

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER FRANKE

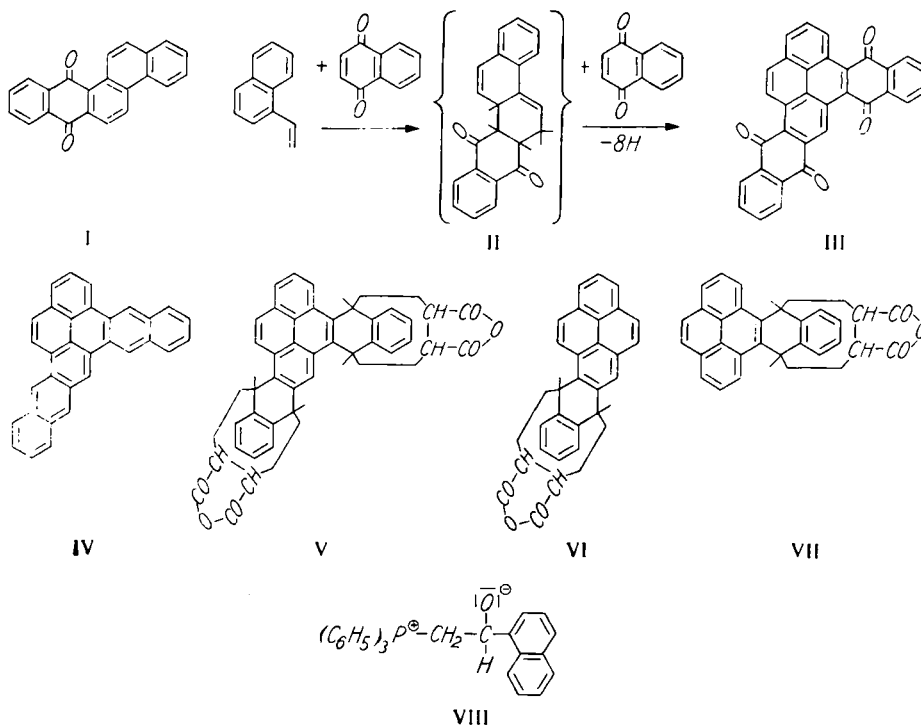
[Dinaphtho-2'.3':1.2;2".3'':4.5-pyren]

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 16. August 1960)

Durch zweifache Addition von Naphthochinon-(1.4) an 1-Vinyl-naphthalin entsteht das Dichinon (III), aus dem der entsprechende Kohlenwasserstoff, [Dinaphtho-2'.3':1.2;2".3'':4.5-pyren] (IV), erhalten wird.

Wie W. DAVIES und Q. N. PORTER¹⁾ fanden, reagiert 1-Vinyl-naphthalin mit Naphthochinon-(1.4) in Eisessig bei 100° zum [Naphtho-2'.1':1.2-anthrachinon] (I)²⁾. Bei eigenen Versuchen wurde beobachtet, daß sich in siedendem Nitrobenzol als Reaktionsmedium neben I ein in dunkelroten Nadeln kristallisierendes Chinon vom Schmp. 332–334° bildet. Die Trennung der beiden Chinone gelingt durch fraktionierte Vakuumsublimation.



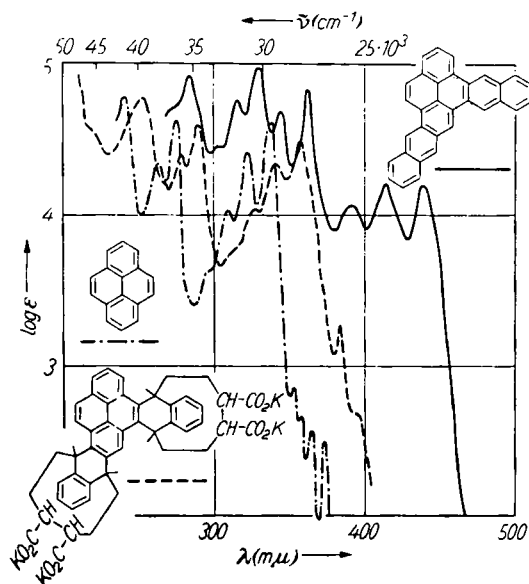
Für das rote Chinon schien von vornherein die Formel III naheliegend: Bei der Addition von Naphthochinon-(1.4) an 1-Vinyl-naphthalin muß primär ein Addukt II

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 4967.

²⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1574 [1929].

entstehen, das ebenfalls ein Dien-System darstellt und prinzipiell fähig sein sollte, mit einem zweiten Molekül Naphthochinon-(1.4) zu reagieren.

Durch Reduktion von III mit Zink, Pyridin und Essigsäure³⁾ und anschließende Dehydrierung des Reduktionsproduktes mit Kupferpulver bei 400° wurde der entsprechende Kohlenwasserstoff, das [Dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':4.5-pyren] (IV) erhalten (UV-Absorptionsspektrum, siehe Abbild. 1). IV reagiert mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Addukts V, das den Pyren-Komplex enthält. Durch die Reste in den 1-, 2-, 4- und 5-Stellungen ist das UV-Spektrum von V (Abbild. 1) gegenüber dem Spektrum von Pyren erwartungsgemäß etwas bathochrom verschoben.



Abbild. 1. Absorptionsspektren

[Dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-pyren] (IV) in Benzol (—): (Maxima der Banden in mμ mit log ε in Klammern)

p: 438 (4.19), 413 (4.20), 393 (4.06); *β*: 361 (4.83), 344 (4.68); *β'*: 329 (4.98), 316 (4.76); *β''*: 284 (4.92)

Maleinsäureanhydrid-Diaddukt (V) (als Kaliumsalz der Tetracarbonsäure) in 50-proz. Äthanol (---):

α: 383 (3.27); *p*: 358 (4.49), 340 (4.34), 327 (4.04); *β*: 289 (4.61), 278 (4.40); *β'*: 252 (3.78)

Pyren in Dioxan (— · — · —): *α*: 373 (2.50), 364 (2.56), 358 (2.66), 353 (2.85); *p*: 337 (4.61), 321 (4.20), 308 (4.02); ~295 (3.62); *β*: 274 (4.62), 263 (4.34); *β'*: 240 (4.76)

Der bathochrome Effekt beträgt für die *α*-Banden 115 Å, für die *para*-Banden 245 Å und für die *β*-Banden 170 Å. Diese Verschiebungen entsprechen fast genau der Summe der bathochromen Effekte, die bei den analogen Addukten VI⁴⁾ und VII⁴⁾ gegenüber Pyren bestehen (*α*-Banden = 95 Å, *para*-Banden = 240 Å, *β*-Banden = 170 Å)⁵⁾.

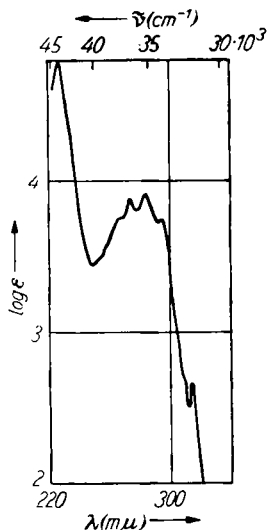
³⁾ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag Heidelberg 1952, S. 109.

⁴⁾ E. CLAR, J. chem. Soc. [London] 1949, 2168.

⁵⁾ Die Lage der Banden von VI und VII wurden den Spektren in Wasser (Dinatriumsalze der Dicarbonsäuren), von V in 50-proz. Alkohol und von Pyren in Äthanol entnommen.

Das verwendete 1-Vinyl-naphthalin wurde mit der „WITTIG-Reaktion“ (Carbonylolefinierung nach G. WITTIG)⁶⁾ erhalten. 1-Chlormethyl-naphthalin gibt mit Triphenylphosphin in siedendem Dimethylformamid das Phosphoniumsalz $[(C_6H_5)_3P^+ - CH_2 - C_{10}H_7]Cl^-$, das mit Formaldehyd (Protonenacceptor: Natriumäthylat) glatt zum 1-Vinyl-naphthalin reagiert.

Die WITTIG-Reaktion zwischen Naphthaldehyd-(1) und Triphenyl-phosphin-methylen führt interessanterweise nicht zum 1-Vinyl-naphthalin, vielmehr erhält man farblose Nadeln der Zusammensetzung $C_{30}H_{25}OP$. Das UV-Spektrum (Abbild. 2) entspricht einem 1-Alkyl-naphthalin. Mit der Zusammensetzung wäre die Formel VIII vereinbar. Schwer verständlich allerdings ist die relativ große Stabilität der Verbindung:



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Additionsprodukts aus Triphenyl-phosphin-methylen und Naphthaldehyd-(1) (Äthanol): (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern) 324 (2.66); 295 (3.75), 284 (3.91), 273 (3.88); 227 (4.80)

