

WALTER RIED und HARRY MÜLLER¹⁾

Äthinierungsreaktionen, XVII²⁾

Die Äthinierung von Benztrponen

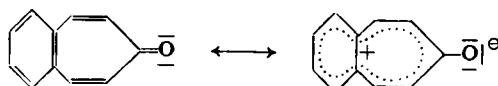
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 26. Oktober 1960)

Li-Acetylid wird an Benztrpon und substituierte Benztrpone angelagert. Chemisches Verhalten und IR-Spektren der Reaktionsprodukte lassen eindeutig auf die 1-Äthynyl-benztropol-Struktur schließen. Die hergestellten Substanzen sind, mit Ausnahme des 1-Äthynyl-2,7-diphenyl-benztropols-(1) äußerst kurzlebig und neigen zur Polymerisation.

W. RIED und H. J. SCHMIDT³⁾ konnten Chinone mit Alkaliacetyliiden zu Äthynyl-chinolen umsetzen. Die Äthinierbarkeit der Chinone war insofern überraschend, als die Carbonyleigenschaften dieser Stoffklasse gegenüber normalen Ketonen stark abgeschwächt sind. In der vorliegenden Arbeit wurde in den Benztrponen eine Stoffklasse untersucht, deren Carbonyleigenschaften wegen der Einbeziehung der Carbonylgruppe in das aromatische Resonanzsystem noch weiter in den Hintergrund treten.

Erst vor wenigen Jahren wurde von verschiedenen Autoren⁴⁻⁷⁾ festgestellt, daß entgegen der bisherigen Ansicht der Ablauf typischer Carbonylreaktionen bei den Troponen zwar sehr verzögert, aber nicht gänzlich unterbunden ist. Auch mit Diphenylketen als Reagens auf ungesättigte Ketone reagiert Benztrpon unter CO₂-Abspaltung zu Benzhydrylidbenzocycloheptatrien, wie H. STAUDINGER und N. KON⁸⁾ bereits 1911 nachwiesen. Die üblichen Carbonylreagenzien geben jedoch unter normalen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung. Offenbar hängt die verminderte Reaktionsfähigkeit des Tropon- und Benztrponsystems mit der Ausbildung eines Troponiumkations zusammen, dem das elektrophile Zentrum am Carbonylkohlenstoff fehlt.



1) H. MÜLLER, Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1960.

2) XVI. Mitteil.: W. RIED und H. NEIDHARDT, Chem. Ber. 94, 373 [1961].

3) Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

4) T. NOZOE, T. MUKAI und J. MINEGISHI, Proc. Japan Acad. 27, 419 [1951]; C. A. 46, 7559 [1952].

5) T. NOZOE, T. MUKAI, K. TAKASE und T. NAGASE, Proc. Japan Acad. 28, 477 [1952]; C. A. 48, 2678 [1954].

6) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMAN und B. PULLMAN, Bull. Soc. chim. France 1951, 684; E. D. BERGMANN und D. GINSBURG, Chem. and Ind. 1954, 45.

7) W. RIED und H. J. SCHWENNECKE, Chem. Ber. 91, 566 [1958].

8) Liebigs Ann. Chem. 384, 58/59 [1911].

In Anlehnung an die CAMPBELLSche Methode⁹⁾ zur Darstellung tertiärer Acetylenalkohole wurden die Benztrpone durch Einwirkung von Lithiumacetylid in flüssigem Ammoniak äthiniert. Nach Neutralisation mit Ammoniumchlorid und Abdampfen des Ammoniaks wurden die Äthinierungsprodukte aus dem Rückstand isoliert.

Als quantitativer Nachweis für die Anlagerung einer Äthinylgruppe diente die Bildung der Silbersalze, die beim Erhitzen heftig detonieren. Der Konstitutionsbeweis für die erhaltenen Äthinierungsprodukte stützt sich neben den chemischen Eigenschaften und der Elementaranalyse auf die IR-Spektren, die gegenüber den Spektren der Ausgangsstoffe charakteristische Veränderungen aufweisen. So zeigen die Äthinierungsprodukte die Carbonylbande der Tropone bei 1639/cm nicht mehr, dagegen tritt neu eine OH-Bande bei etwa 3400/cm sowie die =CH-Bande bei etwa 3250/cm auf. Die R-C≡CH-Gruppe tritt bei 2080/cm auf, allerdings recht schwach.

