

Heinz A. Staab, K. Sudarsana Rao und Hermann Brunner<sup>1)</sup>

## 9.9'-Diphenyl-[9.9']bifluorenyl: ein echtes Hexaaryläthan <sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

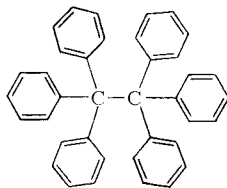
(Eingegangen am 5. März 1971)

9.9'-Diphenyl-[9.9'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>][9.9']bifluorenyl (**3**) wurde über [Carboxyl-<sup>13</sup>C]Biphenyl-carbonsäure-(2), [9-<sup>13</sup>C]Fluorenon, 9-Hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren und 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren dargestellt. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des 9-Phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorenyl-Dimeren beweist die Hexaaryläthan-Struktur **3**.

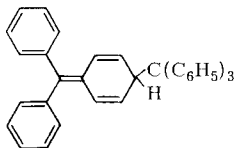
### 9.9'-Diphenyl-[9.9']bifluorenyl: a True Hexaarylethane <sup>2)</sup>

9.9'-Diphenyl-[9.9'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>][9.9']bifluorenyl (**3**) was prepared via biphenyl-2-[<sup>13</sup>C]carboxylic acid, [9-<sup>13</sup>C]fluorenone, 9-hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorene and 9-chloro-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorene. The <sup>13</sup>C n.m.r. spectrum of the 9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorenyl dimer proves the hexaarylethane structure **3**.

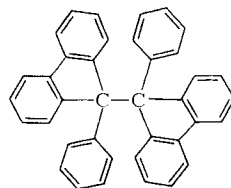
Daß dimeres Triphenylmethyl nach *Lankamp, Nauta* und *MacLean*<sup>3)</sup> — entgegen jahrzehntelanger Annahme — nicht Hexaphenyläthan (**1**), sondern 4-Triphenylmethyl-1-diphenylmethylen-cyclohexadien-(2.5) (**2**) ist, konnten wir kürzlich durch Synthese des [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]Triphenylmethylen und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchung seines Dimeren bestätigen<sup>2)</sup>: Während für **1** wegen der Äquivalenz der beiden <sup>13</sup>C-Atome nur ein einziges <sup>13</sup>C-Signal — und zwar im Absorptionsbereich vierbindiger sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatome — zu erwarten war, beobachteten wir im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]Triphenylmethyl-Dimeren zwei weit getrennte Signale etwa gleicher Intensität mit  $\delta_{\text{CHCl}_3} = +14.6$  ( $\delta_{\text{CS}_2} = 128.6$ ) und  $\delta_{\text{CHCl}_3} = -60.1$  ( $\delta_{\text{CS}_2} = 53.9$ ), von denen letzteres einem



**1**



**2**



**3**

doppelt-gebundenen <sup>13</sup>C-Atom zuzuordnen ist. Auf der Suche nach echten Hexaaryläthanen fanden wir jedoch, daß dimeres 9-Phenyl-fluorenyl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

<sup>1)</sup> Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Abt. Molekulare Physik.

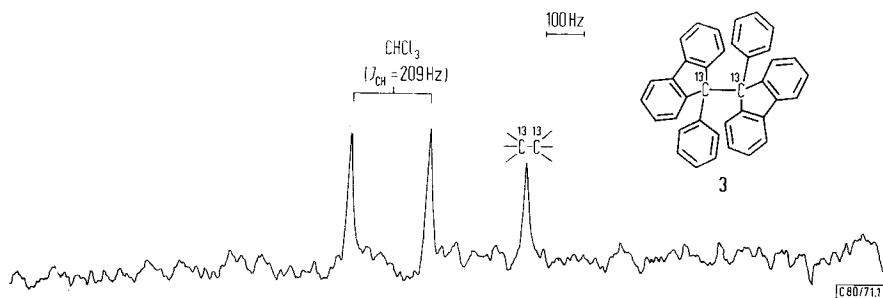
<sup>2)</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen organisch-chemischer Reaktionen, III; II. Mitteil.: H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

<sup>3)</sup> H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 249.

keine Absorptionen bei höherer Feldstärke als das im normalen Bereich liegende Aromaten-Multiplett ( $\tau$  2.4–3.3) zeigt, so daß wir für dieses Dimere die 9,9'-Diphenyl-[9,9']bifluorenyl-Struktur **3** zur Diskussion stellten<sup>2)</sup> (dort Bis-[9-phenyl-fluorenyl] genannt). Wir berichten nun über die Synthese des dimeren 9-Phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorenyls und sein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das die Struktur **3** und damit das Vorliegen eines echten Hexaaryläthans bestätigt.

2-Jod-biphenyl wurde über die Grignard-Verbindung mit [<sup>13</sup>C]Kohlendioxid (aus [<sup>13</sup>C]Bariumcarbonat, 61.7% Anreicherung) analog der früher beschriebenen Methode<sup>4)</sup> zu [Carboxyl-<sup>13</sup>C]Biphenyl-carbonsäure-(2) umgesetzt. Cyclisierung mit 80proz. Schwefelsäure ergab [9-<sup>13</sup>C]Fluorenol, das mit Phenylmagnesiumbromid zu 9-Hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren umgesetzt wurde. Das daraus mit Acetylchlorid erhaltene 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren ergab durch Schütteln mit Quecksilber in Benzol unter Stickstoff das 9-Phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorenyl-Dimere.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Dimeren in Chloroform (Abbild.) enthält neben dem Chloroform-Dublett ( $J_{CH} = 208$  Hz) nur eine einzige Absorption bei  $\delta_{CHCl_3} = -15.9$  ( $\delta_{CS_2} = 98.15$ ), die in den Absorptionsbereich gesättigter Kohlenstoffatome fällt<sup>5)</sup>. Eine zu **2** analoge Struktur ist für das 9-Phenyl-fluorenyl-Dimere auf Grund