Sie schmilzt unzersetzt bei 222° und kann im Vakuum sublimiert werden. Im allgemeinen sind Phosphonium-betaine vom Typ VIII äußerst instabile, nicht-isolierbare Zwischenstufen der WITTIG-Reaktion^{6,7)}. Möglicherweise liegt das Additionsprodukt aus Triphenyl-phosphin-methylen und Naphthaldehyd-(1) in einer nicht-ionischen tautomeren Form von VIII vor.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Naphthyl-(1)-methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: 200 g *Triphenylphosphin* in 1000 ccm Dimethylformamid werden mit 160 g *1-Chlormethyl-naphthalin*⁸⁾ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man erhält 237 g (71 % d. Th.) Phosphoniumsalz in farblosen Prismen vom Schmp. $290-291.5^\circ$.

$C_{29}H_{24}ClP$ (438.9) Ber. Cl 8.08 Gef. Cl 8.00

*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Alle Schmp. sind unkorrt. und in evak. Kapillaren genommen.

⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung bei U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 260 [1959].

⁷⁾ Nur das Phosphonium-betain aus Benzaldehyd und Triphenyl-phosphin-methylen konnte in Substanz erhalten werden; es zerfällt bei $60-65^\circ$.

⁸⁾ Rütgerswerke-AG.

1-Vinyl-naphthalin: Zu 600 ccm einer äthanolischen Natriumäthylat-Lösung (aus 12 g Natrium) werden 320 ccm einer 15-proz. äthanolischen Formaldehyd-Lösung und 200 g des Phosphoniumchlorids gegeben und die Lösung einige Stunden stehengelassen. Das ausgefallene Natriumchlorid (27 g) wird abfiltriert und die Lösung mit 800 ccm Wasser verdünnt. Das sich abscheidende Öl (123 g) wird abgetrennt und i. Vak. fraktioniert: 1. Vorlauf; 2. 1-Vinyl-naphthalin-Fraktion, 120–162°/10 Torr (46 g); 3. Triphenylphosphinoxid-Fraktion, 260–275°/10 Torr (41 g). Die 2. Fraktion gibt bei der Redestillation 26 g (37% d. Th.) 1-Vinyl-naphthalin, Sdp. 123°/10 Torr (Lit.-Sdp. 128°/16 Torr)⁹. Die 3. Fraktion liefert, aus Benzin umkristallisiert, farblose Nadeln von Triphenylphosphinoxid, Schmp. 155–156° (Lit.-Schmp. 156°)¹⁰. — Die Ausbeute an Vinyl-naphthalin kann verbessert werden, wenn man die alkohol. Reaktionslösung mit einer größeren Wassermenge verdünnt und sonst wie beschrieben aufarbeitet. Bei den Vakuumdestillationen treten Verluste an Vinyl-naphthalin durch Polymerisation ein.

Umsetzung von 1-Vinyl-naphthalin mit Naphthochinon-(1.4): 19 g 1-Vinyl-naphthalin und 30 g Naphthochinon-(1.4) werden in 75 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das auskristallisierende Chinongemisch (17.5 g) wird gut mit Nitrobenzol und Benzol gewaschen und i. Vak. sublimiert. Bis 260°/0.4 Torr sublimieren 12.3 g gelbes [Naphtho-2'.1':1.2-anthrachinon] (I), bis 280°/0.4 Torr wird ca. 1 g einer Zwischenfraktion erhalten, schließlich gehen bis ca. 380°/0.4 Torr 1.9 g rotes Dinaphthopyren-dichinon (III) über. Das Sublimat von I wird aus Trichlorbenzol umkristallisiert und i. Vak. resublimiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 272–273° (Lit. 269–270°, uncorr.²; 288–288.5°, korr.^{7,11}), die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

C₂₂H₁₂O₂ (308.3) Ber. C 85.70 H 3.92 O 10.38 Gef. C 85.74 H 3.86 O 10.47

[Dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-pyren]-dichinon-(1'.4';1''.4'') (III): Das Sublimat von III wird aus Trichlorbenzol umkristallisiert und i. Vak. resublimiert; dunkelrote Nadeln vom Schmp. 332–334°, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Mit alkalischer Dithionit-Lösung gibt das Chinon eine rote Küpe.

