

WALTER RIED und EDUARDO SUAREZ-RIVERO<sup>1)</sup>Äthinierungsreaktionen, XXI<sup>2)</sup>Notiz zur Äthinierung von *o*-Chinonen

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1962)

W. RIED und K. WESSELBORG<sup>3,4)</sup> konnten 1959 die „Äthinierungsreaktion“<sup>5)</sup> auch auf *o*-Chinone übertragen. In Fortführung dieser Arbeit fanden wir weitere Beispiele für diese Reaktion und erhielten sowohl Mono- als auch Dianlagerungsprodukte. Dabei erzielten wir bei der Umsetzung zwischen *o*-Chinonen und dem Alkalisalz eines monosubstituierten Acetylens in siedendem Äther (Methode B) weit bessere Ausbeuten als bei der Reaktion in flüssigem Ammoniak (Methode A). Die Anlagerungsverbindungen von Phenylacetylen an Chrysenchinon-(1.2), 4.6-Di-*tert.*-butyl-benzochinon-(1.2), Tetrachlor-*o*-benzochinon, Isatin und Thionaphthen-chinon-(2.3) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Verbindungen 1 und 6 lassen sich mit Zinn(II)-chlorid monovalent reduzieren<sup>6)</sup> und bilden die in Tabelle 2 aufgeführten Bis-[phenyläthinyll]-aromaten. Verbindung 8 konnte mit Lindlar-Katalysator<sup>7)</sup> zu 1.2-Bis-[phenyläthenyl]-chrysen und mit Raney-Nickel zu 1.2-Bis-[phenyläthyl]-chrysen katalytisch hydriert werden.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung der Arbeit, der FARBWERKE HOECHST AG sowie der RIEDEL DE HAEN AG für die Überlassung von Chemikalien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Arbeitsvorschriften*

*Methode A. Äthinierung mit Lithium in flüssigem Ammoniak:* In einem Dreihalskolben mit Rührer, Einleitungsrohr und KOH-Trockenrohr werden 0.7 g (0.1 Mol) *Lithium*, in Stückchen geschnitten, bei  $-45^{\circ}$  in 200 ccm flüssigem Ammoniak gelöst. Bei Verwendung monosubstituierter Acetylene gibt man außerdem eine Spatelspitze Eisen(II)-nitrat zur Erleichterung der Amid-Bildung dazu. Nach 10 bis 20 Min. wird *Acetylen* bei konstanter Temperatur bis zur weißgrauen Trübung der Lösung eingeleitet. Danach wird die Lithium-acetylidlösung auf  $-55$  bis  $-65^{\circ}$  abgekühlt und 0.05 Mol des entsprechenden *Chinons*, fest oder als Ätherlösung, langsam dazugegeben. Nach mehrstdg. Reagieren wird mit überschüss. Ammoniumchlorid (ca. 15 g) versetzt. Nach Verdunstenlassen des Ammoniaks wird der Rückstand mit einem Gemisch von 100 ccm Essigester und 100 ccm 50-proz. Essigsäure aufgenommen, die Esterlösung über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die dunkle, dicke Flüssigkeit bewahrt man mehrere Tage im Kühlschrank auf, wobei ein Zusatz von Petroläther das Ausfallen des Produktes erleichtert. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und umkristallisiert.

1) E. SUAREZ-RIVERO, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1962.

2) XX. Mitteil.: W. RIED, W. SCHLEGELMILCH und St. PIESCH, Chem. Ber. 96, 1221 [1963].

3) Naturwissenschaften 46, 4, 142 [1959].

4) K. WESSELBORG, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

5) W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

6) W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. 91, 2472 [1958].

7) H. LINDLAR, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

Tab. 1. Umsetzungen von *o*-Chinonen und cyclischen *o*-Dicarbonyl-Verbindungen mit Phenylacetylen

