

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 46, 1573—1575 (1973)

Bildung von 1,4-Bis(2,2'-biphenylylen)-1,3-butadien¹⁾

Masahiro MINABE und Kazuo SUZUKI

Abteilung für Chemische Industrie der Universität Utsunomiya, Ishii-cho, Utsunomiya 321-31

(Eingegangen am 27. Juni 1972)

Bekanntlich wird bei der Michaelischen Reaktion von 9,9'-Bifluorenylid (5) mit Fluoren (1a) in Äthanol in Gegenwart von Natrium-äthylat als Katalysator neben 9,9':9',9"-Terfluorenyl, Schmp 257° (zers) (8a), 9-Äthylidenfluoren (3),⁶⁾ Fluoren (2a), und 1,6-Bis(2,2'-biphenylylen)-1,3-butadien (6a)²⁾ in kleiner Menge gebildet.³⁾ 1,4-Bis(4,4'-dibrom-2,2'-biphenylylen)-1,3-butadien sowie 1-(4,4'-Dibrom-2,2'-biphenylylen)-4-(2,2'-biphenylylen)-1,3-butadien sind bereits als Nebenprodukte der Reaktion von 2,7, 2',7'-Tetrabrom-9,9'-bifluorenylid mit 1a erhalten worden.⁴⁾ Ferner ist bekannt, dass durch Erhitzung unter Rückfluss von Fluoren in Gegenwart einer Base in Äthanol unter Durchleitung von Sauerstoff entsprechende 1,3-Butadiene gebildet werden.⁵⁾

Nachdem die Michaelische Reaktion von 5 mit 1a wiederholt worden war und die Produkte über-

1) Studien in der Fluoren Reihe. XXIX. XXVIII Mitt.: M. Minabe und K. Suzuki, Dieses Bulletin, **45**, 3196 (1972).

2) J. M. Edinger und A. R. Day, *J. Org. Chem.*, **36**, 240 (1971).

3) L. A. Pinck und G. E. Hilbert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2014 (1946).

4) K. Suzuki, M. Minabe, M. Fujimoto, und N. Nohara, Dieses Bulletin, **42**, 1609 (1969).

5) a) M. K. Stahrfoess, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), **29**, 142 (1921).

b) Nach irgendeinem der obigen beiden Verfahren wurden verschiedene 1,3-Butadiene erhalten. Für Fluor-Deriv.: M. Minabe, A. Tanaka, M. Wakui, und K. Suzuki, Dieses Bulletin, **44**, 1614 (1971). Für Chlor-Deriv.: M. Minabe und K. Suzuki, Unveröffentlicht. Für Brom-Deriv.: K. Suzuki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **72**, 825 (1951); **75**, 711, 793 (1954); K. Suzuki und S. Kajigaeshi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **16**, 82, 304 (1958). Für Jod-Deriv.: M. Minabe und K. Suzuki, Dieses Bulletin, **45**, 3196 (1972).

prüft worden waren, wurde festgestellt, dass 9,9':9',9"-Terfluorenyl, Schmp 257° (zers) (8a), 8b, 6a, 9-Äthylidenfluoren (3),⁶⁾ Fluoren (2a), und 1,6-Bis(2,2'-biphenylylen)-1,3,5-hexatrien (7)⁷⁾ isoliert wurden.

