

ALEXANDER SCHÖNBERG, KARL-HEINZ BROSOVSKI und ERICH SINGER

Versuche mit Fluorenderivaten, II¹⁾

Über die Konstitution des dimeren Thiofluorenon

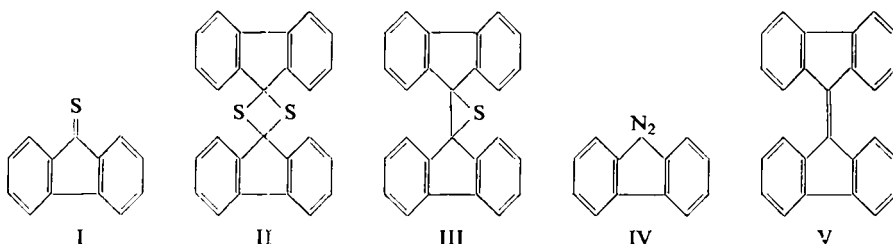
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Februar 1962)

Für das „Dithiofluorenon“, das bisher als II angesehen wurde, wird jetzt Formel VII vorgeschlagen. VII erklärt den leichten thermischen Übergang in Rubicen (VIII) und die Oxydation zu XII, einer bereits bekannten Verbindung. Der Mechanismus der Reaktion $2 I \rightarrow VII$ wird diskutiert; VI wird als Zwischenstufe angenommen.

E. CAMPAIGNE und W. B. REID JR.²⁾ verdanken wir die Synthese des olivgrünen Thiofluorenon (I), bewirkt durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Fluorenon, gelöst in Äthanol. Schon früher hatten E. BERGMANN und J. HERVEY³⁾ unter ähnlichen Bedingungen eine Verbindung erhalten, die sie als dimeres Thiofluorenon bezeichneten und für die sie die Konstitution II vorschlugen. Diese Formel wurde von A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOVSKI¹⁾ kritisiert, da sie den von ihnen beobachteten thermischen Übergang (2 Stdn., 275° Badtemperatur, Ausb. 49.5% d. Th.) des dimeren Thiofluorenon in Rubicen (VIII) nicht erklären konnte.

Dagegen haben sich vor einigen Monaten W. RIED und H. KLUG⁴⁾ für II ausgesprochen. Sie stützen sich auf die Einwirkung von Natriumacetylid auf das dimere Thiofluorenon, die das Bis-biphenylen-äthylensulfid (III) liefern soll.



Der von Ried behauptete Übergang des dimeren Thiofluorenon in III unter der Einwirkung von Natriumacetylid wäre allerdings ein starker Hinweis auf die Richtigkeit von II für das „Dimere“. Das von jenen Autoren als III angesehene Produkt

¹⁾ I. Mittell.: A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOVSKI, Chem. Ber. 93, 2149 [1960].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 769 [1946].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 911 [1929].

⁴⁾ Chem. Ber. 94, 368 [1961].

kann jedoch diese Konstitution nicht haben. Sie beschrieben ihr Produkt als rot (Schmp. 228–229°) – die „fast reine“ Verbindung wird als „rubinrot“ bezeichnet.

