

Rudolf Gompper, Hans-Ulrich Wagner¹⁾ und Eberhard Kutter

Ketenderivate, XIII ²⁾

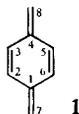
Stabile *p*-Chinodimethane, I: Synthesen und Eigenschaften

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Arylmalodinitrile und verwandte Verbindungen reagieren mit 1,3-Dithiolanium-, 1,3-Dithiolium-, Trithionium-, Tropylium- und Cyclopropenylumsalzen zu farbigen „push-pull“-stabilisierten *p*-Chinodimethanen. Vertreter dieser Verbindungsklasse erhält man auch durch Kondensation der genannten Benzylverbindungen mit γ -Pyronen, Diphenylcyclopropenon und Dichlor-diphenyl-methan. — Der Einfluß der Anellierung auf die Bindungsverhältnisse der Chinodimethane wird anhand der IR-Spektren und mit Hilfe von HMO-Rechnungen diskutiert.

In Fortführung unserer Untersuchungen über polare Chinoderivate (Chinonmethide^{3a)}, Thiochinonmethide^{3b)}, Chinonmethidimine^{3c)}) haben wir uns den Chinodimethanen zugewandt (vgl. auch l. c.^{3d)}).



Der Grundkörper der Klasse der *p*-Chinodimethane, Xylylen (**1**), polymerisiert sehr leicht⁴⁾. Als Maß für die Polymerisierungsneigung kann man die von Coulson⁵⁾ definierte freie Valenz *F* heranziehen, die bei **1** für die Positionen 7 und 8 den relativ hohen Wert von 0.97 besitzt⁶⁾.

Copping⁷⁾ und Bauer⁷⁾ haben die Stabilität von chinoiden Systemen in Beziehung gesetzt zur Energiedifferenz zwischen chinoidem Grundzustand und benzoidem Übergangszustand (über den Folgereaktionen ablaufen sollen). Sie berechneten diese Energiedifferenz nach der einfachen HMO-Methode und fanden zunehmende Stabilität in der Reihe Chinodimethan — Chinonmethid — Chinon. Das bedeutet, daß die Stabilität zunimmt, wenn man die Elektro-

¹⁾ Teil der Dissertation *H.-U. Wagner*, Techn. Hochschule Stuttgart 1967; vgl. *R. Gompper, E. Kutter* und *H.-U. Wagner*, *Angew. Chem.* **78**, 545 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 517 (1966).

²⁾ XII. Mittel.: *R. Gompper* und *H. Schaefer*, *Chem. Ber.* **100**, 591 (1967).

^{3a)} *R. Gompper, R. R. Schmidt* und *E. Kutter*, *Liebigs Ann. Chem.* **684**, 37 (1965); *R. Gompper* und *E. Kutter*, *Chem. Ber.* **98**, 1365 (1965); ^{3b)} *R. Gompper, E. Kutter* und *R. R. Schmidt*, *Chem. Ber.* **98**, 1374 (1965); ^{3c)} *R. Gompper* und *H. D. Lehmann*, *Angew. Chem.* **80**, 38 (1968); ^{3d)} *R. Gompper, E. Kutter* und *H. Kast*, *Angew. Chem.* **79**, 147 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 171 (1967).

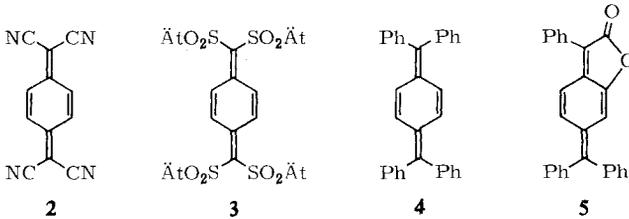
⁴⁾ Zusammenfassung: *L. A. Errede* und *M. Swarc*, *Quart. Rev.* **12**, 30 (1958).

⁵⁾ *C. A. Coulson*, *Valence*, 2. Aufl., S. 271, Verlag Oxford University Press 1961.

⁶⁾ *A. Streitwieser jr.*, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 4. Aufl., S. 290, Verlag Wiley and Sons, New York 1967.

⁷⁾ *G. M. Copping* und *R. H. Bauer*, *J. physic. Chem.* **67**, 2846 (1963).

negativität der Positionen 7 und 8 erhöht (Ersatz von C-7 bzw. C-8 durch elektroneivere Heteroatome wie z. B. Sauerstoff oder Einführung von elektronenanziehenden Substituenten, die die Elektronegativität von C-7 bzw. C-8 erhöhen). Beispiele für derart stabilisierte Chino-dimethane sind die Verbindungen 2–5^{8–10}.



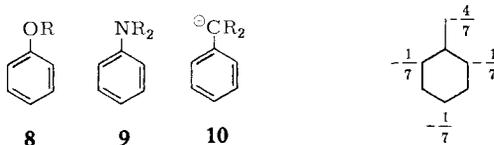
Das chinoide System läßt sich aber auch durch Substituenten stabilisieren, die die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Grundzustand begünstigen. Allgemein läßt sich diese Stabilisierung wie folgt (6 und 7) formulieren (push-pull-Effekt):



A = Elektronenakzeptor, D = Elektronendonator

In der Reihe der Chinonmethide sind zahlreiche Vertreter des Typs 6 (A = O) bekannt (vgl. I. c.^{3a, 11}). Wir haben versucht, Chinodimethane 7 unter Verwendung derselben Donatorsubstituenten, wie sie sich bei den Chinonmethiden bewährt hatten, aufzubauen.

Chinonmethide lassen sich durch elektrophile Substitution von Phenolen oder Phenolaten herstellen^{3a, 11}. Iso- π -elektronisch zu den Phenolen 8 sind die Amino-



Ladungsverteilung im
Benzyl-Anion nach HMO

- 8) *W. R. Hertler* und *R. E. Benson*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3474 (1962), und vorhergehende Arbeiten.
 9) 9a) *J. Thiele* und *H. Balhorn*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 1463 (1904); 9b) *H. Staudinger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 1355 (1908).
 10) 10a) *H. H. Wassermann*, *H. W. Ackermann*, *H. H. Wotiz* und *T. C. Lin*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 973 (1955); 10b) *R. D. Kimbrough jr.*, *K. W. Kraus* und *J. J. Portridge jr.*, *J. org. Chemistry* **30**, 4333 (1965).
 11) 11a) *A. S. Kende*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1882 (1963); 11b) *B. Föhlisch* und *P. Bürgle*, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 67 (1967); 11c) *R. v. Helden*, *A. T. ter Borg* und *A. F. Bickel*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 599 (1962); 11d) *Ch. Jutz* und *F. Voithenleitner*, *Chem. Ber.* **97**, 29 (1964).

benzole **9** und die Benzyl-Anionen **10**. Bei allen drei Systemen wird durch die Donatorwirkung des Substituenten der elektrophile Angriff an den *o*- und *p*-Kernpositionen erleichtert.

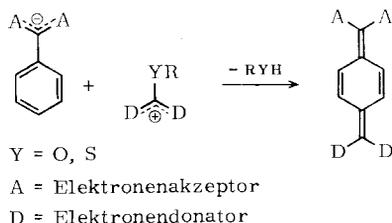
Nach dem einfachen HMO-Modell werden **8–10** als (gestörte) Benzyl-Anion-Systeme behandelt. Die Ladungsverteilung im Benzyl-Anion entspricht der Elektronendichteverteilung im obersten besetzten, nicht bindenden Molekülorbital. Nach *Fukui* und Mitarbb.¹²⁾ spielt bei einem elektrophilen Angriff gerade diese Elektronendichteverteilung im obersten besetzten MO die entscheidende Rolle. Demnach sollten nach der α -Position auch die *o*- und *p*-Positionen einem elektrophilen Angriff zugänglich sein (vgl. auch l. c.¹³⁾).

