

**ALEXANDER SCHÖNBERG, KARL-HEINZ BROSOVSKI
und ERICH SINGER**

Versuche mit Raney-Nickel

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 16. Juni 1962)

Eine Reihe von Polyaryl-äthan-, -äthylen- und -propan-Derivaten liefert bei der Behandlung mit aktivem Raney-Nickel in siedendem Xylol unter Sprengung von C—C-Bindungen Diarylmethane. Bei der Einwirkung von Raney-Nickel auf Organo-Phosphor- (bzw. -Arsen-, -Antimon- und -Quecksilber-) Verbindungen wurde neben Hydrogenolyse der C—P(As; Sb; Hg)-Bindungen auch die Verknüpfung der aromatischen Reste beobachtet, die z. B. die Bildung von Binaphthyl-(1.1') aus Tri-naphthyl-(1)-arsin. Beispiele für die Hydrogenolyse von C—N-Bindungen und für den Ersatz von Brom in aromatischer Bindung durch Wasserstoff werden gegeben.

Kürzlich wurde über die Hydrogenolyse des Bifluorenyls-(9.9') (IV) und des α,β -Bis-biphenylen-äthylens (III) durch Behandlung mit Raney-Nickel in siedendem Xylol (Isomerengemisch) berichtet¹⁾. In beiden Fällen entstand Fluoren. Eine Hydrogenolyse der C—C-Bindung bei Kohlenwasserstoffen durch Raney-Nickel scheint sehr selten oder gar nicht beobachtet worden zu sein. B. M. BOGOSLOWSKI und S. S. KASAKOWA²⁾ führen kein Beispiel an.

Tab. 1. Übersicht über die beobachteten Reaktionen bei der Einwirkung von Raney-Nickel auf die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen

a) Hydrogenolyse von C—C-Bindungen	Versuchs-Nr. der Tab. 2
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} - \diagdown \\ \quad \end{array} \quad \longrightarrow \quad 2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	1—11; 15; 16; 26
b) Hydrierung von C=C-Doppelbindungen	
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \end{array}$	3; 12; 13; 14
c) Knüpfung von neuen C—C-Bindungen	
$2 \begin{array}{c} \text{C} - \text{X} \\ \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \end{array}$	19; 20; 22—25; 31; 32; 33; 35; 36
d) Ersatz von Heteroatomen durch Wasserstoff	
$-\text{C}-\text{X} \quad \longrightarrow \quad -\text{C}-\text{H}$	
aa) Ersatz von aromatisch gebundenem Brom durch Wasserstoff	18; 21; 38
bb) Ersatz von Stickstoff durch Wasserstoff	28; 29; 30
cc) Ersatz von P(As;Sb) durch Wasserstoff	34—39
dd) Ersatz von Schwefel durch Wasserstoff	22—26

¹⁾ A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOVSKI, Chem. Ber. **93**, 2149 [1960].

²⁾ Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

Die Resultate dieser Versuche gaben Anlaß, die Einwirkung von Raney-Nickel in siedendem Xylol auf die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen zu untersuchen. Neben einer Reihe weiterer Polyaryläthylene und -äthane wurden auch Polyaryl-propane und Verbindungen mit C—Br-, C—N-, C—S-, C—P(As; Sb)- und C—Hg-Bindungen in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die dabei auftretenden Reaktionen.

DIE HYDROGENOLYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN DURCH RANEY-NICKEL

Neben dem eingangs erwähnten α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III) und dem Bifluorenyl-(9.9') (IV) wurde eine Reihe weiterer Tetraaryl-äthylene und 1.1.2.2-Tetraaryl-äthane der Einwirkung von aktivem Raney-Nickel in siedendem Xylol unterworfen. In allen diesen Fällen konnte die hydrogenolytische Spaltung der zentralen C—C-Einfach- oder Doppelbindung durch Isolierung der entsprechenden Diarylmethane nachgewiesen werden (vgl. Vers.-Nr. 1—11 u. 26). Bei den Triaryl-äthylenen IX und X wurde unter gleichen Bedingungen jedoch nur die zentrale Doppelbindung hydriert (Vers.-Nr. 12. u. 13). Spaltstücke einer Hydrogenolyse konnten nicht isoliert werden. Auch das 1.1.4.4-Tetraaryl-butadien-Derivat XI wurde nur zum entsprechenden Butan hydriert (Vers.-Nr. 14).