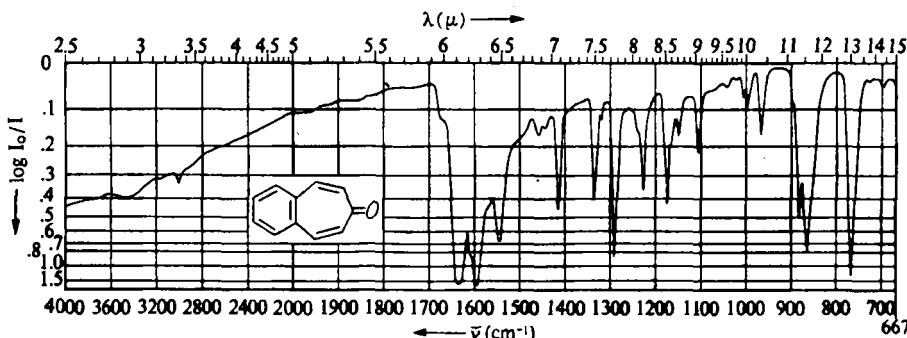


Abbildung 1. IR-Spektrum von Benztrpon

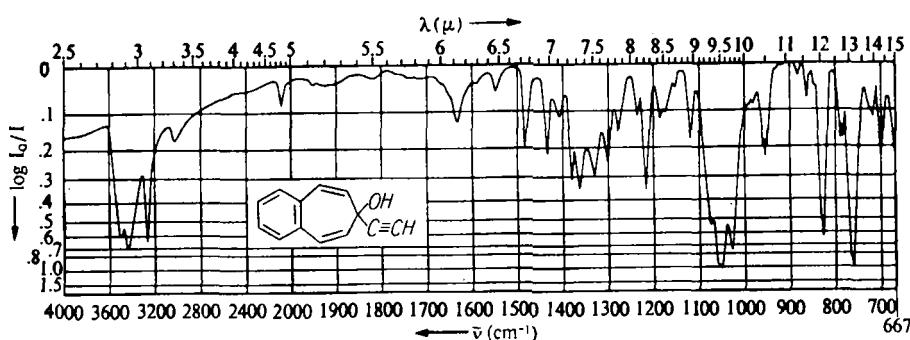


Abbildung 2. IR-Spektrum von 1-Äthinyl-benztrpol (I), 2 mg in 300 mg KBr gepreßt; Perkin-Elmer, Mod. 21

Diese Befunde stehen mit der Annahme einer 1.2-Addition des Acetylen an die Carbonylgruppe des Benztrpons in Einklang.

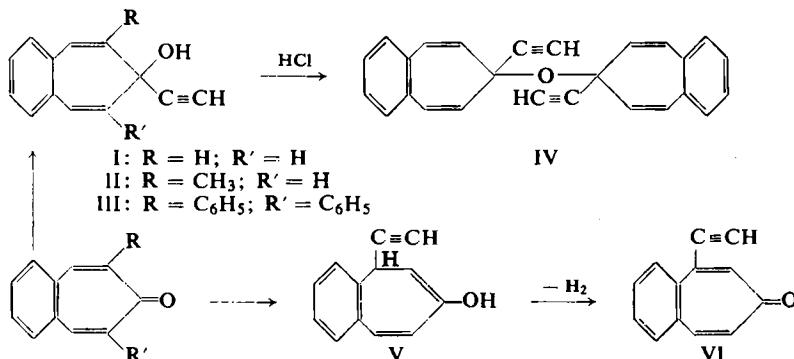
Besondere Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der Äthinierungsprodukte des unsubstituierten Benztrpons und des 2-Methyl-benztrpons, die außerordentlich unbeständig sind und zur Polymerisation neigen.

⁹⁾ K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL und L. T. EVY, J. Amer. chem. Soc. 60, 2882 [1938].

