

## Notiz

C = C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, III<sup>1)</sup>

### Versuche mit 9-(9-Fluorenyliden)xanthen

Alexander Schönberg, Erich Singer\* und Werner Stephan

Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 14. April 1983

---

#### C = C Double Bonds with Extreme Reactivity, III<sup>1)</sup>

##### Reactions of 9-(9-Fluorenylidene)xanthene

According to equations (1) to (4), 9-(9-fluorenylidene)xanthene (2) reacts with sulfur, malonodinitrile, aniline, or thiophenol to give the compounds 3, 5, 7–11, and diphenyl disulfide.

---

In der 1. Mitteilung<sup>2)</sup> dieser Serie berichteten wir über die Röntgenstrukturanalyse von **1** und beschrieben Umsetzungen von **1** mit Schwefel, Malonodinitril, Anilin, Thiophenol sowie anderen Verbindungen. In den vier genannten Fällen reagierte **1** mindestens teilweise unter Spaltung der zentralen Doppelbindung.

Wir haben jetzt 9-(9-Fluorenyliden)xanthen (**2**)<sup>3)</sup> mit den gleichen vier Reagenzien umgesetzt und erhielten die in (1) bis (4) angegebenen Reaktionsprodukte.

Bei der Umsetzung mit Schwefel, vgl. (1), konnten wir nicht nur – wie im Falle von **1** – Xanthion (**3**) isolieren, sondern auch 9,9'-Bifluorenyliden (**5**) und Rubicen (**7**). Die Bildung von **5** aus dem primär entstandenen Thiofluorenon (**4**) durch Thermolyse ist ebenso bekannt wie die Dimerisierung von **4** zu **6** und die thermische Entschwefelung dieses „dimeren Thiofluorenon“ zu Rubicen (**7**)<sup>4)</sup>, vgl. (5).

Die Isolierung von **9** bei Reaktion (2) und von **11** bei Reaktion (3) deuten darauf hin, daß in beiden Fällen neben den Xanthen-Derivaten **8** bzw. **10** primär Fluoren (**12**) gebildet wird. **12** reagiert unter den angewendeten Bedingungen mit **2** nach (6)<sup>5)</sup>.

Bei der Umsetzung von **2** mit Thiophenol, vgl. (4), konnten wir im Gegensatz zu dem entsprechenden Versuch mit **1**<sup>2)</sup> kein Produkt einer Spaltung der zentralen Doppelbindung isolieren. Es entstand das Hydrierungsprodukt **9** und Diphenyldisulfid.

#### Zur Struktur von **2**

Die Struktur der Verbindung **2** wurde bisher nicht untersucht. Bekannt sind dagegen die Strukturen der Verbindungen **5**<sup>6)</sup> und **13**<sup>7)</sup>.

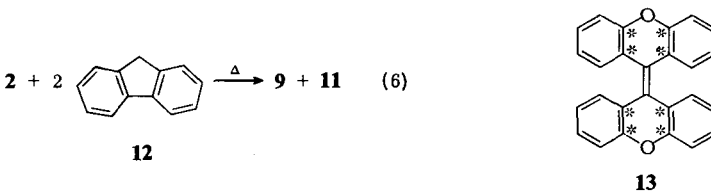
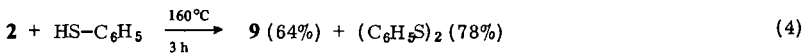
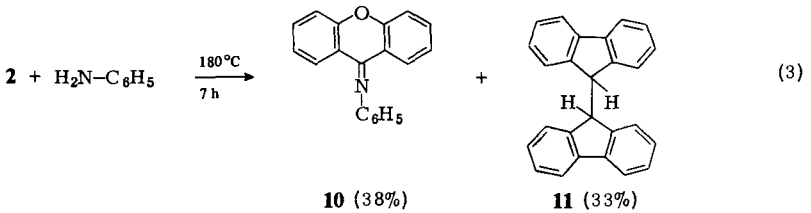
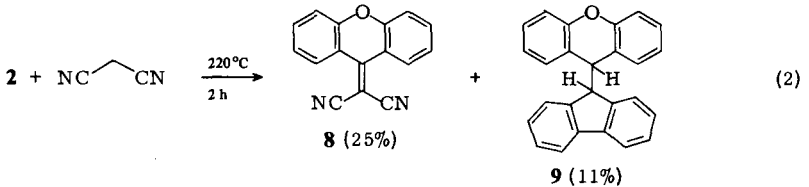
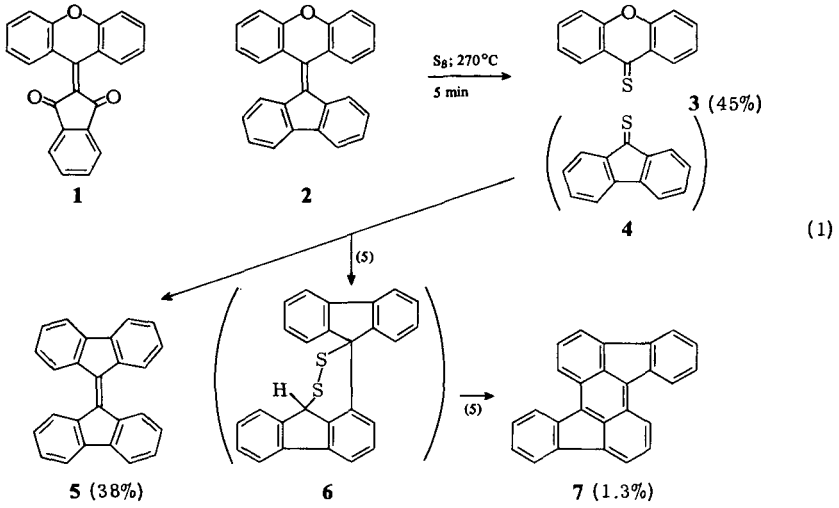
Die Röntgenstrukturanalyse von **5**<sup>6)</sup> zeigt, daß die beiden Molekülhälften jeweils eben sind und die zentrale Doppelbindung um 43 bzw. 41° verdrillt ist. In **1** ist die zentrale Doppelbindung um 47.2° verdrillt<sup>2)</sup>.

