

WOLFGANG LÜTTKE und JÜRGEN GRUSSDORF

Synthese und Eigenschaften von Biindenyl-(2.2')

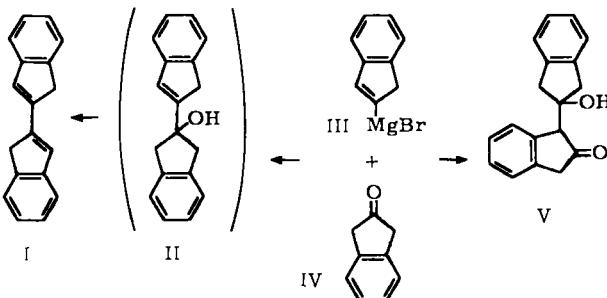
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 11. Juli 1964)

Durch Umsetzung von Indenyl-(2)-magnesiumbromid mit Kupfer(II)-chlorid entsteht Biindenyl-(2.2'), dessen Konstitution aus den Spektren und aus einigen chemischen Umwandlungen folgt.

Im Verlaufe synthetischer Arbeiten benötigten wir das bisher noch unbekannte Biindenyl-(2.2') (I) als Ausgangsmaterial. Zu dessen Darstellung überführten wir Inden nach bekannten Verfahren in 2-Brom-inden¹⁾. Versuche, diese Verbindung mit Kupfer- oder Silberpulver bzw. Alkalimetallen zu I zu dimerisieren, blieben wegen der Reaktionsträgheit des vinylständigen Broms ohne Erfolg: in allen Fällen wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückerhalten.

Dagegen gelang es, 2-Brom-inden mit Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran in die Grignard-Verbindung III zu überführen. Deren Umsetzung mit Indanon-(2) (IV)²⁾ führte jedoch nur in chromatographisch nachweisbaren Spuren über eine Dehydratisierung des primär entstandenen, jedoch nicht isolierten 2-Hydroxy-2-[indenyl-(2)]-indans (II) zu I. Hauptprodukt war das durch Selbstkondensation von IV entstandene 2-Hydroxy-2'-oxo-biindanyl-(2.1') (V).



Günstiger verlief die direkte Dimerisierung der Grignard-Verbindung III mit Kupfer(II)-chlorid³⁾, die in 5-proz. Reinausbeute I ergab. Die Konstitution des Kohlenstoffgerüstes ließ sich beweisen durch katalytische Hydrierung, die unter Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff zu dem von FR. FICHTER und H. STANZ⁴⁾ be-

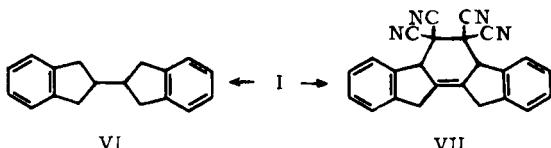
1) A. D. PORTER und C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2022 [1935]; W. J. POPE und J. READ, J. chem. Soc. [London] **99**, 2071 [1911]; **101**, 760 [1912].

2) R. HELD, Dissertat. Univ. Freiburg/Br. 1956; A. SPILKER und G. KRÄMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3280 [1890].

3) J. KRIZEWSKY und E. E. TURNER, J. chem. Soc. [London] **115**, 560 [1919]; J. GARDENER und P. BORGSTROEM, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3376 [1929]; H. GILMAN und H. PARKER, ebenda **46**, 2823 [1924].

4) Helv. chim. Acta **22**, 425 [1939].

schriebenen, hier auch durch seine Spektren charakterisierten, Biindanyl-(2.2') (VI) führt. Das Dien-System von I reagierte in einer Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanäthylen⁵⁾ zu VII.



Das Kernresonanzspektrum von I zeigt erwartungsgemäß nur 3 Peaks bei τ -Werten von 2.70 (Phenyl), 3.02 (Vinyl) und 6.21 (Methylen). Die Signale der Vinyl- und Methylenprotonen sind nicht aufgespalten, da die entsprechenden Protonen um 4 Bindungen voneinander entfernt sind. Die Konstitution I wird ferner durch das UV-Spektrum bewiesen. Während die isomeren 1.1'- und 3.3'-Dimeren⁶⁾ ein dem Inden ähnliches UV-Spektrum besitzen (Abbild. 1), zeigt I ein dem *trans*-1.4-Diphenylbutadien sehr ähnliches, aber etwas langwellig verschobenes UV-Spektrum (Abbild. 2). Danach ist eine *s-trans*-Konstellation auch für I wahrscheinlich.

