

REAKTIONEN VON INDENEN UND FLUOREN MIT DEM SYSTEM
FLUORDICHLORMETHAN/ÄTHYLENOXID/TETRAÄTHYLAMMONIUMBROMID

F. Nerdel, G. Blume und P. Weyerstahl

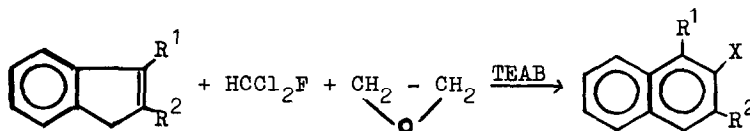
Technische Universität Berlin

Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Received in Germany 6 August 1969; received in UK for publication 22 August 1969)

Das Primärprodukt der Reaktion von Inden und Dichlorcarben ist nur bei tiefen Temperaturen stabil; oberhalb von 50° zerfällt es in 2-Chlornaphthalin und HCl¹⁾. Bei der Reaktion von Inden mit dem dichlorcarben-erzeugenden System Chloroform/Äthylenoxid/Tetraäthylammoniumbromid (TEAB) bei 150° wird ausschließlich 2-Chlornaphthalin erhalten²⁾. Da einerseits bekannt ist, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung bei Bicyclen mit endo-ständigem Halogenatom sehr viel leichter erfolgt³⁾, andererseits aber Chlorwasserstoff leichter eliminiert wird als Fluorwasserstoff⁴⁾, war es interessant zu untersuchen, welche Reaktionsprodukte Indene mit Fluordichlormethan/Äthylenoxid/Tetraäthylammoniumbromid liefern würden.

Wir haben die Indene 1 - 3 unter den üblichen Bedingungen⁵⁾ (2 Mol HCCl_2F und 6 Mol Äthylenoxid auf 1 Mol Inden, 150°, 5 - 10 Stdn. im Einschlußrohr) umgesetzt und die Naphthaline 4 - 6⁶⁾ erhalten. 1 liefert in 67 % Ausb. ausschließlich 4 (Schmp. 59°, Lit.⁷⁾ Schmp. 61°), 2-Chlornaphthalin wird nicht einmal in Spuren gebildet.



1 : R¹, R² = H

4 : R¹, R² = H, X = F

5a, 6a : X = F

2 : R¹, R² = CH₃

5 : R¹, R² = CH₃

5b, 6b : X = Cl

3 : R¹ = CH₃, R² = C₆H₅

6 : R¹ = CH₃, R² = C₆H₅

Aus 2 (hergestellt nach Lit.⁵⁾) werden 57 % 5a (Sdp.₁₂ 130°; UV⁸⁾ :

λ_{\max} 320 nm (ϵ = 1100), 306 (1100), 278 (5980), 224 (20800); NMR⁹⁾ :

m 2.12 - 2.80 (5), d 7.47 (3) (J = 2.5 Hz), dd 7.59 (3) (J₁ = 2.5 Hz),

(J₂ = 1 Hz) und 31 % 5b (Sdp._{0.03} 130°; NMR : m 2.05 - 2.7 (5), s 7.27 (3),

d 7.495 (3) (J = 0.8 Hz)) gebildet. Die sterisch noch nicht anspruchsvollen, aber elektronenliefernden Methylgruppen bewirken eine Ausbeutesteigerung, wobei beide möglichen Produkte in fast vergleichbarer Menge gebildet werden.

3 (hergestellt nach Lit.⁵⁾) ergibt nur noch 33 % 6a (Schmp. 125°; UV :

284 (9650), 245 (50500), 212 (38500); NMR : m 2.05 - 2.75 (10), d 7.37 (3)

(J = 2.5 Hz)) und 5 % 6b (Schmp. 97°; UV : 286 (6650), 276 (6900), 233 (53100),

219 (34500); NMR : m 1.9 - 2.75 (10), s 7.19 (3)). Während 6a durch mehrma-

liges Umkristallisieren rein zu erhalten war, konnte der Anteil von 6b nur

nach dem NMR-Integral anhand eines authentischen Produkts aus 3 und CCl₂ be-

stimmt werden. Die Ausbeutesenkung deutet auf sterische Hinderung durch die

Phenylgruppe hin. Bei Substitution durch 2 Phenylgruppen wie in 7 konnte über-

haupt keine Reaktion mehr mit CCl₂F erreicht werden. Hier treten Nebenreaktio-

nen von 7 mit Äthylenoxid in den Vordergrund.

So werden 15 % 2,3-Diphenyl-1-äthyliden-inden (8) (Schmp. 146° (Lit.¹⁰⁾)

Schmp. 140°; IR¹¹⁾ : 1600, 1635; UV : 400 (2630), 262 (29400), 242 (31500);

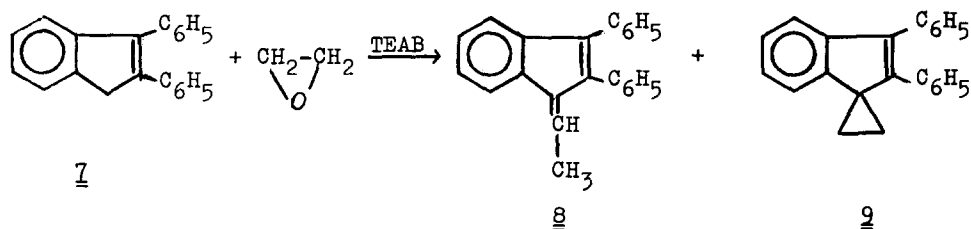
NMR : m 2.6 - 3.0 (14), q 3.74 (1) (J = 7.5 Hz), d 7.64 (3) (J = 7.5 Hz);