Der sterischen Hinderung der *peri*-ständigen Wasserstoffatome weicht **13** nach der Röntgenstrukturanalyse<sup>7)</sup> auf andere Weise aus. In jeder Molekülhälfte liegt der mittlere, heterocyclische

Chem. Ber. **116**, 3762–3765 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/1111–3762 \$ 02.50/0



Ring in einer Bootform vor. Die beiden Ring-Sauerstoffatome sind bezüglich der Ebene der zentralen Doppelbindung *trans*-ständig und ragen wie das C-Atom der zentralen Doppelbindung aus den (\*)-markierten Ebenen der Heteroringe heraus. Die anellierte Benzolringe jeder Hälfte sind

in entgegengesetzter Richtung abgewinkelt<sup>8)</sup>. In dieser „doppelt gefalteten“ Form kommen die Zentren der *peri*-ständigen H-Atome einer Molekülhälfte in ausreichendem Abstand über die der anderen Hälfte zu liegen.

Eine derartige Struktur ist bei **2** nicht möglich, da das Fluorensystem in **2** eben ist und die Faltung des Xanthen-systems nicht ausreicht, um die sterische Hinderung der *peri*-ständigen H-Atome aufzuheben.

Wir nehmen daher an, daß das Xanthen-system in **2** wie das in **1** eben ist und daß eine beträchtliche Verdrillung der zentralen Doppelbindung vorliegt. Für diese Ansicht spricht auch die intensive Farbe von **2**.

Unsere früheren<sup>2)</sup> und die hier vorgelegten Befunde legen die Vermutung nahe, daß Reaktionen unter Spaltung einer C=C-Doppelbindung für eine Verdrillung dieser Doppelbindung charakteristisch sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli, Firma Büchi, unkorrigiert. Die erhaltenen Produkte wurden durch Mischungs-Schmp. mit authentischem Material identifiziert.

### Umsetzungen von 9-(9-Fluorenyliden)xanthen (**2**)

1. *Mit Schwefel*: 500 mg (1.45 mmol) **2**<sup>3)</sup> wurden mit 500 mg Schwefel innig verrieben und in einem geschlossenen Gefäß 5 min auf 270–280°C erhitzt. Die erkaltete Schmelze extrahierte man mit Chloroform, brachte den filtrierten Auszug i. Vak. zur Trockne und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CCl<sub>4</sub>).

1. Fraktion (braun): 90 mg (38%) 9,9'-Bifluorenyliden (**5**), rote Nadeln vom Schmp. 182–185°C aus Ethanol (Lit.<sup>13)</sup> 187–189°C).

2. Fraktion (grüngelb): 140 mg (45%) Xanthion (**3**), violette Nadeln vom Schmp. 154–156°C aus Benzin (90–100°C) (Lit.<sup>9)</sup> 156°C).