Dagegen wurde das Phenyl-di-fluorenyl-(9)-methan (XIII), welches ein 1.1.2.3.3-Pentaaryl-propan-Derivat ist, in Fluoren und 9-Benzyl-fluoren gespalten (Vers.-Nr. 16). Fluoren entstand auch aus dem 1.1.2.2.3.3-Hexaaryl-propan-Derivat Tribiphenylenpropan (XII) (Vers.-Nr. 15). 9-Phenyl-fluoren (XIV), ein Triaryl-methan-Derivat, blieb bei der Einwirkung von Raney-Nickel in siedendem Xylol unverändert (Vers.-Nr. 17).

DIE KNÜPFUNG NEUER C—C-BINDUNGEN DURCH RANEY-NICKEL

Bei der Einwirkung von aktivem Raney-Nickel auf die Difluorenyl-(9)-sulfide XX—XXII in siedendem Xylol erhielten wir Fluoren und Bifluorenyl-(9.9') (IV)³⁾ (Vers.-Nr. 23—25). Die Verknüpfung zweier organischer Reste bei der Entschwefelung von Thioäthern durch Raney-Nickel ist wiederholt beschrieben worden⁴⁾. Ein analoger Reaktionsverlauf trat auch bei der Behandlung des Thiofluorenon⁵⁾ (XIX) auf (Vers.-Nr. 22). Die beobachtete Bildung von Bifluorenyl-(9.9') (IV) neben Fluoren bei der Behandlung von 9-Brom-fluoren (XVI) mit Raney-Nickel (Vers.-Nr. 19) erinnert an die Bildung von Bibenzyl aus Benzylchlorid mit Raney-Nickel⁵⁾. Der entsprechende Versuch mit 9.9-Dibrom-fluoren (XVII) verlief überraschenderweise unter Bildung von α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III), neben Bifluorenyl-(9.9') (IV) und Fluoren (Vers.-Nr. 20).

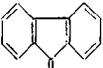
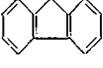
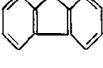
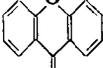
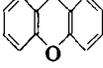
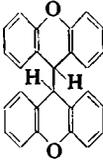
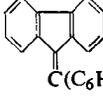
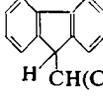
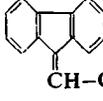
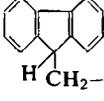
Besonders beachtenswert ist die Einwirkung von Raney-Nickel auf Triaryl-phosphine, -arsine, -stibine (Vers.-Nr. 31—35) und Di-naphthyl-(2)-quecksilber (XXXII)

3) Die Entschwefelung des Difluorenyl-(9)-trisulfids (XXII) mit Zink und Salzsäure, die in sehr guten Ausbeuten nur Fluoren liefert, haben wir kürzlich beschrieben. Vgl. A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSIOWSKI und E. SINGER, Chem. Ber. **95**, 2144 [1962].

4) Vgl. u. a. R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS und K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1013 [1943].

5) C. F. WINANS, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3564 [1939].

Tab. 2. Übersicht über die mit Raney-Nickel durchgeführten Reaktionen

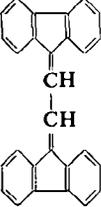
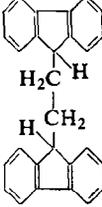
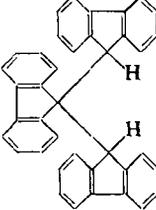
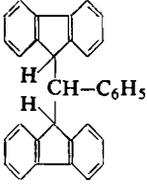
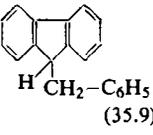
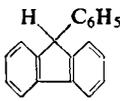
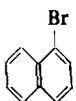
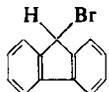
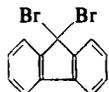
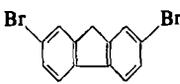
Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial		eingesetzte Menge in g	Reaktionsprodukte (Ausb. in % d. Th.)	
1	$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$	I	0.83	$(C_6H_5)_2CH_2$ (48.8);	I (50.6)
2	$(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$	II	0.84	$(C_6H_5)_2CH_2$ (84.0);	Spuren II
3		III	1.60	Fluoren (39.0);	IV (39.0)
4		III *)	1.64	Fluoren (53.0)	
5		IV	0.72	Fluoren (46.9);	IV (25.0)
6		IV *)	1.65	Fluoren (43.9);	IV (5.4)
7		V	0.90	Xanthen (52.7);	V (40.0)
8		V *)	3.00	Xanthen (21.1);	V (33.7)
9		VI	1.91	Xanthen (85.9);	VI (5.7)
10		VII §)	1.65	Fluoren (18.1);	VIII (72.3)
11		VIII	1.66	Fluoren (19.3);	VIII (49.4)
12		IX	1.27	 (97.6)	
13	$(C_6H_5)_2C:CHC_6H_5$	X	2.56	$(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2(C_6H_5)$ (35.7)	

*) Raney-Nickel nach R. MOZINGO⁶⁾.

