaren Alkalosalzen des tautomeren Anthronols metalliert wird. Eine ähnliche Tautomeriemöglichkeit ist für das Anthrachinon-monoanil (I) nicht mehr gegeben. Hier gelingt die Anlagerung von Alkali-alkinen an die Carbonyl-doppelbindung mit allen von uns eingesetzten Acetylenkomponenten. Man erhält nach der Neutralisation in guten Ausbeuten die in Tab. 1 (S. 379) aufgeführten Verbindungen IIa – g. Die Umsetzung ergibt bei -35 bis -45° in einem Gemisch von flüssigem Ammoniak und absolutem Äther (etwa 3 : 2) die besten Ausbeuten.



¹⁾ H. NEIDHARDT, Teil der Dissertation. Univ. Frankfurt a. M. 1960.

²⁾ XV. Mitteil.: W. RIED und K. H. WESSELBORG, J. prakt. Chem., im Druck [1960]; XIV. Mitteil.: W. RIED und H. KLUG, Chem. Ber. 94, 368 [1961], vorstehend; XIII. Mitteil.: W. RIED und J. SCHÖNHERR, Chem. Ber. 93, 1870 [1960]; XII. Mitteil.: W. RIED und H. LUKAS, Chem. Ber. 93, 589 [1960].

³⁾ Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

⁴⁾ W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. 91, 2459 [1958].