

MANFRED REGITZ

Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, III¹⁾**Über die Diazo-, Azino- und Triphenylphosphazino-Derivate des Anthrons und Thioxanthen-S-dioxids**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 10. April 1964)

Anthron und Thioxanthen-S-dioxid bilden in Gegenwart von Basen mit molaren Mengen *p*-Tosylazid die Diazoverbindungen II und XIII, die unter Basenkatalyse leicht Stickstoff abspalten und entsprechende Azine (III und XVI) liefern. II läßt sich mit Eisessig zum 9-Acetoxy-anthron-(10) verkochen, liefert aber mit Ameisensäure und Äthanol. Salzsäure die Derivate des 9,9'-Dihydro-bianthrons Va und b, während bei XIII in allen drei Fällen 9-substituierte Derivate des Thioxanthen-S-dioxids (XIV a–c) entstehen. Mit Triphenylphosphin bilden die Diazoverbindungen Phosphazine (VIII und XVII), die reversibel Salzsäure addieren und je nach Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Ketonen oder Hydrazone (IX, XIX oder X, XX) hydrolysiert werden können.

Wie kürzlich mitgeteilt²⁾, entstehen bei der Einwirkung von Arylsulfonylaziden auf β -Dicarbonylverbindungen in Gegenwart entsprechend starker Basen deren α -Diazo-Derivate und Arylsulfonylamide; diese Umsetzungen knüpften an die Beobachtung W. v. E. DOERING³⁾ an, der *p*-Tosylazid erstmals zur Synthese einer Diazoverbindung, und zwar des Diazocyclopentadiens aus dessen Lithiumverbindung verwendete. Andererseits lieferten Phenole, Naphthole und auch CH-acide Heterocyclen mit Aziden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen symmetrische Azo-bis-Verbindungen^{4,5)}; lediglich im Falle von α - bzw. β -Naphthol konnten geringe Mengen entsprechender Chinondiazide nachgewiesen werden⁴⁾.

Es interessierte nun, inwieweit diese Umsetzungen *wahlweise* zur Synthese von Diazo- oder Azoverbindungen verwendet werden können. Als Ausgangsverbindungen wurden Anthron (I) und Thioxanthen-S-dioxid (XII)⁶⁾ gewählt, auf die man unter verschiedenen Bedingungen *p*-Tosylazid einwirken ließ.

Da die Azo-bis-Verbindungen wahrscheinlich durch Kupplung der primär gebildeten Diazoverbindungen mit Carbanionen noch vorhandener Methylenkomponenten entstehen, sollte man die Bildung der Diazoverbindungen dadurch begünstigen

¹⁾ II. Mitteil.: M. REGITZ und G. HECK, Chem. Ber. **97**, 1482 [1964].

²⁾ M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem. 1964, im Druck.

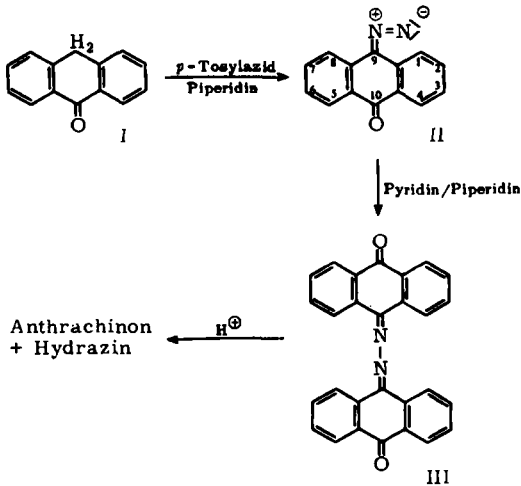
³⁾ W. v. E. DOERING und C. H. DE PUY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 [1953].

⁴⁾ J. M. TEDDER und B. WEBSTER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4417.

⁵⁾ AGFA AKT. GES., W. PELZ, Amer. Pat. 2950273 vom 23. 8. 1960, C. A. **55**, 2116 i [1961].

⁶⁾ Mittlerweile konnte auch die Umsetzung von β -Diketonen mit *p*-Tosylazid so gelenkt werden, daß ausschließlich α -Diazoverbindungen²⁾ bzw. α,α' -Azo- β -diketone entstehen (Diplomarb. D. STADLER, Univ. Saarbrücken 1964).

können, daß man z. B. die Lösung entsprechender Carbanionen zum Azid tropfen läßt oder die Base langsam zum Gemisch aus Azid und Methylenkomponente gibt; Voraussetzung ist allerdings, daß die Kupplungsgeschwindigkeit nicht größer ist als



die Bildungsgeschwindigkeit der Diazoverbindung. Tatsächlich entstand unter den zuletzt genannten Bedingungen aus Anthron, äquimolaren Mengen *p*-Tosylazid und Piperidin in Äthanol eine braune Substanz, die die für II erwarteten Eigenschaften zeigte: Ihr IR-Spektrum (KBr) zeigt eine Diazobande bei 2070 und eine Carbonylbande bei 1647/cm, die gegenüber der von I (1661/cm) wenig langwellig verschoben war. Insgesamt dürfte II (bzw. weitere mesomere Formeln mit Stickstoff-Doppelbindung) den Bindungszustand des 9-Diazo-anthrons-(10) am besten wiedergeben; hierfür spricht vor allem die langwellige Absorption der Diazogruppe⁷⁾.

Eine Verbindung, der die Struktur II zugeschrieben wurde, ist bereits aus Anthron und Methansulfazid in einem Gemisch aus Pyridin und Piperidin dargestellt worden⁵⁾. Beim Nacharbeiten (es kann auch *p*-Tosylazid anstelle von Methansulfazid verwendet werden) wurde ein orangebraunes Rohprodukt erhalten, das eine schwache Diazobande (2070/cm) zeigte und in II und Anthrachinon-azin (III) zerlegt werden konnte, wobei letzteres stark überwog. III entsteht auch bei der basenkatalysierten Zersetzung von II in Pyridin/Piperidin und liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Anthrachinon und Hydrazin. Versucht man II mit Anthron in basischem Medium zu kupplern⁸⁾, so erhält man anstelle der erwarteten Azoverbindung ebenfalls III, da das eingesetzte II, wie bereits erwähnt, zerfällt.