*Hine*¹⁴⁾ behandelt die Reaktivität des Benzyl-Anions nach dem „principle of least motion“ und kommt zu dem Schluß, daß die Geschwindigkeit der Protonierung (als Modell für einen elektrophilen Angriff) in der Reihe $\alpha\text{-C} > p\text{-C} > o\text{-C}$ abnehmen müßte.

Zusammenfassend wäre nach der Theorie ein elektrophiler Angriff zuerst an der α -Position zu erwarten. Erst wenn dieser Angriff nicht möglich oder reversibel ist, sollte eine Reaktion an den anderen nucleophilen Zentren (*o*- und *p*-Position) eintreten (vgl. dazu l. c.¹⁵⁾).

Die Gültigkeit dieses Prinzips bestätigte sich bei den Umsetzungen von Phenolen und Phenolat-Ionen mit Schwefelkohlenstoff und mit stabilen Carboniumsalzen³⁾. Das Benzyl-Anion ist zu stark basisch, als daß man seine Reaktionen unter vergleichbaren Bedingungen untersuchen könnte (der Primärangriff am α -C-Atom ist unter keinen Umständen reversibel). Abhilfe kann hier nur die Einführung von elektronenanziehenden Resten am C- α schaffen; die Acidität der Benzylverbindungen müßte mit der der Phenole vergleichbar sein.

Betrachtet man als Modellsystem das Phenylmalodinitril (**12a**) bzw. sein Anion, so entspricht das Experiment den theoretischen Erwartungen. Die Alkylierung mit den verschiedensten Alkylierungsmitteln¹⁶⁾ und auch die Acylierung mit Chlorcyan¹⁷⁾ führt immer zu α -substituierten Produkten. Dagegen liefert, wie in den folgenden Abschnitten näher beschrieben wird, die Reaktion mit stabilisierten Carbonium-Ionen Produkte der *p*-Substitution. Es entstehen „push-pull“-stabilisierte Chinodimethane gemäß folgendem Schema:



¹²⁾ K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata und H. Shingu, J. chem. Physics **22**, 1433 (1954).

¹³⁾ G. Russell, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2017 (1959).

¹⁴⁾ J. Hine, J. org. Chemistry **31**, 1236 (1966).

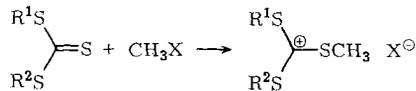
¹⁵⁾ R. Gompper, Angew. Chem. **76**, 412 (1964).

¹⁶⁾ J. C. Hessler, Amer. chem. Journal **32**, 119 (1904); A. W. D. Awison und A. L. Morrison, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1474; B. M. Iselin und K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3220 (1954); A. C. Cope, L. Field, D. W. H. Mc Powell und M. E. Wright, ebenda **78**, 2547 (1956).

¹⁷⁾ J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Sheppard, J. org. Chemistry **31**, 919 (1966).

A. Reaktionen mit Tris-alkyl(aryl)mercapto-carboniumsalzen

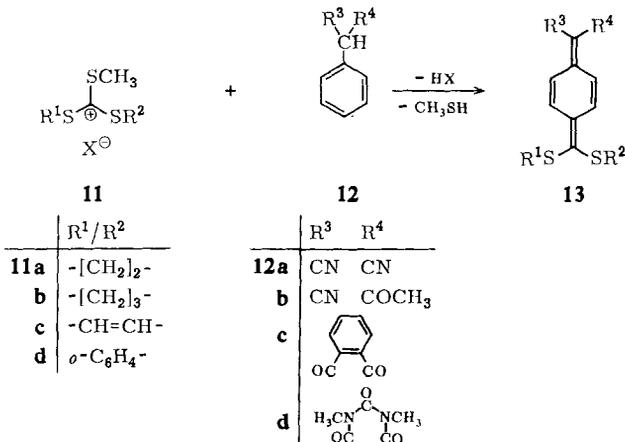
Aus Trithiokohlensäureestern erhält man mit Alkylierungsmitteln Tris-alkyl(aryl)mercapto-carboniumsalze^{3, 18)}.



11

Diese Salze reagieren mit *C*-Nucleophilen, wobei unter Abspaltung von Alkylmercaptan Ketenmercaptale, Chinonmethide oder neue Carboniumsalze gebildet werden^{3a, 18)}. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die cyclischen Carboniumsalze **11** zu benutzen, da bei ihnen Folgereaktionen (erneute nucleophile Substitution, vgl. l. c.³⁾) erschwert sind. Insbesondere die heteroaromatischen Systeme **11c** und **11d** eignen sich für die Umsetzung mit Nucleophilen.

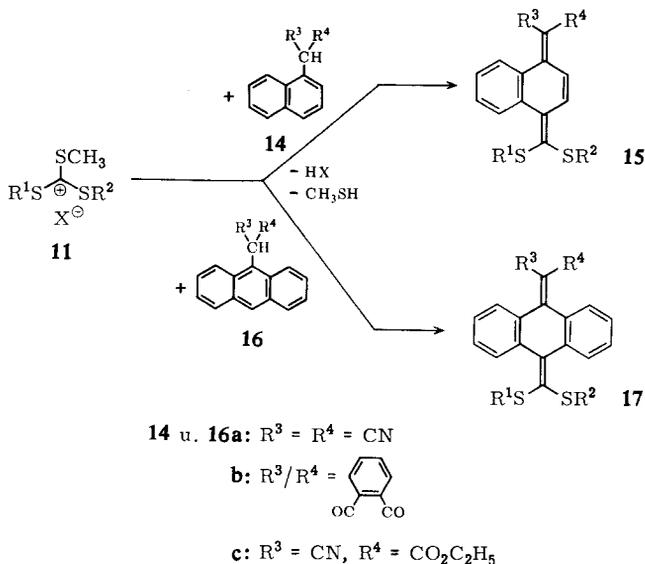
Erhitzt man die Salze **11** mit Phenylmalodinitril (**12a**) und einer Base (Triäthylamin, Pyridin) in Eisessig zum Sieden, so färbt sich das Reaktionsgemisch schnell tiefviolett. Nach kurzer Zeit fallen tiefblaue feine Nadeln aus. Nach den Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren (NMR-Daten s. folgende Arbeit) muß den neuen Verbindungen die Struktur **13** zugeordnet werden. Zur Bildung von *p*-Benzochinodimethanen (**13**) sind weiterhin auch die Benzylverbindungen **12b–12d** befähigt; sie besitzen ähnliche Acidität wie das Phenylmalodinitril ($\text{p}K_a = 5.8$ ¹⁹⁾).



Auch die α -Naphthylmethyl- und Anthryl-(9)-methylverbindungen **14** und **16** reagieren mit den Salzen **11**. Es entstehen die 1.4-Naphtho- bzw. 9.10-Anthrachinodimethane **15** und **17**.

¹⁸⁾ L. Soder und R. Wizinger, *Helv. chim. Acta* **42**, 1779 (1959); R. Mayer und K. Schäfer, *J. prakt. Chem.* **26**, 279 (1964); E. Klingsberg, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5290 (1964); K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, *Chem. Ber.* **99**, 3268 (1966).

¹⁹⁾ H. D. Hartzler, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2174 (1964).



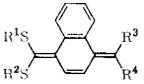
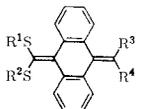
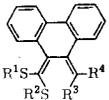
Die neuen Chinodimethane (Tab. 1) sind sehr schwerlösliche, tieffarbige Verbindungen. Auf ihre Elektronenspektren soll in einer späteren Abhandlung eingegangen werden (vgl. l. c.²⁰⁾).