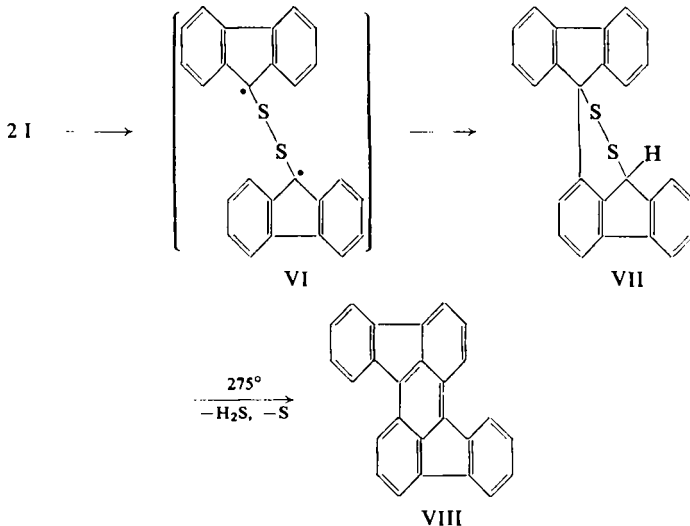
Unsere Kenntnisse vom Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe verbieten die Annahme, daß III rot ist. In Wirklichkeit ist III eine farblose Verbindung (Schmp. 157–159° u. Zers.), die wir aus Diazofluoren (IV) und Thiofluorenon (I) erhielten. Diese Methode zur Darstellung von Äthylensulfiden geht auf H. STAUDINGER⁵⁾ zurück und ist von dem einen von uns⁶⁾ wiederholt mit Erfolg benützt worden. Im Einklang mit seiner Konstitution liefert das wahre III beim Schmelzen oder bei Einwirkung von Kupferpulver in benzolischer Lösung den Graebeschen Kohlenwasserstoff V. Diese Reaktion erinnert an die Bildung von Tetraphenyläthylen aus Tetraphenyläthylensulfid⁵⁾.

BILDUNG DES DIMEREN THIOFLUORENONS AUS I

Wir fanden, daß sich das feste, monomere Thiofluorenon (I) in zugeschmolzenen Glasgefäßen allmählich in das „Dimere“ umwandelt. Aus den olivgrünen Kristallmassen entstand dabei im Laufe einiger Monate ein gelbes Pulver, aus dem durch Umkristallisieren das „Dimere“ erhalten wurde. Eine Dimerisation findet auch bei Raumtemperatur u. a. in Anisol-Lösung in kürzerer Zeit statt.

AUFKLÄRUNG DES „DIMEREN THIOFLUORENONS“ ALS 9,9'-EPIDITHIO-BIFLUORENYL-(9.1') (VII)

Wir vermuten, daß sich die Bildung des dimeren Thiofluorenons wie folgt vollzieht:



⁵⁾ H. STAUDINGER und J. SIEGWART, *Helv. chim. Acta* **3**, 833 [1920].

⁶⁾ Vgl.: A. SCHÖNBERG und S. NICKEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **64**, 2325 [1931]; A. SCHÖNBERG, A. FATEEN und A. SAMMOUR, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6020 [1957]; A. SCHÖNBERG, M. ELKASCHEF, M. NOSSEIR und M. SIDKY, *ebenda* **80**, 6312 [1958]; A. SCHÖNBERG und M. SIDKY, *ebenda* **81**, 2259 [1959].

Das als Zwischenstufe angenommene Biradikal VI stabilisiert sich durch intramolekulare Disproportionierung.

Die Konstitution VII stützt sich auf Folgendes:

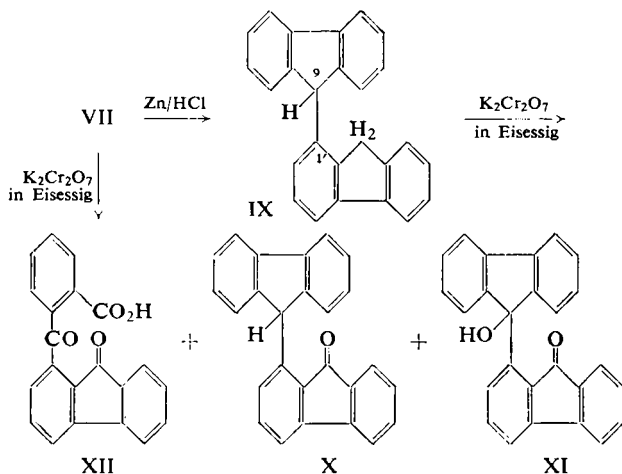
1. In VII haften die Schwefelatome an den gleichen C-Atomen wie vor der Dimerisierung. Eine Wanderung eines Schwefelatoms von einem C-Atom an ein anderes wäre bei der unter sehr milden Bedingungen (fester Zustand, Raumtemperatur) verlaufenden Dimerisierung von I wenig wahrscheinlich.