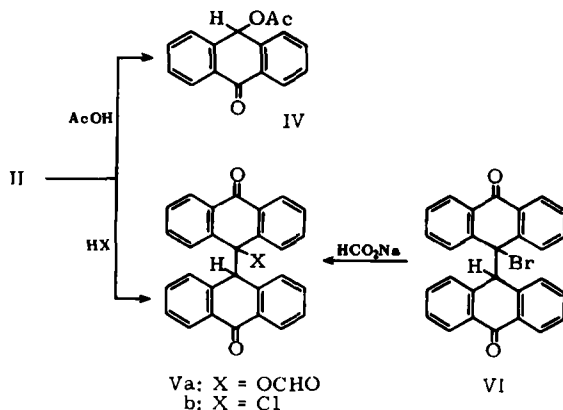
Als wir das wie oben dargestellte reine II in Eisessig erwärmten, wurde unter Stickstoffabspaltung in fast quantitativer Ausbeute das erwartete 9-Acetoxy-anthron-(10) (IV) erhalten. Daneben wurden noch Spuren von III isoliert, die aber wahrscheinlich

⁷⁾ E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. 617, 11 [1958] und 638, 1 [1960].

⁸⁾ Kupplungsreaktionen aliphatischer Diazoverbindungen siehe z. B. TH. SEVERIN, Angew. Chem. 70, 745 [1958] und Chem. Ber. 92, 1519 [1959]; B. EISTERT, D. GREIBER und J. CASPARI, Liebigs Ann. Chem. 659, 64 [1962] und l. c.¹⁾.

bereits als Verunreinigung im eingesetzten II enthalten waren. Die in l. c.⁵⁾ erwähnte „Disproportionierung“ von II beim Erwärmen in Eisessig unter Bildung von 9.9'-Azo-anthranol und 10.10'-Dihydroxy-9.10.9'.10'-tetrahydro-bianthryl-(9.9') findet also nicht statt. Möglicherweise wurde, da das in l. c.⁵⁾ beschriebene II überwiegend aus III bestand, das mit Eisessig nicht reagiert, dieses als 9.9'-Azoanthranol angesprochen⁹⁾.

Etwas anders als in Eisessig verläuft die Verkochung von II in Ameisensäure: Aus zwei Anthron-(10)-yliden-(9)-Resten und einem Molekül Ameisensäure entsteht das 9-Formyloxy-9.9'-dihydro-bianthron (Va), womit aber keine Aussage über den tatsächlichen Reaktionsablauf gemacht werden soll. Va zeigt neben der Keto-Carbonylbande bei 1675 noch eine kürzerwellige Ester-Carbonylbande bei 1733/cm (KBr).



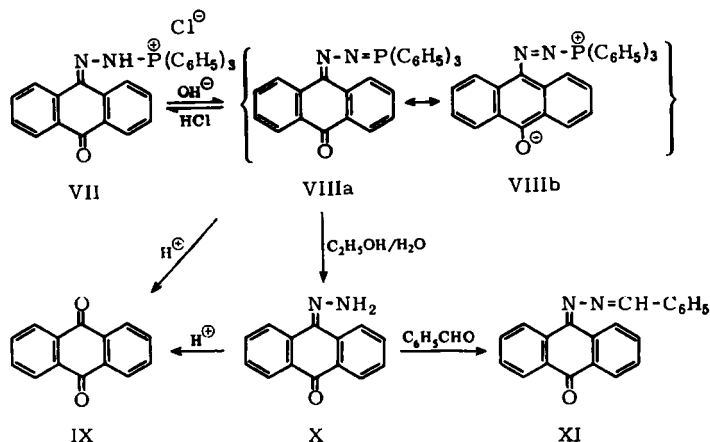
Die Konstitution von Va wurde dadurch bewiesen, daß durch Umsetzung von 9-Brom-9.9'-dihydro-bianthron (VI) mit Natriumformiat in Ameisensäure ein identisches Produkt erhalten wurde.

II ist einerseits ein vinyloges α -Diazoketon mit zusätzlicher Mesomeriestabilisierung durch die beiden ankondensierten Benzolkerne, andererseits ein *p*-Chinon-diazid, von dem man erwarten kann, daß es sich in Salzsäure unter Bildung eines entsprechenden Diazoniumsalzes löst. Es findet aber mit wäbr. Salzsäure keine Umsetzung statt, während mit Salzsäuregas gesätt. Äthanol bereits bei Raumtemperatur Stickstoff abgespalten wird. Man kann also annehmen, daß dies über die primäre Bildung eines Diazoniumsalzes erfolgt, das aber, da der mittlere Ring keine große Neigung zur Aromatisierung zeigt, alsbald zerfällt. Dabei bildet sich aber wiederum nicht das normale, vinyloge Chlorketon, sondern in Analogie zur Verkochung in Ameisensäure das 9-Chlor-9.9'-dihydro-bianthron (Vb).

Behandelt man eine äther. Suspension von II mit Triphenylphosphin, so findet selbst bei mehrstündigem Kochen keine Kupplung zum 9-Triphenylphosphazino-

⁹⁾ Die Bildung des 10.10'-Dihydroxy-9.10.9'.10'-tetrahydro-bianthryls-(9.9') aus dem in l. c.⁵⁾ beschriebenen „9-Diazo-anthron-(10)“ haben wir nicht nachgeprüft. Dieses müßte entweder durch Oxydation aus Anthron im basischen Medium entstanden oder mit dem aus II bei der Verkochung in Eisessig entstehenden IV verwechselt worden sein.

anthron-(10) (VIIIa) statt¹⁰⁻¹⁴. Dies stimmt mit der Ansicht von W. RIED und H. APPEL¹⁴) überein, daß die Kupplungsfähigkeit der Chinondiazide gegenüber Triphenylphosphin um so stärker abnimmt, je längerwellig die Diazogruppe im IR-Spektrum absorbiert, d. h. je weniger ihr Diazoniumcharakter in Erscheinung tritt¹⁵). Durch Anwendung stärker polarer Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Acetonitril kann in unserem Fall Phosphazinbildung (VIII) auch ohne Zusatz von Zinkchlorid erreicht werden.