Tab. 1. Dargestellte ω,ω -Dimercapto-chinodimethane **13**, **15**, **17** und **18**

				Charakteristische IR-Banden a)			
	R^1/R^2	R^3	R^4	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	<i>p</i> -subst. Benzol
13a	$-\text{[CH}_2\text{]}_2-$	CN	CN	2185 s 2165 m	—	1585 s	820 s
13b	$-\text{[CH}_2\text{]}_3-$	CN	CN	2190 s 2160 m	—	1595 s	830 s
13c	$-\text{CH}=\text{CH}-$	CN	CN	2180 s 2160 m	—	1590 s	820 s
13d	<i>o</i> -C ₆ H ₄ -	CN	CN	2200 s 2175 s	—	1595 s	818 s
13e	$-\text{[CH}_2\text{]}_2-$	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO) ₂	—	—	1635 s	1585 s 1532 m	835 s
13f	<i>o</i> -C ₆ H ₄ -	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO) ₂	—	—	1625 m 1610 m	1573 m 1518 m	832 s
13g	<i>o</i> -C ₆ H ₄ -	CN	COCH ₃	2170 s	1630 s	1590 s	830 s
13h	<i>o</i> -C ₆ H ₄ -		—	—	1690 s 1630 s	1600 s	835 s

²⁰⁾ R. Gompper und H.-U. Wagner, Tetrahedron Letters [London] 1968, 165.

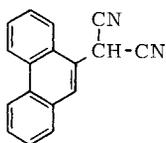
Tabelle 1 (Fortsetzung)

		Charakteristische IR-Banden ^{a)}				
R ¹ /R ²	R ³	R ⁴	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	
15a	--[CH ₂] ₂ --	CN	CN	2185 s 2170 s	--	1580 s
15b	--[CH ₂] ₃ --	CN	CN	2200 s	--	1590 s
15c	--CH=CH--	CN	CN	2200 s 2180 m	--	1590 s
15d	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CN	CN	2195 s	--	1590 s
15e	--[CH ₂] ₂ --	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO) ₂		--	1640 s	1560 m
						
17a	--[CH ₂] ₂ --	CN	CN	2205 m	--	1580 m
17b	--[CH ₂] ₃ --	CN	CN	2208 m	--	1590 m
17c	--CH=CH--	CN	CN	2205 m	--	1585 m
17d	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CN	CN	2215 m	--	1590 m
17e	--[CH ₂] ₂ --	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	2205 m	1725 s	1580 m
17f	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	2200 m	1705 s	1580 m
17g	--[CH ₂] ₂ --	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO) ₂		--	1680 s	1590 m
17h	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CO) ₂		--	1685 s	1590 m
						
18a	--[CH ₂] ₂ --	CN	CN	2220 m	--	1580 m
18b	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CN	CN	2230 m	--	1580 m

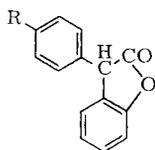
^{a)} Fest in KBr, in cm⁻¹. — Intensitätsangaben: s = stark, m = mittel.

Das Chinodimethan **13a** läßt sich mit Perhydrol/Eisessig zu Terephthalsäure abbauen. Damit und mit den in der folgenden Arbeit beschriebenen Austauschreaktionen, die zu bekannten *p*-Chinodimethanen führen, ist die *p*-chinoide Struktur bewiesen. In keinem Fall wurden bei den Umsetzungen von **11** mit **12** und **14** *o*-Substitutionsprodukte erhalten. Auch in den Chromatogrammen der Reaktionslösungen konnten sie nicht nachgewiesen werden (die *o*-Chinodimethane müßten etwa die gleiche Farbe haben wie die entsprechenden *p*-Chinodimethane, vgl. I.c.^{3d,21}). Dreiding-Modelle von *o*-Chinodimethanen zeigen, daß keine wesentliche sterische Hinderung vorliegt. Dementsprechend führt auch die Umsetzung von Phenanthryl-(9)-malodinitril (**19**) zu den *o*-Chinodimethanen **18** (s. Tab. 1).

²¹⁾ R. Weiß, Dissertation, Univ. München 1968.



19



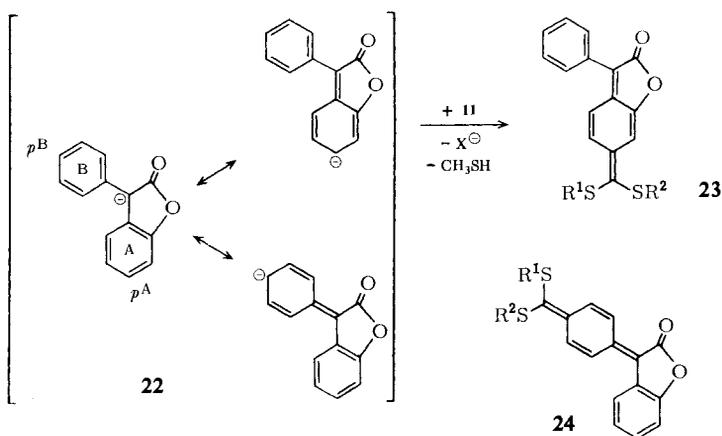
20a: R = H

b: R = CH₃

21a: R = H

b: R = CH₃

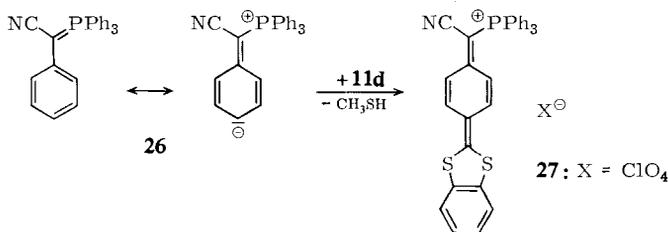
Die 3-Phenyl-cumaranone **20a** und **21a** lassen sich mit **11** gleichfalls zu Chinodimethanen umsetzen, doch sind hier prinzipiell zwei *p*-Positionen (*p*^A und *p*^B) einem elektrophilen Angriff zugänglich. Demnach könnten die erhaltenen Produkte die Strukturen **23** und **24** haben:



Anhand der Dreiding-Modelle wird deutlich, daß die *o*-Wasserstoffatome die Einebnung des Rings B in die Ebene des Anions **22** erheblich behindern. Zur Konjugation mit der elektronenanziehenden Carbonylgruppe ist aber diese Einebnung notwendig. Demnach sollte die Substitution bevorzugt an *p*^A erfolgen. Der Nachweis gelang durch Blockierung der *p*^B-Position, d. h. durch Umsetzung von *p*-Tolylcumaranon (20b und 21b) mit **11**. Die Elektronenspektren der Chinodimethane **23a** und **23b** stimmen praktisch überein (vgl. Tab. 2). Damit scheidet Struktur **24** aus. Analog läßt sich die Struktur von **23c**, **d** und **25a**—**d** beweisen (vgl. Tab. 2).

Die mesomeren Grenzstrukturen des Ylids **26** veranschaulichen, daß auch dieses System einem elektrophilen Angriff in *p*-Stellung zugänglich sein sollte. Erhitzt man **26** mit **11d** in Eisessig zum Sieden, so erhält man ein tiefvioletttes Salz, das sich als Perchlorat isolieren läßt.

Das Elektronenspektrum von **27** schließt sich sehr eng an das von **13d** an. Die Cyanbande erscheint im IR-Spektrum bei 2160/cm, die Bande für *para*-substituierte Ringe bei 830/cm.

Tab. 2. Dargestellte ω,ω -Dimercapto-chinodimethane **23** und **25**

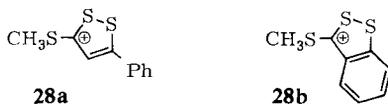
	R ¹ /R ²	R ³	Charakteristische IR-Banden a)		$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} (\log \epsilon)^b$
			$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	
23 a	--[CH ₂] ₂ --	H	1705 s	1620 m	505 (4.58)
23 b	--[CH ₂] ₂ --	CH ₃	1705 s	1630 m	513 (4.65)
23 c	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	H	1717 s	1630 m	565 (4.60)
23 d	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CH ₃	1730 s	1635 m	570 (4.62)
25 a	--[CH ₂] ₂ --	H	1700 s	1620 m	470 (4.62)
25 b	--[CH ₂] ₂ --	CH ₃	1685 s	1630 m	476 (4.64)
25 c	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	H	1715 s	1620 w 1520 m	520 (4.60)
25 d	<i>o</i> -C ₆ H ₄ --	CH ₃	1685 s	1635 m	520 (4.68)

a) vgl. Tab. 1.

b) Längstwellige Banden des Elektronenspektrums in nm.