2. Die Jodazid-Reaktion nach FEIGL verlief negativ¹⁾. Das dimere Thiofluorenon enthält daher weder eine Sulfhydryl-Gruppe noch eine Thiocarbonyl-Gruppe. Die Abwesenheit einer Sulfhydryl-Gruppe¹⁾ wird ferner durch den negativen Ausfall des Sulfhydryltestes mit Natriumnitrit⁷⁾ sichergestellt.

3. Der thermische Übergang des dimeren Thiofluorenon in Rubicen¹⁾ läßt sich durch VII \rightarrow VIII leicht erklären. Die Abspaltung von Schwefelwasserstoff konnte nachgewiesen werden¹⁾.

4. Die Chromsäure-Oxydation des dimeren Thiofluorenon führt zur Bildung von 1-[*o*-Carboxy-benzoyl]-fluorenon (XII).

5. Die Reduktion des dimeren Thiofluorenon mit Zink und Salzsäure liefert Bifluorenyl-(9.1') (IX)⁸⁾, eine bisher unbekannte Verbindung, die bei der Chromsäure-Oxydation die Verbindungen X, XI und XII liefert. Die Reduktion des Dimeren mit Raney-Nickel führt nicht zu Fluoren¹⁾.



XI und XII sind schon von C. KOELSCH⁹⁾ erhalten worden, der ihre Konstitution sichergestellt hat. Das IR-Spektrum von XI zeigt im Einklang mit der von Koelsch vorgeschlagenen Struktur eine starke Carbonylbande bei 1687/cm und eine scharfe OH-Bande bei 3370/cm.

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

⁸⁾ Vgl. Beschreibung und Deutung des Kernmagnetischen Resonanzspektrums der Verbindung im Versuchsteil.

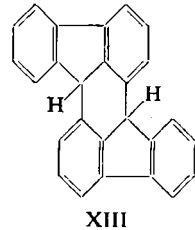
⁹⁾ Amer. J. chem. Soc. **54**, 4744 [1932].

VERSUCHE MIT RUBICEN

Das Absorptionsspektrum des Rubicens im sichtbaren und UV-Bereich ist kürzlich von LANG und Mitarbb.¹⁰⁾ veröffentlicht worden. Die von ihnen angegebenen optischen Daten können wir bestätigen.

Wir fanden, daß Rubicen durch Zink und Salzsäure zu einem farblosen Dihydro-rubicen reduziert werden kann. Diese Verbindung geht bei der Einwirkung von *p*-Benzochinon in siedender, benzolischer Lösung in Rubicen (VIII) über. Ein exakter Beweis für die Konstitution des Dihydro-rubicens konnte nicht geführt werden. Wir halten es jedoch für wahrscheinlich, daß das 7b.14b-Dihydro-rubicen (XIII) vorliegt, u. a. auf Grund des Kernmagnetischen Resonanzspektrums⁸⁾.

Diese Formel erklärt die Farblosigkeit und die leichte Dehydrierung mit *p*-Benzochinon. XIII kann nämlich als 9.10-Dihydro-anthracenderivat aufgefaßt werden; vom 9.10-Dihydro-anthracen ist bekannt, daß es leicht zu Anthracen dehydriert werden kann¹¹⁾. Die leichte Hydrierung des Rubicens (VIII) zu XIII wird verständlich, wenn Rubicen als Anthracenderivat aufgefaßt wird, da Anthracen unschwer in 9.10-Dihydro-anthracen übergeführt werden kann¹²⁾



Herrn Dr. ATTILIO MELERA (Varian AG, Zürich) sind wir für die Kernmagnetischen Untersuchungen (vgl. Versuchsteil) zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-biphenylen-äthylensulfid (III): Einer Lösung von 1.96 g Thiofluorenon (I)²⁾ in 100 ccm Äther wurde langsam die Lösung von 1.92 g Diazofluoren (IV) in 100 ccm Äther zugesetzt. Es trat sofort Gasentwicklung ein, und die Lösung entfärbte sich. Nach 8stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden die ausgefallenen, farblosen Kristalle abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 3.45 g (95.4% d. Th.). Aus Tetrachlorkohlenstoff erhielt man III in farblosen Kristallen, die sich in warmer konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Die Kristalle zersetzen sich ab etwa 130° unter Rotfärbung und liefern bei 157–159° eine rote Schmelze.

