

ALEXANDER SCHÖNBERG, KARL-HEINZ BROSOVSKI und ERICH SINGER

Versuche mit Fluorenderivaten, III¹⁾

Versuche mit Thiofluorenon

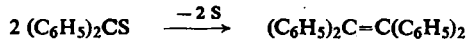
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 15. März 1962)

Thiofluorenon zerfällt thermisch unter Abspaltung von Schwefel in α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II); einen entsprechenden Zerfall unter Stickstoffabspaltung zeigt Diazofluoren. Es wird die Frage aufgeworfen, ob hier ähnlich wie beim Zerfall der Diaryldiazomethane Carbene (vgl. XV) als Zwischenprodukte anzunehmen sind. Auf die Vertretbarkeit von Diaryldiazomethanen durch die entsprechenden Diarylthioketone bei chemischen Reaktionen wird hingewiesen; die Bildung von Fluorenon-aniloxylid (XIII) und von 2.2-Diphenyl-4.5.6.7-tetrachlor-1.3-benzodioxol (XVI) dienen als Beispiel. Der Verlauf der Einwirkung von Schwefel auf Triphenylphosphin-fluorenylene wird besprochen; Thiofluorenon liefert mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Anilin Di-fluorenyl-(9)-trisulfid (X).

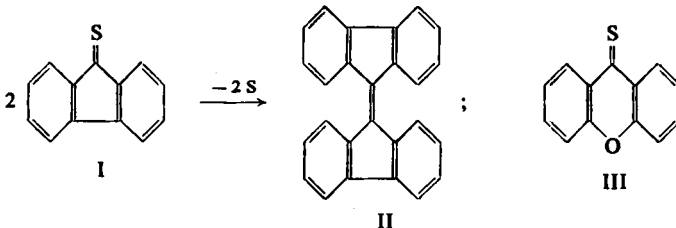
PYROLYSE DES THIOFLUORENONS

Während eine pyrolytische Bildung von Tetraaryläthylenen durch Sauerstoffabspaltung aus den entsprechenden Diarylketonen bisher noch nicht beobachtet worden ist, läßt sich die entsprechende Umsetzung beim Thiobenzophenon durchführen²⁾.



Wir konnten bei der Pyrolyse (275°; 4 Stdn.) 90% d. Th. Tetraphenyläthylen isolieren. Bislang reagierte nur Thiobenzophenon nach diesem Schema; *p,p'*-Dimethoxythiobenzophenon, Michlersches Thioketon und Xanthion (III) sind z. B. sehr thermostabil.

Wir haben nun gefunden, daß das olivgrüne Thiofluorenon (I) bei 200° in 3 Min. zu 50% in α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II) übergeht.

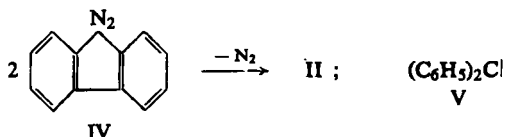


¹⁾ II. Mitteil.: A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSOVSKI und E. SINGER, Chem. Ber. 95, 1910 [1962].

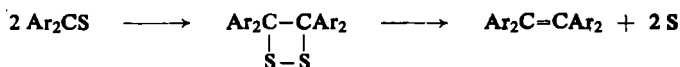
²⁾ H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1576 [1928].

Thiofluorenon ist also wesentlich thermolabiler als Thiobenzophenon, das zu seiner Reinigung bei 165–169° destilliert wird²⁾. II läßt sich sogar durch mehrstündiges Kochen von Thiofluorenon in Anisol erhalten. Die leichte Abspaltbarkeit von Schwefel aus Thiofluorenon wird auch durch die Bildung von Triphenylphosphinsulfid neben II beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von I und Triphenylphosphin bewiesen. Xanthion (III) wird dagegen durch Triphenylphosphin kaum angegriffen; nach 10stdg. Kochen in Toluol wurden ca. 80% des Thioketons zurückgewonnen. Triphenylphosphinsulfid konnte nicht isoliert werden³⁾.

Die Pyrolyse obiger Thioketone gewinnt an Interesse, wenn man sie mit dem thermischen resp. photochemischen Zerfall des Diphenyldiazomethans bzw. des Diazofluorens (IV) vergleicht.

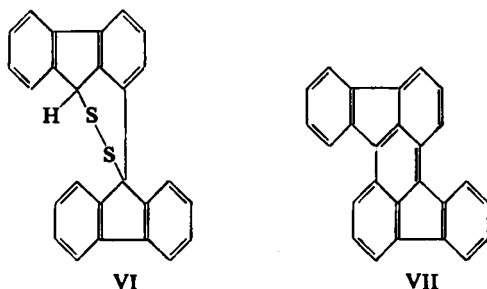


Nach V. FRANZEN und H.-I. JOSEK verläuft der thermische Zerfall des Diphenyldiazomethans über das Diphenylmethylen (V)⁴⁾. Die Möglichkeit, daß analog auch beim Zerfall der Diarylthioketone Carbene auftreten, wurde bislang noch nicht diskutiert. Eine solche Annahme ist nicht unbedingt erforderlich, da dem Zerfall auch eine Dimerisation der Thioketone vorangehen könnte.



Allerdings wurde eine Dimerisation der Diarylthioketone gemäß vorstehender Formulierung noch nie beobachtet.

