

Synthese von Reinst-Rubicen und Rubicen-Derivaten

Volker Sachweh und Heinz Langhals*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 26. Januar 1990

Key Words: Rubicene / Hydrocarbons, polycyclic / Dyes, fluorescent / Singlet oxygen sensitizer

Synthesis of Highly Pure Rubicene and Rubicene Derivatives

A simple one-step synthesis of highly pure rubicene (**2**) from fluorenone (**1**) and magnesium with 24% yield is described and compared with other preparation procedures. Mono- and di-

substituted rubicene derivatives are prepared by electrophilic aromatic substitution.

Rubicen (**2**) ist als Grundgerüst für Fluoreszenzfarbstoffe von Interesse, da der Grundkörper bereits langwellig (orangefarben) fluoresziert und darüber hinaus eine erhebliche Lichtechtheit aufweist¹. Substanzen mit langwelligeren Fluoreszenzen sind unter anderem für Farbstoff-Laser oder Fluoreszenz-Solarkollektoren² von Interesse, sie sind aber nur schwierig zu erhalten. Einfacher sollte es sein die Fluoreszenz des Rubicens durch eine geeignete Substitution bis in den IR-Bereich zu verschieben.

2 ist zwar seit langer Zeit bekannt³⁻⁶, einer Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff (Quantenausbeute 21%⁷), als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator (Quantenausbeute 24%⁷) und einer systematischen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate stand aber bisher seine nur schwierige Zugänglichkeit im Wege⁸. Während **2** bei vielen Reaktionen in kleinen Anteilen als Nebenprodukt entsteht⁹⁻¹¹, gelang es erst Schönberg^{12,13}, eine Synthese zu entwickeln, die den Kohlenwasserstoff in brauchbaren Mengen als Rohprodukt verfügbar macht. Hierbei wird **1** über **8** zum dimeren Thiofluorenon **9**¹⁴ umgesetzt und schließlich zu **2** thermolysiert. **2** konnte so zwar mit befriedigenden Ausbeuten als Rohprodukt (molarer Extinktionskoeffizient des gereinigten Rohprodukts ca. $10000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ — siehe auch Lit.^{8,15,16}) synthetisiert werden, wir versuchten nun ebenfalls auf diesem Wege eine Reinst-Darstellung von **2** (molarer Extinktionskoeffizient ca. $14000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, s. u.) zu erreichen, die sich aber als ausgesprochen schwierig erwies. Das so dargestellte **2** enthält 7b,14b-Dihydrorubicen (Absorption im IR-Spektrum bei 2850 und 2930 cm^{-1}), andere Kohlenwasserstoffe und Schwefel-haltige Verunreinigungen, die eine Kristallisation ausgesprochen stark behindern und auch chromatographisch nur schwierig abgetrennt werden können. Eine weitere Reinigung gelang nur durch eine fraktionierende Kristallisation unter großen Ausbeuteverlusten (vgl. auch Lit.¹⁷). Es wurde daher nach einem Weg gesucht, Reinst-Rubicen in möglichst wenigen Schritten auf unkomplizierte Weise darzustellen.

Vom Chmielewski und Postowski¹⁸ wurde beschrieben, daß aus Fluoren (**1**) und Magnesium bei längerem Erhitzen **2** mit Ausbeuten von 4–10% entsteht. Eine detaillierte Arbeitsvorschrift liegt aber nicht vor. Wir konnten die ange-

gebenen Ausbeuten bei kleinen Ansätzen (weniger als 1 g **1**) reproduzieren — größere Ansätze geraten dagegen leicht außer Kontrolle, zumal die Reaktion schlagartig und sehr heftig einsetzt, und es wird hauptsächlich Kohle und Teer gebildet. Durch eine ständige, genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur ist es uns immerhin gelungen, die Ausbeute an Reinst-Rubicen bis auf 22% zu steigern.

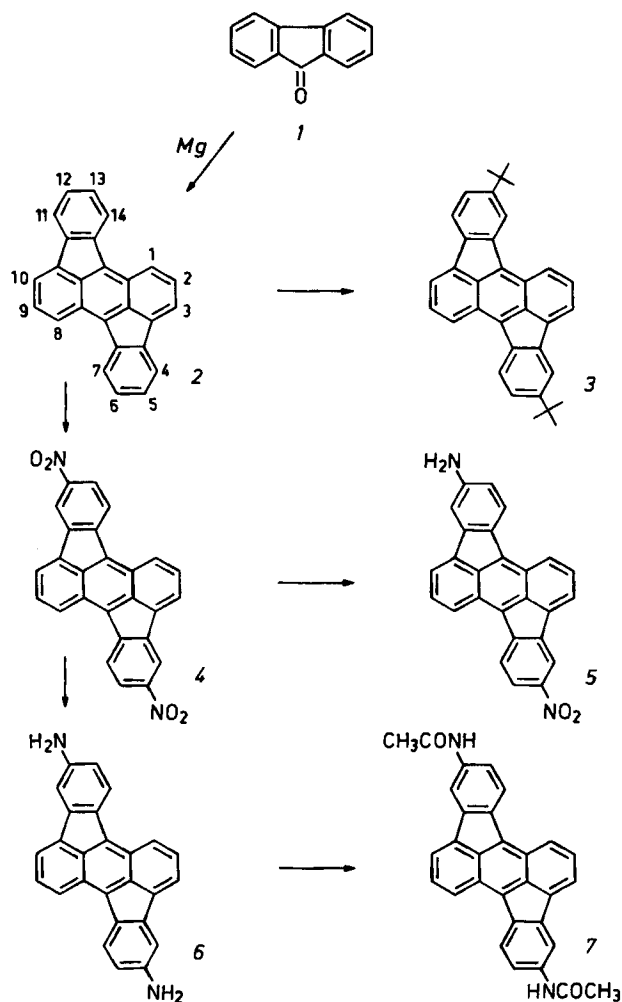
Eine weitere Verbesserung haben wir durch die Verwendung eines inerten Zusatzes erreicht, der die Reaktionswärme aufnimmt. Dieser ist dann besonders wirksam, wenn er gerade bei der optimalen Reaktionstemperatur siedet. Die rauen Reaktionsbedingungen — ca. 300°C, metallisches Magnesium — schränken allerdings die Auswahl für solche Zusätze stark ein. Besonders geeignet ist hierfür Biphenyl, durch dessen Wirkung die Ausbeute an reinem **2** reproduzierbar und bei einfacher und unkritischer Reaktionsführung bis auf 24% gesteigert werden kann. Das verwendete Biphenyl läßt sich nicht nur problemlos vom entstandenen **2** abtrennen, sondern außerdem durch Kristallisation nahezu vollständig zurückgewinnen. Verbindung **2** selbst wird durch eine extraktive¹⁹ Umkristallisation hochrein erhalten und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung seiner Derivate.