MS : M⁺ 294 (100 %), 279 (31 %), 217 (13 %), 215 (26 %), 202 (13 %), 178 (7.5 %))

und 10 % der Spiroverbindung 9 (Schmp. 116°; IR : 1600, 968; UV : 285 (5700)

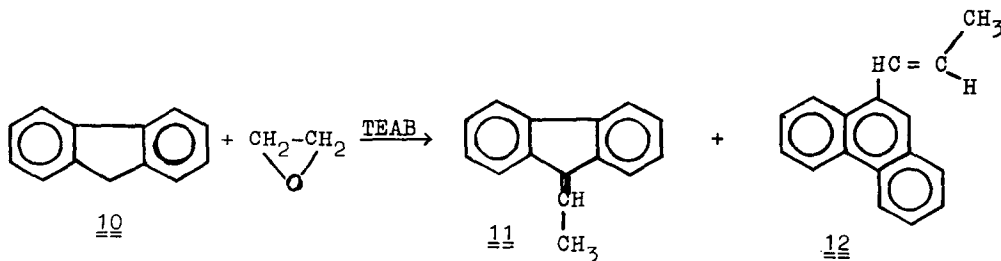
240 (14000); NMR : m 2.5 - 3.1 (14), AA'BB'-System 8.46, 8.51 (4) (J = 3.5 Hz)

(als A_2B_2 -System berechnet); MS : identisch mit dem von 8) nach säulenchromatographischer Trennung erhalten.



8 wurde in einer Vergleichssynthese auch aus 7, Acetaldehyd und Natriumäthylat erhalten, so daß eine Isomerisierung des Äthylenoxids zum Acetaldehyd angenommen werden kann. Die Entstehung von 9 kann so erklärt werden, daß das Anion $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{O}^-$ 7 ein Proton entreißt, das Indenyl-Anion dann Äthylenoxid addiert und dieser Hydroxyalkohol unter Wasserabspaltung den Ring zu 9 schließt.

Das zum Vergleich umgesetzte Fluoren (10) ergab 18 % 9-Äthyliden-fluoren (11) (Schmp. 103° (Lit.¹²) Schmp. $103 - 104^\circ$); IR : 1655, 1600; UV : 311 (10500), 296 (11000), 279 (14400), 270 (13700), 256 (49000), 246 (32500), 229 (45100); NMR : m 2.1 - 2.5 (8), q 3.30 (1) ($J = 7.5$), d 7.72 (3) ($J = 7.5$); MS : M^+ 192 (100 %), 177 (3 %), 165 (28 %) und etwa 5 % trans-9-Propenyl-phenanthren (12) (gelbe Nadeln, Schmp. 105° (Lit.¹³) Sdp._{2,5} 179°); IR : 1635, 1600, 960; UV : 342 (28100), 328 (30600), 314 (19900), 266 (26300), 255 (26600), 239 (37600); NMR : m 2.0 - 3.0 (9), d 2.99 (1) ($J = 13$ Hz), dq 3.88 (1) ($J_1 = 13$ Hz, $J_2 = 6.5$ Hz), dd 7.99 (3) ($J_1 = 6.5$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz); MS : M^+ 218 (70 %), 203 (100 %), 191 (5 %), 189 (12 %), 178 (6 %) 177 (4 %) 176 (6 %) 165 (12 %).



Eine zu 9 analoge Spiroverbindung konnte nicht isoliert werden. Die Struktur des Nebenprodukts 12 erscheint nach den Spektren zweifelsfrei, obwohl die Allylkopplung beim zum Ring α -ständigen Proton nicht zu sehen ist. Die Entstehung kann über eine Isomerisierung von 11 zu 9-Methylphenanthren (vgl. dazu auch Lit.¹⁴⁾), das mit Äthylenoxid (bzw. Acetaldehyd) 12 ergibt, gedeutet werden.

Wir danken dem Senator für Wirtschaft für Bereitstellung von Mitteln aus dem ERP-Sondervermögen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- =====
- 1) W.E.Parham, H.E.Reiff und P.Swartzentruber, J.Amer.chem.Soc. 78, 1437 (1956).
 - 2) J.Buddrus und F.Nerdel, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3197.
 - 3) C.DePuy, L.Schnack und J.Hausser, J.Amer.chem.Soc. 88, 3343 (1966).
C.Jefford und R.Medary, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2069.
 - 4) P.Weyerstahl, D.Klamann, C.Finger, M.Fligge, F.Nerdel und J.Buddrus, Chem.Ber. 101, 1303 (1968).
 - 5) J.Buddrus, Chem.Ber. 101, 4152 (1968).
 - 6) Alle erhaltenen Substanzen liefern korrekte Elementaranalysen.
 - 7) G.Schiemann, W.Gueffroy und W.Winkelmüller, Liebigs Ann.Chem. 487, 270 (1931).
 - 8) Aufgenommen mit einem Beckman DK 2 A in Pentan.
 - 9) Aufgenommen mit einem Varian HA-100 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard.
Es sind τ -Werte angegeben.
 - 10) P.Valette und C.Dufraisse, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 232, 1494 (1951).
 - 11) Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer 125 in CCl₄.
 - 12) J.L.Kice, J.Amer.chem.Soc. 80, 348 (1958).
 - 13) E.Bergmann und E.Bergmann, J.Amer.chem.Soc. 1443 (1957).
 - 14) S.Wawzonek, E.Dufek und N.M.Sid, J.org.Chemistry, 21, 276 (1956).