Nach 10 Min. langem Erwärmen von I auf 140° konnte neben II auch 9,9'-Epithio-bifluorenyl-(9,1') (VI) isoliert werden; die Bildung von VI aus I bei Raumtemperatur wurde schon früher beschrieben¹⁾. VI liefert bei der Pyrolyse Rubicen (VII)⁵⁾.



³⁾ A. SCHÖNBERG und E. FRESE, unveröffentl.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 633, 7 [1960]; vgl. auch J. E. LEFFLER, The reactive Intermediates of Organic Chemistry, S. 45, Interscience Publishers, Inc., New York 1956.

⁵⁾ I. Mitteil.: A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOWSKI, Chem. Ber. 93, 2149 [1960].

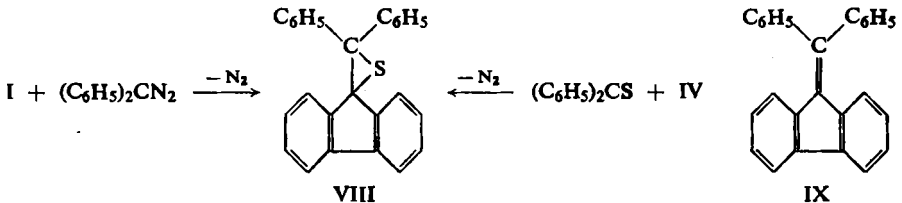
ENTSCHWEFELUNG VON THIOFLUORENON MIT KUPFERPULVER

In siedendem Xylol läßt sich I mit Kupferpulver entschwefeln. Dieses Verfahren wurde früher u. a. zur Entschwefelung des Xanthonions (III)⁶⁾ angewandt. Es eignet sich wegen der guten Ausbeuten zur Darstellung von II⁷⁾. Schon E. CAMPAIGNE und W. B. REID JR.⁸⁾ erhielten aus I mit Kupferpulver II in kleiner Menge.

WEITERE REAKTIONEN DES THIOFLUORENONS (I)

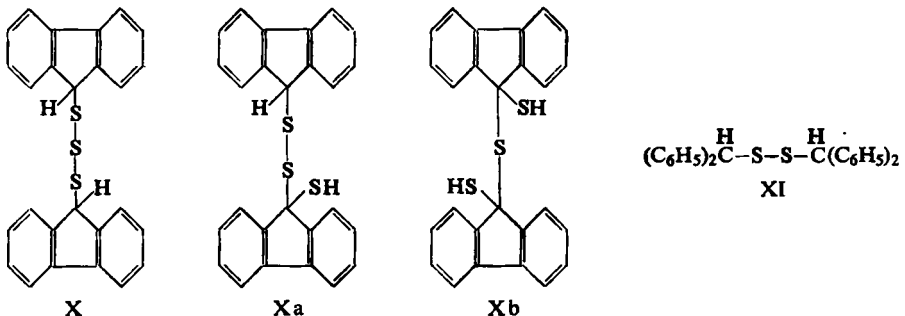
Die Oxydation von I mit Chromsäure liefert Fluorenon, die Reduktion mit Zink und Salzsäure Fluoren und Bifluorenyl-(9.9'). Bei der Einwirkung primärer Amine (Anilin, Cyclohexylamin) auf I in der Wärme entstehen die entsprechenden Schiff'schen Basen, z. B. Fluorenon-anil aus I in siedendem Anilin ohne Katalysator-Zusatz; G. REDDELIEN⁹⁾ erhielt diese Verbindung aus Fluorenon bei 170° unter Zusatz von Zinkchlorid.

Die Umsetzung von I mit Diphenyldiazomethan führt zu α,α -Diphenyl- β -biphenylen-äthylensulfid (VIII) in Analogie zur Bildung von α,β -Bis-biphenylen-äthylensulfid aus I und Diazofluoren (IV)¹⁾. VIII entsteht auch aus Thiobenzophenon und IV.



Das Äthylensulfid VIII läßt sich durch Kupferpulver, thermische Zersetzung (Abspaltung elementaren Schwefels) oder Reduktion mit Zink und Salzsäure in das α,α -Diphenyl- β -biphenylen-äthyl (IX) überführen.

Läßt man Schwefelwasserstoff auf I bei Gegenwart von Anilin einwirken, so entsteht ein farbloses Produkt, das als Di-fluorenyl-(9)-trisulfid (X) anzusehen ist. Die



6) A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ und S. NICKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1375 [1928].

7) Ein anderes, empfehlenswertes Verfahren zur Darstellung von II ist die Einwirkung von methanol. Kalilauge auf 9-Brom-fluoren, worauf schon J. THEILE und A. WANSCHIEDT, Liebigs Ann. Chem. 376, 269 [1910], ohne Angabe experimenteller Einzelheiten hinwiesen. Diese bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion dürfte über das Carben XV verlaufen.

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

9) Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2476 [1910].

Bildung einer S—S—S-Kette unter diesen Umständen ist erstaunlich. Es sei aber in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von äthanolischem Ammoniumhydrogensulfid auf Thiobenzophenon das Dibenzhydryl-disulfid (XI) entsteht¹⁰⁾.

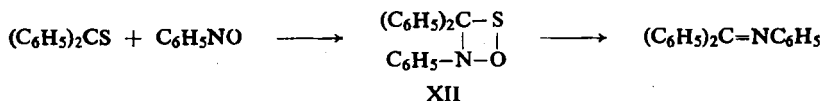
Ob X oder XI bei den beschriebenen Prozessen Primärprodukte sind oder durch Umlagerungen, z. B. Xb → X, entstehen, soll dahingestellt bleiben. Das Trisulfid X bildet sich auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Fluorenon bei Gegenwart von Anilin.