Wurde im ersten Teil nach beendeter Reaktion nicht mit Ammoniumchlorid, sondern mit Chlorwasserstoff neutralisiert, so fiel ein Äthinierungsprodukt an, das seinem chemischen Verhalten nach und auf Grund von Analyse und IR-Spektrum, welches im Bereich von 1050–1150/cm deutlich eine Ätherbindung anzeigt, als 1.1'-Diäthiinyl-di-1.1'-benztropyläther (IV) angesprochen werden muß. Derartige Verätherungen wurden bei den Tropolen schon früher beobachtet¹⁰⁾.

Als Nebenprodukt der Äthinierung des unsubstituierten Benztrpons wurde noch eine weitere Verbindung isoliert, deren IR-Spektrum neben einer sehr starken $\equiv\text{CH}$ -Bande bei 3190/cm und der $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ -Bande bei 2090/cm die unveränderte $\text{C}=\text{O}$ -Bande des Benztrpons bei 1630/cm zeigt. Diese Tatsachen lassen sich mit der Annahme einer 1.4-Addition erklären; demzufolge schreiben wir dieser Verbindung die Konstitution des 3-Äthiinyl-benztrpon oder seines 2.3-Dihydroproduktes zu.

Die Möglichkeiten der Benztrponäthinierung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Als Hauptprodukt entsteht das erwartete 1-Äthiinyl-benztrpol-(I) (I), das bei der Aufarbeitung in saurem Milieu in den Äther (IV) übergehen kann. In geringer Menge bildet sich das 3-Äthiinyl-2.3-dihydro-benztrpon (V), das durch Dehydrierung in das 3-Äthiinyl-benztrpon (VI) übergehen kann.



Beim 2.7-Diphenyl-benztrpon und dem 2-Methyl-benztrpon wurde nur eine 1.2-Addition beobachtet, die mit relativ guten Ausbeuten zum 1-Äthiinyl-2.7-diphenyl-benztrpol-(I) (III) bzw. 1-Äthiinyl-2-methyl-benztrpol-(I) (II) führt¹¹⁾.

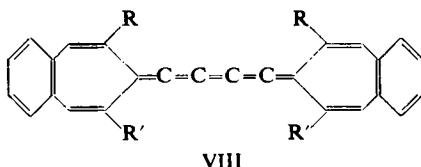
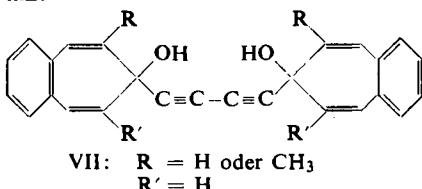
Es wurde nun versucht, die gewonnenen Äthiinylverbindungen durch oxidative Dimerisation mittels Sauerstoffs und Kupfer(I)-chlorids als Katalysator zu symmetrischen Diacetylen-verbindungen umzusetzen. Unser Interesse galt derartigen Körpern im Hinblick auf die Darstellung von Kumulenen.

Es war uns nicht möglich, die erwarteten Diacetylendiole zu isolieren. Der nach der Aufarbeitung verbliebene Rückstand war dunkelbraun, amorph und besaß keinen definierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt. Aus den IR-Spektren war zu erkennen, daß es sich bei den vorliegenden Substanzen um ein Polymerisationsprodukt handelte. Allerdings kann die Möglichkeit einer nachträglichen Polymerisation im Verlauf der Aufarbeitung nicht ganz außer Betracht gelassen werden. Der folgende Versuch spricht für eine zumindest in geringem Umfang erfolgte Bildung des gewünschten Diacetylen-bis-trops. Läßt man den methanol-solublen Anteil dieser Polymerisationsprodukte tropfenweise in eine eisgekühlte Lösung von

¹⁰⁾ Zusammenfassung: W. v. EGGLERS DOERING und H. KRAUCH, Angew. Chem. 68, 661 [1956].

¹¹⁾ W. RIED und H. MÜLLER, Angew. Chem. 70, 271 [1958].