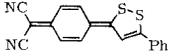
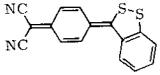
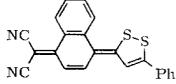
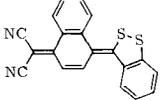
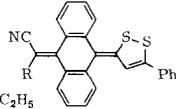
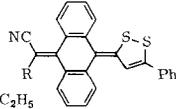
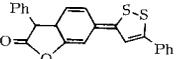
B. Reaktionen mit Trithioniumsalzen

3-Alkylmercapto-dithioliumsalze setzen sich meist glatt mit C-Nucleophilen um (vgl. I. c.²²). Nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren gelingt auch die Umsetzung der Carbonium-Ionen **28** mit Benzyl-Anionen zu tiefenfarbigen und sehr schwer löslichen Chinodimethanen **29**. Analog werden die Chinodimethane **30**–**32** synthetisiert (s. Tab. 3).



²² H. Prinzbach und E. Futterer in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **7**, S. 39, Academic Press, New York und London 1966; E. Klingsberg und A. M. Schreiber, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2943 (1962).

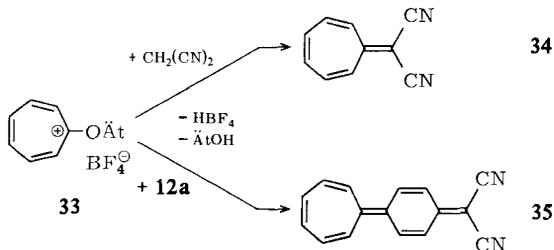
Tab. 3. *p*-Chinodimethane aus Arylmethyl-Anionen und Trithioniumsalzen

Chinodimethan	Charakteristische IR-Banden ^{a)}			
	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	<i>p</i> -subst. Benzol
29a 	2190 s 2165 s	—	1580 s	820 s
29b 	2190 s 2165 s	—	1605 s 1580 s	825 s
30a 	2195 s 2180 s	—	1585 s	—
30b 	2200 s 2180 s	—	1570 s 1540 s	—
31a R = CN 	2210 m	—	1560 — 1480 m	—
31b R = CO ₂ C ₂ H ₅ 	2205 w	1745 s	1635 — 1540 m	—
32 	—	1695 s	1620 m	—

^{a)} In cm⁻¹, fest in KBr, vgl. Tab. 1.

C. Reaktionen mit Tropyliumsalzen

Das Tropylium-Ion ist iso- π -elektronisch mit den in den vorigen Abschnitten beschriebenen 1,2- und 1,3-Dithiolium-Ionen (vgl. I. c.²²⁾). Da das Äthoxytropylium-salz **33** mit Malodinitril das Dicyanheptafulven **34** liefert²³⁾, konnte man erwarten, daß mit Phenylmalodinitril (**12a**) ein Chinodimethan entstehen würde.

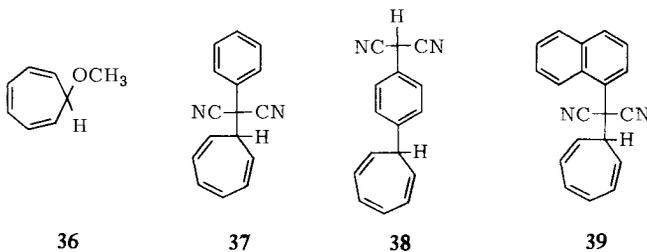


²³⁾ K. Hafner, W. Riedel und M. Danielisz, Angew. Chem. **75**, 344 (1963).

Erwärmen von **33** mit **12a** und Triäthylamin in Diäthylenglykoldimethyläther ergab eine schmutzigblaue Lösung, aus der sich durch präparative Schichtchromatographie eine geringe Menge einer blauen Substanz isolieren ließ, deren IR-Spektrum die für das Chinodimethan **35** erwarteten Banden zeigt ($\nu_{C\equiv N}$ 2190, 2150/cm stark, $\nu_{C=C}$ 1590–1550/cm stark, *para*-Substitution 825/cm stark; fest in KBr). Das Elektronenspektrum ist den Spektren der iso- π -elektronischen Chinodimethane **13c** und **29a** sehr verwandt.

Im Methoxytropyliiden (**36**) als potentiellm Tropylium-Ion ist die Methoxygruppe durch Nucleophile austauschbar (vgl. die Umsetzung mit Phenol, die letzten Endes zu einem *p*-Chinonmethid führt^{11d}).

Mit Phenylmalodinitril reagiert **36** bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung zum Tropyliiden **37** (spektrale Daten in Tab. 4). **37** ist unlöslich in Alkali.



Tab. 4. Dargestellte Tropyliidene **37**–**39**

Verb.	NMR-Signale ^{a)}			IR-Banden ^{b)} $\nu_{C\equiv N}$
	H _{aliphat}	H _{olefin}	H _{aromat}	
37	7.8 b (1)	3.3 ₄ b (2) 3.7 ₄ b (2) 4.6 b (2)	2.5 m (5)	2260 w
38	7.2 t (1) 5.1 s (1)	3.3 m (2) 3.7 m (2) 4.6 m (2)	2.2 s (4)	2280 w
39	7.1 b (1)	3.3 b (2) 3.7 b (2) 4.5 b (2)	1.5–2.6 (7)	2265 w

^{a)} Chem. Verschiebungen in τ , gemessen in CDCl₃, internes TMS = 10, b = breit, m = Multiplett, t = Triplett, s = Singulett, in Klammern: relative Intensität.

^{b)} Fest in KBr, in cm⁻¹, w = schwache Bande.

Erhitzt man die Komponenten dagegen in Eisessig/Triäthylamin, so entsteht ein zu **37** isomeres Produkt, das sich mit wäßrigem Alkali abtrennen und aus dieser Lösung mit Säure ausfällen läßt. Die Löslichkeit in Alkali weist auf Struktur **38** hin, ebenso die Spektren (Tab. 4). Während das IR-Spektrum von **37** zwischen 800 und 900/cm keine Banden aufweist, erscheint bei **38** die für *para*-Substitution charakteristische Bande (vgl. l. c.²⁴⁾) bei 835/cm.

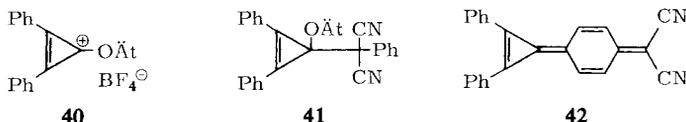
α -Naphthylmalodinitril setzt sich mit **36** bei Raumtemperatur zu **39** um.

²⁴⁾ W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 389, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1962.

D. Reaktionen mit Cyclopropenylumsalzen

Die Bildung von Chinonmethiden aus Phenolen und Cyclopropenylumsalzen^{11b)} regte dazu an, auf analoge Weise Chinodimethane zu synthetisieren.

*Eicher*²⁵⁾ erhielt aus **40** und Phenylmalodinitril in der Kälte das Produkt **41**. Wir führten die Umsetzung bei 100° in Eisessig/Triäthylamin durch und konnten aus der tiefroten Reaktionslösung in geringer Ausbeute das Chinodimethan **42** isolieren.



Man kann die Bildung von **41** ebenso wie die von **37** als kinetisch gesteuerte Reaktion interpretieren; thermodynamischer Reaktionsabschluß liefert **42** bzw. **38**.

