

Wasserstoff-Übertragungsreaktionen, I

Über das 1,4-Di(9-fluorenylidene)-2,3-diphenylbutan

Alexander Schönberg*, Erich Singer und Heidemarie Schulze-Pannier

Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 17. Januar 1977

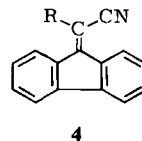
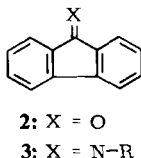
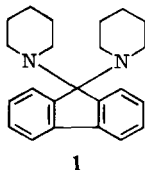
1-(2,2'-Biphenylylen)-3-phenyl-1-propen (**6**) wurde nach Gleichung (1) hergestellt. Als CH-aktive Verbindung liefert **6** mit 9,9-Dipiperidinofluoren (**1**) oder mit Tetrachlor-*o*-benzoquinon bei Raumtemperatur die Titelverbindung **9**.

Reactions Involving Hydrogen-Transfer, I

1,4-Di(9-fluorenylidene)-2,3-diphenylbutane

1-(2,2'-Biphenylylene)-3-phenyl-1-propene (**6**) was prepared according to equation (1). **6**, which is CH-active, reacts at room temperature with 9,9-dipiperidinofluorene (**1**) or with tetrachloro-*o*-benzoquinone to yield the title compound **9**.

In einer früheren Arbeit¹⁾ beschrieben wir Darstellung und Reaktionen des 9,9-Dipiperidinofluorens (**1**), eines Aminals des Fluorenons (**2**). Versuche, diese Verbindung mit aktiven Zentren im Sinne einer Kondensation umzusetzen, waren bei primären Aminogruppen (Anilin, Fluorenon-hydrason usw.) und bei Methylengruppen mit Nitrilfunktionen in der Nachbarschaft (Malononitril, Cyanessigsäure-ethylester) erfolgreich. Unter Austritt von Piperidin entstanden Verbindungen der Typen **3** und **4**



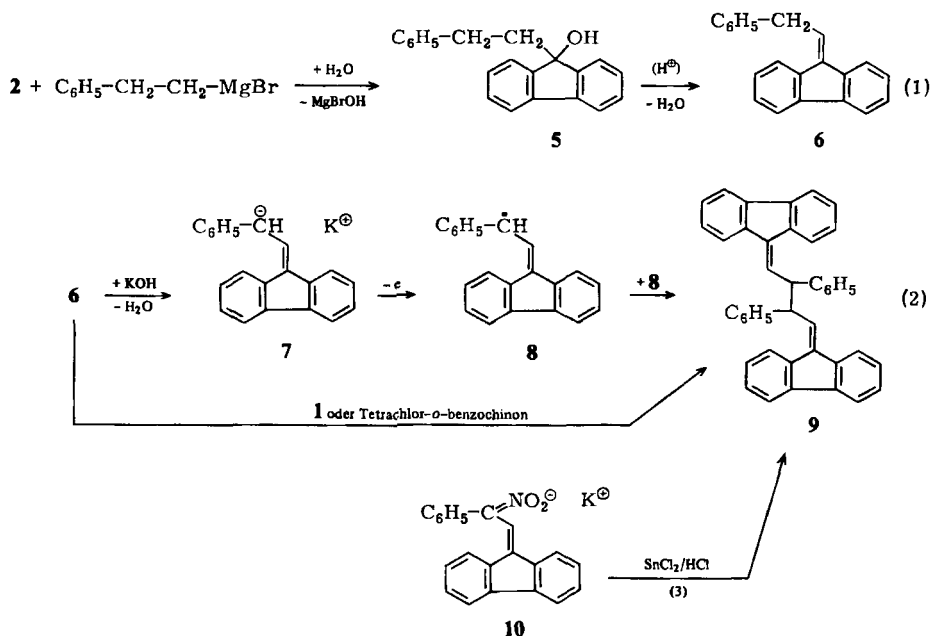
Stickstofffreie Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, wie z. B. Dibenzoylmethan, reagierten jedoch nicht mit **1** im erwünschten Sinne. Deshalb haben wir jetzt den besonders aciden Kohlenwasserstoff **6** nach Gleichung (1) synthetisiert und ihn mit **1** umgesetzt.

6 ist in der Literatur mehrfach erwähnt und wurde nach (1) erstmals von *Campbell* und *Delahunt*²⁾ hergestellt.

Die hohe Acidität von **6** erkennt man an der Bildung des roten Anions **7** in der Lösung des farblosen **6** in Dimethylformamid auf Zusatz von Lauge.

¹⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **98**, 812 (1965).

²⁾ N. Campbell und K. W. Delahunt, J. Chem. Soc. C **1966**, 1810.