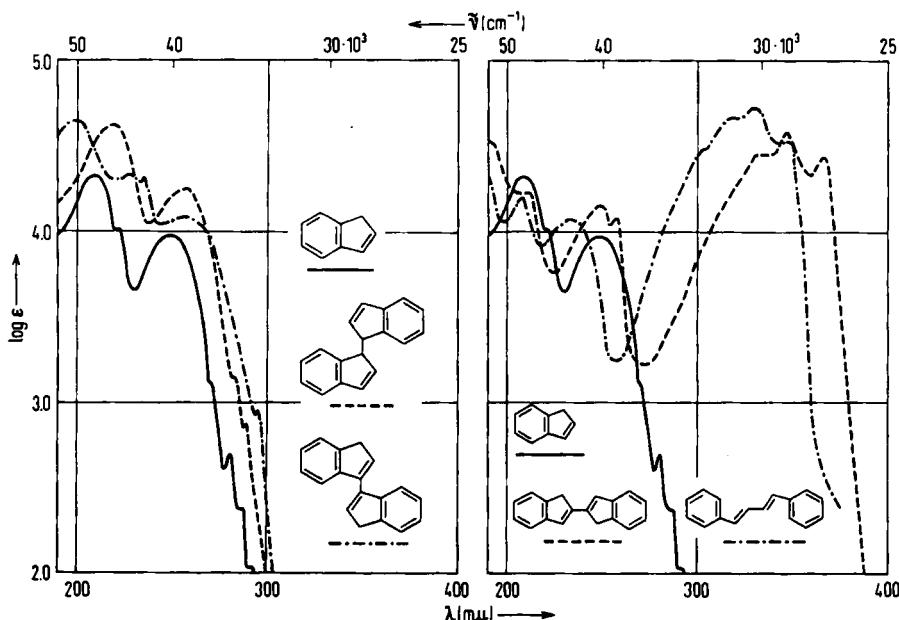


Abbildung 1. UV-Spektren in Cyclohexan von
 — Inden,
 - - - Biindenyl-(1,1') und
 - - - - von Biindenyl-(3,3')

Abbildung 2. UV-Spektren in Cyclohexan von
 — Inden,
 - - - Biindenyl-(2.2') (I) und
 - - - - von *trans*-1,4-Diphenyl-butadien

5) W. J. MIDDLETON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 80, 2775 [1958].

⁶ V. GRIGNARD und CH. COURTOT, Ann. Chimie [9] 4, 78 [1915]; Y. ALTMAN und G. GINSBURG, J. chem. Soc. [London] 1961, 1498.

Das für ein so großes Molekül relativ bandenarme IR-Spektrum von I weist gleichfalls auf ein zentrosymmetrisches Molekül hin. Durch Vergleich mit einigen von T. YARBORO⁷⁾ veröffentlichten Spektren alkylsubstituierter Indene und eigenen Vergleichsspektren (über die anderweitig berichtet werden wird) ließen sich starke Banden bei 831/cm (γ CH der trisubstituierten Doppelbindung im Fünfring), 749 und 745/cm (γ CH des *ortho*-substituierten Phenyls), sowie 911/cm und 714/cm in einer 2-Stellung substituierten Inden zuordnen. Alle diese Befunde beweisen die Konstitution I der Verbindung eindeutig.

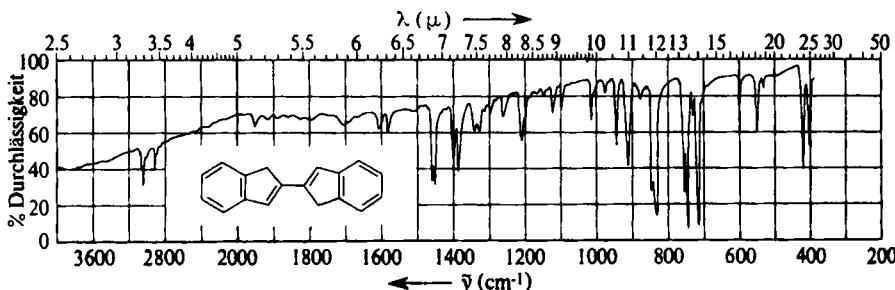


Abbildung 3. IR-Spektrum von Biindenyl-(2.2') (I) in KBr

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für ihre Förderung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Indenyl-(2)-magnesiumbromid (III): In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, N₂-Einleitungsrohr und Magnetrührer werden 2.5 g *Magnesiumspäne* (Merck) in 25 ccm mit Lithiumaluminiumhydrid getrocknetem Tetrahydrofuran suspendiert und mit 0.1 ccm Methyljodid versetzt. Bei 40° Badtemperatur lässt man sodann im Verlauf einer Stunde 20 g *2-Brom-inden* in 50 ccm Tetrahydrofuran zutropfen und erhitzt eine weitere Stunde zum Sieden, wobei sich die letzten Reste Magnesium auflösen. Beim Abkühlen fällt ein Teil der magnesiumorganischen Verbindung III als Tetrahydrofuran-Komplex aus.

