

Notizen

Wasserstoff-Übertragungsreaktionen, II¹⁾

Über Umsetzungen zwischen Tetraarylethylenen und Diarylmethanen

Alexander Schönberg*, Erich Singer und Brita Eschenhof

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

Eingegangen am 17. Januar 1977

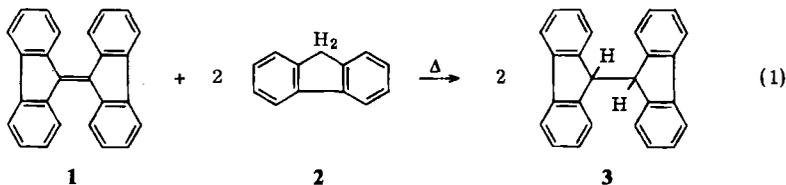
Reactions Involving Hydrogen-Transfer, II¹⁾

Reactions of Tetraarylethylenes with Diarylmethanes

Bis(2,2'-biphenylene)ethylene (1) reacts with fluorene (2) in the melt to form 9,9'-bifluorenyl (3), [*equ.* (1)]. The influence of time and temperature on this reaction has been investigated. Studies on the use of other tetra- and triarylethylenes and other diarylmethanes are described.

Wasserstoff-Übertragungen zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen gehören in der Petrochemie zu den bekannten Prozessen. Sie treten bei thermischen Reaktionen in der Gasphase direkt oder an der Oberfläche von Feststoffkatalysatoren auf und liefern in den meisten Fällen Produktgemische, deren Verteilung von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängt. In flüssiger Phase scheinen derartige Umsetzungen sehr selten zu sein.

Wir haben nun gefunden²⁾, daß in einer Schmelze aus Bis(2,2'-biphenylen)ethylen (1) und Fluoren (2) nach Gleichung (1) eine Wasserstoff-Übertragung stattfindet und als einziges Reaktionsprodukt 9,9'-Bifluorenyl (3) entsteht. In der Literatur konnten wir keinen Analogiefall zu dieser Reaktion finden.



Die Umsetzungen wurden mit einem Überschuß an Fluoren (etwa 1:2 wie 1 mol:6 mol) durchgeführt. Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute an 3 von der Temperatur der Schmelze.

Ersetzt man Fluoren (2) durch Diphenylmethan (4), so verläuft die Reaktion nicht eindeutig und erheblich langsamer. Dünnschichtchromatographisch läßt sich auch in diesem Fall neben den

¹⁾ I. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. 110, 3714 (1977), vorstehend.

²⁾ Vorversuche zu dieser Umsetzung wurden von K.-H. Brosowski und von H. Schulze-Pannier durchgeführt.

Ausgangsstoffen und unbekanntem Verbindungen **3** in Spuren feststellen. Über diese Umsetzung und über Versuche mit anderen methylenaktiven Substanzen werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

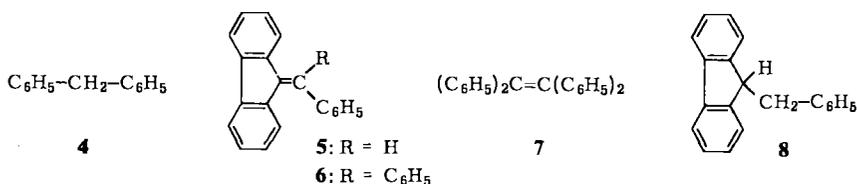
Tab. 1. Abhängigkeit der Ausb. an **3** von der Metallbadtemperatur der Schmelze. Reaktionszeit: 4 h

Badtemp.	Ausb. an 3 ³⁾	Bemerkungen ⁴⁾
250 °C	3.58 g (108%)	Laut DC Gemisch aus 1 und 3
270 °C	3.63 g (110%)	Laut DC kein 1 mehr vorhanden
290 °C	3.53 g (106%)	Laut DC kein 1 mehr vorhanden
310 °C	5.33 g (162%)	Laut DC kein 1 mehr vorhanden
330 °C	4.84 g (147%)	Laut DC kein 1 mehr vorhanden