Zinn(II)-chlorid in 50-proz. Essigsäure einfließen, so entsteht sofort eine tiefe Rotfärbung. Diese Farbreaktion deutet auf die Entstehung geringer Mengen des erwarteten Kumulens (VII) hin:



Diese rote Verbindung ließ sich jedoch nicht in Substanz fassen. Als Rückstand blieb stets eine braune, amorphe, unlösliche Substanz. Offensichtlich ist die Beständigkeit dieser roten Verbindung so gering, daß selbst die schonendsten Aufarbeitungsmethoden ihre Zersetzung nicht verhindern können.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Gewährung von Sachbeihilfen, der FARBWERKE HOECHST AG, insbesondere den Herren Dr. RUSCHIG und Dr. P. HARTMANN, für die Überlassung von Chemikalien und die Aufnahmen der IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Äthinyl-benztropol-(I) (I): Eine Lösung von 3 g *Benztropo*n in 200 ccm absol. Äther gibt man im Laufe von 15 bis 20 Min. zu einem Gemisch von *Lithiumacetylid* (aus 300 mg Lithium) in etwa 600 ccm flüssigem Ammoniak bei -40 bis -50° und röhrt weitere 24 Stdn. bei der angegebenen Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit 5 g Ammoniumchlorid neutralisiert. Dann läßt man das Ammoniak abdampfen. Der Äther wird abdekantiert, der feste Rückstand in etwa 200–300 ccm Wasser gelöst und die währ. Lösung zweimal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet und dann i. Vak. destilliert. Der mit Schmieren durchsetzte Rückstand wird auf Ton abgepreßt oder aber mit Petroläther (60 – 90°) versetzt, die Lösung aufgekocht und abfiltriert. In letztem Falle erhält man bei schnellem Abkühlen des Petroläthers eine feste, weiße, amorphe Substanz, beim langsamen Abkühlen dagegen bräunliche Nadelchen.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60 – 90°) schmelzen die feinen, gelben Nadelchen bei 78 – 79° . Sie sind löslich in Äthanol, Äther und Benzol; schwer löslich in allen Petrolätherfraktionen. Die Ausbeute an Reinsubstanz beträgt 900 mg (26 % d. Th.).

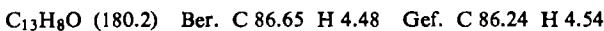
$C_{13}H_{10}O$ (182.2) Ber. C 85.69 H 5.53 Gef. C 85.44 H 5.60

Silbersalz: Löst man etwa 50 mg des 1-Äthinyl-benztropols-(I) in Alkohol und gibt tropfenweise ammoniakalische Silbernitratlösung zu, so entsteht sofort eine gelbliche Fällung des Silbersalzes. Man saugt den Niederschlag ab oder preßt ihn auf Ton ab. Das Salz explodiert schon beim Reiben mit lautem Knall.

Einwirkung von HCl auf 1-Äthinyl-benztropol-(I): Weitere 50 mg der Substanz werden in absol. Äther gelöst. In die Lösung leitet man trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein grüner, amorpher Rückstand, der sich nicht umkristallisieren läßt, aber oberhalb von 380° seine grüne Farbe verliert, ohne zu schmelzen.

3-Äthinyl-benztropo (VI): Die Lösung von 3 g *Benztropo*n in 200 ccm trockenem Äther läßt man unter Röhren innerhalb von 15 bis 20 Min. zu einer Lösung von *Lithiumacetylid* (aus 250 mg Lithium) in flüss. Ammoniak zufüßen. Man röhrt etwa 12 Stdn. bei -35 bis -40° . Das Reaktionsgemisch wird mit 2.5 g Ammoniumchlorid neutralisiert. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks dekantiert man den Äther, gibt zum Rückstand nochmals Äther und schüttelt gut durch. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet

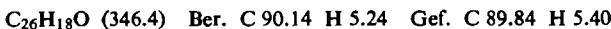
und i. Vak. eingeengt. Als Rückstand bleibt eine braune Schmier; sie wird mit Petroläther (50–70°) versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad ausgekocht. Der nach dem Abdunsten der Petrolätherlösung verbleibende feste Rückstand wird in Benzol gelöst und durch eine mit Aluminiumoxydpulver (WOELM) gefüllte Säule geschickt; man erhält nach dem Verdunsten des Benzols ein Produkt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60–90°) ein farbloses Kristallpulver (VI) vom Schmp. 125–126° bildet.