VIII zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine gegenüber Anthron (1661/cm) nur wenig langwellig verschobene Carbonylbande bei 1650/cm; zwitterionische Grenzformeln wie VIIIb dürften nur wenig Gewicht haben. Äthanol/Salzsäure wandelt VIII sofort in ein blaßgelbes Salz um, das bereits in Wasser oder auch beim Behandeln der äthanol. Lösung mit Kaliumacetat wieder zum orangeroten VIII solvolysiert wird. Auch beim Trocknen über Kaliumhydroxid i. Vak. tritt unter partieller Abspaltung von Salzsäure wieder die orangerote Farbe des Phosphazins auf. Derartige reversible Säureadditionen an Phosphazine sind bereits mehrfach beobachtet worden^{16,17,14}). Die Analysen gestatten keine eindeutige Aussage, ob es sich um ein 1 : 1- (VII) oder 1 : 2-HCl-Additionsprodukt handelt, da die gefundenen Kohlenstoff- und Chlorwerte zwischen beiden Extremen liegen; auch mag ein Teil des Chlorwasserstoffs bereits

¹⁰⁻¹⁴) Zur Bildung von Triphenylphosphazinen aus Diazoverbindungen und Triphenylphosphin siehe u. a.

¹⁰) H. STAUDINGER u. Mitarbb., *Helv. chim. Acta*, **2**, 619 [1919] und **5**, 75 [1922].

¹¹) W. T. K. BRAUNHOLTZ, *J. chem. Soc. [London]* **121**, 300 [1922].

¹²) G. WITTIG und G. HAAG, *Chem. Ber.* **88**, 1654 [1955].

¹³) H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, *Chem. Ber.* **92**, 1345 [1959].

¹⁴) W. RIED und H. APPEL, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 82 [1961].

¹⁵) So bildet z. B. Phenanthrenchinon-(9.10)-diazid mit Triphenylphosphin nur in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid in Dioxan ein ZnCl_2 -haltiges Phosphazin¹⁴); Diazobande des Diazids bei 2100, die des isomeren II bei 2070/cm.

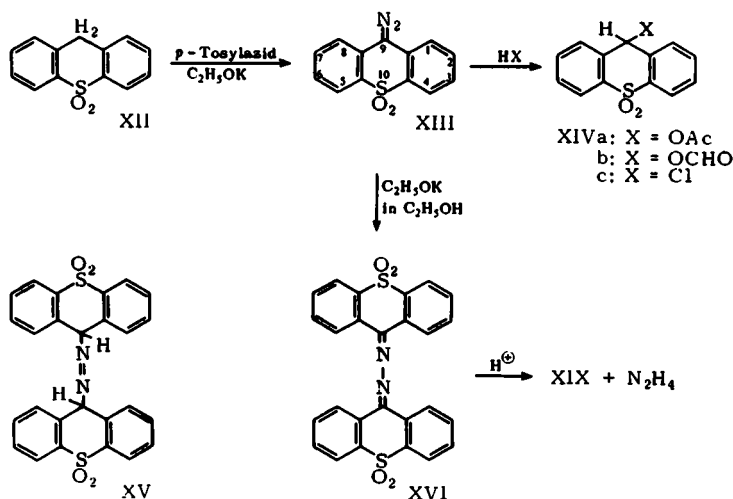
¹⁶) H. STAUDINGER und J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 619 [1919], beobachtete die Addition von 2 Äquiv. Salzsäure an die Phosphazine von 9-Diazo-fluoren und Diphenyldiazomethan.

¹⁷) L. HORNER und E. LINGNAU, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 135 [1955], deuten die in l. c.¹⁶) beschriebene HCl-Addition.

beim Trocknen abgegeben werden. Im IR-Spektrum zeigt das Salz eine intensive Carbonylbande bei 1672/cm; die Protonierung erfolgt also nicht am Sauerstoff unter Aromatisierung des mittleren Ringes. Dies ist wesentlich für die protonenkatalysierte Solvolyse des Phosphazins VIII¹³⁾. Während man für die Solvolyse der *o*-Chinon-triphenylphosphazine primär *O*-Protonierung unter Ausbildung eines „Phenol-azo-phosphoniumsalzes“ annimmt¹⁴⁾, ist für das *p*-Chinon-triphenylphosphazin VIII eine Protonierung des dem Phosphor benachbarten Stickstoffatoms zu VII wahrscheinlicher, was gleichfalls den nucleophilen Angriff des Solvens am Phosphor erleichtert und der geringen Aromatisierungstendenz des mittleren Ringes Rechnung trägt*).

Unter schonender Hydrolyse (Äthanol/Wasser unter Zusatz katalytischer Mengen Eisessigs) läßt sich VIII zu Anthrachinon-monohydrason (X) und Triphenylphosphin-oxid spalten. Beim Kochen mit wäßr. äthanol. Salzsäure wird X zu Anthrachinon verseift. Dieses entsteht auch unter den gleichen Reaktionsbedingungen direkt aus VIII ohne Isolierung des Zwischenprodukts X. Letzteres läßt sich mit Benzaldehyd zu dem unsymmetrischen Azin XI kondensieren.

Ersetzt man im Anthon die Carbonylgruppe durch die gleichfalls acidifizierende Sulfonylgruppe, so gelangt man zum Thioxanthen-*S*-dioxid (XII), dessen Reaktivität im Vergleich zu I untersucht wurde.



Unter vergleichbaren Bedingungen – Äthanol, Piperidin – reagiert XII selbst bei längerer Einwirkung nicht mit *p*-Tosylazid, da der protonlockernde Effekt der Sulfonylgruppe geringer ist als der der Carbonylgruppe¹⁸⁾. Erst mit Kaliumäthylat bildet XII ein Carbanion, das dann mit äquimolarer Menge *p*-Tosylazid in guter Ausbeute

*) Zusatz b. d. Korr. (22. 7. 64): Zur Frage der HCl-Addition an Phosphazine siehe auch H. J. BESTMANN und L. GÖTLICH, Liebigs Ann. Chem. 655, 5 [1962].