Die Oxydation von X mit Chromsäure liefert nahezu quantitativ Fluorenon, die Reduktion mit Zink und Salzsäure Fluoren. Bei der Behandlung der siedenden benzolischen Lösung von X mit Kupferpulver entsteht Bifluorenyl-(9.9'). Die Prüfung auf Sulfhydrylgruppen mit Natriumnitrit nach H. REINHOLD¹¹⁾ verläuft negativ. Das NMR-Spektrum der Substanz ist in Einklang mit Struktur X¹²⁾. X ist in seinem Verhalten dem Di-fluorenyl-(9)-disulfid¹³⁾ und dem Di-fluorenyl-(9)-sulfid¹⁴⁾ sehr ähnlich. Diese beiden Verbindungen lieferten in analogen Versuchen mit ähnlichen Ausbeuten die gleichen Reaktionsprodukte wie das Trisulfid X.

FLUORENON-ANILOXYD (XIII) AUS THIOFLUORENON (I) UND NITROBENZOL.

ÜBER DIE GEGENSEITIGE VERTRETBARKEIT VON DIARYLTHIOKETONEN UND DIARYLDIAZOMETHANEN BEI CHEMISCHEN REAKTIONEN

Nach A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOVSKI¹⁵⁾ setzen sich Thiobenzophenon und *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon in siedendem Benzol unter Stickstoff mit Nitrosobenzol zu Anilen um. Die Bildung verläuft möglicherweise über Anlagerungsprodukte (vgl. XII). Während der Reaktion entweicht SO₂, das aus dem primär gebildeten SO (2 SO → SO₂ + S) entstanden sein könnte.



Bei der Umsetzung von Thiofluorenon mit Nitrosobenzol in Äther erhielten wir Fluorenon-aniloxyd (XIII), das möglicherweise durch Zerfall (Schwefelabspaltung) des primär gebildeten XIV entsteht. Da XIII jedoch auch durch Einwirkung von Diazofluoren (IV) auf Nitrosobenzol gebildet wird¹⁶⁾, muß ein weiterer Mechanismus

¹⁰⁾ E. BERGMANN, M. MAGAT und D. WAGENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2576 [1930].

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 184 [1927].

¹²⁾ X gibt neben den aromatischen Protonen in der $\delta = 7-8$ Region ein scharfes Signal bei $\delta = 4.68$, was den zwei symmetrischen aliphatischen Protonen in X entspricht. Zugabe einer Spur Trifluoressigsäure läßt dieses Signal unverändert und eliminiert damit die Varianten Xa und Xb. Wir verdanken diese Auskunft Herrn Dr. A. MELERA, Varian AG, Zürich. Das NMR-Spektrum wurde in CDCl₃-Lösung mit Tetramethylsilan als Standard auf einem Varian DP 60 Spektrometer in den Forschungslaboratorien der Fa. VARIAN AG, Zürich, aufgenommen.

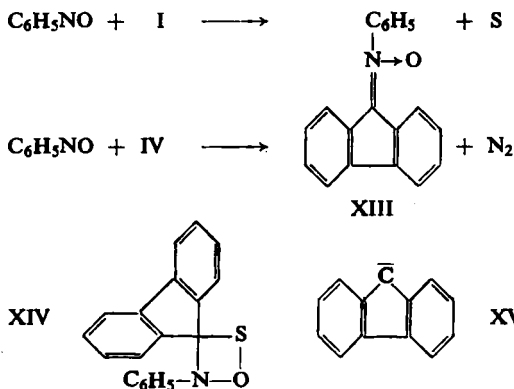
¹³⁾ M. S. NEWMAN und W. B. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 78, 2469 [1956].

¹⁴⁾ E. BERGMANN und J. HERVEY, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 914 [1929].

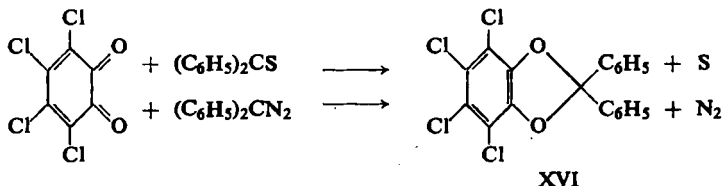
¹⁵⁾ Chem. Ber. 92, 2602 [1959].

¹⁶⁾ H. STAUDINGER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 2, 578 [1919].

in Betracht gezogen werden: Einwirkung von Nitrosobenzol auf das Carben XV, das durch Abspaltung von Stickstoff im Falle des Diazofluorens und von elementarem Schwefel im Falle des Thiofluorenon entsteht.

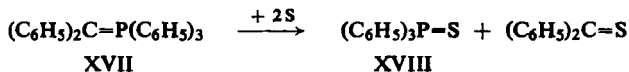


Die Beobachtung, daß aromatische Thioketone und die entsprechenden Diaryldiazomethane gleiche Produkte liefern, unterstreicht das folgende Beispiel: Tetrachlor-*o*-chinon reagiert mit Diphenyldiazomethan unter Bildung von 2.2-Diphenyl-4.5.6.7-tetrachlor-1.3-benzodioxol (XVI)¹⁷⁾. Entsprechendes wurde jetzt bei der Umsetzung mit Thiobenzophenon in Benzol beobachtet¹⁸⁾



DIE EINWIRKUNG VON SCHWEFEL AUF PHOSPHINMETHYLENE

Nach H. STAUDINGER und J. MEYER¹⁹⁾ setzt sich elementarer Schwefel in siedendem Schwefelkohlenstoff mit Triphenylphosphin-diphenylmethylen (XVII) zu Triphenylphosphinsulfid (XVIII) und Thiobenzophenon um.



