

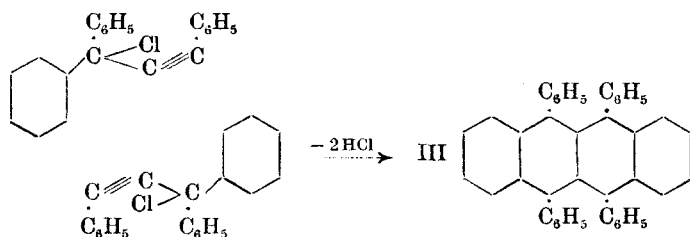
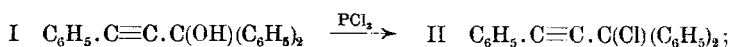
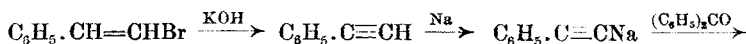
Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br.

Über eine vereinfachte Darstellung von Rubren

Von Georg Wittig und Dieter Waldi

(Eingegangen am 27. April 1942)

Der Weg zu dem roten Kohlenwasserstoff Rubren (III), den wir für Untersuchungen auf dem Gebiet der Autoxydation benötigen, führt über eine Reihe von Zwischenprodukten, die seine Gewinnung recht umständlich gestalten¹⁾. Ausgangsprodukt ist das ω -Brom-styrol, das durch Behandlung mit alkoholischem Alkali in Phenyl-acetylen übergeführt und über dessen Natriumderivat mittels Benzophenon in das Diphenylphenylacetylenyl-carbinol (I) verwandelt wird. Dieses bildet unter der Einwirkung von Phosphortrichlorid das zugehörige Chlorid II, das beim Erhitzen HCl abspaltet und das gewünschte Rubren liefert. Das folgende Reaktionsschema verdeutlicht den Gang der Darstellung:



¹⁾ Vgl. zusammenfassende Darstellung von Dufraisse, Bull. Soc. chim. France (4) 53, 789 (1933).

Die zum Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol führenden Reaktionsstufen lassen sich zu einer Operation zusammenfassen, wenn man, wie Wittig und Witt²⁾ bereits mitgeteilt haben, das Bromstyrol mit Phenyl-lithium umsetzt. Hierbei entsteht sofort das Lithium-derivat des Phenylacetylen, das im gleichen Reaktionsgefäß mit Benzophenon das Carbinol I in einer Ausbeute von 95% (bezogen auf das angewandte Bromstyrol) liefert.

Um bei der Überführung des Carbinols in sein Chlorid II mittels Phosphortrichlorid die verlustreiche Abtrennung von der phosphorigen Säure und die Reinigung des Chlorids zu umgehen, wurde das Carbinol mit Thionylchlorid behandelt und im Vakuum vom Überschuß des Reagenses befreit. Das erstarrende Chlorid konnte nun im gleichen Kolben nach dem von Dufraisse¹⁾ beschriebenen Verfahren beim Erhitzen in Gegenwart von wenig Chinolin zum Rubren kondensiert werden. Die Ausbeute an Rubren beträgt nach dem Umkrystallisieren 20—25% d. Th.

Beschreibung der Versuche

Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol (I)

Zu einer Lösung von 0,05 Mol (9,1 g) ω -Bromstyrol vom Sdp₁₂ 98—99° (Heyl & Co.) in 35 ccm abs. Äther, die sich in dem von Wittig modifizierten Schlenkrohr³⁾ befand, ließ man unter Stickstoff 0,1 Mol Phenyl-lithium in 65 ccm Äther zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmte. Nach dem Erkalten wurde — ebenfalls unter Stickstoff — eine Lösung von 0,05 Mol (9,1 g) Benzophenon in 30 ccm abs. Äther hinzugefügt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 1 Stunde goß man das Reaktionsgut in Wasser, hob die ätherische Schicht ab und verjagte das Lösungsmittel. Das entstandene Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin bei 81—82° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 13,5 g = 95% d. Th.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1489 (1941).

³⁾ Z. angew. Chem. 53, 243 (1940).

Rubren (III)

Zu 7 g frisch destilliertem Thionylchlorid⁴⁾ gab man unter Kühlung auf etwa -10° portionsweise und unter Umschütteln 8 g Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol, das sich unter Gasentwicklung auflöst. Die grünlich gefärbte Lösung wurde nach 1-stündigem Stehen vom überschüssigen Thionylchlorid im Vakuum befreit, wobei das entstandene Chlorid mitunter erstarrt. Dieses wurde ohne weitere Reinigung im gleichen Kolben nach Zugabe einer Spur (2%) Chinolin⁵⁾ 2 Stunden im Vakuum auf 120° erhitzt.

Zur Reinigung des gebildeten Rubrens wurde das dunkelrote Reaktionsgut erst mit Äther und dann mit siedendem Aceton wiederholt ausgezogen. Der Rückstand (2,8 g) lieferte nach dem Umlösen aus Benzol 1,7 g reines Rubren vom Schmp. 332° . Ausbeute 23% d. Th.

⁴⁾ Koblitz u. Wittmeyer [Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1806 (1936)] verwenden erstmalig Thionylchlorid zur Umwandlung des Triphenylpropargylalkohols in sein Chlorid — allerdings unter anderen als den hier angeführten Bedingungen.

⁵⁾ Nach Dufraisse (a. a. O.) ist die Zugabe von wenig Chinolin erforderlich, um die Bildung eines vom Rubren schwer abtrennbaren farblosen Kondensationsproduktes zu vermeiden.