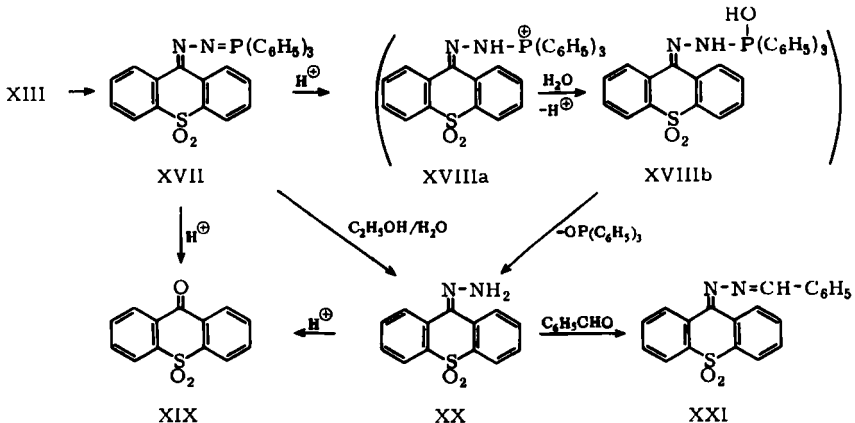
18) Vgl. hierzu die Reaktivitätsreihe aktiver Methylenverbindungen von S. HÜNIG und O. BOES, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 [1953].

das 9-Diazo-thioxanthen-*S*-dioxid (XIII), ein vinyloges α -Diazosulfon¹⁹⁾ liefert. Seine Diazobande ist gegenüber II nur leicht kurzweilig verschoben (KBr, 2075/cm)*).

Tropft man die Tosylazidlösung sehr langsam zur Carbanionlösung von XII, so bildet sich aus dem intermediär blaugrünen Reaktionsgemisch unter Abspaltung einer äquivalenten Menge Stickstoff das gelbe Thioxanthon-*S*-dioxid-azin (XVI), das man ebenfalls bei der Behandlung von XIII mit Kaliumäthylat erhält. XVI kann mit wäßr. Schwefelsäure zu Thioxanthon-*S*-dioxid (XIX) und Hydrazin (als Benzalazin nachgewiesen) hydrolysiert werden. Kupplungsversuche von XIII mit XII lieferten nicht das erwartete 9,9'-Azo-thioxanthen-*S*-dioxid (XV), sondern eine der eingesetzten Menge Diazoverbindung entsprechende Ausbeute an XVI.

Die Verkochung von XIII in Eisessig und Ameisensäure führt unter Stickstoffabspaltung erwartungsgemäß zum 9-Acetoxy- (bzw. Formyloxy)-thioxanthen-*S*-dioxid (XIVa bzw. b), die im IR-Spektrum Carbonylbanden bei 1757 bzw. 1739/cm (KBr) zeigen. In gleicher Weise erfolgt die Umsetzung mit Äthanol. Salzsäure zum 9-Chlorthioxanthen-*S*-dioxid (XIVc); hier ist keine HCl-Addition an XIII unter Bildung eines stabilen Diazoniumsalzes denkbar, da der die Sulfonylgruppe tragende Ring nicht aromatisieren kann.

Beim kurzen Erwärmen in Acetonitril addiert XIII Triphenylphosphin unter Bildung des gelben Phosphazins XVII, das dem carbonylanalogen VIII ähnliche Eigenschaften zeigt. Äthanol. Salzsäure wird sofort addiert und auf Zusatz von Basen unter Rückbildung von XVII wieder abgespalten. In schwach basischen Lösungsmitteln wie Dioxan oder Tetrahydrofuran löst sich das Hydrochlorid mit gelber Farbe, da offensichtlich bereits ein Teil der Salzsäure vom Lösungsmittel im Gleichgewicht gebunden wird; beim Abkühlen kristallisiert dann wieder unter Farbaufhellung das



*1) *Zusatz b. d. Korr.* (22. 7. 64): Unabhängig von uns wurde XIII auch von F. KLAGES und K. BOTT, Chem. Ber. 97, 735 [1964], aus der Lithiumverbindung von XII und Tosylazid in Tetrahydrofuran/Äther hergestellt.

¹⁹⁾ Ein gewöhnliches α -Diazosulfon wurde erstmals hergestellt von J. STRATING und A. M. VAN LEUSEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 966 [1962].

farblose Phosphoniumsalz aus. Für dessen stöchiometrische Zusammensetzung gilt sinngemäß das bereits für das entsprechende carbonylanaloge Salz Gesagte.

Die Hydrolyse von XVII kann auch hier je nach Reaktionsbedingungen partiell bis zum 9-Hydrazono-thioxanthen-S-dioxid (XX) (80-proz. Äthanol, katalyt. Mengen Eisessig) oder vollständig bis zum Thioxanthon-S-dioxid (XIX), (wäßr., äthanol. Salzsäure), das auch unter den gleichen Bedingungen aus XX entsteht, durchgeführt werden. Für die Hydrolyse von XVII dürfte außer dem durch die Formeln XVIII a und b gezeigten Mechanismus keine weiteren Möglichkeiten in Betracht kommen, da die Sulfonylgruppe nicht protonierbar ist. Beim Kochen mit Benzaldehyd in Äthanol bildet XX das gemischte, orangerote Azin XXI.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit aus Sachbeihilfen des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät durch Herrn Dipl.-Chem. H. G. HAHN und Frau S. KRÄMER aufgenommen; die Mikroanalysen wurden in der Analyt. Abteilung des Instituts durch Herrn Dr. W. WALISCH und Herrn Dipl.-Chem. W. MARKS ausgeführt.

Fräulein U. GLIN danke ich für eifrige und gewissenhafte Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-Diazo-anthron-(10) (II): 20.0 g fein gepulvertes *Anthron* (I)²⁰ werden in 300 ccm Äthanol suspendiert, mit 21.0 g *p-Tosylazid*²¹ versetzt und im Wasserbad (25°) magnetisch gerührt. Innerhalb von 30 Min. werden 10.0 g Piperidin so zugetropft, daß sich die Temperatur des Reaktionsgemisches um 25° bewegt. Nach weiteren 6–8 Stdn. Rühren wird das braune II abgesaugt. Ausb. 21.4 g (94% d. Th.). Aus n-Butanol oder Dioxan braune Nadeln; oberhalb von 150° Grauschwarzfärbung, oberhalb von 280° Zers. unter Schwarzfärbung, aber bis 350° kein Schmelzen. Rohes II ist zuweilen mit wenig Anthrachinon-azin (III) verunreinigt, das aber beim Umkristallisieren ungelöst zurückbleibt.