Erwartungsgemäß lieferte die Einwirkung von Schwefel auf Triphenylphosphin-fluorenylen²⁰⁾ in siedendem Chloroform neben XVIII das Thiofluorenon, das mit Diazofluoren (IV) zum α,β -Bis-biphenylen-äthylensulfid weiterreagiert²¹⁾. Bei der

17) A. SCHÖNBERG, W. AWAD und N. LATIF, J. chem. Soc. [London] 1951, 1368; vgl. auch die Beobachtungen von N. LATIF und I. FATHY, Canad. J. Chem. 37, 863 [1959].

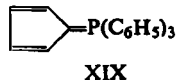
18) A. SCHÖNBERG et al., unveröffentl.

19) Helv. chim. Acta 2, 638, 642 [1919].

20) L. PINCK und G. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. 69, 723 [1947].

21) Hinsichtlich der Umsetzung von Diazofluoren mit Thiofluorenon vgl. Fußnote¹⁾.

Reaktion von Triphenylphosphin-fluorenylen mit Schwefel in der Schmelze erhielten wir jedoch neben XVIII das α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II), wahrscheinlich durch Schwefelabspaltung aus Thiofluorenon gemäß S. 2144. Unter analogen Bedingungen wird Triphenylphosphin-2.7-dibrom-fluorenylen, aus 2.7.9-Tribrom-fluoren wie üblich bereitet, in 2.7.2'.7'-Tetrabrom-bifluorenyliden²²⁾ übergeführt.



Bei der Umsetzung von Schwefel mit Triphenylphosphin-cyclopentadienylen (XIX)²³⁾ konnte zwar nicht das erwartete Thioketon, wohl aber Triphenylphosphin-sulfid (XVIII) isoliert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thermische Zersetzung des Thiobenzophenons: 3.96 g Thiobenzophenon wurden unter Reinstickstoff 4 Stdn. auf $275 \pm 2^\circ$ Badtemperatur (Metallbad) erhitzt. Die erstarrte Schmelze kristallisierte man aus 20 ccm Toluol um und erhielt bei -20° 3.02 g (91% d. Th.) Tetraphenyläthylen. Schmp. und Misch-Schmp.

Thermische Zersetzung des Thiofluorenon (I)

1. ohne Lösungsmittel

a) bei 200° : 1.96 g frisch bereitetes Thiofluorenon⁸⁾ wurden 3 Min. durch Eintauchen in ein vorgeheiztes Bad auf $200 \pm 2^\circ$ unter Reinstickstoff erhitzt. Die zunächst dunkelgrüne Schmelze färbte sich rasch rotbraun; im Abgas konnte kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Nach Erkalten löste man die Schmelze in 10 ccm Chloroform, versetzte die Lösung mit 100 ccm siedendem Äthanol und ließ bei -20° auskristallisieren. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde mit 200 ccm Äthanol in der Siedehitze ausgezogen. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten bei -20° 0.83 g (51% d. Th.) α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II) aus. Schmp. und Misch-Schmp.

b) bei 140° : 1.96 g Thiofluorenon wurden, wie unter a) beschrieben, 10 Min. auf 140° Badtemperatur erhitzt. Dabei färbte sich die zunächst dunkelgrüne Schmelze rotbraun und erstarrte kristallin. Man löste die Masse in 15 ccm Chloroform durch Kochen unter Rückfluß, filtrierte die Lösung und versetzte sie mit 100 ccm siedendem Äthanol. Nach 2 Tagen bei -20° wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit 100 ccm siedendem Äthanol ausgezogen (Rückstand A). Aus dem Filtrat kristallisierten 0.25 g (15% d. Th.) α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II). Schmp. und Misch-Schmp. Der Rückstand A wurde in 20 ccm Toluol gelöst und die Lösung mit 50 ccm siedendem Äthanol versetzt. Man erhielt so 0.46 g (23% d. Th.) 9.9'-Epidithio-bifluorenyl-(9.1') (VI) in fast farblosen Kristallen. Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit heißer konz. Schwefelsäure.

2. in siedendem Anisol

3.92 g frisch bereitetes Thiofluorenon⁸⁾ wurden in 40 ccm Anisol unter Reinstickstoff schnell auf Siedetemperatur gebracht und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann brachte man die Lösung i. Vak. zur Trockne, löste den roten Rückstand in 40 ccm Chloroform und versetzte die Lösung mit 150 ccm siedendem Äthanol. Das bei -20° ausgefallene Rohprodukt wurde noch einmal aus 30 ccm Chloroform und 150 ccm Äthanol auf gleiche Weise umkristallisiert. Ausb. 2.05 g (62.5% d. Th.) α,β -Bis-biphenylen-äthylen (II). Schmp. und Misch-Schmp.

²²⁾ 2.7.2'.7'-Tetrabrom-bifluorenyliden bildet sich auch bei der thermischen Zersetzung von 2.7.9-Tribrom-fluoren.

²³⁾ F. RAMIREZ und S. LEVY, J. Amer. chem. Soc. 79, 6167 [1957].

