

NOTIZEN ÜBER DIE UMSETZUNG VON o-DIBENZOYL-BENZOL MIT KALIUM

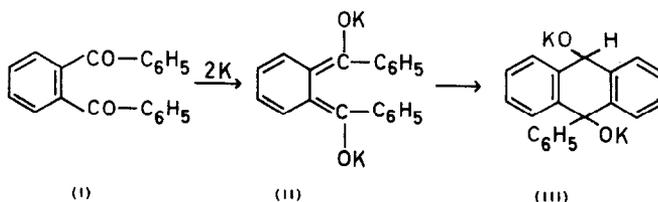
B. Jerosch Herold und M.E. Miranda Faustino

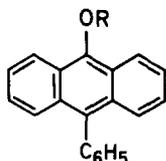
Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica, Av. Rovisco Pais, Lisboa

(Received in UK 21 September 1967)

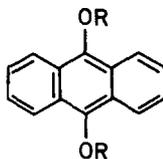
Bei Umsetzung unter Stickstoff von in Tetrahydrofuran gelöstem o-Dibenzoylbenzol (I) mit Kalium (im Mengenverhältnis 1 Molekül Keton zu zwei Atomen Kalium) erhält man eine rotbraun gefärbte Lösung¹⁾. Setzt man diese Lösung mit einem Überschuss Methyljodid um, lassen sich nach Aufarbeitung 44% d.Th. 10-Phenyl-9-methoxy-anthracen (IV) und 12% 9,10-Dimethoxy-anthracen (V) isolieren. Durch Reaktion der gleichen Lösung mit einem Überschuss an Acetylchlorid lassen sich 57-58% 10-Phenyl-9-acetoxy-anthracen (VI) und 8-10% 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII) isolieren.

Diese Befunde erlauben eine Deutung, die mit früheren Beobachtungen übereinstimmt¹⁾. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Entstehung der jeweiligen Hauptprodukte 10-Phenyl-9-methoxy-anthracen (IV) und 10-Phenyl-9-acetoxy-anthracen (VI) scheint uns folgender Verlauf: Die Reaktion von o-Dibenzoylbenzol (I) mit Kalium im Verhältnis 1:2 führt zu der erwähnten Lösung, von der anzunehmen ist, dass sie das Dikaliumsalz des 9,10-Dihydroxy-10-phenyl-9,10-dihydro-anthracens (III) enthält, das über die Zwischenstufe des o-Chinodimethans (II) entsteht¹⁾²⁾.





(IV) R = CH₃
(VI) R = COCH₃



(V) R = CH₃
(VII) R = COCH₃

Die Reaktion von (III) mit Methyljodid bzw. Acetylchlorid führt dann zu 9-Phenyl-10-methoxy-anthracen (IV) bzw. zu 9-Phenyl-10-acetoxy-anthracen (VI). Diese Annahme steht im Einklang mit dem Ergebnis der Reaktion der gleichen Lösung mit Wasser unter Luftzutritt¹⁾.

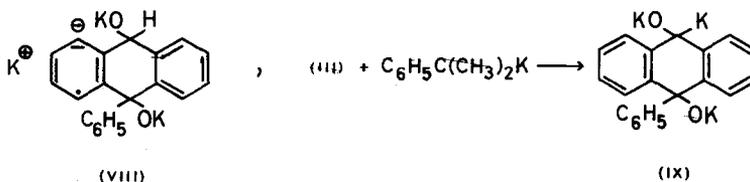
Um das Auftreten von 9,10-Dimethoxy-anthracen (V) und 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII) zu erklären, muss man annehmen, dass irgendwann eine Phenylgruppe abgegeben wird. Diese Abgabe findet bekanntlich bereits vor der Umsetzung der metallorganischen Lösung mit einem weiteren Reagens statt, denn beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuum (unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss) findet man im abdestillierten Tetrahydrofuran Benzol in der entsprechenden Menge¹⁾. Die Abgabe der Phenylgruppe findet aber auch nicht statt, nachdem das gesamte zugesetzte Kalium aufgebraucht ist, denn man findet immer eine Ausbeute an 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII), die zwischen 8 und 10% liegt, gleichgültig, ob man die Lösung nach Verbrauch der vorhandenen zwei Äquivalente Kalium schon nach einigen Stunden oder erst nach Wochen mit Acetylchlorid umsetzt³⁾. Folglich muss die Phenylgruppe in dem Zeitraum abgegeben werden, in dem noch unverbrauchtes Kalium vorhanden ist. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass entweder (II) oder (III) mit Kalium weiterreagieren, bevor die gesamte Menge des vorhandenen o-Dibenzoylbenzols (I) mit zwei Atomen Kalium weiterreagiert hat. Die Möglichkeit, dass das o-Chinodimethan (II) mit noch vorhandenem Kalium weiterreagiert, ist aus folgenden Gründen unwahrscheinlich: 1. Das o-Chinodimethan erleidet wahrscheinlich rascher Ringschluss als es Zeit hätte, (heterogen!) mit Kalium weiterzureagieren; 2. o-Dimesitylbenzol-dikalium ist als Solvat isolierbar und reagiert bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran nicht mit Kalium⁴⁾.