C₃₂H₁₄O₄ (462.5) Ber. C 83.11 H 3.05 O 13.84 Gef. C 82.93 H 3.09 O 14.29

[Dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':4.5-pyren] (IV): Zu 1.5 g III und 10 g Zink in 40 ccm Pyridin werden in der Siedehitze zunächst 2 ccm Eisessig und dann innerhalb von 5 Stdn. weitere 10 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Die Reaktionslösung wird in viel Wasser eingegossen, dann mit konz. Salzsäure versetzt, kurz aufgeköcht und der Niederschlag abgesaugt und gut mit heißem Wasser und Ammoniak gewaschen. Das Rohprodukt (1.29 g), das nach dem UV-Spektrum teilweise überhydrierte Verbindungen enthält, wird mit Kupferpulver ca. 40 Min. auf 400° im Kohlendioxidstrom gehalten und anschließend der Kohlenwasserstoff i. Vak. absublimiert. Man erhält 0.55 g (41% d. Th.) gelbe Nadeln von IV, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol und Resublimieren konstant bei 300–301° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen.

C₃₂H₁₈ (402.5) Ber. C 95.49 H 4.51 Gef. C 95.37 H 4.67

Maleinsäureanhydrid-Addukt (V): 50 mg IV werden in 1 g Maleinsäure-anhydrid ca. 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die Schmelze wird in Aceton gelöst und aus der filtrierten Lösung das Addukt (als Tetracarbonsäure) mit Wasser ausgefällt, Zers.-P. ~280°. Zur Analyse wurde auf 150° i. Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wobei Ringschluß zum Tetracarbonsäuredianhydrid V stattfindet (Gewichtsverlust ber. 5.67 gef. 5.41).

C₄₀H₂₂O₆ (598.6) Ber. C 80.26 H 3.70 Gef. C 79.71 H 4.18

⁹) E. BERGER, Bull. Soc. chim. France [3], 35, 338 [1906].

¹⁰) W. UTERMARCK, „Schmelzpunkttabellen“, Akademie-Verlag Berlin 1951.

Umsetzung von Naphthaldehyd-(1) mit Triphenyl-phosphin-methylen: Zu 50 ccm äthanol. Natriumäthylat-Lösung (aus 0.5 g Natrium) wurden 5 g Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid⁶⁾ und 2.3 g Naphthaldehyd-(1)¹¹⁾ gegeben und die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und zur Befreiung von Natriumbromid mit warmem Wasser digeriert (Ausb. 2.5 g). Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert, farblose Nadeln vom Schmp. 221–222°. Die Verbindung löst sich farblos in konz. Schwefelsäure.

C₃₀H₂₅OP (432.5) Ber. C 83.31 H 5.83 P 7.16 Gef. C 83.53 H 6.04 P 7.25

¹¹⁾ P. RUGGLI und R. PREUSS, *Helv. chim. Acta* **24**, 1350 [1941].

GÜNTER KRESZE und ARTUR MASCHKE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, IV¹⁾

IR-Banden der NSO-Gruppe in Thionylanilinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 26. August 1960)

Für die Thionylamine typisch sind IR-Banden bei 1150 und 1300/cm. Die Abhängigkeit der Lage und Intensität der ersten Bande von der Konstitution bei Thionylanilinen stimmt mit den Erwartungen überein, die aus der Struktur der NSO-Gruppe folgen.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ haben wir aus physikalischen (Dipolmoment, UV-Spektrum) und chemischen Eigenschaften (Additionsfähigkeit) von Thionylanilinen Ar–N–S=O Rückschlüsse auf den Charakter der NS-Bindung und ihre Konjugationsmöglichkeiten mit substituierten aromatischen Systemen gezogen. Wir haben jetzt versucht, eine weitere Bestätigung für diese Annahmen zu finden, indem wir die IR-Spektren von Thionylanilinen aufnahmen und bei den für diese Verbindungsklasse typischen Banden Lage und Intensität bestimmten. Solche Analysenbanden für die NSO-Gruppe treten im Bereich 1100–1330/cm auf.

1. Lage der IR-Banden der Thionylaniline im Bereich 1100–1300/cm

Bei den untersuchten Spektren von *m*- und *p*-substituierten Derivaten in CS₂-Lösung war eine Konzentrationsabhängigkeit der Bandenlage im Konzentrationsbereich 0.01–0.1 Mol/l nicht festzustellen.

¹⁾ a) G. KRESZE und H. SMALLA, *Chem. Ber.* **92**, 1042 [1959]; b) III. Mitteil.: G. KRESZE und H.-P. PATZSCHKE, *Chem. Ber.* **93**, 380 [1960].