$C_{14}H_8N_2O$ (220.2) Ber. C 76.4 H 3.67 N 12.7 Gef. C 76.2 H 3.64 N 12.7

Anthrachinon-azin (III)

a) Aus *9-Diazo-anthron-(10)* und *Pyridin*/*Piperidin*: 3.0 g II werden unter magnetischem Rühren mit einem Gemisch aus je 20 ccm Pyridin und Piperidin versetzt. Innerhalb von 10 Min. entweichen unter leichtem Erwärmen 140–150 ccm Stickstoff, die über einer pneumatischen Wanne gemessen wurden. Das während der Reaktion abgeschiedene orangerote III wird abgesaugt und mit Eisessig ausgekocht. Ausb. 2.3 g (82% d. Th.), bis 360° keine Zers.

$C_{28}H_{16}N_2O_2$ (412.4) Ber. C 81.5 H 3.91 N 6.8 Gef. C 81.2 H 4.11 N 6.9

Die Hydrolyse von III zu *Anthrachinon* und *Hydrazin* erfolgt vollkommen analog der von XVI (s. S. 2752).

b) Aus *Anthron* und *p-Tosylazid*: Zu der Lösung von 9.7 g *Anthron*²⁰ in 75 ccm Pyridin und 2 g Piperidin werden 9.8 g *p-Tosylazid*²¹ unter Rühren im Wasserbad so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur 25–30° beträgt (10–15 Min.). Bereits während der *p-Tosyl-*

²⁰ K. H. MEYER in Org. Synthesis, Coll. Vol. 1, S. 60, John Wiley and Sons, New York 1948.

²¹ TH. CURTIUS und G. KRAEMER, J. prakt. Chem. 125, 303 [1930], vgl. auch l. c.³, S. 5956.

azid-Zugabe scheidet sich ein orangebraunes Produkt ab, das 2 Stdn. später abgesaugt wird. Nach Auskochen mit 150 ccm n-Butanol werden 8.3 g (81% d. Th.) *III* erhalten.

c) *Aus Anthron und Methansulfazid* (Nacharbeit der in l. c.⁵⁾ beschriebenen Umsetzung): Zu der Lösung von 9.7 g *Anthron*²⁰⁾ in einem Gemisch aus 75 ccm Pyridin und 2 ccm Piperidin gibt man innerhalb von 2 Min. 6 ccm *Methansulfazid*²²⁾, wobei sich ein orangebrauner Niederschlag abscheidet; da sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt, wird unter fließendem Wasser gekühlt. Nach 1½ Stdn. Rühren wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Das Rohprodukt (7.5 g) liefert nach Auskochen mit 100 ccm n-Butanol 6.8 g (66% d. Th.) *III*; aus der Butanolphase erhält man beim Einengen noch 0.4 g *II*. Die ursprüngliche Pyridin/Äthanol-Phase wird mit 150 ccm Wasser versetzt und das dabei ausfallende beigefarbene *II* abgesaugt (2.6 g), Gesamtausb. 3.0 g, 27% d. Th. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des zuvor beschriebenen *II* überein.

9-Acetoxy-anthron-(10) (IV): 5.0 g *II* werden in 100 ccm *Eisessig* gerade zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung bereits vor Erreichen der Siedetemperatur einsetzt; nach 15 Min. haben sich insgesamt 510 ccm (100% d. Th.) *Stickstoff* entwickelt, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen wurden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird von einer geringen Trübung abfiltriert (wahrscheinlich als Verunreinigung in *II* vorhandenes *III*) und der *Eisessig* i. Vak. bis auf etwa 30 ccm abgezogen. Bei langsamer Zugabe von 25 ccm Wasser bildet sich ein hellgelber Kristallbrei, der nach einiger Zeit bei Raumtemperatur abgesaugt wird. Ausb. 4.8 g (84% d. Th.). Aus Äthanol oder *Eisessig*, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Wasser, nur leicht gelbstichige Nadelchen vom Schmp. 108° (Lit.²³⁾: 108–109°).

9-Formyloxy-9.9'-dihydro-bianthron (Va)

a) *Aus 9-Diazo-anthron-(10) und Ameisensäure*: 100 ccm *Ameisensäure* werden auf 80° erwärmt und unter magnetischem Rühren 5.0 g *II* auf einmal zugegeben, worauf eine stürmische Stickstoffentwicklung einsetzt; innerhalb von 15–20 Sek. entweichen etwa 500 ccm, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen wurden. Nach einigen Min. wird heiß filtriert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur nach und nach mit 100 ccm Wasser versetzt; der sich abscheidende gelbe Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. (60°/15 Torr) getrocknet. Ausb. 4.3 g (88% d. Th.) vom Schmp. 206° (Zers.). Aus *Eisessig*, zunächst unter Zusatz von Tierkohle, leicht gelbe, glänzende Kristalle vom Schmp. 216–218° (Zers.).

C₂₉H₁₈O₄ (430.4) Ber. C 80.9 H 4.22 Gef. C 81.0 H 4.24

b) *Aus 9-Brom-9.9'-dihydro-bianthron (VI) und Natriumformiat*: 2.1 g *VI*²⁴⁾ werden mit 0.4 g wasserfreiem *Natriumformiat* und 20 ccm *Ameisensäure* 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Das zunächst braune, dann intensiv grüne Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur (Anreiben) filtriert. Der schmutzig-gelbgrüne Rückstand (etwa 0.3 g) liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *o*-Xylol blaßgelbe Kristallnadeln vom Schmp. 283°, die mit authent. *Anthrachinon* identisch sind (Misch-Schmp. 284°, Zers.). Das Filtrat wird unter häufigem Schütteln langsam mit 25 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Ausb. 1.1 g (57% d. Th.) vom Schmp. 206–208°. Aus *Eisessig* hellgelbe Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt 217°.

²²⁾ L. HORNER und A. CHRISTMANN, Chem. Ber. 96, 393 [1963].

²³⁾ K. H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. 379, 66 bzw. 76 [1911].

²⁴⁾ *Aus 9-Brom-anthron-(10)* (F. GOLDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2436 [1887] und E. B. BARNETT, J. W. COOK und M. A. MATTHEWS, J. chem. Soc. [London] 123, 2006 [1923]) und Ammoniak in Benzol (K. H. MEYER und A. SANDER, Liebigs Ann. Chem. 396 133 [1913]).

9-Chlor-9,9'-dihydro-bianthron (Vb): 3.0 g *II* werden mit 30 ccm gesätt. äthanol. Salzsäure übergossen; nach kurzer Zeit setzt unter Erwärmung Stickstoffentwicklung ein, die nach höchstens 5 Min. beendet ist. Es werden noch 50 ccm Wasser zugesetzt und das beigefarbene Produkt wird abgesaugt. Ausb. 2.9 g (100% d. Th.). Umkristallisieren aus Dioxan, zunächst unter Zusatz von Tierkohle, mit etwas Wasser liefert gelbrote Kristalle vom Schmp. 225° (Zers.) (Lit.²⁵⁾: 235°).