Ersetzt man dagegen **1** durch andere Ethylene, so verlaufen die Reaktionen mit Fluoren (**2**) entweder eindeutig oder gar nicht. Die Resultate dieser Versuche zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Fluorenschmelzen mit verschiedenen Ethylenen. Reaktionszeit: 4 h. Badtemp.: 310 °C

eingesetztes Ethylen	3	Ausbeuten an hydriertem Ethylen	Ethylen
1	5.33 g (162%) ³⁾		0
5	2.49 g (75%)	1.16 g (45%) 8	0
6	0	0	2.37 g (72%) 6
7	0	0	2.64 g (80%) 7



Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß eine sterische Abschirmung der zentralen Doppelbindung der Ethylene durch die freie Drehbarkeit von Phenylgruppen für das Eintreten oder Ausbleiben der Wasserstoffübertragung bestimmend ist. In **1** sind die vier Arylreste an der zentralen Doppelbindung durch die beiden *o*-Verknüpfungen eingeebnet und nicht drehbar. Die Doppelbindung ist daher nicht abgeschirmt und für die Wasserstoffübertragung zugänglich. In **6** ist dagegen ein C-Atom der zentralen Doppelbindung und in **7** beide durch die Rotation von zwei Phenylresten blockiert. In diesen Fällen tritt im Gegensatz zu **1** keine Reaktion ein. Wie die Wasserstoffübertragung im Falle von **5** zeigt, ist die Abschirmung durch *eine* rotierende Phenylgruppe nicht groß genug, um die Reaktion zu verhindern. Die beschriebenen Umsetzungen mit Fluoren sind ein weiteres Beispiel für ungewöhnliche Reaktionen von Tetraarylethylenen mit *o,o'*-ver-

³⁾ Die Ausbeuten beziehen sich auf **1** und wurden nach Umkristallisation des Rohproduktes aus einem Toluol-Ethanol-Gemisch ermittelt.

⁴⁾ In allen Fällen, in denen nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, wurde das erhaltene und einmal umkristallisierte **3** mittels vergleichender DC (Kieselgel-Fertigplatten; Laufmittel: Benzin (40–60 °C)/Benzol, 3:1 per Vol.) untersucht.

knüpften Arylresten. In diesem Zusammenhang sei auf die Spaltung gewisser „anomaler“ Tetraarylethylene durch Schwefel und durch Thionylchlorid hingewiesen⁵⁾.

Wir beabsichtigen, weitere Tetra- und Triarylethylene in unsere Untersuchungen einzubeziehen mit dem Ziel, die für die Wasserstoffübertragung bestimmenden Faktoren im einzelnen zu ermitteln.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift: 0.01 mol des betreffenden Ethylens (1, 5, 6 oder 7) wurden mit 10 g des jeweiligen Diarylmethans (2 oder 4) gemischt bzw. suspendiert und mit aufgesetztem Steigrohr in ein vorgeheiztes Metallbad gebracht. Die Badtemperaturen und die Reaktionszeiten sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten. Die Genauigkeit der Badtemperaturen betrug $\pm 3^\circ\text{C}$. Nach Beendigung der Reaktion nahm man die erstarrte Schmelze in warmem Chloroform auf, verjagte das Lösungsmittel i. Vak. und unterwarf den verbleibenden Rückstand einer Wasserdampfdestillation. Dabei ging das Diarylmethan (2 oder 4) über. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde getrocknet, in siedendem Toluol gelöst und die Lösung mit heißem Ethanol versetzt. Aus dem Lösungsmittelgemisch kristallisierten im Kühlschrank 9,9'-Bifluorenyl (3) bzw. die Ethylene 6 oder 7 aus.

Im Falle des Ethylens 5 filtrierte man 2.49 g (75%) 3 ab, brachte das Toluol-Ethanol-Filtrat i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den verbleibenden Rückstand aus Benzin (90–100°C) um. So konnten 1.16 g (45%) 8 gewonnen werden.

Alle isolierten Verbindungen wurden durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit authent. Material identifiziert.

In allen Fällen wurde sowohl die Schmelze als auch der Rückstand der Wasserdampfdestillation durch vergleichende Dünnschichtchromatographie (Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ der Firma E. Merck; Laufmittel: Benzin (40–60°C)/Benzol, 3:1 per Vol.) untersucht. Dabei wurden mit Ausnahme des Versuches mit 4 nur die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen ermittelt.

⁵⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **95**, 2137 (1962), dort weitere Lit.-Stellen.