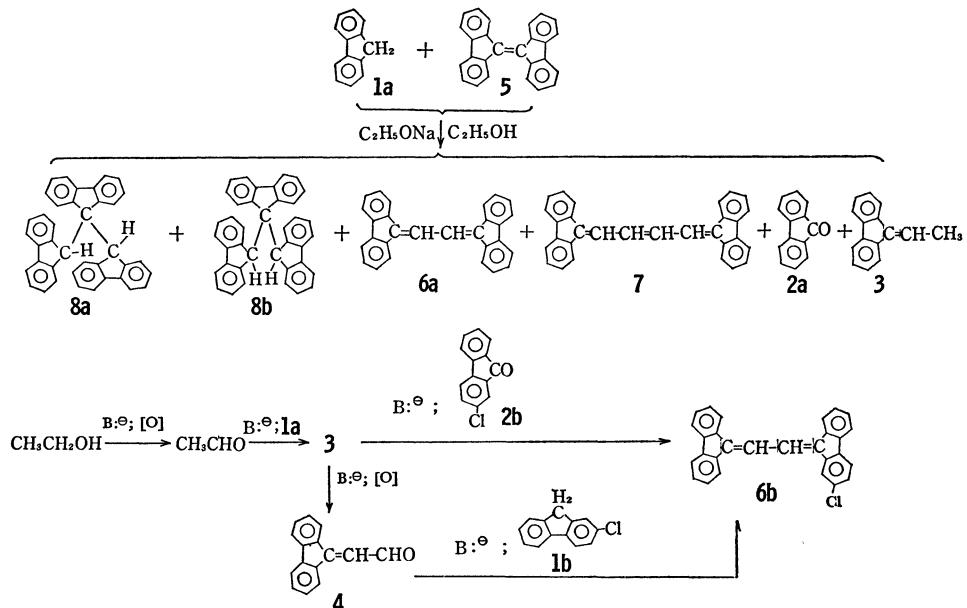
Falls auf einem ähnlichen Weg wie Stahrfoess^{5a)} in Gegenwart von Kaliumhydroxyd 1a in Äthanol aufgelöst und bei Durchleitung von Sauerstoff unter Rückfluss erhitzt wurde, wurden 6a, 7, 2a, 3, und 1a erzeugt, während jedoch nur 1a zurückgeblieben war, wenn dieselbe Reaction in Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt oder Äthanol statt Methanol eingesetzt wurde.

In einem anderen Fall wurde durch die Reaktion von 1a mit Acetaldehyd in Stickstoff-Atmosphäre in Gegenwart einer Base in Methanol 3 in kleiner Menge isoliert.⁸⁾ Da jedoch 6a nicht durch die Einwirkung von Lösungsmitteln ausser Äthanol (z. B. Methanol und Pyridin) gebildet wird, ist anzunehmen, dass das Reaktionsprodukt 3 von 1a mit Äthanol ein Zwischenprodukt bei der Bildung von 6a sein dürfte. Also sollte ein Teil des Äthans als Lösungsmittel infolge der Gegenwart von Sauerstoff⁹⁾ und Base zu Acetaldehyd oxydiert und weiter durch die Kondensation

6) K. L. Schoen und E. I. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6030 (1955).

7) H. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.*, **99**, 658 (1966).

8) R. F. Schultz und C. F. Smullin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2904 (1940).



Schema 1.

mit **1a** zu **3** geführt werden.

Durch Erhitzung unter Rückfluss von **3** und 2-Chlorfluoren (**2b**) in Methanol-Kali-Lösung in Stickstoff-Atmosphäre wird 1-(4-Chlor-2,2'-biphenylyl)-4-(2,2'-biphenylyl)-1,3-butadien (**6b**) in einer Ausbeute von 17% erhalten, während dieselbe jedoch nicht durch die Reaktion mit 2-Chlorfluoren (**1b**) beobachtet worden ist.

Dieses Experiment ergab, dass als ein Bildungsweg von **6a** die Kondensation von **2a** mit **3** in Betracht gezogen wird. Es ist jedoch anzunehmen, dass infolge der Existenz von Sauerstoff in dem Reaktionssystem unter den Bedingungen der Michaelischen Reaktion **3** oxydiert wurde und so sich dessen Oxydationsprodukt an der Bildung von **6a** beteiligt hatte. In der Tat wurde zwar durch die Erhitzung unter Rückfluss von der Lösung **3** in Methanol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd in Stickstoff-Atmosphäre nur **3** wiedergewonnen, jedoch entstand **7** in kleiner Menge durch die Reaktion mit **3** bei Durchleitung von Sauerstoff.

Durch die Reaktion von β -(9-Fluorenylidene)acetalddehyd (**4**),¹⁰ welches aus **3** über β -(9-Fluorenylidene)-äthanol¹¹ in 2-stufiger Oxydation synthetisiert ist, wurde neben **1b** **6b** in einer Ausbeute von 77% erhalten; und durch Reaktion von **3** mit **4** wurde entsprechendes Kondensationsprodukt **7** isoliert.