2 läßt sich außerdem noch durch Umsetzung von **1** mit metallischem Calcium in Anlehnung an Lit.²⁰ darstellen. Wir fanden ähnliche Ausbeuten, wie bei der Umsetzung mit Magnesium (auch hier läßt sich die Reaktion durch einen Zusatz von Biphenyl besser unter Kontrolle halten), das entstandene Calciumoxid/hydroxid ist aber schwieriger abzutrennen als die Reaktionsprodukte des Magnesiums, so daß diese Reaktion gegenüber der Umsetzung mit Magnesium keine Vorteile besitzt.

Eine schließlich noch denkbare Konproportionierung von 9-Fluorenol und **1** unter Abspaltung von zwei Molen Wasser und Bildung von Rubicen (**2**) gelingt weder bei Verwendung stark saurer Katalysatoren wie Aluminiumchlorid in siedendem Nitrobenzol, noch mit stark basischen Katalysatoren wie festes KOH²¹⁻²³ in siedendem DMSO und auch nicht mit elementarem Schwefel bei 200°C²⁴. Das Fluorenol inhibiert darüber hinaus die Reaktion von **1** mit Magne-

sium, da eine Mischung aus Fluorenol und **1** selbst bei 300°C mit Magnesium nicht zur Reaktion gebracht werden kann.

Schema 1. Synthese von Rubicen (**2**) und Rubicen-Derivaten



Während die Struktur des Grundkörpers **2** aufgeklärt werden konnte^{6,25,26} (vgl. auch Lit.²⁷), ist das Substitutionsmuster von Rubicen-Derivaten generell nicht bekannt – eine Ausnahme bildet lediglich das 5,13-Di-*tert*-butylrubicen (**3**), von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt²⁷. **3** ist durch Friedel-Crafts-Alkylierung von **2** dargestellt worden, also durch eine Reaktion, bei der der Ersts substituent aktivierend auf die elektrophile aromatische Zweit-Substitution wirkt. Nicht bekannt war dagegen der Substitutionsort des Dinitrorubicens **4**, das durch Nitrierung von **2** entsteht – hier wirkt der Erst-Substituent induktiv und mesomer deaktivierend auf die Zweit-Substitution. Entsprechend Schema 1 ist das Dinitro-Derivat **4** als Schlüsselsubstanz wichtig, da über seine Reduktion zum Diamin **6** eine Vielzahl von Produkten zugänglich sind. Eine Strukturbestimmung über eine Röntgenstrukturanalyse gelang allerdings nicht – weder vom Dinitro-Derivat **4** noch von der daraus dargestellten Diamino-Verbindung **6**, sowie weiteren Derivaten konnten brauchbare Einkristalle erhalten werden.

Eine Strukturbestimmung ist aber mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie möglich. Bei 360 MHz läßt sich das NMR-Spektrum von **2** im wesentlichen nach 1. Ordnung interpretieren. Die Zuordnung der Signale erfolgt entsprechend Tab. 1 über die Multiplizitäten, ein Doppelresonanzexperiment und die nach dem Ringstrommodell^{28–30} berechneten chemischen Verschiebungen.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Protonen in Rubicen-Derivaten

-H	2	6	2 (ber.)
1-, 8-	8.57 (d)	8.64 (d) ^{a,b}	8.49
2-, 9-	7.76 (dd)	7.76 (dd) ^a	7.86
3-, 10-	7.96 (d)	8.07 (d) ^{a,c}	8.24
4-, 11-	8.00 (d)	7.46 (d) ^c	8.18
5-, 12-	7.39 (m)	(5.64) ^d	7.65
6-, 13-	7.48 (m)	6.81 (dd)	7.69
7-, 14-	8.31 (d)	8.16 (d) ^b	8.35

^a) Kopplung zugeordnet über ein Doppelresonanzexperiment. – ^b) Nachbarschaft zwischen 1-H und 14-H (7-H und 8-H) über ein NOE-Experiment nachgewiesen. – ^c) Nachbarschaft zwischen 3-H und 4-H (10-H und 11-H) über ein NOE-Experiment nachgewiesen. – ^d) NH₂-Gruppe.

Durch Vergleich der Spektren von **2** und Diaminorubicen **6** lassen sich bereits die meisten Signale des Diaminorubicens **6** sicher zuordnen. Es bleibt lediglich noch eine gewisse Unsicherheit, ob die Substitutionen in den Positionen 5 und 12 oder 6 und 13 erfolgt ist (die chemischen Verschiebungen weisen auf eine Substitution in den Positionen 5 und 12). Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann mit einem NOE-Experiment getroffen werden. Es wird, wie für die Substitution in den Positionen 5 und 12 erwartet, ein starker NOE-Effekt und damit eine Nachbarschaft zwischen den zugeordneten Protonen 1-H und 14-H und ein schwächerer NOE-Effekt zwischen 3-H und 4-H gefunden. Ein für die zweite Strukturmöglichkeit erwarteter NOE-Effekt zwischen den Signalen bei $\delta = 7.46$ und 8.64 tritt nicht auf. Damit ist die Struktur des 5,12-Diaminorubicens (**6**) gesichert.

Die Bevorzugung der Position 5 für die elektrophile Ersts substitution von **2** wird bereits von HMO-Rechnungen in der Einelektronennäherung³¹ richtig vorausgesagt (wenn man von den sterisch behinderten Positionen 1 und 7 absieht). Problematisch ist aber die Vorhersage der Zweit-Substitution von 5-Nitrorubicen, die durch den oben dargelegten experimentellen Befund gesichert ist. Die HMO-Rechnungen führen andererseits zu einem weiteren wichtigen Ergebnis: aus der Größe der Bindungsordnungen ist zu folgern, daß **2** als „9,10-Diphenylanthracen“ aufgefaßt werden kann, bei dem jeweils die *peri*-Positionen zu Fünfringen verknüpft sind. Hierfür spricht auch die Röntgenstrukturanalyse von **3**²⁷, bei dem diese Fünfring-Bindungen deutlich aufgeweitet sind.

Wird die Nitrierung mit einem Unterschub an Salpetersäure durchgeführt, so entsteht 5-Nitrorubicen, aus dem durch Reduktion das 5-Aminorubicen dargestellt werden

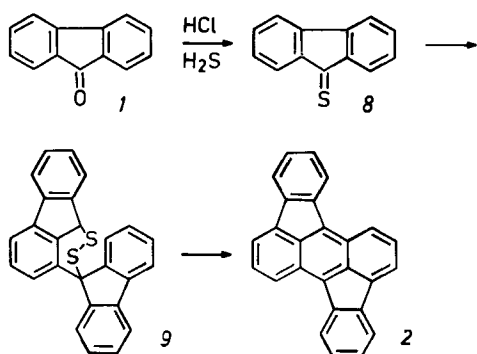
kann, das das Ausgangsmaterial für weitere Rubicen-Derivate z. B. 5-Acetamidorubicen ist.

Durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung von **2** mit *tert*-Butylchlorid entsteht **3**²⁷. Wird *tert*-Butylchlorid äquimolar eingesetzt, entsteht 5-*tert*-Butylrubicen, das die Eigenschaft hat, Lösungsmittel wie Methanol einzulagern. Die Kristall-Methanol-haltige Substanz weist eine starke, leuchtend rote Feststoff-Fluoreszenz auf. Diese Fluoreszenz verschwindet weitgehend, wenn Methanol thermisch abgespalten wird. Diese thermische Umwandlung kann in Fluoreszenz-Informationsspeichern^{32,33} verwendet werden, wobei von besonderer Bedeutung die große Lichteinheit der Rubicen-Derivate ist, die außerordentlich viele Lesevorgänge gestattet.