$C_{26}H_{16}S$ (360.4) Ber. C 86.65 H 4.48 S 8.88 Gef. C 85.91 H 4.66 S 8.36

III wurde auch bei Einwirkung von Thiofluorenon auf Diazofluoren in Benzol erhalten.

Versuche mit Bis-biphenylen-äthylensulfid (III)

a) *Thermische Zersetzung*: 1.80 g III wurden unter Reinstickstoff 15 Min. auf dem Metallbad auf 175° Badtemperatur erhitzt. Man erhielt zuerst eine rote Schmelze, die nach etwa 10 Min. kristallin erstarrte. Nach Erkalten unter Stickstoff wurde in 10 ccm Chloroform bei Raumtemperatur gelöst und zu der filtrierten Lösung 125 ccm siedendes Äthanol hinzugegeben. Nach Stehenlassen bei –20° wurde 1.54 g *Bis-biphenylen-äthylen* (V) (93.9% d. Th.) in roten Kristallen erhalten. Mischprobe.

b) *Umsetzung mit Kupferpulver*: 1.80 g III wurden mit 8 g Kupferpulver in 100 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte die heiße Lösung und wusch den Rückstand

¹⁰⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. **94**, 523 [1961].

¹¹⁾ Vgl. u. a. R. PADOVA, Ann. Chimie [8] **19**, 432 [1910].

¹²⁾ Vgl. u. a. E. BAMBERGER und W. LODTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2073 [1887].

mit 50 ccm heißem Xylol. Die vereinigten Filtrate lieferten nach Verjagen des Xylols i. Vak. einen Rückstand, der in 10 ccm Chloroform bei Raumtemperatur gelöst wurde. Nach Zusatz von 125 ccm siedendem Äthanol wurde 1.48 g *Bis-biphenylen-äthylen* (V) (90.2% d. Th.) erhalten, wie unter a) beschrieben.

c) *Oxydation mit Natriumdichromat*: 1.80 g III wurden mit 30 g Natriumdichromat in 150 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Am nächsten Tag engte man die filtrierte Lösung i. Vak. auf etwa 50 ccm ein und verdünnte mit 100 ccm Wasser. Nach 6 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen: 1.54 g (85.6% d. Th.) Roh-Fluorenol vom Schmp. 77–82°.

0.80 g des Rohproduktes wurden in einer Kurzwegapparatur i. Vak. bei 140–150° Badtemperatur sublimiert. Ausb. 0.76 g *Fluorenol* in gelben Kristallen, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und rotviolette Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure.

Dimerisierung des Thiofluorenons (I) im festen Zustand: Verwendet wurde Thiofluorenol-Rohprodukt²⁾, das mit eiskaltem 50-proz. Äthanol gewaschen und unter CO₂ scharf abgesaugt worden war. Olivgrüne Kristalle vom Schmp. 75–77° (Lit.²⁾: 75–76°.

Proben dieser Substanz wurden in unter CO₂ abgeschmolzenen Reagenzgläsern bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa 1–2 Monaten hatten sich in der grünen Kristallmasse einzelne kleine Nester einer gelblichen Substanz gebildet. Nach etwa 6 Monaten war der gesamte Inhalt zu einem gelben Pulver zerfallen. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol erhielt man das *9.9'-Epidithio-bifluorenyl-(9.1')* (VII) in farblosen Kristallen vom Schmp. und Misch-Schmp. 229–231° (Zers.).

Wie Parallelversuche ergaben, hat Sonnenlicht keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Umwandlungszeit.