Einfacher und mit besserer Ausbeute erhält man **42** durch kurzes Erhitzen von Diphenylcyclopropenon mit Phenylmalodinitril in Acetanhydrid entsprechend dem von *Kende*²⁶⁾ entwickelten Verfahren. Die Lösung färbt sich schnell tiefrot. Beim Erkalten kristallisiert **42** aus. Analog gelingt die Synthese von **43** und **44** (s. Tab. 5).

Tab. 5. Chinodimethane aus Diphenylcyclopropenon und Arylmalodinitrilen

Chinodimethan	Charakteristische IR-Banden ^{a)}		
	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	<i>p</i> -subst. Benzol
	2190 s 2155 s	1820 s	831 s
	2185 s 2160 s	1820 s	—
	2205 m	1820 s	—

a) In cm^{-1} , fest in KBr, vgl. Tab. 1.

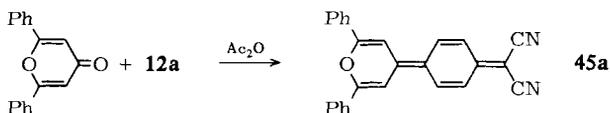
E. Reaktionen mit γ -Pyronen und Dithio- γ -Pyron

Schon vor den Cyclopropenonen waren γ -Pyrone mit methylenaktiven Verbindungen umgesetzt worden²⁷⁾. Unsere Versuche, auf dieser Basis durch Verwendung der aktivierten Benzylverbindungen zu Chinodimethanen der γ -Pyranreihe zu gelangen, verliefen, wie die Bildung von **45a** zeigt, erfolgreich (weitere Beispiele s. Tab. 6). **47c** wurde analog aus 2,6-Diphenyl-dithio- γ -pyron und **16a** synthetisiert.

²⁵⁾ *Th. Eicher*, persönliche Mitteilung.

²⁶⁾ *A. S. Kende* und *P. T. Izzo*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4162 (1965).

²⁷⁾ Vgl. *G. Seitz*, *Angew. Chem.* **79**, 96 (1967), dort weitere Lit.

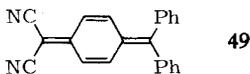
Tab. 6. Chinodimethane aus γ -Pyrone und Arylmalodinitrilen

Chinodimethan	Charakteristische IR-Banden ^{a)}		
	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C=C}$	<i>p</i> -subst. Benzol
45a: R = Ph 	2195 s 2160 s	1640 s	820 s
45b: R = CH ₃ 	2195 s 2150 s	1650 s	828 s
46: 	2180 s	1630 s	--
47a: X = O R = Ph 	2200 m	1645 s	--
47b: X = O R = CH ₃ 	2210 m	1670 s	--
47c: X = S R = Ph 	2205 m	1650 s	--
48: 	2205 m	1640 s	--

^{a)} In cm⁻¹, fest in KBr, vgl. Tab. 1.

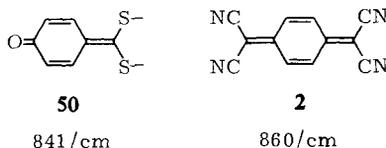
F. Reaktionen mit Benzophenondichlorid

Durch Einwirkung von Benzophenondichlorid auf das Na-Salz von **20a** waren von mehreren Arbeitsgruppen¹⁰⁾ die eingangs erwähnten Chinodimethane **5** erhalten worden. Auch Phenylmalodinitril läßt sich mit Benzophenondichlorid zum Chinodimethan **49** umsetzen. Die orangefarbene Verbindung zeigt im IR-Spektrum eine nicht aufgespaltene, intensive Nitrilbande bei 2200/cm. Die *para*-Substitutionsbande erscheint bei 835/cm.



Diskussion der IR-Spektren

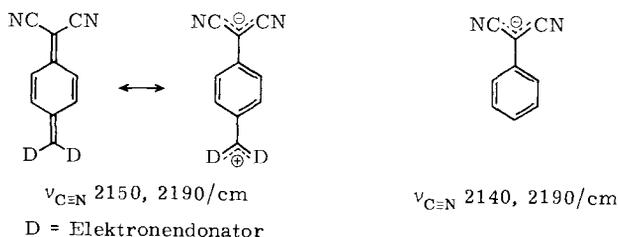
In den IR-Spektren *p*-substituierter Benzolsysteme tritt zwischen 800 und 850/cm eine charakteristische Bande auf²⁵⁾. Diese Bande findet man auch in den IR-Spektren *p*-chinoider Systeme wie z. B. **50** und **2**:



Alle in den vorstehenden Tabellen aufgeführten *p*-Benzochinodimethane zeigen in diesem Bereich ihrer IR-Spektren eine intensive, scharfe Bande. Sie ist so charakteristisch, daß sie in dieser Arbeit als Indiz für das Vorliegen eines *p*-benzochinoiden Systems verwendet wurde. Im Falle der Chinodimethane **23** und **25** und auch bei den Naphtho- und Anthrachinodimethanen treten um 800/cm weitere Banden auf, so daß keine einwandfreie Zuordnung mehr möglich ist (vgl. I.c.²⁵).

Nähere Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in den Chinodimethansystemen geben die Cyan- und Carbonylbanden.

Bei den cyansubstituierten *p*-Benzochinodimethanen treten sehr intensive, meist aufgespaltene Banden zwischen 2150 und 2200/cm auf. Die tiefe Lage weist auf starke Konjugation der Cyangruppen mit dem chinoiden System und einen großen Anteil der polaren Grenzstruktur am Grundzustand hin. Dafür spricht auch der Vergleich mit den Cyanbanden des Phenylmalodinitril-Anions²⁸⁾:



Lage und Aufspaltung der Cyanbande sind von der Art der Donatorreste am chinoiden System abhängig. Beim Chinodimethan **49** (Abschn. F) z. B. ist die Cyanbande nicht mehr aufgespalten und liegt relativ hoch.

Vergleicht man die IR-Spektren der Benzo-, Naphtho- und Anthrachinodimethane (im folgenden abgekürzt als B, N, A), so zeigen die Cyanbanden auffallende Unterschiede. Die Intensität der Cyanbanden nimmt in den Reihen B – N – A ab. Ebenso wird die Aufspaltung in diesen Reihen schwächer. Sie beträgt bei den Benzochinodimethanen ca. 25/cm und bei den Naphthochinodimethanen ca. 15/cm (in einigen Fällen ist sie hier schon nicht mehr zu beobachten). Bei den Anthrachinodimethanen findet man keine Aufspaltung mehr.

Wie bei den Cyanbanden beobachtet man auch bei den Carbonylbanden der entsprechenden Chinodimethane einen Anstieg der Wellenzahlen in der Reihe B – N – A. Nach diesen Befunden kommt man zu dem Schluß, daß die Konjugation zwischen Donator- und Akzeptorgruppen in der Reihe *p*-Benzo-, 1,4-Naphtho-, 9,10-Anthrachinodimethan schwächer wird.

Durch das einfache HMO-Modell²⁹⁾ wird dieser Effekt signifikant wiedergegeben (s. Tab. 7).

²⁸⁾ Dissertation H. Hindermayr, Univ. München 1967.

²⁹⁾ I.c.⁶⁾, S. 234.