Thiofluorenon (**8**) – dimeres Thiofluorenon **9**

Dimeres Thiofluorenon **9** entsteht durch das gleichzeitige Einwirken von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf **1** entsprechend Schema 2. Es zeigt sich dabei, daß bei einem sehr starken Gasstrom und bei Kühlung des Reaktionsgefäßes zunächst quantitativ monomeres Thiofluorenon (**8**) entsteht, das aus der Reaktionslösung ausfällt und dadurch der Dimerisierungsreaktion entzogen wird. Mit diesem gegenüber Lit.³⁴ weiter vereinfachten Verfahren kann sehr reines **8** einfach und in großen Mengen dargestellt werden.

Schema 2. Synthese von Rubicen (**2**) über Thiofluorenon (**8**)



Bei einem schwächeren Gasstrom und höheren Temperaturen dimerisiert **8** direkt zum dimeren Thiofluorenon **9**. Die Umwandlung von **8** in **9** kann auch im Feststoff erfolgen (siehe auch Lit.¹²) und ist bereits nach mehreren Stunden abgeschlossen, wenn **8** der Luft und dem Licht ausgesetzt wird (Farbveränderung von Olivgrün nach Gelb). Wir fanden, daß die Umwandlung in Lösung (1-Chlornaphthalin) einem komplexen Zeitgesetz zu folgen scheint. Bei einer Edukt-Konzentration von 0.01 mol · l⁻¹ und Ausschluß von Sauerstoff reagiert die Hauptmenge mit einer Halbwertszeit von ca. 8 h. Die Dimerisierung der restlichen ca. 10% Edukt erfolgt dann aber ausgesprochen langsam. Wird der Reaktionslösung von vornherein 1 Vol.-% Pyridin zugesetzt, so verlangsamt sich die Dimerisierungsreaktion stark. Eine genaue reaktionskinetische Verfolgung der Umsetzung wird dadurch erschwert, daß das Reaktionsprodukt auch aus 1-Chlornaphthalin schon bald während der Reaktion als feines Pulver ausfällt. Die experimentellen Befunde deuten zu-

nächst auf einen Radikalkettenmechanismus der Dimerisierungsreaktion (vgl. auch Lit.¹²) – dies ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Thermolyse von dimerem Thiofluorenon **9** zu Rubicen (**2**)

Dimeres Thiofluorenon **9** wird nach Schönberg et al.^{12,13} zu **2** thermolysiert. Die Ergebnisse der Reaktion hängen aber stark von der Reinheit des eingesetzten dimeren Thiofluorenon **9** ab. Es hat sich gezeigt, daß dessen Behandlung mit Aceton (s. Exp. Teil) eine wesentliche Verbesserung bringt.

Bei der Thermolysereaktion sind zwei Stufen zu unterscheiden: Zunächst entsteht bei Reaktionstemperaturen unter 300°C **2** (31–51%), 7b,14b-Dihydrorubicen, 1,9'-Bifluorenyl, andere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff (1%) und elementarer Schwefel. Die von Schönberg^{12,13} berichtete Schwefelwasserstoff-Entwicklung erfolgt nur zu 1% und dies auch nur bei Ausschluß von Sauerstoff. 9,9'-Bisfluorenyliden¹⁷ wird als Reaktionsprodukt nicht gefunden (Nachweisgrenze der Dünnschichtchromatographie).

Bei Temperaturen oberhalb von 300°C oxidiert dann der entstandene Schwefel einen Teil der Kohlenwasserstoffe zu **2** und anderen Produkten unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung (71%).

Wird **2** bei Temperaturen unterhalb von 300°C hergestellt, so kann aus den Reaktionsprodukten durch fraktionierende Kristallisation 26% einer leichter löslichen, als Feststoff schwarzen Substanz erhalten werden, deren Elementaranalyse formal einem 1:1-Addukt aus **2** und Schwefel entspricht. Der molare Extinktionskoeffizient entspricht der Hälfte des erwarteten Werts eines solchen Addukts. Eine Röntgen-Pulveraufnahme ergibt gleiche Reflexe und Intensitäten wie **2** selbst. Die Reflexe sind aber etwa doppelt so breit. Eine chromatographische Aufspaltung des Produkts ist nicht gelungen und es kann nicht durch Zusammenschmelzen von **2** mit Schwefel oder dimerem Thiofluorenon **9** dargestellt werden.

Reaktion von Fluorenon (**1**) mit Magnesium

Wird **1** mit Magnesium-Spänen erhitzt, so setzt die Reaktion nach einer Induktionsperiode bei ca. 290°C schlagartig ein. Durch Anätzen der Magnesium-Späne mit Iod wird die Induktionsperiode abgekürzt. Bei der Reaktion unter einem Argon-Gasstrom entstehen neben **2** (22%) noch Wasserstoff (23%), Wasser (15%) und weitere Kohlenwasserstoffe mit einem höheren Kohlenstoff-Gehalt als **2**, sowie Sauerstoff-haltige Verbindungen (molare Mengen bezogen auf eingesetztes **1**). Es läßt sich unter den Reaktionsbedingungen nicht ausschließen, daß der Wasserstoff durch eine Reaktion des entstehenden Wassers mit Magnesium gebildet wird, durch den Argon-Gasstrom sollte allerdings bei den hohen Reaktionstemperaturen das Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Wird dem Reaktionsgemisch von vornherein Biphenyl zugesetzt, wird eine ähnliche Produktverteilung beobachtet. Die Ausbeute an **2** ist dann höher, weil die Temperatur besser kontrolliert werden kann. Die Verwendung von Calcium anstelle des Magnesiums führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Herrn K. Müller wird für die Aufnahme der 360-MHz-NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