<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des 9-Phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluorenyl-Dimeren (0.15 *m* Lösung in Chloroform, Bruker-Spektrometer HX, 22.62 MHz, 20 Durchgänge)

des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums auszuschließen. Offenbar wird im Falle des 9-Phenyl-fluorenyls die Dimerisierung zum echten Hexaaryläthan dadurch möglich, daß in **3** durch die Beseitigung der Abstoßungswechselwirkung zwischen zwei Paaren *o*-ständiger Wasserstoffatome die sterische Hinderung im Vergleich zum Hexaaryläthan reduziert ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß sich die beiden Typen der Triarylmethyl-Dimeren im Energieinhalt nur in der Größenordnung von wenigen kcal/Mol unter-

<sup>4)</sup> H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **103**, 1095 (1970).

<sup>5)</sup> Vgl. J. W. Elmsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 988, Pergamon Press, Oxford 1966. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen C-9 in **3** und dem gesättigten C- $\alpha$  in **2** ( $\delta_{CS_2} = 128.6$ )<sup>2)</sup> ist allerdings unerwartet groß; sie kann nicht allein auf den Einbau von C-9 in das koplanare Fluoren-System zurückgeführt werden, da für [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]Triphenylmethylchlorid und 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren sehr ähnliche chemische Verschiebungen gefunden werden ( $\delta_{CS_2} = 119.6$  bzw. 116.7). Der Einfluß der Anisotropie der aromatischen Systeme sowie einer möglichen Streckung der C–C-Bindung in **3** auf die chemische Verschiebung der [9-<sup>13</sup>C]-Resonanz kann wegen des Fehlens von Vergleichsdaten und wegen der Unkenntnis der Konformationsverhältnisse in **3** nicht abgeschätzt werden.

scheiden können. Dagegen sind die Aktivierungsenergien für die Dissoziation in Triarylmethyl-Radikale bei beiden Dimeren-Typen sehr verschieden, wie von Lankamp et al.<sup>3,6)</sup> diskutiert wurde.

Wir danken den *Farbwerken Hoechst AG* für ein Stipendium (K. S. R.).

## Beschreibung der Versuche

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-Spektrometer HX bei 22.62 MHz in 0.15 *m* Lösung in Chloroform aufgenommen.

a) [*Carboxyl*-<sup>13</sup>C]Biphenyl-carbonsäure-(2): Aus Biphenyl-(2)-magnesiumjodid (aus 14 g, 50 mMol, 2-Jod-biphenyl) und [<sup>13</sup>C]Kohlendioxid (aus 7.9 g, 40 mMol, [<sup>13</sup>C]Bariumcarbonat, 61.7% <sup>13</sup>C-Anreicherung, Prochem Ltd.) analog der Vorschrift in l. c.<sup>4)</sup>: Ausb. 4.25 g (43%), Schmp. 113° (Lit.<sup>7)</sup>: 110–111°).

b) [<sup>9-13</sup>C]Fluorenon: 4.2 g (21 mMol) [*Carboxyl*-<sup>13</sup>C]Biphenyl-carbonsäure-(2) wurden 40 Min. mit 15 ccm 80proz. Schwefelsäure im Wasserbad auf 80° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit verd. Natronlauge wurde das abgeschiedene Fluorenon (3.8 g, 99%) abfiltriert, gewaschen und getrocknet: Schmp. 82–83°.

c) 9-Hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren: 3.8 g (21 mMol) [<sup>9-13</sup>C]Fluorenon wurden analog Lit.<sup>8)</sup> mit Phenylmagnesiumbromid (aus 7.8 g, 50 mMol, Brombenzol) umgesetzt. Aus Benzin (60–80°)/Benzol 2.18 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 106° (Lit.<sup>8)</sup>: 107°).

d) 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren: Aus 1.6 g (6.2 mMol) 9-Hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]-fluoren mit 10 ccm frisch dest. Acetylchlorid bei Raumtemp. nach Lit.<sup>9)</sup>: 1.6 g (93%), Schmp. 78° (Lit.<sup>9)</sup>: 78–79°).

e) 9,9'-Diphenyl-[9,9'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>][9,9']bifluorenyl (3): Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.6 g (5.8 mMol) 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren in 150 ccm trockenem Benzol mit 12.8 g (64 mg-Atom) Quecksilber unter Lichtausschluß 12 Std. bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte das gebildete Quecksilber(II)-chlorid unter Stickstoff ab und konzentrierte das Filtrat durch Abdampfen i. Vak. Das abgeschiedene 3 (1.0 g, 72%) wurde unter Stickstoff abgesaugt: Schmp. 221–223° (Zers.) im offenen Schmelzpunktsröhrchen (Lit.<sup>10)</sup>: 205–230°). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3 wurde in einem unter Stickstoff abgeschmolzenen Probenröhrchen gemessen (s. Abbild.).

<sup>6)</sup> Vgl. auch H. Lankamp, Dissertation, Vrije Universiteit, Amsterdam 1970.

<sup>7)</sup> R. Fittig und E. Ostermayer, Liebigs Ann. Chem. **166**, 361 (1873).

<sup>8)</sup> F. Ullmann und R. von Wursterberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 73 (1904).

<sup>9)</sup> C. D. Hurd und J. D. Mold, J. organ. Chemistry **13**, 339 (1948).

<sup>10)</sup> W. Schlenk, A. Herzenstein und T. Weickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1753 (1910).