Dimerisierung des Thiofluorenons (I) in Lösung: 3.92 g Thiofluorenol wurden unter Reinstickstoff in 40 ccm Anisol gelöst und die klare tiefgrüne Lösung verschlossen bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 13 Tagen kühlte man die Lösung für weitere 4 Tage auf –20° ab und filtrierte die ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 2.74 g *9.9'-Epidithio-bifluorenyl-(9.1')* (VII) (69.9% d. Th.). Mischprobe.

Auch bei einem analogen Ansatz mit 40 ccm Eisessig als Lösungsmittel entstand VII in guter Ausbeute.

Oxydation des 9.9'-Epidithio-bifluorenyls-(9.1') (VII): 2 g VII wurden mit 30 g Kaliumdichromat in 250 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann verdünnte man die Lösung mit etwa 1.5 l Wasser und filtrierte den entstehenden Niederschlag ab. Der Rückstand wurde mit 200 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung 1/2 Stde. bei 70–80° ausgezogen, filtrierte und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Den entstandenen Niederschlag filtrierte man ab und kristallisierte ihn aus Eisessig um. 0.84 g (50.3% d. Th.) *1-[o-Carboxy-benzoyl]-fluorenol* (XII). Mischprobe mit authent. Material⁹⁾. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure wie beschrieben⁹⁾.

Reduktion des 9.9'-Epidithio-bifluorenyls-(9.1') (VII): 1.96 g VII wurden in 250 ccm Eisessig bei Siedehitze gelöst und mit 10 g Zinkpulver p. a. versetzt. Man kochte unter Rückfluß und gab im Laufe von 4 Stdn. 25 ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach weiterem 4stdg. Erhitzen wurde die Lösung von Zinkresten dekantiert und mit heißem Wasser auf 1 l verdünnt. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtrierte, wusch den Rückstand gut mit Wasser und kristallisierte ihn aus 150 ccm Äthanol um. Ausb. 1.50 g (90.9% d. Th.) *Bifluorenyl-(9.1')* (IX) in farblosen Kristallen vom Schmp. 134–136°.

C₂₆H₁₈ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49

Gef. C 94.55 H 5.53 Mol.-Gew. 296 (in Campher)

Oxydation des Bifluorenyls-(9.1') (IX): 4 g IX und 20 g Kaliumdichromat wurden in 250 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Lösung sodann in etwa 1.5 l Wasser eingetragen. Man filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und behandelte ihn 15 Min. bei 70–80° mit 150 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung. Dann wurde erneut filtriert (Niederschlag A) und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure ließ sich aus wenig Eisessig umkristallisieren. 0.26 g (6.5% d. Th.) 1-[*o*-Carboxy-benzoyl]-fluorenon (XII). Mischprobe mit authent. Material⁹⁾.

Der Niederschlag A wurde getrocknet, in Chloroform gelöst, die Lösung mit etwa 50 g Aluminiumoxyd¹³⁾ versetzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Das so entstandene Produkt gab man auf eine Aluminiumoxyd¹³⁾-Säule, die mit absol. Benzol eingeschlämmt worden war, und eluierte mit absol. Benzol. Es entstand eine hellgelbe, schneller laufende und eine tiefgelbe, langsamer laufende Zone. Die hellgelbe Zone wurde mit Benzol ausgewaschen (Lösung B) und die tiefgelbe Zone anschließend mit Chloroform (Lösung C).

1-[Fluorenyl-(9)]-fluorenon (X): Man brachte die Lösung B i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus *n*-Propanol um: 0.54 g (12.9% d. Th.) hellgelbe Blättchen. Schmp. 199–200°. $\nu_{C=O}$ 1703/cm.

$C_{26}H_{16}O$ (344.4) Ber. C 90.67 H 4.68 Gef. C 90.60 H 4.76

1-[9-Hydroxyfluorenyl-(9)]-fluorenon (XI): Die Lösung C wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 1.85 g (42.4% d. Th.). Mischprobe mit authent. Material⁹⁾.