Einwirkung von Triphenylphosphin auf

a) *Thiofluorenon*: 1.96 g frisch bereitetes *Thiofluorenon*⁸⁾ wurden mit 2.62 g *Triphenylphosphin* in 50 ccm Benzol 5 Stdn. unter Reinstickstoff unter Rückfluß gekocht. Dann brachte man i. Vak. zur Trockne und löste den Rückstand in 225 ccm siedendem Ligroin (100–140°). Die hellrote Lösung wurde heiß filtriert und über Nacht auf –20° abgekühlt. Man filtrierte die ausgefallenen Kristalle ab (Filtrat A) und kristallisierte sie aus 200 ccm Äthanol um. Ausb. 1.86 g (63.4% d. Th.) *Triphenylphosphinsulfid*. Schmp. und Misch-Schmp. Das Filtrat A wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in 15 ccm Chloroform gelöst. Man versetzte die Lösung mit 125 ccm siedendem Äthanol und ließ bei –20° auskristallisieren. Ausb. 1.29 g (78.6% d. Th.) *α,β-Bis-biphenylen-äthylen* (II). Schmp. und Misch-Schmp.

b) *Xanthion* (III)³⁾: 1.06 g *Xanthion* und 1.6 g *Triphenylphosphin* wurden in 100 ccm Toluol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man brachte i. Vak. zur Trockne und digerierte mit konz. Salzsäure. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.84 g (79% d. Th.) *Xanthion*. Schmp. und Misch-Schmp.

Entschwefelung des Thiofluorenonens mit Kupferpulver: 1.96 g frisch bereitetes *Thiofluorenon* wurden mit 8 g Kupferpulver in 100 ccm Xylol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte die heiße Lösung, wusch den Rückstand mit heißem Xylol und brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne. Das zurückgebliebene rote Pulver wurde in 10 ccm Chloroform gelöst und die Lösung mit 125 ccm siedendem Äthanol versetzt. Bei –20° kristallisierten aus der Lösung 1.52 g (93% d. Th.) *α,β-Bis-biphenylen-äthylen* (II) aus. Schmp. und Misch-Schmp.

Weitere Versuche mit Thiofluorenon (I)

Oxydation mit Natriumdichromat: 1.96 g frisch bereitetes *I* wurden mit 30 g Natriumdichromat in 150 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann engte man die Lösung i. Vak. auf etwa 50 ccm ein, verdünnte sie mit 100 ccm Wasser und filtrierte den entstandenen Niederschlag nach 6 Stdn. ab. Ausb. 1.52 g (84% d. Th.) *Fluorenon*. 0.80 g des Rohproduktes wurden in einer Kurzwegapparatur i. Vak. bei 140–150° Badtemperatur destilliert. Man erhielt 0.74 g *Fluorenon*. Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

Reduktion mit Zink und Salzsäure: 1.96 g frisch bereitetes *I* wurden mit 5 g Zinkpulver p. a. in 100 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht und im Laufe von 3 Stdn. 25 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach weiteren 4 Stdn. kühlte man die Lösung ab, verdünnte mit Wasser auf 1 l und filtrierte. Der Niederschlag wurde mit Wasserdampf destilliert; aus etwa 750 ccm Destillat konnten 0.60 g (36% d. Th.) *Fluoren* abfiltriert werden. Schmp. und Misch-Schmp. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde in 50 ccm siedendem Toluol gelöst und die Lösung mit 100 ccm siedendem Äthanol versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei –20° wurde abfiltriert. Ausb. 1.02 g (62% d. Th.) *Bifluorenyl-(9.9')*. Schmp. und Misch-Schmp.

Umsetzung mit Anilin: 3.92 g frisch bereitetes *I* wurden mit 40 ccm *Anilin* unter Reinstickstoff unter Rückfluß gekocht. Schwefelwasserstoff-Entwicklung! Nach Beendigung der Reaktion destillierte man das *Anilin* i. Vak. ab und kristallisierte den öligen Rückstand aus wenig Äthanol um. Man erhielt so 4.25 g (83% d. Th.) gelbe Kristalle des *Fluorenon-anils*. Schmp. und Misch-Schmp.

Umsetzung mit Cyclohexylamin: 3.92 g frisch bereitetes *I* wurden unter Reinstickstoff mit 40 ccm *Cyclohexylamin* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Schwefelwasserstoff-Entwicklung! Dann destillierte man die Base i. Vak. ab, löste den öligen Rückstand in wenig Benzin (50 bis 80°) und ließ bei –20° auskristallisieren. Farblose Kristalle des *Fluorenon-cyclohexylimids*, Schmp. 69–72°, Ausb. 2.06 g (39% d. Th.).

C₁₉H₁₉N (261.3) Ber. C 87.31 H 7.33 N 5.36 Gef. C 87.50 H 7.50 N 5.42

Die Substanz kristallisiert nur sehr schwer; es ist daher ratsam, die Lösungen anzupfropfen. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich die Ausbeute verbessern.

Fluorenon-cyclohexylimid entstand auch in guter Ausbeute beim Erwärmen von Fluorenonimid mit Cyclohexylamin unter Ammoniak-Entwicklung.

a.α-Diphenyl-β-biphenylen-äthylensulfid (VIII)

a) aus Thiofluorenon und Diphenyldiazomethan: Zu einer Lösung von 1.96 g Thiofluorenon in 125 ccm Äther wurde im Überschuß eine äther. Diphenyldiazomethan-Lösung gegeben. Unter Gasentwicklung hellte sich die Lösung auf und Kristalle schieden sich ab. Nach 12 Stdn. wurden diese abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 3.25 g (90% d. Th.), Schmp. 188 bis 190°. Zur weiteren Reinigung wurde in siedendem Toluol gelöst und die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen siedendem Äthanol versetzt. Farblose Kristalle, die sich in heißer konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Die Substanz schmilzt bei 190–192° (gelbe Schmelze). Die Schmelze erstarrt bei etwa 200° und schmilzt dann bei 225°.

