

CARL HEINRICH KRAUCH und WOLFGANG METZNER¹⁾

Notiz über eine einfache Synthese von Biindenyl-(2.2')

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,

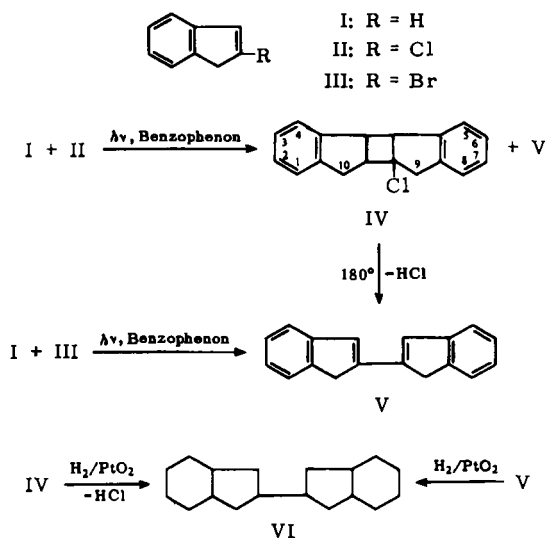
Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 12. Februar 1965)

In Weiterführung unserer Untersuchungen zur photo- und strahlensensibilisierten C₄-Cyclo-dimerisation der Indene^{2,3)} haben wir bei der Belichtung einer benzolischen Lösung von Inden (I) und 2-Chlor-inden (II) in Gegenwart von Benzophenon als Photosensibilisator neben dem in guter Ausbeute entstehenden 9a-Chlor-cyclobutadiinden IV auch Biindenyl-(2.2') (V) erhalten. IV und V entstanden in geringer Menge neben Polymeren auch bei der ⁶⁰Co-γ-Bestrahlung einer Lösung aus I, II und Benzophenon.

Eine Belichtung wie oben von I und 2-Brom-inden (III) lieferte nur V neben unverändertem Ausgangsmaterial. Ein gemischtes C₄-Cycloaddukt konnte nicht isoliert werden. V ist nach seinen analytischen und physikalischen Daten identisch mit dem kürzlich von W. LÜTTKE⁴⁾ beschriebenen Biindenyl-(2.2').

Beim Erhitzen von IV auf 180° bildete sich V nahezu quantitativ. Diese bemerkenswert glatt verlaufende thermische Eliminierung von Chlorwasserstoff läuft bei derselben Temperatur



¹⁾ Arbeitsgruppe Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen, Abt. Strahlenchemie.

²⁾ G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S.-P. MANNSFELD, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1642 [1962].

³⁾ C. H. KRAUCH, W. METZNER und G. O. SCHENCK, Naturwissenschaften **50**, 710 [1963].

⁴⁾ W. LÜTTKE und J. GRUSSDORF, Chem. Ber. **98**, 140 [1965].

ab wie die quantitative Rückspaltung von *trans*-Kopf-Kopf-Cyclobutadiinden⁵⁾ zu 16). Mehrstündiges Kochen von IV in methanolischer KOH lieferte kein V.

Die katalytische Hydrierung von IV und V mit Platinoxid in Eisessig unter Normaldruck ergab in beiden Fällen das gleiche Produkt VI, das nach den analytischen Daten das Bi-hydrindanyl-(2.2') sein muß. Die spektroskopischen Daten stehen mit dieser Annahme im Einklang. Das bandenarme IR-Spektrum von VI in KBr zeigte nur die starken Absorptionen bei 2910, 2850, 1460 und 1448/cm. Oberhalb von $44 \cdot 10^3/\text{cm}$ findet man im UV-Spektrum (Äthanol) keine Absorption. Im NMR-Spektrum liegen die tertiären und Methylen-Protonen zuzuordnenden Multiplets zentriert um 8.1 und 8.6 τ .

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Bestrahlungen erfolgten unter Argon durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Glas mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W bei ca. 20° oder in einer ⁶⁰Co- γ -Kranzquelle⁷⁾ bei ca. 30°. Die Lösungen färbten sich beim Bestrahlen braun. Verwendete Ausgangssubstanzen: I, rein (Gesellschaft für Teerverwertung), Benzol p. a. (Merck) und Benzophenon (Merck).