3. Fraktion (rötlich): Etwa 3 mg (1.3%) Rubicen (**7**), rote Kristalle vom Schmp. 300–305°C aus Benzin (90–100°C) (Lit.<sup>4)</sup> 305–307°C).

2. *Mit Malonodinitril*: 1.000 g (2.9 mmol) **2**<sup>3)</sup> und 1.0 g Malonodinitril wurden in einem geschlossenen Kolben 2 h auf 210–220°C erhitzt. Man zog den erkalteten Rückstand mit Chloroform aus, brachte den filtrierten Auszug i. Vak. zur Trockne und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

1. Fraktion (rotbraun): Brauner Feststoff, nach Verreiben mit 50 ml Benzin (50–70°C) und Umkristallisieren aus Benzin (90–100°C): 110 mg (11%) 9-(9-Fluorenyl)xanthen (**9**), farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°C (Lit.<sup>5)</sup> 215°C).

2. Fraktion (gelb): 180 mg (25%) 2-(9-Xanthylden)malonodinitril (**8**), gelbe Kristalle vom Schmp. 235–238°C aus Ethanol (Lit.<sup>10)</sup> 244–245°C).

3. *Mit Anilin*: 500 mg (1.45 mmol) **2**<sup>3)</sup> wurden mit 5 ml frisch destilliertem Anilin in einem geschlossenen Kolben 7 h auf 180°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Anilin i. Vak. ab und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

1. Fraktion (braun): Gelbbrauner Feststoff, nach Waschen mit Methanol und Umkristallisieren aus Eisessig: 80 mg (33%) 9,9'-Bifluoren (**11**), fast farblose Nadeln vom Schmp. 230–232°C (Lit.<sup>12)</sup> 241–242°C).

2. Fraktion (gelb): 150 mg (38%) *Xanthon-anil* (10), gelbe Nadeln vom Schmp. 130–133 °C aus Methanol (Lit.<sup>11</sup>) 134.5 °C).

4. Mit *Thiophenol*: 500 mg (1.45 mmol) **2**<sup>3</sup>) wurden mit 5 ml Thiophenol in einem geschlossenen Kolben 3 h auf 160 °C erhitzt. Dabei hellte sich die tiefviolette Lösung auf. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und vertrieb den Rückstand mit 15 ml Benzin (50–70 °C). Nach Filtrieren verblieb ein grauer Feststoff, der aus Benzin (90–100 °C) umkristallisiert wurde. Es kristallisierten 320 mg (64%) **9**, farblose Nadeln vom Schmp. 215–217 °C (Lit.<sup>5</sup>) 215 °C).

Das Filtrat der Waschung mit Benzin (50–70 °C) brachte man i. Vak. zur Trockne, nahm den Rückstand in möglichst wenig Methanol auf und ließ das Lösungsmittel in einem offenen Becherglas bei Raumtemp. verdunsten. 250 mg (78%) *Diphenyldisulfid*, farblose Nadeln vom Schmp. 59–60 °C (Lit.<sup>14</sup>) 62 °C).

<sup>1</sup>) II. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer und W. Stephan, Chem. Ber. **116**, 2068 (1983).

<sup>2</sup>) A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan und W. S. Sheldrick, Tetrahedron **39**, 2429 (1983).

<sup>3</sup>) A. Schönberg und M. Sidky, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2259 (1959).

<sup>4</sup>) Vgl. dazu A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 1910 und 2144 (1962), sowie A. Schönberg und K.-H. Brosowski, Chem. Ber. **93**, 2149 (1960).

<sup>5</sup>) A. Schönberg, E. Singer und B. Eschenhof, Chem. Ber. **112**, 1763 (1979).

<sup>6</sup>) N. A. Bailey und S. E. Hull, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 3289 (1978).

<sup>7</sup>) J. F. D. Mills und S. C. Nyburg, J. Chem. Soc. **1963**, 308.

<sup>8</sup>) Das Dreiding-Modell von **13** zeigt eine gute Übereinstimmung mit den röntgenographisch ermittelten Strukturdaten.

<sup>9</sup>) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1375 (1928).

<sup>10</sup>) M. M. Hafez, N. Latif und I. F. Zeid, J. Org. Chem. **26**, 3988 (1961); N. Latif, I. Fathy und M. Mishriki, Can. J. Chem. **42**, 1736 (1964).

<sup>11</sup>) C. Graebe und P. Röder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1688 (1899).

<sup>12</sup>) C. de la Harpe und W. A. van Dorp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1049 (1875).

<sup>13</sup>) P. M. G. Bavin, Can. J. Chem. **38**, 882 (1960).

<sup>14</sup>) W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1937**, 113.

[129/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).