$C_{26}H_{18}S$ (362.4) Ber. C 86.16 H 5.01 S 8.83 Gef. C 86.20 H 5.22 S 8.07

b) aus Thiobenzophenon und Diazofluoren: Zu einer Lösung von 1.98 g Thiobenzophenon in 125 ccm Äther wurde eine Lösung von 1.92 g Diazofluoren in 75 ccm Äther gegeben. Nach 12 Stdn. wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 2.86 g (79% d. Th.), Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit heißer konz. Schwefelsäure.

Versuche mit a.α-Diphenyl-β-biphenylen-äthylensulfid (VIII)

a) Entschwefelung mit Kupferpulver: 3.62 g VIII wurden mit 6 g Kupferpulver in 75 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann filtrierte man die heiße Lösung, wusch den Rückstand mit 50 ccm heißem Xylol und engte die vereinigten Filtrate i. Vak. auf etwa 35 ccm ein. Nach 12 Stdn. bei -20° wurde abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 3.04 g (92% d. Th.) fast farblose Kristalle des a.α-Diphenyl-β-biphenylen-äthylens (IX), Schmp. 226–228° (Lit. 24); 225–226°.

$C_{26}H_{18}$ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49 Gef. C 94.35 H 5.70

b) Thermische Zersetzung: 1.97 g VIII wurden unter Reinstickstoff 15 Min. auf 235° Badtemperatur erhitzt. Die erstarrte Schmelze löste man in 25 ccm siedendem Xylol und versetzte die Lösung mit 25 ccm siedendem Äthanol. Nach 12 Stdn. bei -20° wurden 1.52 g (85% d. Th.) a.α-Diphenyl-β-biphenylen-äthylens (IX) abfiltriert. Schmp. und Misch-Schmp.

c) Reduktion mit Zink und Salzsäure: Zu 1.82 g VIII und 10 g Zinkpulver p. a. in 250 ccm siedendem Eisessig fügte man im Laufe von 3 Stdn. 30 ccm konz. Salzsäure hinzu. Man erhitzte dann weitere 3 Stdn. und dekantierte die heiße Lösung von Zinkresten ab. Nach 12 Stdn. wurde abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.58 g (95% d. Th.) a.α-Diphenyl-β-biphenylen-äthylens (IX), Schmp. und Misch-Schmp.

Di-fluorenyl-(9)-trisulfid (X)

a) aus Thiofluorenon: In eine Lösung aus 100 ccm Äthanol, 10 ccm Anilin und 50 ccm Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren ein trockener Schwefelwasserstoff-Strom eingeleitet. Nach etwa 30 Min. trug man in die Lösung 1.96 g frisch bereitetes Thiofluorenon ein. Nach insgesamt 2 Stdn. wurde die Lösung i. Vak. auf etwa 50 ccm eingeeengt und mit 100 ccm Äthanol versetzt. Man filtrierte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn durch Lösen in möglichst wenig siedendem Toluol und Zugeben von siedendem Äthanol um. Farblose Kristalle, Schmp. 168–171°, Ausb. 1.07 g (50% d. Th.). X löst sich in heißer konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

$C_{26}H_{18}S_3$ (426.6) Ber. C 73.23 H 4.26 S 22.51 Gef. C 73.30 H 4.42 S 22.45

24) H. KLINGER und C. LONNES, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 739 [1896].

b) *aus Fluorenon-anil*: In eine Lösung von 5.10 g *Fluorenon-anil* in 25 ccm Anilin wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur ein trockener *Schwefelwasserstoff*-Strom eingeleitet. Dann versetzte man den Kristallbrei mit 50 ccm Äthanol und filtrierte nach 12 Stdn. ab. Die weitere Reinigung erfolgte wie unter a) beschrieben. Ausb. 3.62 g (85% d. Th.) *X*, Schmp. und Misch-Schmp.

c) *aus Fluorenon*: In eine Lösung von 5 g *Fluorenon* in 80 ccm Äthanol und 20 ccm Anilin wurde 4 Stdn. ein kräftiger, trockener *Schwefelwasserstoff*-Strom eingeleitet. Dann ließ man die Lösung verschlossen bei Raumtemperatur stehen und wiederholte das Einleiten an jedem 4. Tag. Nach 12 Tagen konnten 2.10 g farbloser Kristalle abfiltriert werden; nach weiteren 4 Tagen wurden weitere 0.67 g isoliert. Die Reinigung erfolgte wie unter a) beschrieben. Ausb. 2.34 g (39% d. Th.) *X*, Schmp. und Misch-Schmp.