Photosensibilisierte Reaktionen

a) 15.0 g 2-Chlor-inden (II)⁸⁾ und 11.6 g Inden (I) wurden zusammen mit 2 g Benzophenon in 50 ccm Benzol gelöst und 20 Stdn. belichtet. Das Lösungsmittel und die überschüss. Indene wurden bei 70° abgezogen. Die Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel ergab bei der Elution mit Cyclohexan 5.7 g Kristalle. Aus Äthanol 5.2 g (19%) farbloses 9a-Chlor-4b.4c.9.9a.9b.10-hexahydro-cyclobuta[1.2-a:4.3-a']diinden (IV) vom Schmp. 160–162°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (266.8) Ber. C 81.04 H 5.67 Cl 13.29

Gef. C 80.97 H 5.77 Cl 13.25 Mol.-Gew. 257 (nach RAST in Campher)

Intensive IR-Absorption (KBr): 2915, 1479, 1422, 982, 934, 763, 757, 725 und 687/cm; UV-Maxima (Äthanol) in $10^3/\text{cm}$ (ϵ): 27.3 (190), 29.1 (320), 30.5 (240), 36.5 (2280), 37.4 (1930), 38.35 (1270).

NMR-Protonen-Signale: Multiplets der 8 aromatischen Wasserstoffe sowie Multipletts zentriert um 5.7, 5.8, 6.3 und 6.9 τ im Flächenverhältnis 1:1:1:4.

In Äthanol unlöslicher Produktanteil: 155 mg Biindenyl-(2.2') (V), Schmp. 248–249° (Lit.⁶⁾: 242–243°).

b) 7.4 g 2-Brom-inden (III)⁹⁾, 4.6 g I und 2.0 g Benzophenon in 150 ccm Benzol wurden 17.5 Stdn. belichtet. Aufarbeitung wie oben ergab aus Äthanol 3.9 g III und 0.19 g V.

⁶⁰Co- γ -Bestrahlung: 90.0 g I, 10 g II und 1 g Benzophenon wurden 60 Stdn. bestrahlt (Dosisleistung ca. $2 \cdot 10^{16}$ eV/g·sec). Nach Abdestillieren der unumgesetzten Indene i. Vak. wurden 20.2 g braunes Harz erhalten. Nach mehrmaligem Auskochen mit Äthanol blieben 14.9 g eines gelbbraunen Pulvers zurück. Erweichungsbereich 85–105°.

$(\text{C}_9\text{H}_8)_7 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}$ (963.7) Ber. C 89.73 H 6.59 Cl 3.7

Gef. C 89.67 H 6.70 Cl 3.3 Mol.-Gew. 948 (nach RAST in Campher)

· Aus dem Äthanol-Extrakt wurden 8 mg V und 18 mg IV wie oben isoliert.

5) Wir danken Herrn G. W. GRIFFIN für den Vergleich dieser Verbindung mit den drei anderen von ihm hergestellten Cyclobutadiinden.

6) G. O. SCHENCK, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Belg. Pat. 630110.

7) H. KRÖNERT und G. O. SCHENCK, Chem.-Ing.-Techn. 35, 641 [1963].

8) C. M. SUTER und G. A. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 60, 1360 [1938].

9) A. D. PORTER und C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. 57, 2022 [1935].

Versuche zur HCl-Abspaltung aus IV: Beim Erhitzen von 190 mg *IV* im Ölbad auf 180° trat Abspaltung von HCl unter Bildung von Gasblasen und Kristallisation der Schmelze ein. Aus Äthanol 150 mg (91%) *V*.

0.30 g *IV*, 20 ccm Methanol und 1 g KOH wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Neben braunen Produkten erhielten wir 0.2 g *IV* unverändert zurück.

Bihydrindanyl-(2.2') (*VI*): Eine Lösung von 1.0 g *IV* in 50 ccm Eisessig und 15 ccm Dioxan wurde an 0.1 g Platinoxid bei 20° unter Normaldruck hydriert. Nach Filtrieren und Zugabe von 200 ccm Wasser wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt: aus Äthanol 0.20 g farblose Kristalle *VI* vom Schmp. 83–84°.

$C_{18}H_{30}$ (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27

Gef. C 87.73 H 12.20 Mol.-Gew. 249 (nach RAST in Campher)

Charakteristische IR-Banden (KBr): 2910, 2850, 1460, 1448/cm. UV-Spektrum (Methanol): Kein Maximum im Bereich von 22–44·10³/cm. NMR-Spektrum: Multipletts zwischen 8 und 9 τ.

120 mg *V* wurden in 50 ccm Eisessig wie oben hydriert. Gleichartige Aufarbeitung lieferte 96 mg *VI*. [52/65]

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchwh d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.