Rubicen (2) aus Fluorenol (1) und Magnesium in Biphenyl-Lösung: 100 g (411 mmol) Magnesium-Späne werden unter Argon in der Wärme mit wenig Iod angeätzt. Dann werden 30,0 g (156 mmol) technisches **1** (93,7proz.) und 100 g (650 mmol) Biphenyl zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 51 h auf 260–270°C erhitzt {sehr starkes Rückflußkochen des Biphenyls ist erforderlich, da sonst die Bildung eines Nebenprodukts [$R_f = 0,65$ (Kieselgel; Toluol)] im Vordergrund steht} und nach dem Erkalten aus 150 ml Toluol extraktiv¹⁹⁾ umkristallisiert (überschüssiges Biphenyl wird mit Toluol ausgewaschen); Ausb. 5,60 g (22%) hellrote Nadeln, Schmp. 305°C (Lit.¹²⁾: 305–307°C), $R_f = 0,86$ (Kieselgel; Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 1462, 1379, 766, 774, 744, 731, 724, 662, 615. — UV (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 296 nm (4.6191), 312 sh, 359,5 (3.6550), 378,5 (3.9477), 470,5 (4.1021), 495 (4.1390), 514,5 sh. — Fluoreszenz (Chloroform; $\lambda_{\text{Anr.}} = 495 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$. — ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): $\delta = 7,39$ (m, 2H, 5-H, 12-H), 7,48 (m, 2H, 6-H, 13-H), 7,76 (m, 2H, 2-H, 9-H), 7,96 (d, $J_{3,2} = J_{10,9} = 6,9 \text{ Hz}$; 2H, 3-H, 10-H), 8,00 (d, $J_{4,5} = J_{11,12} = 6,7 \text{ Hz}$; 2H, 4-H, 11-H), 8,31 (d, $J_{7,6} = J_{14,13} = 7,5 \text{ Hz}$; 2H, 7-H, 14-H), 8,57 (d, $J_{1,2} = J_{8,9} = 8,6 \text{ Hz}$; 2H, 1-H, 8-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 120,32$, 121,64, 123,73, 124,57, 125,54, 126,98, 128,13, 129,02, 129,28, 133,10, 133,54, 138,25, 139,43, 139,92. — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (100,0) [M^+], 163 (62,0), 149 (21,0), 92 (42,0), 91 (51,0), 59 (9,0), 58 (24,0), 43 (58,0), 41 (16,0), 39 (15,0), 32 (38,0). — Röntgen-Pulveraufnahme (Cu-K α): Θ (I_{rel}) = 9,8° (1.000), 11,0 (0.116), 14,2 (0.022), 15,3 (0.276), 15,5 (sh, 0.069), 18,4 (0.247), 20,4 (0.049), 23,1 (0.040), 23,9 (0.011), 25,1 (0.027), 26,5 (0.065), 30,6 (0.226), 31,4 (0.115), 37,3 (0.130), 38,7 (0.117).

C₂₆H₁₄ (326,4) Ber. C 95,68 H 4,32 Gef. C 95,54 H 4,44

Rubicen (2) aus Fluorenol (1) und Magnesium (Optimierung der Synthese nach Lit.¹⁸⁾): 4,80 g (197 mmol) Magnesium-Späne und 30,0 g (156 mmol) technisches **1** (93,7proz.) werden 5 min auf 300–340°C erhitzt (nach ca. 45 s setzt eine heftige Reaktion ein, die 1,5 bis 2 min andauert, die Temperatur muß während dieser Zeit möglichst konstant gehalten werden) und anschließend 2 min auf 350°C. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten aus 150 ml Toluol extraktiv¹⁹⁾ umkristallisiert; Ausb. 4,68 g (18%), Schmp. 305°C (Lit.¹²⁾: 305–307°C). — Spektroskopische Daten siehe oben. — Die Toluol-Lösung enthält 13,3 g teerige Nebenprodukte [47,3 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Fluorenol (1)].

5-Nitrorubicen^{35,36)}: 3,26 g (10 mmol) **2** werden mit 200 ml Chloroform digeriert. Hierzu werden dann innerhalb von 1,5 h bei 25–30°C 2,5 ml Salpetersäure (63proz., $\rho = 1,41 \text{ g/ml}$) getropft. In schwach exothermer Reaktion verfärbt sich die tiefrote Reaktionsmischung geringfügig in Richtung Violett. Nach 5stdg. Reaktionszeit wird auf 50°C erhitzt und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend mit Chloroform extraktiv¹⁹⁾ umkristallisiert. Zum Abtrennen von Nebenprodukten wird nach 2 h die Vorlage gewechselt und verworfen. Es wird dann mit Chloroform weitere 6 h extraktiv¹⁹⁾ umkristallisiert; Ausb. 2,75 g (74%) rote Nadeln, Schmp. > 360°C, $R_f = 0,60$ (Kieselgel; Toluol). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ w, 1602 m, 1590 m, 1521 s, 1336 s, 819 s, 771 s, 726 s, 661 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 290 nm (4.5774), 323 (4.0866), 338,5 (4.1194), 361 (4.1332), 500 (4.2973), 512 sh. — Fluoreszenz

(DMF; $\lambda_{\text{Anr.}} = 500 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. — MS (70 eV): m/z (%) = 371 (100,0) [M^+], 341 (9,0), 325 (46,7), 162 (46,7), 91 (76,2).

C₂₆H₁₃NO₂ (371,4) Ber. C 84,08 H 3,53 N 3,77
Gef. C 84,11 H 3,66 N 3,70

5,12-Dinitrorubicen^{35,36)} (4): 1,0 g (3,0 mmol) **2** werden mit 100 ml Nitrobenzol digeriert und unter Rühren tropfenweise mit 1,3 ml Salpetersäure (63proz., $\rho = 1,41 \text{ g/ml}$) versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend abgesaugt und mit Nitrobenzol, Ethanol und Wasser gewaschen [Rohausb. 0,96 g (84%)]. Das Rohprodukt wird 24 h mit Toluol extrahiert, um **2** abzutrennen. Der rotbraune Hül-senininhalt wird zweimal 2 h mit je 450 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt und abgesaugt (Dinitrorubicen **4** kann aus Nitrobenzol umkristallisiert werden — eine höhere Reinheit wird dadurch aber nicht erzielt); Ausb. 0,42 g (37%), Schmp. > 360°C (2. Fraktion **4**), $R_f = 0,00$ (Kieselgel; Toluol). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3099 \text{ cm}^{-1}$ m, 1603 s, 1587 s, 1520 s, 1336 s, 863 s, 825 s, 792 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (4.3666), 347 (4.1077), 488,5 (4.1371), 522 (4.2281).

C₂₆H₁₂N₂O₄ (416,4) Ber. C 75,00 H 2,90 N 6,73
Gef. C 74,88 H 2,91 N 6,77

5-Aminorubicen^{35,36)}: 1,00 g (2,7 mmol) 5-Nitrorubicen werden zusammen mit 5,0 g Natriumsulfid (Wassergehalt ca. 35%) in 100 ml 80proz. Ethanol suspendiert, auf 60–70°C erhitzt und 6–8 h bei dieser Temp. gerührt. Dabei verfärbt sich die anfangs rotbraune Suspension tiefblau. Anschließend wird abgekühlt, abgesaugt und mit Wasser salzfrei gewaschen [Rohprodukt: 0,88 g (96%)]. Das Rohprodukt wird zunächst 1 h mit Toluol extrahiert, um nicht-umgesetztes 5-Nitrorubicen zu lösen und anschließend extraktiv¹⁹⁾ aus Pyridin unkristallisiert; Ausb. 0,46 g (50%), Schmp. > 360°C, $R_f = 0,11$ (Kieselgel; Toluol). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3443 \text{ cm}^{-1}$, 3395 m, 3290 w, 1612 m, 1462 s, 1453 s, 1405 m, 1382 m, 811 m, 744 m, 666 m; (KBr): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ cm}^{-1}$ s, 3050 w, 1618 s, 1485 m, 1463 s, 1382 s, 811 m, 743 s, 663 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 331 nm (4.4748), 380 (3.8942), 440 (3.7571), 462 (3.7598), 585 (4.0248). — MS (250°C; 70 eV): m/z (%) = 341 (100,0) [M^+], 326 (3,39), 313 (9,79), 311 (5,26), 170,5 (15,52) [M^{2+}], 156 (5,90).