Überraschenderweise erhielten wir durch längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Kolben und bei Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel aus **1** und **6** einen farblosen Kohlenwasserstoff der Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{30}$, für den wir die Struktur **9** vorschlagen. An Stelle von **1** kann auch Tetrachlor-*o*-benzochinon als Wasserstoffakzeptor verwendet werden. **9** läßt sich ferner nach Gleichung (2) synthetisieren. Dabei ist der zweite Schritt der Reaktionsfolge die Oxidation des aus **6** erhaltenen Anions **7** zu einem Radikal **8**, dessen Dimerisierung zu **9** führt. Solche Reaktionen sind insbesondere in der Fluoren-Reihe bekannt³⁾.

Dieser Befund macht wahrscheinlich, daß auch bei der Umsetzung von **6** mit **1** oder mit Tetrachlor-*o*-benzochinon zunächst das Radikal **8** gebildet wird, das zu **9** dimerisiert.

Folgeprodukte aus **1** haben wir nicht isoliert.

Einen Kohlenwasserstoff der Konstitution **9** haben Severin und Schnabel⁴⁾ nach Gleichung (3) erhalten. Der Konstitutionsvorschlag der Autoren stützt sich allerdings nur auf die Elementaranalyse, die Molmassebestimmung und das UV-Spektrum.

Die Konstitution von **9** geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor. Das IR-Spektrum⁵⁾ von **9** ist wenig charakteristisch und unterscheidet sich von dem von **6** nur durch eine geringe Verschiebung gewisser Banden. Auffallend ist die Aufspaltung der Bande für das Fluorengerüst um 1450 cm^{-1} .

Das Massenspektrum⁶⁾ von **9** weist einen Molekülionenpeak sehr geringer Intensität ($<0.2\%$) bei $m/e = 534$ auf, dessen Hochauflösung mit den berechneten Werten über-

³⁾ R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 (1962).

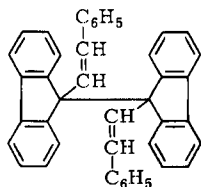
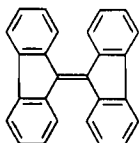
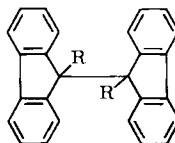
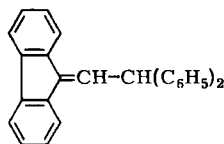
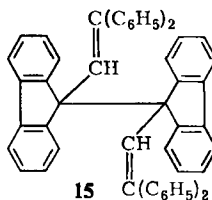
⁴⁾ Th. Severin und I. Schnabel, Chem. Ber. **102**, 1707 (1969).

⁵⁾ Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem Unicam Sp 200 G aufgenommen.

⁶⁾ Das Massenspektrum wurde mit einem MS 902 der Firma AEI bei 70 eV und 170°C durch die PCMU, Harwell, Didcot, England, aufgenommen.

einstimmt. Basispeak im Spektrum ist ein Fragment $m/e = 267$, also $M/2$. Als Ursache für dieses Signal schließen wir doppelt geladene Molekülonen aus, da es von keinem Isotopenpeak, der bei $m/e = 267.5$ erscheinen müßte, begleitet wird. Daneben finden sich Peaks bei $m/e = 269, 268, 266, 265, 264$ und 263 mit Intensitäten zwischen 5 und 74%. Für die Peaks $m/e = 267, 265$ und 263 lieferte die Hochempfindlichkeit die Summenformeln $C_{21}H_{15}$, $C_{21}H_{13}$ und $C_{21}H_{11}$. Für die gesamte Signalgruppe zwischen $m/e = 269$ und $m/e = 263$ finden sich im Spektrum Peaks zwischen $m/e = 134.5$ und $m/e = 131.5$ für die entsprechenden doppelt geladenen Ionen. Ihre Intensitäten liegen zwischen 0.8 und 11%. Im Bereich zwischen Molekülon und Basispeak tauchen nur wenige Signale mit Intensitäten unter 0.7% auf.

Wir schließen aus diesen Befunden, daß das Molekülon fast ausschließlich nach dem Prinzip einer Halbierung fragmentiert. Das setzt aber eine symmetrische Struktur von **9** voraus. Eine zweite mögliche Struktur für den Kohlenwasserstoff, die diesen Anforderungen ebenfalls genügt, ist **11**. **11** kann jedoch nicht die Struktur der vorliegenden Verbindung $C_{42}H_{30}$ sein, da anzunehmen ist, daß **11** im Massenspektrum Peaks für $[M - C_8H_7]$ bzw. $[M - 2 \cdot C_8H_7]$ zeigen würde. Das Fragment $[M - 2 \cdot C_8H_7]$ entspricht dem 9,9'-Bifluorenylid (12), ist relativ stabil und taucht mit einer charakteristischen Peakgruppe in den Massenspektren von Derivaten des 9,9'-Bifluorenyls **13** auf⁷⁾. Es ist stets von Signalen begleitet, die durch Abspaltung von 1, 2, 3 und 4 Wasserstoffatomen entstehen. Im Massenspektrum von **9** ist diese Peakgruppe nicht vorhanden.

