

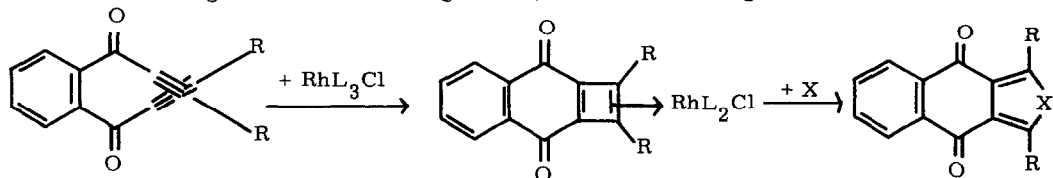
4, 9-DIOXO-1, 3-DIARYL-4, 9-DIHYDRO-(NAPHTHO [2, 3-c]-
FURAN), -THIOPHEN UND -SELENOPHEN ⁺)

Eugen Müller und Ernst Langer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 27 September 1969; received in UK for publication 26 January 1970)

Diese wenig bekannte Stoffklasse wird durch neuartige Komplexreaktionen erschlossen. Durch Umsetzung eines aus einem leicht zugänglichen Diin-di-keton, dem 1, 2-Bis-(1-oxo-3-phenylpropinyl)-benzol (I), erhältlichen Rhodiumkomplex (II) ¹⁾ mit Sauerstoff, Schwefel oder Selen erhält man die oben genannten Verbindungen III a, III b und III c in guten Ausbeuten.



I a: R = C₆H₅

I b: R = CH₃

II a: R = C₆H₅

II b: R = CH₃

III a: X = O (mit R = C₆H₅)

III b: X = S (mit R = C₆H₅,
bzw. R = p-Tolyl)

L = (C₆H₅)₃P

III c: X = Se (mit R = C₆H₅)

Das von uns am ausführlichsten untersuchte III b entsteht durch Erhitzen des Rhodiumkomplexes II ¹⁾ mit elementarem Schwefel in Xylol bei 140 °C und einer Erhitzungsdauer von 3,5 h. III b kristallisiert in gelben Nadeln vom Fp 274 - 277 °C. Die analytischen Werte sowie das Massenspektrum (M⁺ = 366) bestätigen die angenommene Formel. Das IR-Spektrum zeigt keine Dreifachbindung, dagegen die C=O-Schwingungsbande bei 1670 cm⁻¹. Wichtig ist das NMR-Spektrum. Im Bereich von τ = 2 - 3,1 findet man nur aromatische Protonen. Das Spektrum zerfällt in zwei Bandengruppen, deren Intensitäten sich wie 2 : 12 verhalten. Bei τ = 2,0 ist ein A₂B₂-Spektrum vorhanden, was für eine symmetrische Struktur von III b spricht. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen Triphenylphosphinsulfid und eine schwarze, polymere rhodiumhaltige Verbindung.

Die neue Verbindung III b reagiert bei 140 °C in siedendem Xylol weder mit N-Phenylmaleinimid noch mit Tetracyanäthylen, was wir auf eine sterische und elektronische Hinderung zurückführen. Die Verbindung III b mit R = p-Tolyl liefert ein NMR-Spektrum mit nur einem Signal für beide Methylgruppen.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Befunden ¹⁾ dürfte damit die Konstitution unserer neuen Verbindung (III b) als β -Thio-phanthrenchinon-4,9-derivat (4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-(naphtho [2,3-c]-thiophen)) bzw. das entsprechende 1,3-Di-p-tolyl-derivat bewiesen sein. Dieser Stofftyp ist von W. Steinkopf zuerst beschrieben worden ²⁾.

Behandelt man den Rhodiumkomplex II in siedender xylolischer Lösung mit O₂ (6^h), so erhält man bei der Aufarbeitung in einer Ausbeute von 15 % einen schwierig zu reinigenden Stoff, der in gelben Nadeln kristallisiert und bei 220 - 222 °C schmilzt. III a (R = C₆H₅) fluoresziert in Lösung auffallend stark. Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigt bei m/e = 350 ein intensives Molekülion an, dessen Bruttoformel durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt wurde: M⁺ = 350,0943 (ber. für C₂₄H₁₄O₃: 350,0947).

Im IR-Spektrum ist die C \equiv C-Bindung verschwunden. Auffallend ist eine sehr intensive Bande bei 900 cm⁻¹. Ätherschwingungsbanden von Furanderivaten mit mittelstarken Banden liegen ebenfalls bei 900 cm⁻¹.

Das NMR-Spektrum zeigt 6 Protonen, die stark nach tiefem Feld verschoben sind.

Das UV-Spektrum sieht dem des Anthrachinons sehr ähnlich ($\nu_1 = 24 \cdot 10^3$ cm⁻¹, log ϵ = 4,05; $\nu_2 = 28,5 \cdot 10^3$ cm⁻¹, log ϵ = 4,42; $\nu_3 = 39 \cdot 10^3$ cm⁻¹, log ϵ = 4,51). Wir halten daher die Verbindung III a für identisch mit 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-(naphtho [2,3-c]-furan) ³⁾. Eine unabhängige Synthese des von Nightingale beschriebenen Stoffes beweist die Identität beider Verbindungen (Fp 220 - 222 °C; M.Fp 220 - 222 °C). R_f-Werte sowie die IR-Spektren sind identisch.

Durch Umsetzung von II a mit rotem Selen in Xylol bei 140 °C, 1^h, entsteht eine neue gelbe Verbindung III c vom Fp 258 °C in einer Ausbeute von 40 %. CH-Analyse, Massen- und IR-Spektrum stimmen mit der angegebenen Konstitution von III c (R = C₆H₅) als 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-(naphtho [2,3-c]-selenophen) überein.

Die Arbeit wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der VW-Stiftung, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der BASF, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

L i t e r a t u r

+) Systeme dieser Art wurden früher als β -X-phanthrenchinone bezeichnet.

1) vgl. hierzu Eugen Müller und Ernst Langer, THL, im Druck. Einzelheiten werden demnächst a. a. O. mitgeteilt.

2) W. Steinkopf, Th. Barlag u. H.J. v. Petersdorff, A. 540, 7 (1939)

3) D. V. Nightingale u. B. Sukornick, J. Org. Chem. 24, 497 - 500 (1959).