C₂₆H₁₅N (341,5) Ber. C 91,45 H 4,43 N 4,12
Gef. C 90,65 H 4,55 N 4,00

5-Amino-12-nitrorubicen (5): 500 mg (1,2 mmol) **4** werden in 70 ml Ethanol suspendiert, mit 3,5 ml einer Natriumpolysulfid-Lösung (1,8 g Natriumsulfid und 0,33 g Schwefel in 10 ml Wasser) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. In der Hitze wird abgesaugt und mit Ethanol und dann mit Wasser gewaschen [Ausb. 0,45 g (97%)]. Zur weiteren Reinigung wird an einer Kieselgel-Säule (4,5 × 70 cm) chromatographiert. Hierzu wird das Rohprodukt mit 900 ml DMF/Toluol (1:3) zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Das Filtrat wird in Portionen von 100 ml mit DMF/Toluol (1:3) chromatographiert. Die Hauptfraktion wird i. Vak. vollständig eingedampft, wieder in 10 ml DMF gelöst, mit 5 ml Ethanol versetzt und durch vorsichtige Zugabe von Wasser gefällt, abgesaugt, mehrfach mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und in der Trockenpistole bei 150°C i. Hochvak. getrocknet, Ausb. 0,06 g (13%), Schmp. 376°C (Zers.), $R_f = 0,50$ g [Kieselgel; DMF/Toluol (1:3)]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ m, 3370 m, 1605 m, 1505 m, 1318 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 336 nm (19080), 377 (11300), 620 (13270).

C₂₆H₁₄N₂O₂ (386,4) Ber. C 80,82 H 3,65 Gef. C 80,33 H 4,03

5,12-Diaminorubicen^{35,36)} (6): 1,15 g (2,8 mmol) **4** und 35,0 g Natriumsulfid (Wassergehalt 35%) werden in einer Mischung aus 25 ml Wasser und 200 ml Ethanol suspendiert und 6 h unter Rückflußsieden gerührt, dann heiß filtriert und gründlich mit Ethanol

und mit Wasser gewaschen [Rohausb. 0.91 g (91%)]. Es wird extraktiv¹⁹⁾ einmal aus Tetrahydrofuran und viermal aus Pyridin umkristallisiert; Ausb. 0.72 g (72%) blauschwarze Nadeln, Schmp. 415°C (Zers.), $R_f = 0.45$ [Kieselgel; Toluol/DMF (3:1)]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3395\text{ cm}^{-1}$, 3295 s, 3188 m, 1625 s, 1610 s, 820 s, 742 s, 617 s; (KBr): $\tilde{\nu} = 3370\text{ cm}^{-1}$, 3212 s, 3068 w, 1609 s, 1481 s, 1464 s, 1406 s, 1385 s, 1231 s, 815 m, 739 m, 665 m, 618 m. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 263 nm (4.6220), 343 (4.6425), 384 (4.0222), 446 (3.7212), 618 (4.1147). — ¹H-NMR ([D₇]DMF, 360 MHz): $\delta = 5.64$ (s, NH₂), 6.81 (dd, $J_{6,7} = J_{13,14} = 8.20$ Hz, $J_{6,4} = J_{13,11} = 2.05$ Hz, 2H, 6-H, 13-H), 7.46 (d, $J_{4,6} = J_{11,13} = 2.05$ Hz, 2H, 4-H, 11-H), 7.76 (dd, $J_{2,3} = J_{2,1} = J_{9,8} = J_{9,10} = 8.64$ Hz, 2H, 2-H, 9-H), 8.07 (d, $J_{3,2} = J_{10,9} = 6.66$ Hz, 2H, 3-H, 10-H), 8.16 (d, $J_{7,6} = J_{14,13} = 8.23$ Hz, 2H, 7-H, 14-H), 8.64 (d, $J_{8,9} = J_{1,2} = 8.55$ Hz, 2H, 1-H, 8-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 108.918$, 114.019, 120.402, 124.762, 124.942, 125.389, 128.946, 139.188, 149.872. — MS (250°C, 70 eV): m/z (%) = 356 (100.0) [M⁺], 341 (53.6), 328 (8.0), 313 (7.2), 178 (15.2) [M²⁺], 170.5 (9.6), 149 (11.2), 79 (36.8), 57 (11.2), 52 (32.8), 44 (28.0), 40 (14.4).

C₂₆H₁₆N₂ (356.6) Ber. C 87.59 H 4.52 N 7.89
Gef. C 87.92 H 4.65 N 8.08

5-Acetamidorubicen: 0.85 g (2.5 mmol) 5-Aminorubicen werden in einer Mischung aus 50 ml Eisessig und 25 ml Acetanhydrid suspendiert, dann 3 h unter leichtem Rückfluß gehalten und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs blauviolette Suspension verfärbte sich während der Reaktion blutrot. Nach Abkühlen des Reaktionsprodukts wird abgesaugt und mit Wasser Essigsäure-frei gewaschen. Dann wird zweimal in destilliertem Wasser suspendiert und je 1 h gerührt [Rohprodukt: 0.87 g (91%, bordeauxrot)]. Die Reinigung erfolgt zunächst durch 1stdg. Extrahieren mit Toluol (Entfernen von **2**), dann durch extraktive¹⁹⁾ Umkristallisation aus Essigsäure (Glasfaserhülle), Filtration des Kristallisats und Waschen mit destilliertem Wasser bis das Produkt frei von Essigsäure ist; Ausb. 0.75 g (78%), Schmp. > 330°C, $R_f = 0.63$ (Kieselgel; Chloroform). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3410\text{ cm}^{-1}$ s, 3052, 2930 w, 1685 s, 1593 s, 1540 s, 1474 s, 1464 s, 1383 s, 1243 m, 744 m, 663 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 266.5 nm (4.6373), 302 (4.5057), 311 (4.5040), 324 (4.5401), 380 (3.8301), 446 sh, 466 (3.9854), 519 (4.1218), 539 sh. — Fluoreszenz (DMF; $\lambda_{\text{Anr.}} = 520$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm. — MS (200–300°C, 70 eV): m/z (%) = 384 (28.1), 383 (95.6) [M⁺], 341 (100.0), 313 (45.2), 285 (4.4), 156 (24.4), 155 (13.3), 142 (5.2), 58 (3.7), 44 (25.2), 43 (35.5).