Tab. 7. Vergleich der Cyan-Wellenzahlen mit der π -Bindungsordnung nach HMO

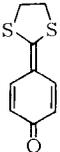
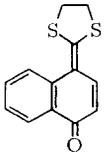
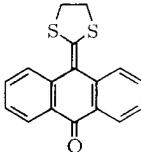
Donatorteil	Chinodi- methan	$\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1})	π -Bindungs- ordnung der C \equiv N-Bindung ^{a)}	Chinontyp ^{b)}
	13a	2185, 2165	0.9272	B
	15a	2185, 2170	0.9312	N
	17a	2205	0.9350	A
	18a	2220	0.9342	P
	13d	2200, 2175	0.9199	B
	15d	2195	0.9259	N
	17d	2215	0.9321	A
	18b	2230	0.9312	P
	29a	2190, 2165	0.9138	B
	30a	2195, 2180	0.9208	N
	31a	2210	0.9287	A
	42	2190, 2155	0.9089	B
	43	2185, 2160	0.9159	N
	44	2205	0.9249	A

a) Angegeben ist die π -Bindungsordnung für die in Konjugation stehende π -Bindung, für die orthogonale, senkrecht dazu stehende zweite π -Bindung der Cyangruppe ist noch der Wert 1 zu addieren.

b) B = *p*-Benzo-, N = 1,4-Naphtho-, A = 9,10-Anthra-, P = 9,10-Phenanthrenchinodimethan.

Leider ist die Variationsbreite der Cyan-Wellenzahlen nicht groß genug, um auch den Einfluß der verschiedenen Donatoren erkennen zu lassen. Die für die Heteroatome gewählten Parameter (s. exp. Teil) beeinflussen nur den Absolutwert der angegebenen π -Bindungsordnungen, die Abnahme der Konjugation mit zunehmender Anellierung wird in jedem Fall reproduziert. Sie ist offensichtlich von der Topologie der Systeme abhängig.

Auch zur Interpretation der Carbonyl-Wellenzahlen der nachstehenden Chinonmethide^{1,3)} kann das HMO-Verfahren herangezogen werden. Wachsende Bindungsordnung entspricht einer Zunahme der Carbonyl-Wellenzahl:

			
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1600	1615	1640
π -Bindungsordnung der Carbonyl- gruppe	0.527	0.578	0.637

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann, Herrn Dr. H. Baumgärtel, Herrn Dipl.-Phys. J. Brickmann und Herrn Dipl.-Phys. E. Schulte-Steinberg danken wir sehr für die Überlassung eines HMO-Rechenprogramms und ihre freundliche Hilfe. Unser Dank gilt auch der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung von Rechenzeit an der elektronischen Datenverarbeitungsanlage des Leibnitz-Recheninstituts.

Beschreibung der Versuche

Fast alle Chinodimethane zersetzten sich ab etwa 200° ohne zu schmelzen; so ist es nicht möglich, die hier synthetisierten Chinodimethane durch Schmelzpunkte zu charakterisieren. Die bei den übrigen Produkten angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Alle Produkte waren chromatographisch einheitlich (Kieselgel Merck PF₂₅₄, Chloroform).

Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen Modell 125 und einem Leitz-IR-Spektrographen Modell IR III-NaCl, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-MHz-Gerät (bei 35°) unter der Leitung von Herrn *H. Huber* aufgenommen. Die C,H,N-Analysenwerte wurden mit Heraeus-Mikro-Verbrennungsgeräten von Herrn *H. Schulz* und Frau *L. Schwarz* bestimmt.

Umsetzung von aciden Benzylverbindungen mit Methylmercaptocarboniumsalzen: 0.01 Mol *Trithiocarbonat* bzw. *Trithion* wurden mit 0.01 Mol *Dimethylsulfat* etwa 30 Min. auf die unten angegebene Temperatur erhitzt (Bildung der *Carboniumsalze 11*).

Thion	Reaktionstemp.
Trimethyltrithiocarbonat	100°
Äthyltrithiocarbonat	100°
Vinyltrithiocarbonat	120°
<i>o</i> -Phenyltrithiocarbonat	160°
5-Phenyl-trithion	120°
Benzotrithion	120°

Zu der erhaltenen heißen Schmelze wurde eine heiße Lösung von 0.01 Mol *Benzylverbindung* in 5–20 ccm Eisessig und 0.01 Mol *Triäthylamin* oder *Pyridin* gegeben und das Gemisch rasch zum Sieden erhitzt. Ebenso rasch zeigte sich die Farbe des Reaktionsprodukts. In einigen Fällen kristallisierte das Produkt schon in der Hitze aus, meist beim Abkühlen oder auch nach einiger Zeit im Kühlschrank. Die Produkte (s. Tab. 8) fielen häufig in analysereiner Form an. Sie wurden abfiltriert und gut mit Eisessig, dann Äthanol und Äther gewaschen. Zum Umkristallisieren eignete sich besonders Eisessig oder Diäthylenglykoldimethyläther, weniger gut Dimethylformamid, in dem sie sich zwar lösten, bei höherer Temperatur aber oft zersetzten.

7-[α,α -Dicyan-benzyl]-tropyriden (37): 1.4 g (0.01 Mol) *Phenylmalodinitril (12a)* und 1.2 g (0.01 Mol) *7-Methoxy-tropyriden (36)* reagierten unter Selbsterwärmung zu einer alsbald erstarrenden Masse, die aus Cyclohexan umkristallisiert wurde. 2.1 g (91%) farblose Nadeln vom Schmp. 116°.

C₁₅H₁₂N₂ (232.3) Ber. C 82.74 H 5.20 N 12.06 Gef. C 83.13 H 5.15 N 11.78

*7-[*p*-Dicyanmethyl-phenyl]-tropyriden (38):* 1.4 g (0.01 Mol) **12a** wurden in 1 g *Triäthylamin* und 4 g *Eisessig* bei 100° gelöst und dazu 1.2 g (0.01 Mol) **36** gegeben. Nach einer Stde. bei 100° wurde die Mischung abgekühlt, in 100 ccm Wasser gegossen, die wäbr. Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, filtriert, das Filtrat dreimal ausgeäthert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach eintägigem Stehenlassen im Kühlschrank waren 1.1 g (48%) hellbraune Kristalle ausgefallen. Aus Cyclohexan farblose Nadeln vom Schmp. 72°.

C₁₅H₁₂N₂ (232.3) Ber. C 82.74 H 5.20 N 12.06 Gef. C 82.23 H 5.23 N 11.82

7-[α -Naphthyl-dicyan-methyl]-tropyriden (39): Aus 1.2 g (0.01 Mol) **36** und 1.9 g (0.01 Mol) *α -Naphthyl-malodinitril (14a)* wurden analog **37** 2.3 g (82%) farblose Nadeln vom Schmp. 127° (Methanol) erhalten.

C₂₀H₁₄N₂ (282.3) Ber. C 85.08 H 5.00 N 9.92 Gef. C 84.90 H 4.95 N 10.23

Tab. 8. Chinodimethane aus Benzyl-Anionen und Carbonium-Ionen

Produkte	Ausb. %	Edukte ^{a)} N	E	Farbe und Form	Umkrist. aus ^{b)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
<i>p-benzochinodimethan</i>							
13a	45	12a	11a	Violette, glänzende Nadeln	D	C ₁₂ H ₈ N ₂ S ₂ (244.3)	Ber. 59.00 3.30 11.47 Gef. 59.05 3.31 11.18
13b	8	12a	11b	Violette Nädelchen	EE	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S ₂ (258.4)	Ber. 60.47 3.90 10.85 Gef. 60.87 3.83 11.02
13c	50	12a	11c	Blaue, verfilzte Nädelchen	D	C ₁₂ H ₆ N ₂ S ₂ (242.3)	Ber. 59.51 2.50 Gef. 59.48 2.48
13d	48	12a	11d	Blaue Nädelchen	EE	C ₁₆ H ₈ N ₂ S ₂ (292.4)	Ber. 65.73 2.76 9.57 Gef. 66.08 2.94 9.51
13e	3	12c	11a	Blauschwarze Nädelchen	--	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₂ (324.4)	Ber. 66.64 3.73 Gef. 66.36 3.61
13f	8	12c	11d	Blaue Nädelchen	EE	C ₂₂ H ₁₂ O ₂ S ₂ (372.5)	Ber. 70.94 3.25 Gef. 70.75 3.28
13g	10	12b	11d	Violette Nadeln	EE	C ₁₇ H ₁₁ NOS ₂ (309.4)	Ber. 65.99 3.58 Gef. 65.17 3.58
13h	10	12d	11d	Blaue Nadeln	EE	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂ (382.5)	Ber. 59.67 3.69 7.32 Gef. 59.75 3.93 7.13
<i>-1,4-naphthochinodimethan</i>							
15a	33	14a	11a	Violette Nadeln	--	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ S ₂ (294.4)	Ber. 65.28 3.43 9.52 Gef. 64.95 3.29 9.46
15b	10	14a	11b	Violette Schuppen	D	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ S ₂ (308.4)	Ber. 66.20 3.92 Gef. 66.42 4.07

