

*Einwirkung von Thionylchlorid auf Diaryl-
äthynylcarbinolen*

Von Tsuneyuki NAGASE

(Eingegangen am 22. Oktober, 1960)

Diphenyläthynylcarbinol (I) ergab bei der Einwirkung von Thionylchlorid in Äther-Pyridin-Lösung bei Zimmertemperatur ein gelbes nadelförmiges Produkt vom Schmp. 188~189°C (II) (UV. $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ): 262(24,300), 372(18,100)) von der Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\cdot\text{Cl}_2$ (Ber. C, 79.47; H, 4.89; Cl, 15.64; Mol. Gew., 453.4. Gef. C, 79.04; H, 4.92; Cl, 15.62%; Mol. Gew. (Rast), 435) mit der Ausbeute von ca. 40 proz. der Theorie. In seinem IR-Spektrum ist ein C-H Band von der Acetylenbindung bei 3300 cm^{-1} verschwunden und bei 1950 cm^{-1} ist nur eine schwache Bande bemerkbar, die scheinbar nicht der Allenbindung, sondern dem substituierten Benzolring zu zuschreiben ist. Seine 2 Chloratome sind durch die Acetoxygruppe ersetzbar, wenn man II in Eisessig-Lösung mit wasserfreiem Kaliumacetat unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Diacetat (III) ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_4$ -Ber. C, 81.57; H, 5.64; Mol. Gew. 500. Gef. C, 80.95; H, 5.70%; Mol. Gew., 494.

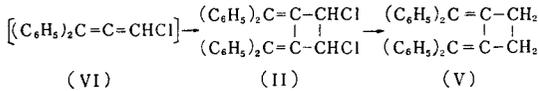
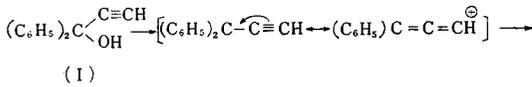
UV. $\lambda_{\text{Max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ): 261(30,000), 363(20,000). IR. $\nu\text{ cm}^{-1}$ (in Nujol): 1745 (Acetat)) bildet schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 222°C und ergab beim Verseifen mit Salzsäure kein Produkt, das sich zu dem Brady'schen Reagens positiv verhält, sodaß die Enolacetat-Gruppe in ihm nicht vorhanden ist. Durch Ozon-Abbau von II konnte man ca. 1.6 Mol. Benzophenon erfassen und nebenbei eine chlorhaltige γ -Dicarbonsäure isolieren, die in das entsprechende Pyrrol übergeführt und durch die Ehrlich'sche Probe des letzteren bestätigt wurde. Diese Daten zeigen, daß II höchstwahrscheinlich einen Bisdiphenylmethylen-cyclobutan-Ring enthält.

II widersteht der Reduktion mit LiAlH_4 , man konnte es jedoch durch katalytische Reduktion mit Pd-Kohle in methanolischer Kali-Lösung in das entsprechende entchlorierte Tetrahydroderivat (IV) als farblose Nadeln vom Schmp. 153~154°C ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}$ -Ber. C, 92.73; H, 7.27. Gef. C, 92.57; H, 7.23%) überführen. Andererseits ergab II beim Erhitzen mit frisch bereitetem Raney-Nickel W-7 in Tetrahydrofuran-Lösung das entsprechende entchlorierte Produkt (V) ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ -Ber. C, 93.70; H, 6.30. Gef. C, 93.31; H, 6.48) als schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 180~181°C (UV. $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Dioxan}}$ $m\mu$ (ϵ): 257(34,000), 352(28,000)), das mit der Beschreibung von 1,2-Bisdiphenylmethylen-cyclobutan¹⁾ sehr ähnlich war. So wurde das letztere ausgehend von Adipinsäure über *trans*-Cyclobutandicarbonsäure²⁾ nach Alberman und Kipping¹⁾ hergestellt und seine Identität mit V wurde durch eine Mischprobe sowie direkten Vergleich der IR-Spektren tatsächlich festgestellt. Die Konstitution von II ist dementsprechend 3,4-Dichlor-1,2-bisdiphenylmethylen-cyclobutan.