C₂₈H₁₇NO (383.5) Ber. C 87.69 H 4.47 N 3.67
Gef. C 88.20 H 4.47 N 3.53

5,12-Diacetamidorubicen (7): 1.00 g (2.8 mmol) **6** werden unter Verwendung einer Glasfaserhülle mit einer Mischung aus 50 ml Acetanhydrid und 0.1 ml konz. Schwefelsäure extraktiv behandelt. Das sich lösende **6** reagiert dabei kontinuierlich zu **7**, das auskristallisiert. Nach 8stdg. Reaktionszeit wird das Kristallisat abfiltriert und mit Eisessig gewaschen; Ausb. 0.95 g (77%), Schmp. 420°C (Zers.), $R_f = 0.44$ [Kieselgel; Toluol/DMF (1:1)]. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3292\text{ cm}^{-1}$ s, 1658 s, 1545 s, 1465 s; (KBr): $\tilde{\nu} = 3404\text{ cm}^{-1}$, 3303 s, 3060 m, 2930, 1666 s, 1594 s, 1543 s, 1476 s, 822 s, 740 m, 663 s. — UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 316 nm (3.8653), 329 (3.9726), 381 (3.8430), 440 sh, 464 (3.8772), 540.5 (4.1719), 562 sh. — Fluoreszenz (DMF; $\lambda_{\text{Anr.}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 626$ nm. — MS (290°C, 70 eV): m/z (%) = 441 (26.0) [M⁺], 398 (5.3), 356 (6.7), 355 (6.5), 92 (12.7), 91 (14.7), 87 (34.7), 73 (100).

C₃₀H₂₀N₂O₂ (440.5) Ber. C 81.78 H 4.58 N 6.39
Gef. C 81.62 H 4.62 N 6.49

5-tert-Butylrubicen: 1.00 g (3.2 mmol) **2** und 0.30 g (2.1 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid werden bei 15–20°C in 200 ml

Schwefelkohlenstoff suspendiert. Unter Rühren werden binnen 15 min 0.35 ml (3.2 mmol) *tert*-Butylchlorid zugetropft — schwach exotherme Reaktion — dann wird noch 18 h bei 10–15°C gerührt. Die blutrote Reaktionslösung wird vorsichtig mit 5proz. Kaliumcarbonat-Lösung hydrolysiert und weitere 30 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt [Rohausbeute: 0.74 g (61%)]. Das Rohprodukt wird mehrmals extraktiv¹⁹⁾ aus Methanol umkristallisiert und das erhaltene Kristallisat mit Methanol an Kieselgel chromatographiert. Das rohe 5-*tert*-Butylrubicen enthält Methanol und zeigt eine starke orange-rote Feststoff-Fluoreszenz. Durch Trocknen i. Hochvak. (0.01–0.05 Torr) bei 150°C läßt sich das Methanol kontinuierlich entfernen. Die Feststoff-Fluoreszenz wird dabei schwächer; Ausb. 0.38 g (31%), Schmp. > 305°C (3 C₃₀H₂₂·CH₃OH: 163°C), $R_f = 0.80$ (Kieselgel; Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3045\text{ cm}^{-1}$, 3075 w, 2952 s, 2901 m, 2864 m, 1626 m, 1616 m, 1475 s, 1461 m, 1442 s, 1252 m, 884 m, 827 s, 796 s, 743 s, 665 s, 649 m. — UV (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 254.5 nm (4.9966), 261 (4.9966), 268 (4.9050), 295 (4.7011), 316.5 (4.3609), 358 (3.7055), 377.5 (3.9482), 468 (4.1056), 495 (4.1454), 518 sh. — Fluoreszenz (Toluol, $\lambda_{\text{Anr.}} = 495$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 594$ nm, 550 nm, 569 sh. — MS (290°C, 70 eV): m/z (%) = 382 (16.64) [M⁺], 367 (11.50), 326 (100.0), 324 (28.13), 322 (9.09), 163 (22.25), 162 (15.57), 161 (9.36).

C₃₀H₂₂ (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 93.74 H 5.46
3 C₃₀H₂₂·CH₃OH (1179.7) Ber. C 92.66 H 5.98
Gef. C 92.48 H 5.86

5,13-Di-*tert*-butylrubicen²⁷⁾ (3): 1.00 g (3.2 mmol) **2** und 0.50 g (3.5 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid werden bei 15–20°C in 200 ml Schwefelkohlenstoff suspendiert. Unter Rühren werden innerhalb von 15 min 0.75 ml (6.5 mmol) *tert*-Butylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und analog zum 5-*tert*-Butylrubicen aufgearbeitet; Ausb. 0.62 g (44%), Schmp. > 305°C, $R_f = 0.76$ [Kieselgel; Petrolether/Methylenchlorid (4:1)]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049\text{ cm}^{-1}$ w, 2959 w, 2925 w, 2864 w, 1625, 1462 s, 795 m, 773 s, 744 s, 663 s. — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 252 nm (4.7243), 299 (4.6104), 320 (4.4502), 359 (3.6209), 378.5 (3.8639), 488 sh, 507.5 (4.1243), 528 sh. — Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{Anr.}} = 503$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 582$ nm. — MS (200–300°C, 70 eV): m/z (%) = 439 (37.8), 438 (100.0) [M⁺], 423 (78.5), 393 (17.8), 367 (13.3), 352 (13.2), 326 (12.7), 219 (6.7), 206 (48.1), 191 (28.1), 176 (51.9), 175 (14.1), 162 (5.9), 117 (11.1), 57 (28.9).

C₃₄H₃₀ (438.6) Ber. C 93.10 H 6.89 Gef. C 92.93 H 6.79

Rubicen-5-sulfonsäure: 1.0 g (3.1 mmol) **2** werden in 140 ml Chlorbenzol suspendiert, mit 0.35 ml konz. Schwefelsäure (96%) versetzt und 3 h bei 50–55°C gerührt. Mit heißem bidestilliertem Wasser (70–80°C) wird die Sulfonsäure aus der Chlorbenzol-Suspension extrahiert. Die wäßrige Phase wird in der Hitze mit konz. Salzsäure versetzt, abgekühlt und die überstehende, klare, farblose Lösung dekantiert. Das Rohprodukt wird abgesaugt und mehrmals mit Methanol extraktiv¹⁹⁾ umkristallisiert. Die Rubicenmonosulfonsäure zeigt in unpolaren Lösungsmitteln eine geringere Löslichkeit als **2**, ist aber in polaren Lösungsmitteln, besonders in Wasser, im Gegensatz zu Rubicen löslich. Ausb. 0.72 g (57%, hygroskopisch), Schmp. > 300°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426\text{ cm}^{-1}$ br. (OH), 3070 w, 1634 br., 1459 m, 1439 m, 1225 m, 1164 s, 1123 s, 1092 s, 1023 s, 822 m, 793 m. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 357 nm (3.5304), 376.8 (3.7978), 473 sh, 490 (4.1378). — Fluoreszenz (Methanol, $\lambda_{\text{Anr.}} = 490$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 545$ nm, 560 sh. — MS (200–300°C, 70 eV): m/z (%) = 326 (100.0), 324 (21.5), 163 (24.4), 162 (17.8), 149 (10.4), 91 (3.0), 80 (3.7), 64 (1.1), 44 (5.9).