15c	9,9-Vinylendimercapto- 10,10-dicyan-	41	14a	11c	Blaue Nadelchen	D	$C_{16}H_{18}N_2S_2$ (292.4)	Ber. 65.73 2.74 9.58 Gef. 65.42 2.84 9.74
15d	9,9- <i>o</i> -Phenylendimercapto- 10,10-dicyan-	41	14a	11d	Blaue Nadeln	D	$C_{20}H_{10}N_2S_2$ (342.4)	Ber. 70.15 2.93 8.18 Gef. 69.86 3.01 7.89
15e	9,9-Äthylendimercapto- 10,10-phthaloyl-	25	14b	11a	Grüschwarze Kristalle	—	$C_{22}H_{14}O_2S_2$ (374.5)	Ber. 70.57 3.77 Gef. 69.59 3.82
<i>-9,10-anthrachinodimethan</i>								
17a	11,11-Äthylendimercapto- 12,12-dicyan-	62	16a	11a	Rote Nadeln	—	$C_{20}H_{12}N_2S_2$ (344.4)	Ber. 69.74 3.52 8.13 Gef. 69.90 3.46 8.16
17b	11,11-Trimethylendimercapto- 12,12-dicyan-	10	16a	11b	Rote Nadelchen	—	$C_{21}H_{14}N_2S_2$ (358.4)	Ber. 70.35 3.94 7.82 Gef. 70.12 3.80 8.15
17c	11,11-Vinylendimercapto- 12,12-dicyan-	40	16a	11c	Violette Blättchen	—	$C_{20}H_{10}N_2S_2$ (342.4)	Ber. 70.15 2.93 8.18 Gef. 70.29 3.12 7.72
17d	11,11- <i>o</i> -Phenylendimercapto- 12,12-dicyan-	46	16a	11d	Violettrote Nadelchen	—	$C_{24}H_{12}N_2S_2$ (392.4)	Ber. 73.44 3.09 Gef. 73.28 3.31
17e	11,11-Äthylendimercapto- 12-äthoxycarbonyl-12-cyan-	PSC ^e	16c	11a	Rotes Pulver	Ä	$C_{21}H_{17}NO_2S_2$ (379.5)	Ber. 67.51 4.38 3.58 Gef. 68.23 4.23 3.57
17f	11,11- <i>o</i> -Phenylendimercapto- 12-äthoxycarbonyl-12-cyan-	PSC ^e	16c	11d	Rote, grobe Kristalle	EE	$C_{26}H_{17}NO_2S_2$ (439.5)	Ber. 71.06 3.88 3.19 Gef. 70.60 3.87 3.16
17g	11,11-Äthylendimercapto- 12,12-phthaloyl-	19	16b	11a	Rotes Pulver	EE	$C_{26}H_{16}O_2S_2$ (424.5)	Ber. 73.56 3.80 Gef. 72.88 3.79
17h	11,11- <i>o</i> -Phenylendimercapto- 12,12-phthaloyl-	35	16b	11d	Rotbraune Blättchen	—	$C_{30}H_{16}O_2S_2$ (472.6)	Ber. 76.24 3.41 Gef. 76.51 3.39
<i>-9,10-phenanthrenchinodimethan</i>								
18a	11,11-Äthylendimercapto- 12,12-dicyan-	PSC ^e	19	11a	Orangerote Kristalle	Ä	$C_{20}H_{12}N_2S_2$ (344.4)	Ber. 69.74 3.52 8.13 Gef. 70.00 3.48 7.94
18b	11,11- <i>o</i> -Phenylendimercapto- 12,12-dicyan-	PSC ^e	19	11d	Violettrot Pulver	Ä	$C_{24}H_{12}N_2S_2$ (392.4)	Ber. 73.44 3.09 Gef. 73.81 3.23

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Produkte	Ausb. %	Edukte ^{a)} N	E	Farbe und Form	Umkrist. aus ^{b)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Analyse
<i>Lacton des</i>										
23a	10	20a	11a	Tiefviolette Nadeln	—	$C_{17}H_{12}O_2S_2$ (312.4)	Ber. 65.36 Gef. 65.39	3.88 3.90		
23b	30	20b	11a	Rotviolette Nadeln	EE	$C_{18}H_{14}O_2S_2$ (326.4)	Ber. 66.22 Gef. 65.92	4.33 4.31		
23c	78	20a	11d	Violette Nadeln	DMSO/ Ä	$C_{21}H_{12}O_2S_2$ (360.4)	Ber. 69.98 Gef. 69.63	3.36 3.29		
23d	24	20b	11d	Blauschwarze Nädelchen	DMSO/ Ä	$C_{22}H_{14}O_2S_2$ (374.5)	Ber. 70.56 Gef. 70.39	3.77 3.83		
25a	44	21a	11a	Violette Nadeln	E	$C_{21}H_{14}O_2S_2$ (362.5)	Ber. 69.58 Gef. 69.54	3.90 3.91		
25b	27	21b	11a	Violette Blättchen	—	$C_{22}H_{16}O_2S_2$ (376.5)	Ber. 70.17 Gef. 70.44	4.29 4.34		
25c	59	21a	11d	Rotviolette Nadeln	DMSO/ Ä	$C_{25}H_{14}O_2S_2$ (410.5)	Ber. 73.14 Gef. 73.05	3.44 3.40		

25d	3-Hydroxy-9- <i>o</i> -phenylen-dimercapto-10- <i>p</i> -tolyl-10-carboxy-1,4-naphthochinodimethans	42	21b	11d	Violettrote Nadeln	DMSO/ Ä	C ₂₆ H ₁₆ O ₂ S ₂ (424.5)	Ber. 73.55 3.80 Gef. 73.15 3.82
27	7,7- <i>o</i> -Phenyldimercapto-8-triphenylphosphonio-8-cyan- <i>p</i> -benzochinodime-thanperchlorat	45 ^d	26 ^e	11d	Leuchtend violettes Kristallpulver	—	C ₃₃ H ₂₃ NPS ₂ ClO ₄ (627.9)	Ber. 63.10 3.69 Gef. 63.69 4.10
29a	-cyclohexadien-(2.5)	33	12a	28a	Grünblaue Nadelchen	—	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ S ₂ (318.4)	Ber. 67.90 3.17 8.80 Gef. 67.59 3.45 8.93
29b	1-[1,2-Benzodithiolyden-(3)]-4-dicyanmethyl-	55	12a	28b	Grünblaue Nadelchen	EE	C ₁₆ H ₈ N ₃ S ₂ (292.4)	Ber. 65.73 2.76 9.57 Gef. 65.76 2.84 9.26
30a	1-[5-Phenyl-1,2-dithiolyden-(3)]-4-dicyanmethyl-2,3-benzo-	6	14a	28a	Blauschwarze Nadelchen	—	C ₂₂ H ₁₂ N ₂ S ₂ (368.5)	Ber. 71.70 3.29 7.60 Gef. 71.73 3.24 7.29
30b	1-[1,2-Benzodithiolyden-(3)]-4-dicyanmethyl-2,3-benzo-	15	14a	28b	Grünblaue Nadeln	—	C ₂₀ H ₁₀ N ₂ S ₂ (324.4)	Ber. 70.15 2.93 8.18 Gef. 70.22 3.16 7.86
31a	1-[5-Phenyl-1,2-dithiolyden-(3)]-4-dicyanmethyl-2,3;5,6-dibenzo-	55	16a	28a	braunrote Kriställchen	—	C ₂₆ H ₁₄ N ₂ S ₂ (418.5)	Ber. 74.61 3.38 Gef. 74.95 3.57
31b	1-[5-Phenyl-1,2-dithiolyden-(3)]-4-[äthoxycarbonyl-cyan-methylen]-2,3;5,6-dibenzo-	PSC ^e	16c	28a	Violettrotes Pulver	Ä	C ₂₈ H ₁₉ NO ₂ S ₂ (465.6)	Ber. 3.01 Gef. 3.23
32	Lacton des 3-Hydroxy-1-[5-phenyl-1,2-dithiolyden-(3)]-4-[phenyl-carboxy-methylen]-	16	20a	28a	Blaue Nadelchen	D	C ₂₃ H ₁₄ O ₂ S ₂ (386.4)	Ber. 71.50 3.65 Gef. 71.42 3.83

a) N = Nucleophil, E = Elektrophil.