$C_{28}H_{17}ClO_2$ (420.9) Ber. C 79.9 H 4.08 Cl 8.4 Gef. C 80.1 H 4.15 Cl 8.5

9-Triphenylphosphazino-anthron-(10) (VIII): 5.0 g *II* werden mit 9.0 g *Triphenylphosphin*²⁶⁾ in 100 ccm Acetonitril 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich orangerote, derbe Kristalle aus der roten Lösung ab. Man beläßt einige Stdn. bei Raumtemperatur, dann noch kurz im Kühlschrank und saugt ab. Ausb. 9.5 g (87% d. Th.) *VIII* vom Schmp. 169°. Aus Acetonitril orangerote, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 170–171°.

$C_{32}H_{23}N_2OP$ (482.5) Ber. C 79.7 H 4.81 N 5.8 P 6.4
Gef. C 79.7 H 4.61 N 5.4 P 6.4

VIII erhält man quantitativ aus dessen Hydrochlorid zurück, wenn man es mit wäbr. Natriumacetat-Lösung gut verreibt (Schmp. und Misch-Schmp. 170–172°).

HCl-Additionsprodukt von VIII: 2.0 g gut gepulvertes *VIII* werden mit 10 ccm gesätt. äthanol. Salzsäure übergossen und 40 Min. bei Raumtemperatur magnetisch gerührt; das Phosphazin hat sich dann fast quantitativ in das hellgelbe *Phosphoniumsalz* umgewandelt. Nach kurzem Erwärmen und Abkühlen werden noch 20 ccm Äther zugesetzt, dann wird abgesaugt. Ausb. 1.7 g; Umkristallisieren durch Lösen in der gerade notwendigen Menge Äthanol ohne Erwärmen, Zusatz einiger Tropfen äthanol. Salzsäure und Äther. Da das Salz stark zur Übersättigung neigt, ist Anreiben ratsam. Gelbe Kriställchen vom Schmp. 160° (Gasentwicklung).

$C_{32}H_{23}N_2OP \cdot HCl$ (518.9)²⁷⁾ Ber. C 74.0 H 4.66 Cl 6.83 N 5.4 P 6.0

$C_{32}H_{23}N_2OP \cdot 2 HCl$ (555.4) Ber. C 69.2 H 4.54 Cl 12.77 N 5.0 P 5.6

Gef. C 70.9 H 4.68 Cl 7.91 N 5.2 P 5.8

9-Hydrazono-anthron-(10) (X): 3.0 g *VIII* werden mit 40 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser in Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig 4½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei alles mit hellroter Farbe in Lösung geht. Aus der Lösung kristallisieren beim Abkühlen auf Raumtemperatur gelborange Nadeln aus, die nach einigem Stehenlassen im Kühlschrank abgesaugt werden. Ausb. 1.3 g (94% d. Th.). Aus n-Butanol gelbe Nadelchen vom Schmp. 177–178° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2O$ (222.2) Ber. C 75.6 H 4.54 N 12.6 Gef. C 75.3 H 4.48 N 12.9

Das ursprüngliche, wäbr., äthanol. Filtrat wird mit Wasser verdünnt, bis eine milchige Trübung auftritt. Über Nacht haben sich Kristalle abgeschieden, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser einen Schmp. von 155° zeigen. Misch-Schmp. mit authent. *Triphenylphosphinoxid*²⁸⁾ 155–156°.

9-Benzylidenhydrazono-anthron-(10) (XI): 1.0 g *X* werden mit 0.5 g *Benzaldehyd* und 3 Tropfen Piperidin in 20 ccm Äthanol 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der roten Lösung

²⁵⁾ CH. DUFRASE und M. GERARD, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **202**, 1859 [1936] bzw. Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 2052 [1937].

²⁶⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 12/1, S. 34 und 43, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

²⁷⁾ Auf Grund der Elementaranalyse kann nicht zwischen einem Mono- bzw. Di-HCl-Additionsprodukt entschieden werden; die H-, N- und P-Werte liegen zu nahe beisammen, die C- und Cl-Werte zwischen beiden möglichen Addukten.

²⁸⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 306 [1885].

scheiden sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur orangerote Nadeln vom Schmp. 137° ab. Ausb. 1.1 g (78% d. Th.). Aus Äthanol Schmp. 139–140°.

$C_{21}H_{14}N_2O$ (310.3) Ber. C 81.3 H 4.55 N 9.0 Gef. C 81.0 H 4.47 N 9.0

Anthrachinon aus 9-Triphenylphosphazino-anthron-(10): 3.0 g VIII werden mit 25 ccm Wasser, 25 ccm Äthanol und 5 ccm konz., wäbr. Salzsäure 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Erwärmen erhält man zunächst eine orangerote Lösung, aus der sich alsbald ein hellbrauner Niederschlag abscheidet; nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt. Ausb. 1.2 g (93% d. Th.) rohes Anthrachinon vom Schmp. 276°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig (Tierkohle) Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Probe 286°.

Das ursprüngliche, wäbr., äthanol. Filtrat wird mit Wasser versetzt, bis eine milchige Trübung auftritt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen, wobei sich blaßgelbe Kristalle abscheiden. Ausb. 1.4 g (81% d. Th.) nach Trocknen bei 110°. Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln von Triphenylphosphinoxid, die bei 110° getrocknet einen Schmp. von 156° zeigen und mit einer authent. Probe²⁸⁾ keine Schmp.-Depression ergeben.

Anthrachinon aus 9-Hydrazono-anthron-(10): 0.5 g X werden mit 5 ccm Wasser, 5 ccm Äthanol und 1 ccm konz. Salzsäure 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt. Ausb. 0.4 g (85% d. Th.) Anthrachinon, aus Eisessig Schmp. 286°. Misch-Schmp. mit authent. Probe 286°.

Thioxanthen-S-dioxid (XII): Thiosalicylsäure²⁹⁾ liefert bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Luft Thioxanthon³⁰⁾, das am besten mit Natrium in Äthanol zum Thioxanthen³¹⁾ reduziert wird. Die anschließende Oxydation mit Wasserstoffperoxid in siedendem Eisessig liefert aber nur mäßige Ausbeuten³²⁾. Bewährt hat sich dagegen die folgende Oxydation in Ameisensäure.