C₂₆H₁₄SO₃·3 H₂O (460.5) Ber. C 67.81 H 4.38 S 6.95
Gef. C 67.88 H 4.17 S 6.57

Rubicon-5,12-disulfonsäure: 2.00 g (6.1 mmol) **2** werden in 50 ml Chlorbenzol suspendiert, bei Raumtemp. mit 1.00 ml (9.7 mmol) konz. Schwefelsäure (96%) versetzt und bei 80°C 3 h gerührt. Anschließend wird abgekühlt und die Sulfonsäure mit bidestilliertem Wasser aus der blutroten Chlorbenzol-Suspension extrahiert, die wäßrige Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Dieser wurde nochmals mit 1 N Salzsäure gewaschen und bei 60°C getrocknet. Die Disulfonsäure ist in Wasser sehr gut löslich, gut in Methanol und Ethanol, schwerlöslich in Chloroform und fast unlöslich in Toluol. Ausb. 2.25 g (76%, stark hygroskopisch), Schmp. > 500°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3421 \text{ cm}^{-1}$ s br., 1631 br., 1460 m, 1438 m, 1225 m, 1164 m, 1092 m, 980 m, 883 w, 822 m, 793 m, 679 m, 662 m. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4.6978), 249.5 (4.6978), 284 (4.4633), 296 (4.5367), 302 sh, 318 (4.2357), 359 (3.6286), 378.5 (3.8349), 477.5 sh, 493 (4.1276), 511 sh. — Fluoreszenz (Methanol, $\lambda_{\text{Anr.}} = 493 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ nm}$, 571 sh. — MS (200–300°C, 70 eV): m/z (%) = 326 (21.4), 163 (4.1), 91 (5.7), 80 (20.4), 64 (100.0), 48 (87.8), 44 (26.5).

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (486.4) Ber. C 55.02 H 4.08 S 11.30
Gef. C 54.95 H 4.11 S 11.37

7b,14b-Dihydorrubicon: 1.0 g (3.1 mmol) **2** und 8.50 g (130 mmol) Zink-Granalien werden in einer Mischung aus 250 ml Eisessig und 50 ml Tetramethylharnstoff suspendiert. Dazu werden unter Rühren portionsweise 15 ml konz. Salzsäure gegeben, und beim weiteren Fortschreiten der Reaktion wird darauf geachtet, daß stets genügend Zink-Granalien vorhanden sind. Die zu Reaktionsbeginn noch dunkelrote Suspension zeigt anfangs eine orange Fluoreszenz. Nach ca. 12stdg. Reaktionszeit zeigt sich eine blaue Fluoreszenz, und das Reaktionsgemisch ist noch blaßrot. Nach ca. 36stdg. Gesamtreaktionszeit liegt eine schmutzige weiße Suspension vor, die hellblau fluoresziert. Diese wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Toluol gewaschen und unter Argon über Paraffin-Schnitzel bei 20–30°C getrocknet [Rohausb. 0.98 g (97%)] und extraktiv¹⁹⁾ aus Essigsäure unter Argon umkristallisiert; Ausb. 0.94 g (93), Schmp. 303°C (Lit.¹³⁾ 303–305°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3048 \text{ cm}^{-1}$, 3022 s, 2840, 2818 w, 1602, 1581 m, 1450 s, 1425 s, 799 m, 780 m, 749 s, 736 s, 695 s, 648 m, 619 m. — UV (Toluol): λ_{max} (lg ϵ) = 392 nm (2.2010). — Fluoreszenz (Chloroform): $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$. — MS (70 eV, 170°C): m/z (%) = 328 (100.0) [M⁺], 326 (60.5), 163 (39.5), 156.5 (10.5), 92 (44.2), 91 (49.5), 44 (38.9), 32 (48.4).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 95.25 H 4.88

Thiofluorenon (8): In Anlehnung an Lit.³⁴⁾ werden in 1.5 l absol. Ethanol 180 g (0.98 mol) **1** (0.65 M) suspendiert und 15 min gerührt, wobei sich der größte Teil von **1** gelb löst. Dann wird unter Rühren gleichzeitig und in gleichen Anteilen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff im Gegensatz zu Lit.³⁴⁾ aber möglichst stark eingeleitet, so daß die Löslichkeit von **1** schnell überschritten wird. Das sich dabei erwärmende Reaktionsgemisch wird dafür mit einem Eis- oder Wasserbad so gekühlt, daß die Temp. 40°C nicht übersteigt. Wichtig ist, daß der Gasstrom so stark ist, daß die Sättigung der nun dunkel/olivgrünen Lösung bereits nach höchstens 2.5–3.0 h erreicht wird. Nach maximal 3stdg. Reaktionsdauer beginnt die Kristallisation, zu deren Vervollständigung noch 1.0–1.5 h nach dem Einleiten bei Raumtemp. gerührt wird. Die Kristalle werden sofort darauf bis zur Trockene abgesaugt und mit 100 ml Ethanol gewaschen; Ausb. 161 g (88%) olivgrüne Nadeln, Schmp. 74°C (Lit.³⁴⁾: 75–76°C), $R_f = 0.58$ (Kieselgel; Chloroform). — UV (1-Chloronaphthalin): λ_{max} (lg ϵ) = 633 nm (1.942), 682 (1.932).

Dimeres Thiofluorenon 9: In 1 l Ethanol werden in Anlehnung an Lit.¹⁴⁾ 125 g (0.68 mol) **1** suspendiert und 15 min gerührt, wobei sich der größte Teil von **1** gelb löst. Darauf wird unter Rühren

gleichzeitig und in gleichen Anteilen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Das sich dabei erwärmende Reaktionsgemisch wird mit einem Wasserbad so gekühlt, daß die Temp. 55°C nicht übersteigt. Der Gasstrom ist dabei so einzustellen, daß die Sättigung frühestens nach 4.5–5.0 h erreicht wird. Die nun dunkel/olivgrüne Lösung, die weder Schwefelwasserstoff noch Chlorwasserstoff aufnimmt, wird mindestens 10 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Dabei kristallisiert das dimere Thiofluorenon **9** als gelbes Pulver aus. Es wird abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Ethanol gewaschen [Ausb. 121 g (91.0%), Lit.¹³⁾: 90%]. Anschließend wird zweimal mit je 2.5 l Aceton 5 h gerührt, 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann heiß filtriert; Ausb. 116 g (87%), Schmp. 231–232°C (Toluol) (Lit.¹³⁾: 230–232°C), $R_f = 0.66$ (Kieselgel; Chloroform). Die Reinheit des isolierten Produkts ist für die Darstellung von **2** völlig ausreichend. Eine weitere Reinigung kann noch durch Chromatographie mit Toluol an Kieselgel erfolgen. Bei einer quantitativen Chromatographie werden 94% dimeres Thiofluorenon **9** isoliert und 6% eines Nebenprodukts erhalten, das beim Erhitzen kein Rubicon (**2**) bildet. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$ m, 2920, 2850 w, 1715 s, 1653 s, 1610 w, 1600 w, 890 w, 741 s, 649 m. — UV (1-Chloronaphthalin): $\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$, 460.5 nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.64$ (s, 1H), 6.19 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H), 7.05–7.78 (m, 14H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 53.62$ (s), 57.44 (s), 118.71, 120.00, 120.55 (2C), 123.69, 125.12, 126.02, 127.11, 127.62, 128.17 (2C), 128.5, 128.77, 128.85, 129.35, 135.46 (s), 137.50, 140.08, 140.63, 141.53, 141.92, 142.66, 146.84, 154.39 (s). — MS (130–140°C, 70 eV): m/z (%) = 392 (15.8) [M⁺], 328 (52.8), 273 (6.8), 211 (16.8), 197 (18.4), 180 (26.3), 164 (13.9), 163 (33.7), 145 (22.1), 131 (21.0), 117 (19.5), 105 (28.4), 95 (31.6), 92 (83.1), 91 (100.0), 81 (20.0), 79 (31.6), 77 (32.6), 67 (24.7), 65 (20.0), 63 (17.9), 58 (31.0), 55 (27.4), 53 (20.0), 51 (24.2), 45 (18.9), 44 (76.8), 43 (87.4), 41 (66.8), 40 (18.9), 39 (40.0), 32 (100.0).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (392.4) Ber. C 79.59 H 4.08 S 16.32
Gef. C 79.64 H 4.18 S 16.40

