

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)



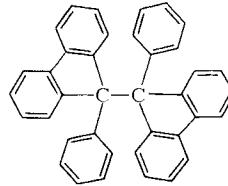
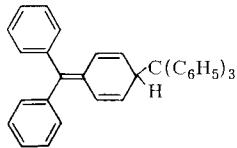
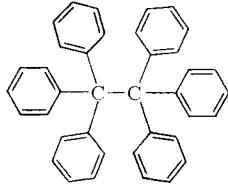
9,9'-Diphenyl-[9,9'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>][9,9']bifluorenyl (3) wurde über [Carboxyl-<sup>13</sup>C]Biphenyl-carbonsäure-(2), [<sup>9</sup>-<sup>13</sup>C]Fluoren, 9-Hydroxy-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren und 9-Chlor-9-phenyl-[9-<sup>13</sup>C]fluoren dargestellt. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum 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, [<sup>9</sup>-<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-diphenylmethylene-cyclohexadien-(2,5) (2) ist, konnten wir kürzlich durch Synthese des [ $\alpha$ -<sup>13</sup>C]Triphenylmethyls 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



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

1) Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Abt. Molekulare Physik.

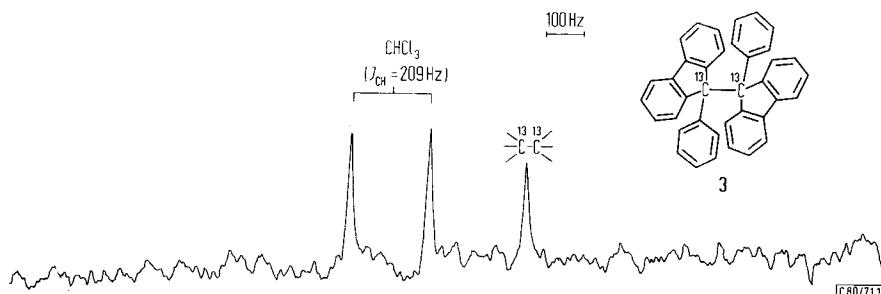
2) <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen organisch-chemischer Reaktionen, III; II. Mitteil.: *H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner*, Chem. Ber. 103, 1101 (1970).

3) *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 80 proz. Schwefelsäure ergab [9-<sup>13</sup>C]Fluoren, 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 Hexaphenyläthan dadurch möglich, daß in **3** durch die Beseitigung der Abstoßungswchselwirkung zwischen zwei Paaren *o*-ständiger Wasserstoffatome die sterische Hinderung im Vergleich zum Hexaphenyläthan reduziert ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß sich die beiden Typen der Triarylmethyl-Dimeren im Energieinhalt nur in der Größenordnung von wenigen kcal/Mol unter-

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

5) 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 Triaryl-methyl-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 I. c.<sup>4)</sup>: Ausb. 4.25 g (43%), Schmp. 113° (Lit.<sup>7)</sup>: 110—111°.

b) *[9-<sup>13</sup>C]Fluoren*: 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 *Fluoren* (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) *[9-<sup>13</sup>C]Fluoren* 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 Stdn. 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 Schmelzpunktsröhren (Lit.<sup>10)</sup>: 205—230°). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** wurde in einem unter Stickstoff abgeschmolzenen Probenröhren 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 Wurstemberger*, 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).