Zur Suspension von 10.0 g Thioxanthen/150 ccm Ameisensäure gibt man unter magnetischem Rühren innerhalb von etwa 1 Stde. 25 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid portionsweise so, daß die Temperatur nicht über 40° steigt (gegebenenfalls Kühlen). Noch während der Oxydation beginnt XII auszukristallisieren, nachdem sich das Ausgangsmaterial vollständig gelöst hat. Nach weiteren 2 Stdn. werden noch 70 ccm Wasser zugetropft, dann wird abgesaugt. Ausb. 8.0–9.0 g (69–78% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 169–170° (Lit.³¹⁾: 170°), die ohne weitere Reinigung verarbeitet wurden.

9-Diazo-thioxanthen-S-dioxid (XIII): 2.3 g XII werden in der aus 0.4 g Kalium und 50 ccm Äthanol bereiteten Kaliumäthylat-Lösung suspendiert, wobei ein Teil in Lösung geht. Man gibt dann auf einmal 2.2 g *p*-Tosylazid²¹⁾ unter Rühren hinzu; hierbei steigt die Temperatur auf 25–30° unter fast vollständiger Lösung des Ausgangsmaterials. Nach einigen Min. beginnt sich das leicht braune XIII abzuscheiden (andernfalls wird mit einem Spatel angerieben). Nach einigen Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt. Ausb. 2.5 g (98% d. Th.). Aus *n*-Butanol rötlich braune Kristalle vom Zers.-P. 158–160° (kein Schmelzen).

$C_{13}H_8N_2O_2S$ (256.3) Ber. C 60.9 H 3.15 N 10.9 S 12.5

Gef. C 61.2 H 3.03 N 10.6 S 12.5

Falls sich neben XIII auch etwas XVI gebildet hat, bleibt dieses beim Reinigen aus *n*-Butanol als gelbes Kristallpulver ungelöst zurück.

²⁹⁾ C. F. H. ALLEN und D. D. MAC KAY in Org. Synthesis, Coll. Vol. 2, S. 580, John Wiley and Sons, New York 1950.

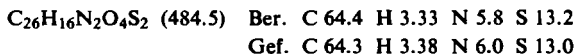
³⁰⁾ G. DAVIS und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 97, 1290 [1910], M. GOMBERG und C. BRITTON, J. Amer. chem. Soc. 43, 1945 [1921].

³¹⁾ R. H. HEACOCK, R. L. WAIN und F. WIGHTMAN, Ann. Appl. Biol. 46, 352 [1958], C. A. 53, 6175^b [1959].

³²⁾ T. P. HILDITCH und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1911, 154.

Thioxanthon-S-dioxid-azin (XVI)

a) Aus *Thioxanthen-S-dioxid* und *p-Tosylazid*: 2.3 g *XII* werden in der Lösung von 0.4 g *Kalium* in 50 ccm *Äthanol* suspendiert und innerhalb von 30 Min. tropfenweise unter magnetischem Rühren mit 2.2 g *p-Tosylazid* versetzt. Das Reaktionsgemisch nimmt intermediär schmutzig-grüne Farbe an, die jedoch in Gelb umschlägt. Während der Reaktion werden 85 ccm (76% d. Th.) Stickstoff über einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Absaugen liefert 2.0 g (83% d. Th.) rohes *XVI*; Auskochen mit *n-Butanol* liefert leicht orangerotes Kristallpulver vom Schmp. 324° (Zers.).



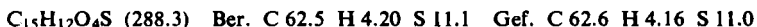
b) Aus *9-Diazo-thioxanthen-S-dioxid* und *Kaliumäthylat*: 2.6 g *XIII* werden mit 50 ccm *Äthanol*, in dem zuvor 0.04 g *Kalium* gelöst waren, 8–10 Min. unter Rückfluß gekocht und das gelborange *XVI* nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt. Rohausb. 2.3 g (96% d. Th.), Schmp. 305–308° (Zers.). Nach Auskochen mit *n-Butanol* keine Schmp.-Depression mit dem nach a) dargestellten Produkt.

Hydrolyse von XVI: 2.5 g *XVI* werden mit einem Gemisch aus 40 ccm konz. *Schwefelsäure* und 15 ccm Wasser kurz erwärmt, bis die gelborangerote Farbe der Suspension unter Abscheidung farbloser Kristallnadelchen verschwindet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Eingießen in 150 ccm Wasser wird abgesaugt. Ausb. 2.4 g (95% d. Th.) rohes *XIX* vom Schmp. 182°. Aus *n-Butanol* farblose Kristalle vom Schmp. 186–188° (Lit.³³): 185°) Misch-Schmp. mit authent. Probe 185–186°.

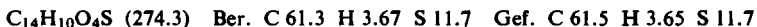
Die *Hydrolyse von III* (2.5 g) liefert unter denselben Reaktionsbedingungen 2.45 g (97% d. Th.) *Anthrachinon* (IX) vom Schmp. und Misch-Schmp. 284°.

In den sauren wäßr. Filtraten von *XIX* bzw. IX wird folgendermaßen *Hydrazin* nachgewiesen: Es wird solange festes Natriumcarbonat zugesetzt, bis der pH-Wert der Lösung etwa 7–8 beträgt. Nach Zugabe von 1.5 g *Benzaldehyd* wird 1 Stde. geschüttelt und nach Stehenlassen über Nacht werden die abgeschiedenen Salze mit Wasser gelöst. Rohes *Benzalazin* bleibt zurück. Aus *Äthanol*/Wasser leicht gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 94°.

9-Acetoxy-thioxanthen-S-dioxid (XIVa): 0.8 g *XIII* werden in 15 ccm *Eisessig* erwärmt; bereits vor Siedebeginn setzt langsame Stickstoffentwicklung ein. Nach 2 Min. Kochen unter Rückfluß und Abkühlen auf Raumtemperatur wird der *Eisessig* i. Vak. entfernt. Beim Anreiben kristallisiert das zurückgebliebene Öl vollständig und liefert aus *Äthanol* 0.7 g (78% d. Th.) *XIVa*; weiteres Reinigen aus *Äthanol* liefert blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 157 bis 158° (Lit.³⁴): 155–157° bzw. 155–156°).