Aus den obigen Ergebnissen lässt sich schliessen, dass die Bildung von 1,3-Butadienen nach dem dargestellten Schema abläuft. Ein Teil des Äthans wurde zu Acetaldehyd oxydiert und dann durch Kondensation mit Fluoren zu 9-Äthylidenfluoren übergeführt. Durch die Reaktion von diesem 9-Äthylidenfluoren mit Fluoren wurden entsprechende 1,3-

Butadiene gebildet, und durch die Oxydation von diesen 9-Äthylidenfluoren wurde entsprechendes Aldehyd gebildet, welches durch die Kondensation mit Fluoren schliesslich 1,3-Butadiene gebildet hatte. Es ist jedoch nicht klar, welche von beiden Reaktionen unter den experimentellen Bedingungen der Michaelischen Reaktion zuerst abläuft.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sämtliche IR Spektren wurden nach der KBr-Methode gemessen. Zur Messung der NMR-Spektren war JEOL-60HL (Japan Electron Optics Lab. Co., Ltd.) (TMS als innerer Standard) in CCl_4 massgebend.

*Michaelische Additionsreaktion von **5** mit **1a**:* Eine Mischung von **5** (3.28 g, 10 mMol), **1a** (1.99 g, 12 mMol), Natriumäthylat (5.0 g), und absolutem Äthanol (50 ml) wurde in einem Bombenrohr bei 97–100 °C 11 Std erhitzt. Die nach Abkühlung auf Raumtemperatur abgeschiedenen Kristalle wurden filtriert und aus Pyridin, Benzol, und Essigsäure-äthylester umkristallisiert und **8a** (2.1 g, 43%), Schmp 254–256 °C (zers), **8b** (0.30 g, 6%), Schmp 292–293 °C (zers), **6a** (0.08 g, 2%) in rotgelblichen Nadelkristallen, Schmp 365 °C (zers) (Lit.²) Schmp 381 °C), und **7** in geringer Menge, in rötlichen Nadelkristallen, Schmp 330 °C (zers) (Lit.¹²) Schmp 331.5–333 °C, erhalten.

Der nach dem Zusatz von Wasser in die Äthanol-Mutterlauge abgeschiedene Niederschlag wurde der nach Trocknung über Benzol-Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei aus den Fraktionen **3** (0.02 g, 1%), Schmp 102–104 °C (Pikrat, Schmp 155–156 °C), und **1a** (0.09 g, 5%), Schmp 112–114 °C, erhalten wurden. Aus dem gelblichen Adsorptionsband wurde mit Äthanol **2a** (0.1 g, 2%), Schmp 83–85 °C, eluiert.

*Reaktion von **1a**.* 1) *Einwirkung von Sauerstoff in Äthanol:* Die Lösung von **1a** (8.3 g, 50 mMol) und Kaliumhydroxyd (5.0 g) in Äthanol (100 ml) wurde unter Durchlei-

9) Im allgemeinen wird die Michaelische Additionsreaktion dieser Art bei Vorhandensein von Luft vorgenommen.

10) E. D. Bergmann, H. W.-Feilchenfeld, und N. Mandel, *Vietnamica Chim. Acta*, **1966**, 129; *Chem. Abstr.*, **72**, 3278 (1970).

11) R. Kuhn und U. Breyer, *Ann. Chem.*, **661**, 173 (1963).

12) E. F. Magooon und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5642 (1955).

tung von Sauerstoff 10 Std unter Rückfluss erhitzt, wobei die abgeschiedenen Rot-Kristalle aus Pyridin umkristallisiert wurden, so dass **6a** (0.21 g, 2.4%) und **7** (0.01 g, 0.1%) erhalten wurden. Bei der Behandlung der Äthanol-Mutterlauge in der gleichen Weise wie oben konnten **2a** (0.17 g, 1.8%), **3** (1.19 g, 12.4%), und **1a** (6.68 g, 80.5%) isoliert werden.

2) *Reaktion mit Acetaldehyd:* In die Mischung von Kaliumhydroxyd (5.0 g) und **1a** (8.3 g) in Methanol (130 ml) wurde Methanol-Lösung (10 ml) mit Acetaldehyd (2.5 g) unter sauerstoff-frei getrocknetem Stickstoff 20 Min lang getropft. Weiter wurde ein langer Rückflusskühler mit Eiswasser zugefügt und 40 Min unter mildem Rückfluss erwärmt, wonach durch Sublimation und Umkristallisation **3** (0.016 g, 0.2%) und **1a** (6.96 g, 84%) isoliert wurden.