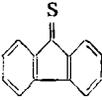
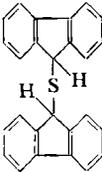
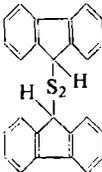
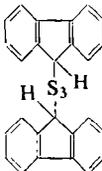
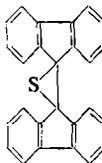
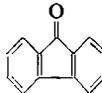
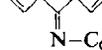
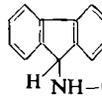
§) 30 g Raney-Nickel, s. Versuchsteil.

6) Org. Syntheses 21, 15 [1941].

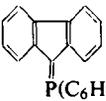
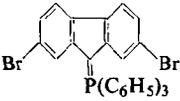
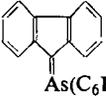
Fortsetzung von Tabelle 2

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial	eingesetzte Menge in g	Reaktionsprodukte (Ausb. in % d.Th.)
14		XI 1.00	 (50.4)
15		XII 1.24	Fluoren (43.0); XII (48.4)
16		XIII ⁹⁾ 2.10	Fluoren (36.1); XIII (20.0);  (35.9)
17		XIV 1.16	XIV (87.9)
18		XV 1.04	Naphthalin (59.4)
19		XVI 2.45	Fluoren (31.3); IV (46.1)
20		XVII 3.24	Fluoren (6.0); IV (33.3) III (30.4)
21		XVIII 1.62	Fluoren (90.3)

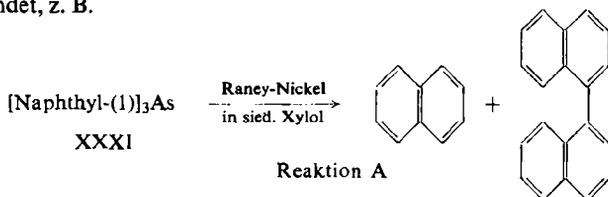
Fortsetzung von Tabelle 2

Vers.- Nr.	Ausgangsmaterial	eingesetzte Menge in g	Reaktionsprodukte (Ausb. in % d. Th.)
22		XIX 1.96	Fluoren (27.7); IV (55.7)
23		XX 1.81	Fluoren (47.0); IV (17.0)
24		XXI 1.97	Fluoren (53.0); IV (15.2)
25		XXII 1.07	Fluoren (57.8); IV (25.4)
26		XXIII 1.80	Fluoren (35.5); IV (58.1)
27		XXIV 0.90	Fluoren (32.5)
28		XXV 1.28	Fluoren (62.6); XXVI (28.1)
29		XXV 2.55	Fluoren (12.0); XXVI (86.4)
30		XXVI 0.64	Fluoren (65.0); XXVI (23.4)

Fortsetzung von Tabelle 2

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial		eingesetzte Menge in g	Reaktionsprodukte (Ausb. % in d. Th.)
31	(C ₆ H ₅) ₃ P	XXVII	5.24	Biphenyl (8.2); XXVII (47.3)
32	(C ₆ H ₅) ₃ As	XXVIII	3.06	Biphenyl (15.6)
33	(C ₆ H ₅) ₃ Sb	XXIX	3.53	Biphenyl (40.7)
34	[Naphthyl-(1)] ₃ P	XXX	1.03	Naphthalin (39.6)
35	[Naphthyl-(1)] ₃ As	XXXI	2.28	Naphthalin (44.8); Binaphthyl-(1.1') (19.9)
36	[Naphthyl-(2)] ₂ Hg	XXXII	4.55	Spuren Naphthalin; Binaphthyl-(2.2') (50.8)
37		XXXIII	2.13	Fluoren (92.7)
38		XXXIV	2.92	Fluoren (86.7)
39		XXXV	2.35	Fluoren (93.9)

(Vers.-Nr. 36), da neben Hydrogenolyse auch eine Verknüpfung der aromatischen Reste stattfindet, z. B.



Diese Verknüpfung erinnert an die Bildung von Biphenyl bei der Umsetzung von Triphenylphosphinoxid mit Natrium unter Aufarbeitung mit Wasser⁷⁾. Beide Diarylbildungen verlaufen möglicherweise über metallorganische Verbindungen (Arylnatrium oder Arylnickel). Entsprechendes gilt für die Einwirkung von Raney-Nickel auf Di-naphthyl-(2)-quecksilber (XXXII), die Binaphthyl-(2.2') liefert (Vers.-Nr. 36).