Versuche mit Di-fluorenyl-(9)-trisulfid (X)

Die folgenden Versuche wurden in analoger Weise mit *Di-fluorenyl-(9)-disulfid*¹³⁾ und *Di-fluorenyl-(9)-sulfid*¹⁴⁾ durchgeführt. Die Resultate sind in Stichworten am Ende jeder Versuchsbeschreibung angegeben.

a) *Oxydation mit Natriumdichromat*: 1.07 g *X* wurden mit 15 g Natriumdichromat in 100 ccm Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann engte man die Lösung i. Vak. auf etwa 30 ccm ein, verdünnte mit 200 ccm Wasser und filtrierte nach 12 Stdn. ab. Der Niederschlag wurde i. Vak. in einer Kurzwegapparatur bei 140–150° Badtemperatur destilliert. Ausb. 0.70 g (77% d. Th.) *Fluorenon*, Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. *Di-fluorenyl-(9)-sulfid*: 71% d. Th. *Fluorenon*; *Di-fluorenyl-(9)-disulfid*: 73% d. Th. *Fluorenon*.

b) *Entschwefelung mit Kupferpulver*: 1.07 g *X* wurden mit 6 g Kupferpulver in 75 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann filtrierte man die heiße Lösung, wusch den Rückstand mit 25 ccm heißem Xylol und brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde in 20 ccm heißem Toluol gelöst und die Lösung mit 50 ccm siedendem Äthanol versetzt. Ausb. 0.78 g (94% d. Th.) *Bifluorenyl-(9.9')*, Schmp. und Misch-Schmp.

Ein analoger Versuch in siedendem Benzol (9 Stdn.) lieferte gleichfalls *Bifluorenyl-(9.9')* in guter Ausbeute.

Di-fluorenyl-(9)-sulfid: 90% d. Th. *Bifluorenyl-(9.9')*; *Di-fluorenyl-(9)-disulfid*: 88% d. Th. *Bifluorenyl-(9.9')*.

c) *Reduktion mit Zink und Salzsäure*: Zu 1.07 g *X* und 12 g Zinkpulver p. a. in 125 ccm siedendem Eisessig ließ man im Laufe von 2 Stdn. 25 ccm konz. Salzsäure zufließen. Nach weiteren 2 Stdn. dekantierte man die heiße Lösung von Zinkresten und versetzte sie nach Abkühlen langsam mit etwa 900 ccm Wasser. Nach 12 Stdn. wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.82 g (98% d. Th.) *Fluoren*, Schmp. und Misch-Schmp.

Di-fluorenyl-(9)-sulfid: 97% d. Th. *Fluoren*; *Di-fluorenyl-(9)-disulfid*: 98% d. Th. *Fluoren*.

Fluorenon-aniloxyd (XIII): Die tiefgrüne Lösung von 3.92 g *Thiofluorenon* und 2.14 g *Nitrosobenzol* in 200 ccm absol. Äther wurde bei gelegentlichem Schütteln vor Licht geschützt stehengelassen. Nach 7 Tagen wurde auf etwa 50 ccm i. Vak. eingengt; die abgeschiedenen Kristalle wusch man mit wenig Äther und erhielt 3.90 g (71.9% d. Th.) Rohprodukt A. A konnte durch Kristallisation aus Ligroin nicht schmelzpunktrein erhalten werden (Verunreinigung: Spuren elementaren Schwefels?), doch lieferte es ein IR-Spektrum identisch mit dem eines Produktes anderer Darstellung¹⁶⁾. Die endgültige Reinigung von A erfolgte auf chromatographischem Wege: Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, die Lösung mit Aluminiumoxyd²⁵⁾ versetzt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Den gelben Rückstand brachte

²⁵⁾ Aluminiumoxyd, neutral, Aktivitätsstufe II der Fa. Gebr. Giulini, Ludwigshafen.

man auf eine Aluminiumoxyd-Säule²⁵⁾ und eluierte nacheinander mit Benzin (50–70°), Benzin/Benzol (3 : 1) und Benzol. Die gelbe Benzolfraktion wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand aus Ligroin (100–140°) umkristallisiert. Gelbe Kristalle von XIII, Schmp., Misch-Schmp. und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

C₁₉H₁₃NO (271.3) Ber. C 84.11 H 4.83 N 5.16 Gef. C 84.11 H 5.13 N 5.39

Spaltung des Triphenylphosphin-fluorenylens mit Schwefel

a) in siedendem Chloroform: Die folgenden Operationen wurden alle unter Reinstickstoff vorgenommen.

Man kochte 2.13 g Triphenylphosphin-fluorenylen mit 0.32 g Schwefel in 100 ccm trockenem Chloroform 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen brachte man die grünbraune Lösung i. Vak. zur Trockne, löste den Rückstand in 10 ccm Benzol, gab 100 ccm Benzin (50–80°) hinzu und erwärmte 10 Min. unter Rückfluß. Dann wurde die Lösung filtriert (Niederschlag A) und das grünliche Filtrat mit 0.90 g Diazofluoren versetzt. Gasentwicklung! Aus der Lösung konnten nach 12 Stdn. 0.56 g (31% d. Th.) *α,β-Bis-biphenylen-äthylensulfid*¹⁾ isoliert werden. Schmp. und Misch-Schmp. Aus dem Niederschlag A wurden durch Umkristallisieren aus 75 ccm Äthanol 1.06 g (72% d. Th.) Triphenylphosphinsulfid erhalten. Schmp. und Misch-Schmp.

b) in der Schmelze: 2.13 g Triphenylphosphin-fluorenylen und 0.32 g Schwefel-Pulver wurden im Mörser innig verrieben und dann unter Reinstickstoff auf vorgeheiztem Metallbad 3 Min. auf 200° Badtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen löste man die rotbraune, kristallin erstarrte Schmelze durch Kochen unter Rückfluß in 150 ccm Ligroin (100–140°). Aus der roten Lösung waren nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur 1.30 g (88% d. Th.) Triphenylphosphinsulfid auskristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. Das Ligroinfiltrat brachte man i. Vak. zur Trockne, löste den roten Rückstand in 5 ccm Chloroform und versetzte die Lösung mit 125 ccm siedendem Äthanol. Nach 24 Stdn. konnten 0.52 g (63% d. Th.) II abfiltriert werden. Durch längeres Abkühlen des Filtrates auf –20° wurde eine weitere, allerdings weniger reine Fraktion der Substanz (0.22 g, 27% d. Th.) gewonnen.