Daher muss man annehmen, dass (III) mit noch nicht verbrauchtem Kalium weiterreagiert und ein Zwischenprodukt erzeugt, das eine Phenylgruppe (vermutlich in der Form von Phenylkalium) abgibt. Wenn diese Annahmen zutreffen, müsste man eine höhere Ausbeute an 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII) erhalten, wenn man dafür sorgt, dass der Zeitraum, während dessen der Verbindung (III) Kalium zur Verfügung steht, verlängert wird. Das lässt sich dadurch erreichen, dass man o-Dibenzoylbenzol mit der dreifach-molaren Menge Kalium umsetzt. (Bei der vierfach-molaren Menge wird das vorhandene Kalium zwar auch aufgebraucht, aber der Ansatz verharzt weitgehend). Die Ausbeute an 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII) erhöhte sich tatsächlich von 8-10% auf 31-32%.

Diese Feststellung lässt jedoch noch immer zwei Möglichkeiten offen: 1. Das zusätzliche Kaliumatom addiert sich an einen der Benzolkerne der Verbindung (III), wobei (VIII) entsteht. 2. Das zusätzliche Kaliumatom ersetzt in (III) das Wasserstoffatom in 9-Stellung unter Entstehung von molekularem Wasserstoff und (IX).

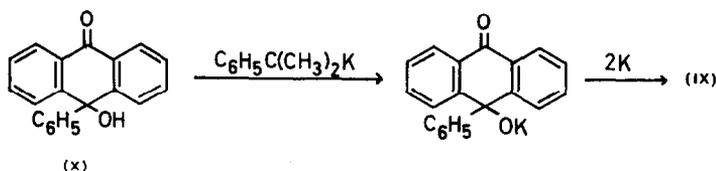
Sowohl bei (VIII) wie bei (IX) wäre es denkbar, dass die Ansammlung negativer Ladungen die Abgabe eines Phenylanions förderte.

Die zweite der beiden Möglichkeiten erwies sich aus folgenden Gründen als nicht sehr wahrscheinlich: o-Dibenzoylbenzol (I) wurde in der bisherigen Weise mit Kalium im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Anschliessend wurde eine äquimolare Menge Phenylisopropylkalium (in Äther gelöst) zugegeben, um den Wasserstoff in der 9-Stellung von (III) zu ersetzen und dadurch (IX) zu erzeugen.



Es wurde nach Umsetzung mit Acetylchlorid keine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an 9,10-Diacetoxy-anthracen (VII) festgestellt. Die Ausbeute betrug

11-12%. Ein anderer Versuch, der auch darauf hinweist, dass (IX) keine Rolle bei der Abgabe der Phenylgruppe spielt, war die Umsetzung von 10-Phenyl-10-hydroxy-9-anthron (X) mit der äquivalenten Menge Phenylisopropylkalium und anschließende Umsetzung mit der doppelmolaren Menge Kalium. Dabei sollte wieder (IX) entstehen:



Wieder erhielt man nach Reaktion mit Acetylchlorid 11-12% d.Th. 9,10-Diacetyloxyanthracen (VII).

Diese Experimente sprechen eher für die Annahme, dass die Abgabe einer Phenylgruppe eine Konsequenz einer Additionsreaktion unverbrauchten Kaliums an (III) ist, d.h. dass ein Zwischenprodukt etwa in der Art von (VIII) im Spiel ist.

Die Aufklärung der weiteren Stufen der Abgabe der Phenylgruppe ist aus Mangel an Anhaltspunkten im Augenblick noch nicht möglich.

Der "Scientific Affairs Division" der NATO sei für eine Forschungsbeihilfe (Research Grant No. 182) gedankt. M.E.M.F. dankt der "Companhia Soda Póvoa" Lissabon und der NATO für ein Forschungsstipendium.

- 1) B.J.Herold, Revista Portuguesa de Química **3**, 101 (1961), vgl.a. Dissertation, Heidelberg 1961.
- 2) G.Wittig und M.Leo, Ber.dtsch.chem.Ges. **64**, 2395 (1931)
- 3) Die Möglichkeit einer photochemischen Reaktion wurde ebenfalls durch Ausbeutebestimmungen an einem bestrahlten und einem unbestrahlten Ansatz ausgeschlossen.
- 4) B.J.Herold, unveröffentlicht.