EINWIRKUNG VON RANEY-NICKEL AUF YLIDE

Bei der Behandlung von Triphenylphosphin-fluorenyliden (XXXIII)⁸⁾, Triphenylphosphin-[2.7-dibrom-fluorenyliden] (XXXIV)⁹⁾ und Triphenylarsin-fluorenyliden

⁷⁾ L. HORNER und P. BECK, Chem. Ber. 93, 1371 [1960].

⁸⁾ L. A. PINCK und G. E. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. 69, 723 [1947].

⁹⁾ A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSOVSKI und E. SINGER, Chem. Ber. 95, 2144 [1962].

(XXXV)¹⁰⁾ mit Raney-Nickel in siedendem Xylol erhielten wir in guten Ausbeuten Fluoren (Vers.-Nr. 37–39). Die Bildung von Fluoren statt 2.7-Dibrom-fluoren (XVIII) aus XXXIV ist auf die Hydrogenolyse der aromatischen C–Br-Bindungen zurückzuführen (vgl. auch Vers.-Nr. 21). Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin konnten nicht isoliert werden; sie sind gegen Raney-Nickel instabil (vgl. Reakt. A).

Die Reduktion der Ylide XXXIII bis XXXV mit Zink und Salzsäure liefert dagegen, wie wir fanden, Fluoren bzw. 2.7-Dibrom-fluoren und Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin in guten Ausbeuten.

HYDROGENOLYSE VON C–N-BINDUNGEN UND VON AROMATISCH GEBUNDENEM BROM

Auf den von uns beobachteten Ersatz von aromatisch gebundenem Brom durch Wasserstoff bei der Behandlung von 2.7-Dibrom-fluoren (XVIII) und 1-Brom-naphthalin (XV) mit Raney-Nickel in siedendem Xylol wird hingewiesen (Vers.-Nr. 18 und 21).

Die bereits mehrfach beschriebene hydrogenolytische Spaltung von C–N-Bindungen durch Raney-Nickel¹¹⁾ konnte auf das Fluorenonanil (XXV) und das Phenyl-fluorenyl-(9)-amin (XXVI) übertragen werden (Vers.-Nr. 28–30). In beiden Fällen entstand Fluoren.

Wir danken der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, für die Überlassung von aktivem Raney-Nickel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Versuche mit Raney-Nickel (Tab. 2)

Die Ausbeuten an Reaktionsprodukten hängen von der Aktivität des verwendeten Raney-Nickels ab.

Verwendete Reagenzien: a) Raney-Nickel, aktiv, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, dreimal mit Wasser, dann dreimal mit Äthanol und dreimal mit Xylol gewaschen und in feuchtem Zustand gewogen. In den mit *) gekennzeichneten Fällen wurde aktives Raney-Nickel nach R. MOZINGO⁶⁾ dargestellt, dreimal mit Xylol gewaschen und verwendet.

b) Handelsübliches Xylol (Isomerengemisch).

Allgemeine Vorschrift: In 100 ccm Xylol wurde die angegebene Menge Substanz (s. Tab. 2) eingetragen, etwa 20 g Raney-Nickel hinzugefügt (in den mit⁸⁾ gekennzeichneten Fällen etwa 30 g) und das Ganze 8–9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann dekantierte man die heiße Lösung und kochte den Nickel-Schlamm mit weiteren 50 ccm Xylol unter Rückfluß aus (etwa 30 Min.). Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht.

Die Reaktionsprodukte wurden durch Wasserdampfdestillation (Destillate: Fluoren; Xanthen; Biphenyl; Naphthalin) oder durch Vakuumdestillation (Destillate: Diphenylmethan; 1.1.2-Triphenyl-äthan) getrennt. Aus den Destillationsrückständen konnten die weiteren Reaktionsprodukte durch Umkristallisieren gewonnen werden. Die dabei verwendeten Lösungsmittel zeigt Tab. 3.

¹⁰⁾ A. W. JOHNSON, J. org. Chemistry **25**, 183 [1960].

¹¹⁾ Vgl. I. c.²⁾, S. 97.