Die Entstehung von II aus I kann man nur in der Weise erklären, daß das zuerst durch eine anionotrope Umlagerung entstandene 1,1-Diphenyl-3-chlorallen (VI) dimerisiert hat. Zu bemerken ist dabei, daß in der Mutterlauge von II keine Allenverbindung IR-spektrographisch nachweisbar war.

1) K. B. Alberman und F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 1951, 776.

2) E. R. Buchman, A. O. Reims, T. Skei und M. J. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2696 (1942).

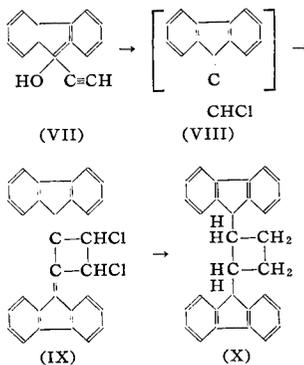


Es ist daher merkwürdig, daß Hennion und seine Forschungsgruppe³⁾ bei analoger Reaktion von 9-Äthynyl-9-fluorenol (VII) mit Thionylchlorid 9-Chlorvinylidenfluoren (VIII) erhielten. So wurde VII aufs neue nach der Beschreibung von Hennion et al. in wasserfreier Äther-Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin mit Thionylchlorid behandelt und gelbe Nadeln vom Schmp. 223~224°C (u. Zers.) IX in einer Ausbeute von 71.5 Proz. erhalten, die mit der literarischen Angabe³⁾ gut übereinstimmten. Dasselbe Produkt wurde auch durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf VII in einer Ausbeute von 74 Proz. erhalten. Die Zusammensetzung von IX stimmte jedoch nicht mit VIII (C₁₅H₉Cl) sondern mit C₃₀H₁₈Cl₂ (Ber. C, 80.18; H, 4.03; Cl, 15.78; Mol. Gew., 449.4. Gef. C, 79.92; H, 4.25; Cl, 15.78%; Mol. Gew. (Rast) 428) überein. Ferner im Gegensatz zur literarischen Angabe wurde im IR-Spektrum von IX keine scharfe Bande einer Allenbindung bei 1950 cm⁻¹ bemerkt, obwohl bei 2000~1650 cm⁻¹ Banden von einem substituierten Benzolring vorhanden waren. Außerdem ist das UV-Spektrum von IX (UV. λ_{Max}^{CHCl₃} mμ (ε): 276(54,000), 375(30,000)) mit demjenigen von II sehr ähnlich und durch Ozon-Abbau von IX konnte man neben ca. 1.4 Mol. Fluorenol eine γ-Dicarbonsäure isolieren, wie bei dem Abbau von II. Diese Daten zeigen, daß IX kein 9-Chlorvinylidenfluoren sondern 3,4-Dichlor-1,2-bisfluorenylidencyclobutan ist, und daß die Reaktion von VII mit Thionylchlorid ganz analog wie beim I verläuft. Zur weiteren

Bestätigung wurde IX mit Pd-Kohle katalytisch reduziert, wobei man kein 9-Äthylfluoren vom Schmp. 108°C, sondern ein halogenfreies Kristall vom Schmp. 167~168°C (X) (C₃₀H₂₄-Ber. C, 93.71; H, 6.29. Gef. C, 93.13; H, 6.06%) unter 4 Mol. Wasserstoff-Aufnahme erhalten konnte.

Herrn Prof. Dr. E. Ochiai und Herrn Dr. T. Shimamoto für ihre freundliche Leitung dieser Arbeit und Herrn Dr. I. Iwai für den Literarischen Hinweis und die Diskussion danke ich verbindlichst.

*Synthetische Org. Chem. Laboratorium
des Instituts für Physikalische
und Chemische Forschungen
Kamifujimaye, Komagome, Tokyo*



3) G. F. Hennion und B. R. Fleck, ebenda, 77, 3253 (1955).

4) N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja, Ber., 61, 1052 (1928).