b) D = Diäthylglykoldimethyläther, EE = Eisessig, Ä = Äthanol, DMSO (1:1) Gemisch Dimethylsulfoxid/Äthanol.

c) Aufarbeitung durch präparative Schichtchromatographie, Kieselgel Merck PF₂₅₄, Laufmittel Chloroform.

d) Zur essigsäuren Reaktionslösung wurde 70proz. Perchlorsäure gegeben, die sofort ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Eisessig gewaschen.

e) Das Xylid 26 wurde uns von Herrn J. Sauer und Herrn H. Hindermayr freundlicherweise zur Verfügung gestellt, vgl. 1, c, 29¹.

Tab. 9. Kondensationsprodukte aus Ketonen (bzw. einem Thion) und Arylmethylverbindungen

E	Edukte ^{a)}	N	Produkte	Ausb. %	Farbe und Form	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
			<i>-cyclohexadien-(2.5)</i>						
	Diphenyl- cyclopropenon	12a	1-[2.3-Diphenyl-cyclopropenyliden]- 4-dicyanmthylen- (42)	5	Rote Nadeln	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ (330.4)	Ber. 87.27 Gef. 87.61	4.27 4.50	
	Diphenyl- cyclopropenon	14a	1-[2.3-Diphenyl-cyclopropenyliden]- 4-dicyanmthylen-2.3-benzo- (43)	3	Rote Nadelchen	C ₂₈ H ₁₆ N ₂ (380.4)	Ber. 88.40 Gef. 88.33	4.24 4.36	
	Diphenyl- cyclopropenon	16a	1-[2.3-Diphenyl-cyclopropenyliden]- 4-dicyanmthylen-2.3; 5.6-dibenzo- (44)	PSC ^{b)}	Rote Nadelchen	C ₃₂ H ₁₈ N ₂ (430.5)	Ber. 89.28 Gef. 89.49	4.22 4.41	6.51 6.80
	2.6-Diphenyl- pyron-(4)	12a	1-[2.6-Diphenyl-pyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen- (45a)	6	Fast schwarze, feine Nadeln	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O (372.4)	Ber. 83.84 Gef. 83.69	4.34 4.50	7.52 7.39
	2.6-Dimethyl- pyron-(4)	12a	1-[2.6-Dimethyl-pyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen- (45b)	PSC ^{b,c)}	Blaues Pulver	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O (248.3)			
	2.6-Diphenyl- pyron-(4)	14a	1-[2.6-Diphenyl-pyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen-2.3-benzo- (46)	18	Grünblaue Nadelchen	C ₃₀ H ₁₈ N ₂ O (422.5)	Ber. 85.28 Gef. 85.15	4.30 4.40	6.63 6.34
	2.6-Diphenyl- pyron-(4)	16a	1-[2.6-Diphenyl-pyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen-2.3; 5.6-dibenzo- (47a)	68	Violettbraune Nadelchen	C ₃₄ H ₂₀ N ₂ O (472.5)	Ber. 86.42 Gef. 85.71	4.27 4.31	5.93 6.21
	2.6-Dimethyl- pyron-(4)	16a	1-[2.6-Dimethyl-pyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen-2.3; 5.6-dibenzo- (47b)	40	Bronzeglänzende Blättchen	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O (348.4)	Ber. 82.79 Gef. 82.63	4.63 4.78	
	2.6-Diphenyl- dithiopyron-(4)	16a	1-[2.6-Diphenyl-thiopyranlyden-(4)]- 4-dicyanmthylen-2.3; 5.6-dibenzo- (47c)	45	Violette Nadelchen	C ₃₄ H ₂₀ N ₂ S (488.6)	Ber. 83.59 Gef. 83.07	4.12 4.14	
	2.6-Diphenyl- pyron-(4)	19	1-[2.6-Diphenyl-pyranlyden-(4)]- 2-dicyanmthylen-3.4; 5.6-dibenzo- cyclohexadien-(3.5) (48)	10	Violette Blättchen	C ₃₄ H ₂₀ N ₂ O (472.5)	Ber. 86.42 Gef. 86.56	4.27 4.21	5.93 5.78

a) E = Elektrophil, N = Nucleophil.

b) PSC = Präparative Schichtchromatographie, vgl. Tab. 8.

c) Die Ausbeute war so gering, daß keine Elementaranalyse möglich war.

Umsetzung von aciden Benzylverbindungen mit Diphenylcyclopropenon, γ -Pyrone und Dithio- γ -pyron: 0.01 Mol Benzylverbindung und 0.01 Mol Keton (bzw. Thion) wurden in 10–30 ccm Acetanhydrid etwa 20 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten die in Tab. 9 angeführten Produkte aus. Sie wurden abgesaugt und mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen. In der Regel waren sie analysenrein.

7.7-Diphenyl-8.8-dicyan-p-benzochinodimethan (49): 0.71 g (0.005 Mol) 12a in 30 ccm absol. Benzol wurden mit 0.5 g (0.01 Mol) 50proz. Natriumhydrid-Suspension und einem Tropfen Diäthylenglykoldimethyläther versetzt. Unter Gasentwicklung bildete sich das Natriumsalz. Dieses wurde mit 1.2 g (0.005 Mol) Benzophenondichlorid 8 Std. bei 80° gerührt, die Reaktionsmischung dann abgesaugt, das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (33%). Rote Nadeln, Schmp. 162°.

C₂₂H₁₄N₂ (306.4) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.15 Gef. C 86.41 H 4.89 N 9.10

HMO-Parameter

Für die Heteroatome und die entsprechenden Bindungen wurden die folgenden Parameter benutzt:

Bindung	h_x	k_{cx}	vgl. Lit.
C=O	1	1	6)
C≡N	0.6	1.8	30)
C—CN	—	0.8	30)
C—S	0	0.8/1	31)

Für Schwefel wählten wir das von Longuet-Higgins³¹⁾ vorgeschlagene Modell. Es leitet sich vom Vergleich Thiophen—Benzol ab. Aus der Hybridisierung von einem 3p- und zwei 3d-Orbitalen entstehen drei Hybrid-Orbitale, von den zwei durch zwei p-Kohlenstoff-Orbitale beschrieben werden. Die in der Diskussion der IR-Spektren angegebenen Effekte lassen sich jedoch auch mit einem einfachen Modell, Schwefel als ein Heterozentrum, beschreiben (vgl. dazu die Diskussion von Zahradnik³²⁾).

³⁰⁾ J. Halper, W. D. Closson und H. B. Gray, Theoret. chim. Acta [Berlin] **4**, 174 (1966).

³¹⁾ H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. **45**, 173 (1949).

³²⁾ R. Zahradnik in Advances in Heterocyclic Chemistry **5**, S. 1, Verlag Academic Press, New York und London 1965.