Wenn in Tab. 3 zwei Lösungsmittelkomponenten und das Mischungsverhältnis (per Vol.) angegeben sind, wurde die Substanz in einer möglichst kleinen Menge der ersten Komponente warm gelöst und die zweite Komponente in der angegebenen Menge siedend hinzugefügt. Beim Abkühlen kristallisierte die Substanz dann aus. Bei Vers.-Nr. 20 wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation aus Toluol/Äthanol (1:1) umkristallisiert; nach Abscheidung und Isolierung des Bifluorenyls-(9.9') (IV) wurde das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand, wie oben für α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III) beschrieben, umkristallisiert.

Tab. 3. Übersicht über die Lösungsmittel, aus denen die in den Destillationsrückständen enthaltenen Reaktionsprodukte umkristallisiert wurden.

1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (II)	Benzin 80—100°
α,β -Bis-biphenylen-äthylen (III)	Chloroform/Äthanol (1:10)
Bifluorenyl-(9.9') (IV)	Toluol/Äthanol (1:2)
Dixanthylen (V)	Xylol
Bixanthyl-(9.9') (VI)	Benzin 80—110°
1.1-Diphenyl-biphenylen-äthan (VIII)	Benzin 100—140°
Tribiphenylen-propan (XII)	Toluol/Äthanol (1:3)
Phenyl-di-fluorenyl-(9)-methan (XIII)	Toluol/Äthanol 1:2)
Phenyl-fluorenyl-(9)-amin (XXVI)	Äthanol oder Benzin 80—110°
Triphenylphosphin (XXVII)	verd. Äthanol
9-Benzyl-fluoren	Benzin 100—140°
1.2-Di-[fluorenyl-(9)]-äthan	Benzin 100—140°
Binaphthyl-(1.1')	Eisessig
Binaphthyl-(2.2')	n-Butanol
Fluoren	Äthanol/Wasser (1:1)
Xanthen	Äthanol/Wasser (4:1)
Biphenyl	verd. Äthanol
Naphthalin	verd. Äthanol

Die Reaktionsprodukte wurden durch Mischprobe, das Diphenylmethan durch IR-Spektrum und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

Reduktionen mit Zink und Salzsäure

a) *Triphenylphosphin-fluorenyliden* (XXXIII)¹⁷: Die Lösung von 2.13 g XXXIII in 200 ccm Eisessig wurde mit 15 g Zinkpulver p. a. und in der Siedehitze im Laufe von 4 Stdn. mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach weiterem 4stdg. Kochen unter Rückfluß dekantierte man die Lösung ab und verdünnte sie mit Wasser auf 1 l. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat kristallisierte man aus verd. Äthanol um: 0.63 g *Fluoren* (75.9% d. Th.), Mischprobe. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, ein beim Abkühlen kristallin erstarrendes Öl, erwies sich, aus Äthanol umkristallisiert, als *Triphenylphosphin*. Ausb. 0.88 g (67.2% d. Th.), Mischprobe.

b) *Triphenylphosphin-[2.7-dibrom-fluorenyliden]* (XXXIV)¹⁸: 2.92 g XXXIV wurden, wie unter a) beschrieben, mit Zink und Salzsäure reduziert und die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde getrocknet, in 25 ccm siedendem Chloroform gelöst und die Lösung mit 50 ccm siedendem Benzin 50—80° versetzt. Nach 4 Tagen bei -20° filtrierte man (Rückstand: Frakt. 1), brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus 20 ccm Äthanol fraktioniert um. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man Frakt. 2, nach 2 Tagen bei -20° Frakt. 3 und nach Verdünnen mit 15 ccm Wasser

Frakt. 4. Die Fraktionen 1 und 2 wurden aus Chloroform/Benzin 50–80° umkristallisiert und erwiesen sich durch Mischprobe als *2.7-Dibrom-fluoren*. Ausb. 1.52 g (93.8 g % d. Th.). Die Fraktionen 3 und 4 wurden durch Mischprobe als *Triphenylphosphin* identifiziert. Ausb. 1.13 g (86.3 % d. Th.).

c) *Triphenylarsin-fluorenyliden* (XXXV)⁹⁾: Ein Gemisch aus 2.35 g XXXV, 175 ccm Eisessig und 10 g Zinkpulver p. a. wurde unter Rückfluß gekocht und im Laufe von 2 Stdn. 25 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Nach weiteren 3 Stdn. dekantierte man die Lösung ab und verdünnte sie mit Wasser auf 1 l. Das abfiltrierte Rohprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat kristallisierte man aus verd. Äthanol um. 0.70 g *Fluoren* (84.3 % d. Th.), Mischprobe.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde aus verd. Äthanol umkristallisiert: 1.16 g *Triphenylarsin* (75.8 % d. Th.), Mischprobe.