$C_{26}H_{16}O_2$ (360.4) Ber. C 86.65 H 4.48 Gef. C 86.83 H 4.49

Dihydorrubicen (XIII): 0.5 g Rubicen (VIII) wurden in 500 ccm Eisessig mit 10 g Zinkpulver unter Rückfluß erhitzt. Zu diesem Gemisch fügte man im Laufe von 3 Stdn. 30 ccm konz. Salzsäure und kochte noch weitere 3 Stdn. unter Rückfluß. Die gelbliche Lösung wurde heiß von Zinkresten dekantiert. Aus ihr schieden sich beim Abkühlen fast farblose Kristalle ab. Ausb. 0.44 g (87.4% d. Th.). Aus Toluol erhielt man das Dihydorrubicen in farblosen Kristallen vom Schmp. 303–305°. Die Substanz wird beim Erwärmen ab 250° langsam rot und schmilzt mit roter Schmelze, die schwach rotstichig bis farblos erstarrt.

$C_{26}H_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 94.83 H 5.14

Aus dem Eisessigfiltrat ließ sich durch Verdünnen mit Wasser eine weitere geringe Menge Dihydorrubicen gewinnen.

Dehydrierung des Dihydorrubicens (XIII)

a) mit *p*-Benzochinon: 0.33 g Dihydorrubicen und 1 g *p*-Benzochinon wurden in 60 ccm absol. Benzol 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach weiteren 12 Stdn. bei Raumtemperatur filtrierte man die Lösung und zog den kristallinen Rückstand (Rubicen + Chinhydron) mit 25 ccm heißem Aceton aus. 0.30 g (90.9% d. Th.) zurückbleibendes Rubicen wurden aus Xylol umkristallisiert. Mischprobe.

b) durch Schmelzen an der Luft: 0.33 g Dihydorrubicen wurden im offenen Kolben 1 Stde. auf $325 \pm 2^\circ$ Badtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen löste man den Kolbeninhalt in 40 ccm siedendem Xylol und filtrierte die heiße Lösung. Bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur kristallisierten 0.26 g (78.8% d. Th.) Rubicen aus. Mischprobe.

Kernmagnetische Resonanzspektren

Die Spektren wurden in Deuteriochloroformlösung mit Tetramethylsilan als interne Referenz mit einem Varian V-4300 DP Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit der Seitenband-Technik.

¹³⁾ Aluminiumoxyd, neutral, Akt.-St. II der Fa. Gebr. Giulini GmbH, Ludwigshafen a. Rh.

NMR-Spektrum des Bifluorenyls-(9.1') (IX): Das NMR-Spektrum von IX ist in bester Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur, die 15 aromatische Protonen, ein Methinproton sowie eine Methylengruppe aufweist.

In der aromatischen Region zwischen $\delta = 6.88$ und $\delta = 8.06$ findet man in der Tat ein durch Spin-Spin-Koppelung verbreitertes Signal, dessen Integral 15 Protonen anzeigt. Bei $\delta = 5.18$ erscheint ein einem Proton entsprechendes Singulett, das dem stark entschirmten Methinproton am C-9 zugesprochen werden kann. Ein bei $\delta = 3.05$ zentriertes, zwei Protonen entsprechendes, stark verbreitertes Signal kann der Methylengruppe zugeordnet werden. Die außerordentlich starke Verbreiterung dieses Signals deutet höchstwahrscheinlich auf eine gehinderte Rotation im Molekül mit nachfolgend zurückbleibender Dipol-Koppelung hin.

NMR-Spektrum des Dihydrorubicens (XIII): Die in Deuteriochloroform schwerlösliche Substanz ergab ein in der aromatischen Region schwaches Spektrum. Bei $\delta = 5.12$ hingegen konnte ein Singulett festgestellt werden, das den zwei im Molekül symmetrisch angeordneten Protonen, die in Formel XIII eingezeichnet sind, zugeteilt werden kann; die chemische Verschiebung ist in bester Übereinstimmung mit der des C-9-Methinprotons der Verbindung IX, das sich in analoger Umgebung befindet und für das $\delta = 5.18$ beobachtet wurde.