| Verb.-Nr. | Bezeichnung   | Eigenschaften                                   | Methode | Schmp. °C   | Ausb. % d. Th. | Summenformel (Mol.-Gew.)   | Analysen Ber.     | Gef.          |
|-----------|---|---|---------|-------------|----------------|--|-------------------|---------------|
| 1         | 1.2-Bis-phenyläthynyl-1.2-dihydro-chrysen-diol-(1.2)                    | Farblose Prismen (aus Essigester/Petroläther)   | A       | 174—175     | 64             | C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (462.5)                 | C 88.29<br>H 4.79 | 88.32<br>4.32 |
| 2         | 3.4.5.6-Tetrachlor-1.2-bis-phenyläthynyl-cyclohexadien-(3.5)-diol-(1.2) | Farblose Blättchen (aus Essigester/Petroläther) | B       | 152—154     | 0.5            | C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (450.2) | C 58.62<br>H 2.65 | 58.58<br>2.67 |
| 3         | 4.6-Di-tert.-butyl-1.2-bis-phenyläthynyl-cyclohexadien-(3.5)-diol-(1.2) | Farblose Prismen (aus Essigester/Petroläther)   | A       | 137—139     | 10             | C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> (424.6)                 | C 84.81<br>H 7.55 | 84.72<br>7.71 |
| 4         | 4.6-Di-tert.-butyl-1-phenyläthynyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(2)-ol-(1)    | Farblose Prismen (aus Essigester/Petroläther)   | A       | 264 (Zers.) | 6              | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> (322.4)                 | C 82.14<br>H 8.14 | 81.85<br>7.59 |
| 5         | 3-Phenyläthynyl-2.3-dihydro-indol-on-(2)-ol-(3)                         | Farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther)        | B       | 214—215     | 28             | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (249.3)                | C 77.09<br>H 4.45 | 77.43<br>4.50 |
| 6         | 2.3-Bis-phenyläthynyl-2.3-dihydro-thionaphthen-diol-(2.3)               | Farblose Blättchen (aus Benzol/Petroläther)     | B       | 234—235     | 10             | C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S (368.4)               | C 78.32<br>H 4.35 | 79.43<br>4.69 |

Tab. 2. 1.2-Bis-phenyläthynyl-Aromaten und Hydrierungsprodukte

| Verb.-Nr. | Bezeichnung                        | Eigenschaften  | Schmp. °C | Ausb. % d. Th. | Summenformel (Mol.-Gew.)                  | Analysen Ber.     | Gef.          |
|-----------|------------------------------------|--|-----------|----------------|---|-------------------|---------------|
| 7         | 2.3-Bis-phenyläthynyl-thionaphthen | gelbe Nadeln (aus Äther) grüne Fluoreszenz in organischen Lösungsmitteln | 202—204   | 58             | C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> S (334.4) | C 86.31<br>H 4.19 | 86.52<br>4.31 |
| 8         | 1.2-Bis-phenyläthynyl-chrysen      | gelbe Nadeln (aus Äther) blaue Fluoreszenz in organischen Lösungsmitteln | 173—175   | 66             | C <sub>34</sub> H <sub>20</sub> (428.5)   | C 95.50<br>H 4.50 | 94.98<br>4.90 |
| 8a        | 1.2-Bis-phenyläthynyl-chrysen      | Farblose Nadeln (aus Methanol/Wasser) mit Lindlar-Katalysator hydriert   | 64—66     | 16             | C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> (432.5)   | C 94.41<br>H 5.59 | 93.86<br>5.98 |
| 8b        | 1.2-Bis-phenyläthynyl-chrysen      | Farblose Nadeln (aus Methanol/Wasser) mit Raney-Nickel hydriert          | 42—44     | 73             | C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> (436.6)   | C 93.53<br>H 6.47 | 93.30<br>6.51 |

*Methode B. Äthinierung mit Lithiumamid in Äther:* Zur Suspension von 2.3 g (0.1 Mol) *Lithiumamid* in Äther gibt man die entsprechende *Acetylenkomponente* und läßt ca. 12 Stdn. reagieren, wobei sich Ammoniak entwickelt. Die nachfolgende, tropfenweise Zugabe des *Chinons* in Äther oder Benzol (je nach Löslichkeit des Chinons in diesen Lösungsmitteln) wird eingestellt, sobald die Reaktionsmischung dunkelbraun wird, und die Färbung nach einigen Min. Rückflußkochen nicht verschwindet. Zur Zers. überschüss. Lithiumamids versetzt man die kalte Reaktionsmischung unter Kühlung vorsichtig mit Wasser und bringt die Lösung zur Erhöhung der Ausb., mit Eisessig auf pH 5. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung liefert nach dem Abfiltrieren und Einengen ein Öl, das mit etwas Petroläther, oftmals erst in der Kälte, das gewünschte Reaktionsprodukt kristallin abscheidet. Die Kristalle werden abgesaugt und umkristallisiert.

*Reduktion der Diole mit Zinn(II)-chlorid:* Die Lösung von 5 g *Diol* in 40 ccm Aceton wird bei 40–50° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 16 g *Zinn(II)-chlorid*·2H<sub>2</sub>O in 80 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt, der ausfallende Niederschlag nach kurzer Zeit filtriert, gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.