Umsetzung von III mit Indanon-(2) (IV): In die Lösung der *Grignard-Verbindung III* wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 12.5 g *IV* in 50 ccm Tetrahydrofuran langsam unter Rühren eingetropft. Danach wird 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt und die wieder erkalte Lösung bei 0° mit Ammoniumchlorid zersetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser suspendiert und mehrfach ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterlässt 14 g eines braunen Öls, aus dem sich bei Aufnehmen mit Benzol/Petroläther 1.65 g (13%) *2-Hydroxy-2'-oxo-biindanyl-(2.1')* (V) in farblosen Nadeln abscheiden. Aus Benzol/Petroläther Schmp. 144–145°.

C₁₈H₁₆O₂ (265.3) Ber. C 81.53 H 6.42

Gef. C 82.27 H 6.14 Mol.-Gew. 269 (ebullioskop. in Benzol)

UV-Maxima (in Cyclohexan) in μm ($\log \epsilon$): 324 (2.39), 310 (2.40), 230 (2.46), 276 (3.16), 274 (3.22), 268 (3.23), 261 (3.07), 214 (4.08).

7) J. chem. Engng. Data 6, 421 [1961].

Die stärksten IR-Banden (in KBr) liegen bei 3530, 1754, 1488, 1462, 1371, 1270, 1074, 1030, 893, 751, 743, 739, 733/cm.

Umsetzung von Indenyl-(2)-magnesiumbromid (III) mit Kupfer(II)-chlorid: Eine Lösung von III in Tetrahydrofuran (aus 18 g 2-Brom-inden) wird in eine Suspension von 20 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 50 ccm Äther unter kräftigem Rühren im Lauf einer Stunde eingetropft. Im Tropftrichter scheiden sich dabei Kristalle der Grignard-Komplexverbindung mit Tetrahydrofuran ab, die mit weiteren 50 ccm Tetrahydrofuran in den Kolben gespült werden. Die Mischung wird eine weitere Stunde im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen über 20 g Aluminiumoxyd (Akt.-St. III; Säulendurchmesser 5 cm) filtriert, um die anorganischen Salze zu entfernen, und mit 100 ccm Chloroform nachgewaschen. Dampft man die Lösung i. Vak. ein, nimmt mit 100 ccm Methanol auf und lässt einen Tag stehen, so scheiden sich 5 g blaßgelbe Kristalle ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform und aus Benzol 550 mg (5.2%) Biindenyl-(2.2') (I) ergeben. Die Substanz kristallisiert in farblosen Blättchen (aus Benzol) oder Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 242–243°.

$C_{18}H_{14}$ (254.3) Ber. C 93.91 H 6.09 Gef. C 93.80 H 6.10

UV-Maxima (in Cyclohexan) in $\text{m}\mu$ (log ϵ): 367 (4.44), 347.5 (4.58), 331 (4.45), 257 (4.08), 249 (4.15), 211 (4.23), 190 (4.53).

Die stärksten IR-Absorptionen (in KBr) finden sich bei 3042, 2902, 1443, 1398, 1385, 1210, 943, 911, 840, 833, 753, 715/cm.

Umsetzung von I mit Tetracyanäthylen: Zu 25 mg I, gelöst in 15 ccm Tetrahydrofuran, gibt man 15 mg Tetracyanäthylen in 3 ccm Tetrahydrofuran und lässt 2 Stdn. bei 20° stehen. Nach Einengen auf ungefähr 5 ccm werden 2 ccm Chloroform zugegeben, wobei 14 mg des reinen Adduktes VII in feinen Nadeln ausfallen. Abdampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus Aceton ergibt weitere 3 mg reines VII (insgesamt 17 mg = 50%). Die Verbindung sublimiert bei 150°/1 Atm. Im abgeschmolzenen Rohr tritt ab 180° Zersetzung ein.

$C_{24}H_{14}N_4$ (382.4) Ber. C 80.4 H 3.91 N 15.63 Gef. C 79.7 H 4.00 N 14.7

Die charakteristischen IR-Banden von VII (in KBr) liegen bei 2247 (vC≡N), 1595, 1580, 1418, 1263, 1097, 1029, 800, 756, 727, 676/cm.

Katalytische Reduktion von I zu Biindenyl-(2.2') (VI): 29.8 mg I (0.13 Mol) in 5 ccm Methanol werden mit 30 mg vorhydriertem 5-proz. Pd/BaSO₄-Katalysator bei 27° in einer Mikroapparatur in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 35 Min. und einem H_2 -Verbrauch von 8.77 ccm (ber. 6–38 ccm) ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Beim Abdampfen des Methanols bleibt ein roter, in Chloroform intensiv gelb fluoreszierender Rückstand, aus dem i. Hochvak. bei 90° 9 mg VI absublimieren. Schmp. 165–166.5° (Lit.⁴: 166°).

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.31 H 7.69 Gef. C 92.20 H 7.63

Die stärksten IR-Banden von VI (in KBr) liegen bei 2933, 2833, 1473, 1460, 1300, 1218, 1028, 976, 791, 749, 740, 675/cm.

Zum Vergleich seien die entsprechenden Banden des Indans angeführt: 2941, 2841, 1479, 1456, 1435, 1312, 1219, 1025, 752, 738, 688/cm.