Spaltung des Triphenylphosphin-[2.7-dibrom-fluorenylens] mit Schwefel in der Schmelze: Ein inniges Gemisch von 1.46 g Triphenylphosphin-[2.7-dibrom-fluorenylen] und 0.16 g Schwefel wurde unter Reinstickstoff auf vorgeheiztem Bad 30 Min. auf 200° Badtemperatur erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit 100 ccm Ligroin (100–140°) durch Kochen unter Rückfluß ausgezogen und heiß vom roten Rückstand A filtriert. Nach 12 Stdn. konnten aus dem Filtrat 0.68 g (92% d. Th.) Triphenylphosphinsulfid isoliert werden. Schmp. und Misch-Schmp. Der Rückstand A wurde mit 250 ccm siedendem Chlorbenzol ausgezogen und die rote Lösung filtriert. Aus der Lösung kristallisierten 0.58 g (72% d. Th.) rote Kristalle des 2.7.2'.7'-Tetrabrom-bifluorenylidens²⁶⁾. Schmp. oberhalb von 400°.

C₂₆H₁₂Br₄ (644.0) Ber. C 48.48 H 1.87 Br 49.65 Gef. C 48.56 H 2.29 Br 50.14

Triphenyl-[2.7-dibrom-fluorenyl-(9)]-phosphoniumbromid: Eine heiße Lösung von 20 g 2.7.9-Tribrom-fluoren in 125 ccm Dimethylformamid wurde mit 13 g Triphenylphosphin versetzt. Die Lösung färbte sich gelborange, und Kristalle fielen aus. Nach 12 Stdn. wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 30 g (91% d. Th.). Farblose Kristalle aus Nitromethan, die sich in konz. Schwefelsäure farblos lösen. Schmp. 288–290° (Zers.).

C₃₁H₂₂Br₃P (665.2) Ber. C 55.97 H 3.33 Br 36.04 P 4.66
Gef. C 55.21 H 3.55 Br 37.01 P 4.48

Triphenylphosphin-[2.7-dibrom-fluorenylen]: Eine heiße Lösung von 5.0 g Triphenyl-[2.7-dibrom-fluorenyl-(9)]-phosphoniumbromid in 500 ccm Äthanol wurde mit 50 ccm einer

²⁶⁾ J. SCHMIDT und H. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 387, 147 [1912].

etwa 30-proz., wäßrigen Ammoniak-Lösung versetzt. Es schieden sich zitronengelbe Kristalle ab, die nach Abkühlen abfiltriert und mit Äthanol gewaschen wurden. Ausb. 4.3 g (98% d. Th.), Schmp. 294–295° (Zers.). Die Substanz löst sich farblos in konz. Schwefelsäure.

$C_{31}H_{21}Br_2P$ (584.3) Ber. C 63.72 H 3.62 Br 27.36 P 5.30
Gef. C 63.67 H 3.85 Br 28.14 P 5.05

*α,β-Bis-biphenylen-äthyl*en (II) aus 9-Brom-fluoren: Eine Lösung von 4.5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol wurde mit 50 ccm Aceton verdünnt und zu einer Lösung von 9.8 g 9-Brom-fluoren in 100 ccm Aceton gegeben. Die Lösung färbte sich rot, und ein feiner, farbloser Niederschlag schied sich ab. Nach 1 Stde. bei Raumtemperatur begannen sich rote Kristalle abzuscheiden. Man verdünnte die Lösung nach 3 Stdn. mit 500 ccm Wasser, filtrierte nach weiteren 3 Stdn. und wusch den Niederschlag zunächst mit Wasser neutral und dann mit 150 ccm 50-proz. Äthanol. Das Rohprodukt wurde in 15 ccm Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und mit 50 ccm siedendem Äthanol versetzt. Nach 12 Stdn. filtrierte man die roten Kristalle von II ab und wiederholte die Operation mit 10 ccm Chloroform und 50 ccm Äthanol. Ausb. 3.0 g (46% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp.

2.7.2'.7'-Tetrabrom-bifluorenyliden aus 2.7.9-Tribrom-fluoren: 2 g 2.7.9-Tribrom-fluoren wurden im offenen Kolben so auf dem Metallbad erhitzt, daß die Badtemperatur langsam während 30 Min. von 200° auf 275° anstieg. Nach weiteren 30 Min. bei 275° ließ man erkalten und zog die Schmelze mit 255 ccm Chlorbenzol in der Siedehitze aus. Die Lösung wurde heiß filtriert (Niederschlag A). Aus dem Filtrat schieden sich 0.65 g rote Kristalle ab. Aus dem Rückstand A konnte durch nochmaliges Ausziehen mit siedendem Chlorbenzol eine weitere Menge 2.7.2'.7'-Tetrabrom-bifluorenyliden gewonnen werden. Gesamtausb. 0.95 g (59% d. Th.), Schmp. oberhalb von 400°.

$C_{26}H_{12}Br_4$ (644.0) Ber. C 48.48 H 1.87 Br 49.65 Gef. C 48.54 H 2.11 Br 49.03