**11****12****13****14****15**

Das NMR-Spektrum⁸⁾ von **9** zeigt neben einem breiten Aromatenbereich zwischen $\delta = 6.9$ und $\delta = 8.0$ ein Multiplett zwischen $\delta = 4.85$ und $\delta = 5.20$, das wir den beiden tertiären Wasserstoffatomen in **9** zuschreiben. In $DCON(CD_3)_2$ als Lösungsmittel liegt dieses Multiplett zwischen $\delta = 5.2$ und $\delta = 5.6$.

Unser Konstitutionsvorschlag für **9** steht in einem gewissen Widerspruch zu einer Arbeit von Fischer und Fischer⁹⁾, die die Verbindung **14** durch Oxidation des entsprechenden

⁷⁾ A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. **106**, 2672 (1973).

⁸⁾ Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen.

⁹⁾ H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **97**, 2975 (1964).

Anions mittels Iod in ein Dimeres überführten und dafür die Struktur **15** vorschlugen. Der Strukturvorschlag stützt sich auf das UV-Spektrum dieser Verbindung.

15 ist ein Analogon zu **11**. Die Struktur **11** können wir nicht nur aufgrund des Massenspektrums sondern auch wegen des NMR-Spektrums – das NMR-Spektrum von **11** dürfte keine Signale im Bereich aliphatischer Protonen aufweisen – für die von uns beschriebene Verbindung **9** ausschließen.

Zum Mechanismus der Bildung von **9**

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen können als oxidative Kupplungen aufgefaßt werden, wie sie als synthetische Reaktionen in der Acetylen-Reihe, katalysiert durch Kupfer(I)-Ionen, geläufig sind¹⁰. Oxidative Kupplungen mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen scheinen dagegen sehr viel seltener zu sein. Mit Ausnahme der bereits erwähnten und auch im vorliegenden Fall durchgeführten Oxidation von Anionen acider Kohlenwasserstoffe (vgl. Gleichung (2)) konnten wir in der Literatur keinen Analogiefall zu den Umsetzungen von **6** mit **1** oder Tetrachlor-*o*-benzochinon finden. Die Oxidation von Carbanionen zu den entsprechenden Radikalen wurde von *R. Kuhn* und seiner Schule mehrfach zur Synthese höherer Kohlenwasserstoffe genutzt¹¹.

Der Kohlenwasserstoff **6** kann als vinyloges 9-Phenylfluoren und **9** als vinyloges 9,9'-Diphenyl-9,9'-bifluorenyl (vgl. **13**, $R = C_6H_5$) aufgefaßt werden. Wie **9** ist auch das 9,9'-Diphenyl-9,9'-bifluorenyl in Lösung praktisch nicht in Radikale zerfallen, obwohl das Radikal wegen der Einebnung zweier Phenylkerne im Fluorensystem etwas besser resonanzstabilisiert sein sollte als das Triphenylmethyl. Man führt diese Tatsache auf eine ungenügende sterische Begünstigung des Zerfalls, d. h. auf eine zu geringe sterische Beanspruchung der zentralen Bindung zurück¹². Die Frage, ob **9** wie das 9,9'-Diphenyl-9,9'-bifluorenyl bei höheren Temperaturen einen Radikalzerfall zeigt, soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß die Bedeutung der von uns vorgelegten Befunde in der Tatsache einer Wasserstoff-Übertragung bei Raumtemperatur in einem unpolaren Lösungsmittel zwischen zwei relativ großen organischen Molekülen (**6** und **1** bzw. Tetrachlor-*o*-benzochinon) zu sehen ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

9-Phenethyl-9-fluorenol (**5**): Zu einer Grignard-Lösung aus 56 g Phenethylbromid und 7.3 g Magnesiumspänen in 150 ml absol. Ether tropfte man unter Rühren eine Lösung von 50 g 9-Fluorenol in 120 ml absol. Benzol, erwärmte das Reaktionsgemisch 1 h auf dem Wasserbad und zersetzte mit einer wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung. Die gewaschene und getrocknete orga-

¹⁰ *H. Krauch* und *W. Kunz*, *Reaktionen der organischen Chemie*, S. 253, 3. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1966.

¹¹ Vgl. u. a. Lit.^{3, 9}, ferner *R. Kuhn*, *H. Fischer*, *D. Rewicki* und *H. Fischer*, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 1 (1965), und *R. Kuhn* und *D. Rewicki*, *Angew. Chem.* **79**, 648 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 635 (1967).