9-Formyloxy-thioxanthen-S-dioxid (XIVb): 0.5 g *XIII* werden in 10 ccm *Ameisensäure* 5 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei Stickstoff entweicht; nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit einem Spatel angerieben, wobei er vollkommen kristallisiert. Aus *Äthanol* erhält man 0.35 g (65% d. Th.) leicht beigefarbene Blättchen. Weiteres Reinigen aus *Äthanol* liefert gelbliche Blättchen vom Schmp. 158–160°.



³³) C. GRAEBE und O. SCHULTESS, Liebigs Ann. Chem. 263, 11 [1891]; A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] 73, 408 [1898].

³⁴) H. HEYMANN, J. Amer. chem. Soc. 71, 260 [1949] bzw. E. A. FEHNEL, J. Amer. chem. Soc. 71, 1063 [1949].

9-Chlor-thioxanthen-S-dioxid (XIVc): 0.8 g fein gepulvertes XIII werden mit 10 ccm gesätt. Äthanol. Salzsäure 1 Stde. bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Dann wird das beigefarbene XIVc abgesaugt und über Kaliumhydroxid i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.75 g (91% d. Th.) vom Schmp. 243–246°. Aus Benzol bernsteinfarbene Kristalle vom Schmp. 250° (Lit.³⁴): 253–258°).

$C_{13}H_9ClO_2S$ (264.7) Ber. C 59.0 H 3.43 Cl 13.4 Gef. C 58.8 H 3.44 Cl 13.6

9-Triphenylphosphazino-thioxanthen-S-dioxid (XVII): 2.5 g XIII werden mit 2.6 g Triphenylphosphin²⁶ in 40 ccm Acetonitril 10 Min. unter Rückfluß erhitzt; bereits während des Erhitzens scheidet sich das in Acetonitril schwerlösliche Phosphazin aus, das nach einigen Stdn. bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wird. Ausb. 4.2 g (83% d. Th.) gelbe bis leicht orangerote Kristalle vom Schmp. 204–206°, aus viel Acetonitril Schmp. 208–209°.

$C_{31}H_{23}N_2O_2PS$ (518.6) Ber. C 71.8 H 4.47 N 5.4 P 6.0 S 6.2
Gef. C 71.8 H 4.37 N 5.8 P 6.5 S 6.4

XVII erhält man aus dessen Hydrochlorid zurück, wenn man das Salz mit wäbr. Natriumacetat-Lösung gut verreibt. (Schmp. und Misch-Schmp. 207–209°).

HCl-Additionsprodukt von XVII: 1.3 g XVII werden mit 10 ccm gesätt., Äthanol. Salzsäure übergossen, wobei sich dieses teils löst, teils verharzt. Mit einem Glasstab wird nun solange verrieben, bis sich der harzige Bodensatz gelöst hat. Gegen Ende der Umsetzung beginnt sich bereits das farblose Phosphoniumsalz abzuscheiden, dessen Menge durch Zusatz von 35 ccm Äther noch vermehrt wird. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur wird der farblose Kristallbrei abgesaugt und i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.4 g Rohprodukt vom Schmp. 140°. Aus Acetonitril unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure farblose Kriställchen vom Schmp. 146° (Gasentwicklung).

$C_{31}H_{23}N_2O_2PS \cdot HCl$ (555.0)²⁷ Ber. C 67.1 H 4.36 Cl 6.39 N 5.1 S 5.8 P 5.6

$C_{31}H_{23}N_2O_2PS \cdot 2 HCl$ (591.5) Ber. C 62.9 H 4.26 Cl 12.0 N 4.7 S 5.4 P 5.2
Gef. C 63.9 H 4.40 Cl 17.71 N 5.2 S 5.9 P 5.6

9-Hydrazono-thioxanthen-S-dioxid (XX): 1.0 g XVII werden mit 25 ccm 80-proz., wäbr. Äthanol und zwei Tropfen Eisessig $2\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Phosphazin in Lösung geht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich Kristalle ab, die nach Entfernen eines Teiles des Lösungsmittels i. Vak. und einiger Zeit im Kühlschrank abgesaugt werden. Ausb. 0.4 g (81% d. Th.). Aus n-Butanol zunächst unter Tierkohlezusatz leicht beigefarbene Kristalle vom Schmp. 219–222° (Zers.).

$C_{13}H_{10}N_2O_2S$ (258.3) Ber. C 60.5 H 3.90 N 10.9 Gef. C 60.3 H 3.93 N 11.0

Aus der ursprünglichen wäbr., Äthanol. Mutterlauge wird, wie bei X beschrieben, Triphenylphosphinoxid vom Schmp. und Misch-Schmp. 157° erhalten.

Thioxanthen-S-dioxid (XIX)

a) Aus XVII: 3.0 g XVII werden mit 50 ccm 50-proz. Äthanol und 5 ccm konz. Salzsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei das Phosphazin unter Farbaufhellung in Lösung geht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur tritt Kristallisation ein, die durch teilweises Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. noch verstärkt wird. Ausb. 1.0 g (71% d. Th.) gelbliches Rohprodukt. Aus Äthanol hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 185–187° (Lit.³³): 185°; Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 185–186°.

Aus der wäbr., Äthanol. Mutterlauge wird, wie beim Anthrachinon beschrieben, noch Triphenylphosphinoxid vom Schmp. und Misch-Schmp. 156–157° erhalten.

b) *Aus XX*: 0.8 g *XX* werden mit 20 ccm 50-proz. Äthanol und 3 ccm konz. *Salzsäure* 40 Min. unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen auf Raumtemperatur die abgeschiedenen, leicht gelben Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.6 g (82% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 179°. Aus Äthanol hellgelbe Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 187° (authent. Probe³³).

9-Benzylidenhydrazono-thioxanthen-S-dioxid (XXI): 0.5 g *XX* werden mit 0.25 g *Benzaldehyd* und 2 Tropfen Piperidin in 10 ccm Äthanol 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Gegen Ende der Reaktion setzt Kristallabscheidung ein; nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt. Ausb. 0.5 g (75% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 179–180°. Aus n-Butanol orangerote Kristalle vom Schmp. 187–190°.

$C_{20}H_{14}N_2O_2S$ (346.4) Ber. C 69.3 H 4.08 N 8.1 Gef. C 69.5 H 4.17 N 7.8