Thermolyse von dimerem Thiofluorenon 9: 30.0 g (7.6 mmol) dimeres Thiofluorenon **9** werden 2.5 h bei 280–295°C umgesetzt. Die schwarze erstarrte Schmelze (24 g) wird gemörsert und in der Hitze in Toluol gelöst. Das Ungelöste wird abfiltriert und aus der klaren Lösung durch portionsweise Zugabe von Ethanol ein Niederschlag gefällt. Dabei wird zunächst **2** erhalten und dann eine schwarze Fraktion, die extraktiv¹⁹⁾ aus Toluol umkristallisiert wird.

1. **Fraktion:** Ausb. 15.6 g (31%) **2**, Schmp. 305°C (Lit.¹²⁾ 305–307°C).

2. **Fraktion:** Ausb. 13.0 g (26%) schwarze Kristalle, Schmp. 262°C [Vergleich: Rubicon (**2**) 305–307°C¹²⁾]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 1606, 1462, 1449, 795, 773, 743, 663. — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 495 nm (3.888), 467 (3.851), 378 (3.720), 359 (3.554).

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}$ (358.4) Ber. C 87.12 H 3.94 S 8.94
Gef. C 87.44 H 4.08 S 9.02

Die Bestimmung von Wasserstoff und Wasser bei der Reaktion von Fluorenon (1) mit Magnesium: 13.63 g (37.82 mmol) **1** und 2.500 g (103.0 mmol) Magnesium werden unter einem Argon-Gasstrom 40 min auf 290°C erhitzt (nach 20 min setzt die Reaktion ein). Dann wird die Temp. innerhalb von 15 min auf 345°C und in weiteren 15 min auf 415°C gesteigert. Reaktionswasser wird gravimetrisch nach Binden an Magnesiumperchlorat und Wasserstoff nach der Umsetzung mit CuO als Wasser bestimmt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (60 × 5 cm) mit Chloroform an Kieselgel aufgearbeitet; Ausb. 101.9 mg (15%) Wasser, 8.440 mg (23%, ber. aus 155.6 mg Wasser) Wasserstoff und 2.700 g (22%) Rubicon (**2**).

CAS-Registry-Nummern

1: 486-25-9 / 2: 197-61-5 / 3: 78915-10-3 / 4: 128710-24-7 / 5: 128710-25-8 / 6: 128710-26-9 / 7: 128710-27-0 / 8: 830-72-8 / 9: 160-14-5 / Magnesium: 7439-95-4 / 5-Nitrorubicen: 128710-28-1 / 5-Aminorubicen: 128710-29-2 / 5-Acetamidorubicen: 128710-30-5 / 5-*tert*-Butylrubicen: 128710-31-6 / *tert*-Butylchlorid: 507-20-0 / Rubicen-5-sulfonsäure: 128710-32-7 / Rubicen-5,12-disulfonsäure: 128710-33-8 / 7b,14b-Dihydrorubicen: 128710-34-9

- ¹ M. T. Mellier, *Ann. Chim. (Paris)* **12** (1955) 666.
- ² H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716.
- ³ R. Fittig, E. Ostermayer, *Liebigs Ann. Chem.* **166** (1973) 361 (S. 373).
- ⁴ R. Fittig, A. Schmitz, *Liebigs Ann. Chem.* **193** (1878) 115.
- ⁵ R. Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45** (1912) 294.
- ⁶ R. Pummerer, H. M. Ulrich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 1806.
- ⁷ R. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **151** (1988) 369.
- ⁸ E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, 1. Aufl., S. 345, Academic Press, London 1964.
- ⁹ T. Szkuta-Pochopien, M. Kordiuk, W. Kaernbach, *Koks, Smola, Gaz* **33** (1988) 99 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 13087y].
- ¹⁰ I. C. Lewis, E. M. Dickinson, D. J. Miller, J. Amos, *Prepr. — Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **33** (1988) 404 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 10811u].
- ¹¹ A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3762.
- ¹² A. Schönberg, K.-H. Brosowski, E. Singer, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1910.
- ¹³ A. Schönberg, K.-H. Brosowski, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2149.
- ¹⁴ E. Bergmann, J. Hervey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62** (1929) 911.
- ¹⁵ R. N. Jones, *Chem. Rev.* **41** (1947) 353.
- ¹⁶ E. Miller Layton, *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 181.
- ¹⁷ S. Scheibye, R. Shabana, S. O. Lawesson, R. Romming, *Tetrahedron* **38** (1982) 1389.
- ¹⁸ W. I. Chmielewski, I. J. Postowski, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **9** (1939) 620 [*Chem. Zentralbl.* **1941 I**, 891, *Chem. Abstr.* **33** (1939) 7777,9].
- ¹⁹ H. Langhals, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4641.
- ²⁰ V. I. Khmelevskii, G. I. Fedorov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **9** (1939) 1423 [*Chem. Abstr.* **34** (1940) 1645,4].
- ²¹ H. Langhals, M. Julia, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3519.
- ²² C. Finkentey, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2394.
- ²³ E. Langhals, H. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 859.
- ²⁴ N. von Fünér, *Diplomarbeit*, Univ. München 1990.
- ²⁵ W. Schlenk, M. Karplus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61** (1928) 1675.
- ²⁶ R. Scholl, H. K. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 926.
- ²⁷ K. Peters, H. Langhals, G. Werner, *Cryst. Struct. Commun.* **10** (1981) 713.
- ²⁸ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 80, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ²⁹ C. W. Haigh, R. B. Mallon, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 203.
- ³⁰ P. I. Rose, *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 187.
- ³¹ E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ³² H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **101** (1989) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 478.
- ³³ H. Langhals, T. Potrawa, D.O.S. 3901988.8 (29. Juli 1988).
- ³⁴ E. Campaigne, W. B. Reid, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 769.
- ³⁵ K. Dziewonski, J. Suszko, *Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett., Cl. Sci. Math. Nat., Ser. B*, **11** (1921) 5 [*Chem. Zentralbl.* **1923 I**, 528].
- ³⁶ I. G. Farbenindustrie (H. Greune, G. Langbein, Erf.), D.R.P. 655649 (20. Januar 1938) [*Chem. Zentralbl.* **1938**, 4538].

[33/90]