¹² Vgl. dazu *E. S. Gould*, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, S. 822, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

nische Phase wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Benzin (90–100°C) verrieben. Farblose Kristalle aus Benzin (90–100°C) vom Schmp. 65°C (Lit.²⁾ 59–60°C), Ausb. 60.8 g (77%, bezogen auf Fluorenon). — IR: ν_{OH} 3320 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 O 5.59 Gef. C 87.90 H 6.23 O 6.00

1-(2,2'-Biphenylylen)-3-phenyl-1-propen (6): Eine Lösung aus 50 g 5 in 200 ml Eisessig und 20 ml konz. Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluß erwärmt, in viel Wasser eingetragen und die teils ölige, teils kristalline Masse abfiltriert. Man trocknete im Vakuumexsikkator und kristallisierte dreimal aus Benzin (60–70°C) unter Zusatz von Aktivkohle um. Farblose Blättchen vom Schmp. 90–92°C (Lit.²⁾ 88–90°C). Ausb. 27.8 g (57%).

¹H-NMR⁸⁾: $\delta = 4.11$ (d, $J = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 6.77 (t, $J = 7.5$ Hz, $=\text{CH}-$) und 7.00–7.95 (aromat. H). — MS¹³⁾: $m/e = 268$ (100%, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$, M^+ , Hochoauflösung: Ber. 268.1252, Gef. 268.1247), 267 (54, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}$), 266 (16, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}$), 265 (33, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}$), 264 (4, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}$), 263 (13, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.79 H 6.00

1,4-Di(9-fluorenyliden)-2,3-diphenylbutan (9)

a) Mit 9,9-Dipiperidinofluoren (1): Die Lösung von 1.66 g (5 mmol) 1 in 15 ml absol. Benzol wurde mit 1.34 g (5 mmol) 6 versetzt und 2 Monate bei Raumtemp. in einem sorgfältig durch einen Schliffstopfen verschlossenen Kolben entsprechenden Volumens (etwa 15 ml) stehengelassen. Man filtrierte ab und kristallisierte aus n-Butanol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 226–228°C (Lit.⁴⁾ 237–239°C), orange Schmelze, die sich bei höheren Temperaturen rot färbt.

¹H-NMR⁸⁾: $\delta = 4.85$ –5.20 (m, $=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$), 6.9–8.0 (aromat. H). ¹H-NMR (in $\text{DCON}(\text{CD}_3)_2$): $\delta = 5.2$ –5.6 (m, $=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$). — MS⁹⁾: $m/e = 534$ (0.15%, $\text{C}_{42}\text{H}_{30}$, M^+ , Hochoauflösung: Ber. 534.2348, Gef. 534.2313), 268 (74, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$), 267 (100, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}$, Hochoauflösung: Ber. 267.1174, Gef. 267.1169), 266 (28, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}$), 265 (64, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}$, Hochoauflösung: Ber. 265.1017, Gef. 265.1022), 264 (5), 263 (13, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}$, Hochoauflösung: Ber. 263.0861, Gef. 263.0862), 252 (46, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), 239 (8), 191 (6), 190 (3), 189 (8), 165 (17, C_{13}H_9 , Fluorenyl⁺), 134 (5, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}^+$), 133.5 (7, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}^+$), 133 (11, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}^+$), 132.5 (10, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}^+$), 132 (6, $\text{C}_{21}\text{H}_{12}^+$), 131.5 (10, $\text{C}_{21}\text{H}_{11}^+$), 119.5 (8), 126 (17), 92 (26), 91 (38).

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ (534.2) Ber. C 94.34 H 5.66

Gef. C 94.23 H 5.85 Molmasse (Campher) 529

b) Mit Tetrachlor-o-benzochinon: 1.34 g (5 mmol) 6 und 1.24 g (5 mmol) Tetrachlor-o-benzochinon wurden in 15 ml absol. Toluol gelöst und in einem verschlossenen Kolben 4 Wochen bei Raumtemp. stehengelassen. Dann filtrierte man ab und kristallisierte aus n-Butanol um. Ausb. 0.65 g (49%), Schmp. und Mischprobe.

c) Durch Oxidation des Anions 7: Die Lösung von 1.34 g (5 mmol) 6 in 200 ml Dimethylformamid wurde unter einer Reinstickstoffatmosphäre mit 6 ml n NaOH versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv rot. Dann gab man 30 ml einer 0.2 N $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung hinzu, wobei die Farbe nach Gelb umschlug, verdünnte mit 500 ml Wasser, filtrierte nach einigen Stunden und wusch den Niederschlag mit Wasser und verdünntem Methanol. Nach Umkristallisieren aus n-Butanol wurden 1.10 g (82%) 9 erhalten. Schmp. und Mischprobe.

¹³⁾ Das Massenspektrum wurde mit einem MAT 711 bei 70 eV und einer Einlaßtemperatur um 50°C aufgenommen.