Reaktion von 3. 1) Die Lösung von **3** (3.84 g, 20 mMol) in Methanol (150 ml) mit Kaliumhydroxyd (5.0 g) wurde unter Durchleitung von Sauerstoff 10 Std unter Rückfluss erhitzt, woraus ein abgeschiedenes rotes Produkt nach der Umkristallisation aus Pyridin **7** (0.17 g, 5%) lieferte. Aus der Methanol-Mutterlauge liessen sich nach der üblichen Aufbereitung **2a** (0.10 g, 3%) und **3** (2.58 g, 67%) gewinnen.

2) *Reaktion mit 2b:* Die Lösung von Methanol (150 ml) mit Kaliumhydroxyd (5.0 g) wurde nach dem Zusatz von **3** (1.92 g, 10 mMol) und **2b** (2.15 g, 10 mMol) in Stickstoff-Atmosphäre 10 Std unter Rückfluss erhitzt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert, wobei **6b** (0.63 g, 17%), Schmp 370—372 °C (zers), erhalten wurde. Gef: C, 86.43; H, 4.18%. Ber für $C_{28}H_{17}Cl$: C, 86.48; H, 4.41%.

Aus der Methanol-Mutterlauge wurden **3** (1.57 g, 82%) und **2b** (1.72 g, 80%) gewonnen.

Oxydation von 3 mit Selendioxyd: **3** (10.0 g) und Selendioxyd (3.2 g) wurden in verfeinerter Essigsäure (160 ml) 1 Std unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das von Selen befreite Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert, dann wurde die Benzolschicht über Aluminium-oxyd

chromatographiert, wobei aus dem rötlichen Aluminium-oxyd-Adsorptionsband β -(9-Fluorenylid)äthanol (1.3 g, 12%), Schmp 146—147 °C in einem farblosen Nadelkristall, erhalten wurde. Mass: m/e 208 (M^+). IR: 3205 cm^{-1} ($-\text{OH}$).

Das weitere Acetyl-Derivat wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Benzol erhalten. Nach der Umkristallisation aus Äthanol wurden farblose Nadelkristalle, Schmp 97—98 °C, gebildet. Gef: C, 81.58; H, 5.64%. Ber für $C_{17}H_{14}O_2$: C, 81.72; H, 5.79%. Mass: m/e 250 (M^+). IR: 1735 cm^{-1} (C=O). NMR: δ 2.05 (s, 3H), 5.16 (d, 2H), 6.53 (t, 1H), und 7.03—7.68 ppm (m, 8H).

Oxydation von β -(9-Fluorenylid)äthanol mit Mangandioxyd: Eine Probe von 0.9 g wurde in Benzol (250 ml) gelöst und durch eine Säule (etwa 4 cm) mit Mangandioxyd (15 g) (E. Merck, zur Synthesis) laufen lassen. Nach Trennung und Reinigung durch Chromatography über Aluminiumoxyd und Umkristallisation wurden **4** (0.33 g, 37%), Schmp 116.5—117.5 °C, in einem gelblichen Nadelkristall und **2a** (0.1 g, 10%) isoliert. IR von **4**: 1656 cm^{-1} ($-\text{CHO}$).

2,4-Dinitrophenylhydrazone von **4**, rötliche Nadeln vom Schmp 324—326 °C (zers). Gef: C, 65.12; H, 3.53; N, 14.60%. Ber für $C_{21}H_{14}N_4O_4$: C, 65.28; H, 3.65; N, 14.50%.

Reaktion von 4 mit 1b: Die Lösung von **4** (206 mg, 1 mMol) und **1b** (200.5 mg, 1 mMol) in Methanol (15 ml) mit Kaliumhydroxyd (500 mg) wurde in Stickstoff-Atmosphäre 40 Min unter Rückfluss erhitzt, wobei nach der Umkristallisation von abgeschiedenen Kristallen aus Pyridin **6b** (300.9 mg, 77%) erhalten wurde. Ferner wurde aus der Methanol-Mutterlauge **4** (3.0 mg, 1%) zurückgewonnen.

Reaktion von 4 mit 3: Bei der Reaktion von **4** mit **3** (192 mg, 1 mMol) anstelle von **1b** bei der obigen Reaktion wurden **7** (189.9 mg, 50%), **3** (69.6 mg, 36%), und **4** (3.1 mg, 1%) isoliert.