Silbersalz: Etwa 50 mg VI werden in Äthanol gelöst und mit ammoniakal. Silbernitratlösung versetzt. Es entsteht allmählich eine schmierige, gelbe Fällung, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen in der Flamme nur schwach verpufft.

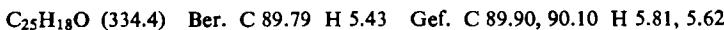
1,1'-Diäthylinyl-di-1,1'-benztropyläther (IV): Die Lösung von 1.56 g *Benztropon* in 100 ccm absol. Äther lässt man in eine Lösung von *Lithiumacetylid* (aus 150 mg Lithium) in flüss. Ammoniak einlaufen und röhrt 30 Stdn. bei –50 bis –32°. Nach dem Entfernen des Kältebades lässt man die Temperatur auf +10° steigen und stellt nach Verdampfen des Ammoniaks das Röhren ein. Das im Äther befindliche Reaktionsprodukt neutralisiert man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff und dekantiert dann den Äther ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingeengt.

Die zurückbleibende Schmier wird in trockenem Benzol gelöst und durch eine neutrale Aluminiumoxydsäule (WOELM) geschickt. Nach zweimaliger Reinigung erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine gelbe, feinkristalline Substanz vom Schmp. 142°, leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Äthanol und Essigester.



Das in üblicher Weise hergestellte *Silbersalz* verpufft beim Erhitzen.

1-Äthyl-2,7-diphenyl-benztropol-(1) (III): Die Lösung von 6.160 g *Diphenyl-benztropo*n in 100 ccm trockenem Toluol lässt man einer Lösung von *Lithiumacetylid* (aus 1 g Lithium) in flüss. Ammoniak zutropfen. Die Reaktionstemperatur schwankt zwischen –42 und –33°. Nach 18 stdg. Röhren neutralisiert man durch Zugabe von 12 g Ammoniumchlorid. Das Ammoniak dampft bei Raumtemperatur ab. Die Toluollösung wird abdekantiert. Der Rückstand wird mit Benzol versetzt und gut durchgeschüttelt. Die beiden Lösungen werden vereint, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad i. Vak. eingeengt. Man destilliert nicht bis zur Trockne, sondern setzt der stark konzentrierten Toluollösung Petroläther (Sdp. 100 bis 140°) zu, worauf sofort eine Fällung entsteht, während an der Wandung Schmieren hängen bleiben, die verworfen werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (100 bis 130°) unter Zusatz von Aktivkohle schmilzt III bei 139°. Ausb. 1.47 g (23 % d. Th.).



1-Äthyl-2-methyl-benztropol-(1) (II): Zu einer Lösung von *Lithiumacetylid* (aus 600 mg Lithium) in flüss. Ammoniak gibt man innerhalb von 15 Min. 3.5 g *2-Methyl-benztropo*n, gelöst in 100 ccm absol. Äther, und hält etwa 20 Stdn. bei –40 bis –50°. Man neutralisiert mit 5 g Ammoniumchlorid und lässt das Ammoniak bei Raumtemperatur abdunsten. Das Reaktionsprodukt schüttelt man mit etwa 100 ccm Äther gut durch, dekantiert, löst den festen Rückstand in Wasser und schüttelt die wäbr. Lösung mit Äther aus. Die über Na_2SO_4 getrockneten Ätherauszüge werden i. Vak. eingeengt. Die zähe, rotbraune Masse versetzt man mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 60–90°) und schüttelt gut durch. Nach Dekantieren und Verdampfen des Petroläthers bleiben 100 mg Ausgangssubstanz.

Der schmierige Rückstand erstarrt allmählich und wird auf Ton abgepreßt. Aus Tetrachlorkohlenstoff mit Aktivkohlezusatz erhält man farblose, derbe Kristalle, die bei sofortiger Schmelzpunktsnahme bei 89° schmelzen. Wegen Zersetzung nicht analysierbar.